HAL
open science

Croissance cristalline de polymères de coordination : synthèse, suivi calorimétrique et caractérisation structurale

Jade Clarisse

To cite this version:

Jade Clarisse. Croissance cristalline de polymères de coordination : synthèse, suivi calorimétrique et caractérisation structurale. Chimie de coordination. Université Claude Bernard - Lyon I, 2013. Français. NNT : 2013LYO10269 . tel-01160427

HAL Id: tel-01160427

https://theses.hal.science/tel-01160427

Submitted on 5 Jun 2015

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° d'ordre : 269 - 2013 Année 2013

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE

DIPLOME DE DOCTORAT

Spécialité : Chimie

(Arrêté du 7 août 2006)

Soutenue publiquement le 9 Décembre 2013

par

Jade CLARISSE

Croissance cristalline de polymères de coordination

Synthèse, suivi calorimétrique et caractérisation structurale

JURY

Mme COCHEZ Marianne	Maître de Conférences, Université de Lorraine, Rapporteur
M. COUNIOUX Jean-Jacques	Professeur émérite, Université de Lyon 1
Mme GOUTAUDIER Christelle	Professeur, Université de Lyon 1, Directeur de thèse
M. LUNEAU Dominique	Professeur, Université de Lyon 1, Directeur de thèse
Mme MENU Marie-Joëlle	Professeur, Université de Toulouse III, Rapporteur
M. SAINT-AMAN Eric	Professeur, Université de Grenoble

A Jacky,

A ma famille,

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	**M. François-Noël GILLY**
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. le Professeur Philippe LALLE
Vice-président du Conseil Scientifique	M. le Professeur Germain GILLET
Directeur Général des Services	M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON
Faculté d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur P. FARGE

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. le Professeur F. DE MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. FLEURY
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme le Professeur H. PARROT
Département GEP	Directeur : M. N. SIAUVE
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : Mme S. FLECK
Département Sciences de la Terre	Directeur : Mme la Professeure I. DANIEL
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. C. COLLIGNON
Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytech Lyon	Directeur : M. P. FOURNIER
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. C. VITON
Institut Universitaire de Formation des Maîtres	Directeur : M. A. MOUGNIOTTE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Administrateur provisoire : M. N. LEBOISNE

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Université Claude Bernard Lyon 1, au sein du Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, dirigé par Christian Brylinski. Je le remercie de m'avoir accueilli dans cette unité de recherche.

Je remercie Jean-Jacques Counioux d'avoir présidé mon jury de thèse, Marianne Cochez et Marie-Joëlle Menu d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail ainsi que Eric Saint-Aman pour sa présence au sein du jury. Je leur exprime toute ma reconnaissance pour l'intérêt porté à l'ensemble de mes travaux.

Je tiens à remercier mes directeurs de thèse, Christelle Goutaudier et Dominique Luneau, pour m'avoir donné l'opportunité de travailler sur un sujet intéressant et nouveau et d'avoir contribuer à cet ambitieux projet. Merci aussi de m'avoir permis de développer mes compétences dans différents domaines, autant sur le plan scientifique, via l'utilisation d'équipements variés de façon autonome, mais aussi pour mon intégration au conseil du laboratoire et à la Société Chimique de France.

Je remercie toutes les personnes que j'ai côtoyées durant ces trois années et qui m'ont permis de progresser :

Alexandra Fateeva pour toute l'aide apportée, que ce soit mon initiation à la synthèse de MOFs à partir de porphyrine, les discussions constructives ou encore les corrections du manuscrit.

Rodica Chiriac pour l'initiation au calorimètre C80, le temps d'expérience mis à ma disposition, la réalisation des analyses thermogravimétriques mais également pour sa sympathie et bonne humeur communicative.

François Toche pour son aide et la réalisation des analyses thermogravimétriques.

Bruno Gardiola pour m'avoir initié à la diffraction des rayons X sur poudre.

Erwann Jeanneau et Guillaume Pilet pour m'avoir initié à la diffraction des rayons X sur monocristal.

Ruben Checa pour les mesures magnétiques.

Laurence Bois et Fernand Chassagneux pour les essais en BET.

Je remercie les personnes qui m'ont fait confiance en m'attribuant des heures de TP et de TD durant ces trois ans d'activité complémentaire d'enseignement : Bérangère Toury, Laurent Auvray, Anne-Julie Bougrine, Arnaud Brioude, Dominique Gilles ainsi que les différents encadrants comme Vincent Salles et Cédric Desroches avec qui j'ai eu le plaisir de travailler. Je tiens aussi à remercier les appariteurs Didier et Bruno qui m'ont soutenu et accompagner durant plus d'une centaine d'heures de travaux pratiques mais surtout pour leur extrême gentillesse.

Je remercie les membres du laboratoire LMI, particulièrement ceux de mon équipe. Merci à Ghenadie Novitchi, ancien Post-Doctorant qui m'a toujours aidé de son mieux, pour sa bonne humeur quotidienne, ainsi qu'à tous ceux qui ont été avec moi au quotidien, de près ou de loin, pendant ces trois (difficiles) années qui sont les jeunes de l'équipe : Anto, mon confident ainsi que Nabila, Ruben, Anatolie, Angélique, Emel, Olga et Tatiana. Merci aussi aux autres thésards avec qui j'ai passé du temps : Simon, Ylane, Christophe et surtout Nassim, ma deuxième ombre, et Mika. J'ai aussi une grande pensée pour chaque stagiaire que j'ai encadré, Damien, Romain et Hesheng.

Je remercie du fond du cœur ceux qui sont la pour moi depuis toujours : mes parents Assia et Denis et mes sœurs Nelly et Fiona que j'aime. Enfin, je remercie mes amis en prenant le risque de citer quelques noms en sachant que j'en oublierai certains, qu'ils m'en excusent : Ghis, Vivi, Arnaud (pouet), Jenn, Caro, Zeli, Elo, JuJu, Benoo, Sarah, Ju, Aurélie, Régis, Vins, Isa.

Les polymères de coordination poreux appelés *Metal Organic Frameworks* (MOF) sont envisagés pour des développements et applications prometteuses dans la catalyse par exemple. La compréhension des mécanismes de synthèse et leurs croissances cristallines restent cependant un défi. Actuellement, seules quelques études in-situ ont été réalisées pour rationnaliser la synthèse des MOFs, comme des suivis par résonance magnétique nucléaire, par spectroscopie de masse ou par diffraction des rayons X en dispersion d'énergie. Nous proposons, l'analyse thermodifférentielle qui est une technique plus aisée à mettre en œuvre et permet un suivi calorimétrique en continu pour identifier les phénomènes thermiques régissant la synthèse tels que la réaction de formation et la cristallisation. Grâce à ces analyses thermiques, le domaine réactionnel est déterminé et l'importance des différents paramètres influençant la synthèse sont étudiés, comme la température et les vitesses de chauffage et de refroidissement ainsi que la concentration des réactifs. Ce suivi calorimétrique a été appliqué à la synthèse de nouveaux composés de coordination poreux à base d'un dérivé tetra acide carboxylique de la porphyrine pour en comprendre les étapes réactionnelles importantes. La détermination des structures cristallines montre que certains appartiennent à la classe des *Porphyrin Paddle-Wheel Frameworks*. De nouvelles approches pour la synthèse de MOFs sont également proposées, en utilisant des ligands organiques acides, imines, oximes et bases de Schiff.

Crystal growth of coordination polymers : Synthesis, monitoring calorimetry and structural characterization

Porous coordination polymers so called Metal Organic Frameworks (MOFs) are considered for promising development and applications such as in catalyst. However, the understanding of the synthesis mechanisms and crystal growth is a challenge. Currently, only a few in-situ studies have been done to rationalize the synthesis of MOFs, such as monitoring by nuclear magnetic resonance, mass spectroscopy and energy dispersive X-ray diffraction. In this manuscript the differential scanning calorimetry is proposed as an easier technique to implement that allows a continuous calorimeter tracking to identify the phenomena which govern the synthesis such as the formation reaction and crystallization temperatures. With such thermal analyses, the temperature range of the reaction was determined and the importance of various parameters influencing the synthesis was studied, such as heating temperatures and cooling speeds or reactant concentration. This was applied to the synthesis of new porous coordination compounds based on porphyrin acid derivative in order to understand the important reaction steps. Crystal structure determinations show that some are Porphyrin Paddle-Wheel Frameworks. New approaches to the MOFs synthesis are also proposed using organic ligands like acids, imines, oximes and Schiff bases.

Chimie

Mots clés : MOF, chimie coordination, métaux de transition, complexes polynucléaires, oximes, porphyrine, porosité, analyse thermodifférentielle

Keywords : MOF, coordination chemistry, transition metals, polynuclear complexes, oximes, porphyrin, porosity, differential scattering calorimetry

Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces – UMR 5615
Bat. Berthollet, 22 Avenue Gaston Berger 69622 Villeurbanne cedex

SOMMAIRE

Abréviations **15**

Introduction 17

Chapitre 1 : Les Metal Organic Frameworks 28
I. Matériaux poreux : Des zéolithes aux charbons 29
I.1. Les matériaux poreux 29
I.2. Zéolithes, silices et charbons 30
I.2.a. Zéolithes 30
I.2.b. Silices mésoporeuses organisées 32
I.2.c. Charbon actif 32
I.2.d. Limitations 33
II. Les MOFs : Solides poreux hybrides 34
II.1. Variété de MOFs 34
II.1.a. Ligands organiques 35
II.1.b. Centre métallique et cluster 41
II.1.c. Taille de pores et surface spécifique 42
II.1.d. Flexibilité 43
II.1.e. Autres propriétés 44
II.2. Synthèse 45
II.3. Caractérisation 46
II.4. Applications 46
II.5. Avantages et limitations des MOFs 48
III. Rationalisation de la synthèse des MOFs 49
III. 1. Méthode ex-situ d'étude de synthèse 50
III.2. Suivi in-situ de la synthèse de zéolithes 51
III.3. Suvi in-situ de la synthèse de MOFs 52
III.3.a. Suivi de la croissance cristalline de MOFs 52
III.3.b. Compréhension des mécanismes réactionnels de MOFs 54
III.4. Conclusion 59

Chapitre 2 : Partie expérimentale 62
I. Réactifs utilisés 63
II. Synthèses 64
II.1. Synthèse par voie solvothermale 64
II.2. Cristallisation 68
III. Analyse thermodifférentielle : Calorimétrie 70
IV. Techniques de caractérisation 73
IV.1. Spectroscopies 73
IV.2. Diffraction des Rayons X 73

IV.2.a. Diffraction sur poudres 74
IV.2.b. Diffraction sur monocristaux 74
IV.3. Analyse thermogravimétrique 75
IV.4. Mesures magnétiques 76

Chapitre 3 : Etude calorimétrique de la synthèse du HKUST-1 78
I. Rappels de thermodynamique et cinétique chimiques 79
II. Présentation du HKUST-1 83
III. Etude calorimétrique de la synthèse du HKUST-1 88
III.1. Etude du solvant 89
III.2. Etude des réactifs 93
III.2.a. Nitrate de cuivre 93
III.2.b. Acide trimésique 96
III.3. Etude calorimétrique de la synthèse du HKUST-1 96
III.3.a. Thermogramme 98
III.3.b. Influence des paramètres 99
III.3.c. Compréhension des phénomènes 104
III.3.d. Energie exothermique totale 111
IV. Application à la cristallogenèse de la synthèse solvothermale du HKUST-1 116
IV.1. Domaine de réaction 116
IV.2. Evolution de la cristallinité 117
IV.3. Caractérisation des échantillons 118
V. Conclusion 122

Chapitre 4 : Synthèse de nouveaux MOFs 124
I. MOFs dérivés de la porphyrine 125
II. Synthèse des MOFs $[Fe^{II}_3(TCPP)(pyr)_2]$ et $[Fe^{II}Fe^{III}_2(\mu\text{-}OH)_2(TCPP)(pyr)]$ 129
II.1. Descriptions structurales 129
II.1.a. Maille quadratique $[Fe^{II}_3(TCPP)(pyr)_2]$ 130
II.1.b. Maille orthorhombique $[Fe^{II}Fe^{III}_2(\mu\text{-}OH)_2(TCPP)(pyr)]$ 135
II.2. Synthèse solvothermale 139
II.3. Caractérisations 140
II.4 Etude comparative par diffraction des rayons X sur poudre 143
II.5. Stabilité 144
II.6. Conclusion 145
III. Synthèse du MOF $[Fe^{II}_3(TCPP)(bipy)_2]$ 146
III.1. Synthèse solvothermale 146
III.2. Description structurale 147
III.3. Caractérisations 151
III.4. Conclusion 155
IV. Suivi calorimétrique de la synthèse de MOFs issus de la 4-tétra-(carboxylphényl) porphyrine 156

IV.1. Suivi calorimétrique de la synthèse du TCPP-Al^{3+} 156
IV.2. Suivi calorimétrique de la synthèse du $[Fe^{II}_3(TCPP)(bipy)_2]$ 159
V. Conclusion 163

Chapitre 5 : Recherche de nouveaux ligands 166
I. Allongement de chaines carbonées par condensation 167
I.1. Présentation des bases de Schiff , oxamates et oximes 168
I.2. Ligands diimines 171
I.2.a. Ligands diimines avec groupements acides ou imines 172
I.2.b. Ligands diimines avec cage centrale 177
I.3. Oxamates 182
I.3.a. Ligand H_2Oxam1 183
I.3.b. Ligand H_6Oxam2 189
I.3.c. Conclusion 193
I.4. Oximes 193
I.4.a. Ligand Oxim1 194
I.4.b. Essais de coordination de métaux 196
I.4.c. Condensation de l'oxime : Oxim1Cd 201
I.5. Conclusion 202
II. Complexation des précurseurs 202
II.1. Acide 4-formylbenzoïque ou AFB 202
II.1.a. Chaines de cuivre : $[Cu^{II}(afb)_2(pyr)(H_2O)]_n$ et $[Cu^{II}(afb)_2(pyr)(H_2O)_2]_n$ 203
II.1.b. Complexes de cuivre isolés 209
II.1.c. Conclusion 214
II.2. 4-aminopyridine (4AP) 214
II.3. Acide 4-aminobenzoique ou PABA 216
II.4. Condensation des complexes 219
II.5. Conclusion 220
III. Conclusion 221

Conclusions et Perspectives 225

Annexes 225

Abréviations

acac	acétylacétone
afb	acide 4-formylbenzoïque
ahb	acide 4-amino-3-hydroxybenzoïque
AFM	Microscopie à force atomique
ap	acide picolique
apy	4-aminopyridine
ATD	Analyse thermodifférentielle
ATG	Analyse thermogravimétrique
BET	Brunauer, Emmet, Teller
BINOL	1,1-bi-naphtol
BVS	bond valence sum
bipy	4,4'-bipyridine
BTC	benzene-1,3,5-tricarboxylate
CAU	Christian-Albrechts Universität
cif	crystallographic information file
COF	Covalent Organic Frameworks
DEF	diéthylformamide
DLS	dynamic light scattering
DMF	diméthylformamide
DMSO	diméthylsulfoxyde
DMSO-d6	diméthylsulfoxyde deutéré
DOE	Department of Energy
DRX	Diffraction Rayons X sur monocristaux
DRXP	Diffraction Rayons X sur poudre
eda	ethylenediamine
EDXRD	energy dispersive X-Ray diffraction
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
HKUST	Hong-Kong University of Science and Technology
IR	Infrarouge
IRMOF	IsoReticular MOF
IUPAC	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée
KOH	Hydroxyde de potassium
MEB	Microscopie électronique à balayage
MIL	Matériaux de l'Institut Lavoisier
MOF	Metal-Organic Framework
NaOH	Hydroxyde de sodium ou soude
paba	Acide 4-aminobenzoïque
ped	2,2'-pyridineéthylènediamine
PIZA	Porphyrinic Illinois Zeolite Analogue
PPF	Porphyrin paddle-wheel framework
ppm	parties par million

py	pyridine
pyr	pyrazine
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
SAXS	Small Angle-X-rays Scattering
SBU	Secondary Building Unit
SQUID	Superconducting QUantum Interference Device
SM	Spectroscopie de Masse
SMO	Silice mésoporeuse organisée
SPC	Soft Porous Crystals
STAM	St. Andrew MOF
TCPP	4-tetra-(carboxylphenyl) porphyrine
THF	Tetrahydrofuran
TOHPP	4-tetra-(hydroxylphenyl) porphyrine
TPyP	4-tetra-pyridilporphyrine
OAc	acetate
ox	oxalate
UiO	University of Oslo
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
ZIF	Zeolitic Imidazolate Frameworks

Thermodynamique et cinétique

Ea	énergie d'activation
ε	constante diélectrique
H	enthalpie
k_T	constante de vitesse de réaction

Magnétisme

χ	susceptibilité magnétique
g	facteur de Landé
J	vecteur angulaire total
β	magnéton de Bohr
μ_B	perméabilité magnétique
S	moment de spin

Introduction

Les composés poreux font partie des sujets de recherche les plus importants en chimie depuis plusieurs décennies. Dans des applications telles que la catalyse, la séparation ou la purification de gaz, les zéolites sont utilisées depuis la fin des années 50. Elles représentent, à ce jour, un tiers du marché des catalyseurs mais leurs pores sont petits (<15 Å) et limitent leurs emplois dans des domaines comme la médecine. Il en est de même pour les silices mésoporeuses utilisées par exemple en pharmaceutique, avec leurs pores trop grands (50-300 Å) pour réaliser du confinement.

Une avancée majeure fut donc réalisée à la fin des années 1990 avec la découverte de matériaux hybrides issus de l'assemblage de ligands organiques et de clusters inorganiques, formant des réseaux tridimensionnels appelés MOFs (Metal-Organic Frameworks) qui sont des polymères de coordination. Un des principaux avantages de cette classe de composés est la possibilité de régler la taille des pores ainsi que les propriétés chimiques de l'élément poreux à partir du choix des précurseurs. Le nombre important de combinaisons envisageables dû à la diversité des ligands et des métaux utilisables a déjà permis la conception de centaines de composés poreux, avec des tailles de pores différentes et de nombreux autres restent à découvrir. Ces avantages sont très prisés dans de nombreux domaines d'application, principalement en catalyse mais aussi pour la séparation et la purification de phases liquides et gaz. Peu d'inconvénients leur sont associés hormis leurs très faibles solubilités et leurs faibles résistances à de hautes températures du fait de la fragilité des ligands organiques. Les avantages potentiels liés aux MOFs compensent toutefois largement ces difficultés et la recherche sur ces matériaux, ainsi que leurs caractéristiques et possibilités d'applications, restent à ce jour, très actives.

Du fait de la faible solubilité des MOFs, la méthode de synthèse par voie solvothermale est la plus couramment employée car elle permet d'obtenir de nouveaux polymères de coordination sous forme monocristalline, rendant ainsi la détermination structurale par diffraction des rayons X plus aisée, au contraire des poudres. Cette méthode de synthèse consiste à introduire l'ensemble des réactifs et solvants dans une enceinte en téflon. Celle-ci est ensuite insérée dans un autoclave de confinement en acier inoxydable, appelé bombe solvothermale, qui est fermé hermétiquement avant d'être chauffée selon un programme de température prédéfini. Ce procédé offre l'avantage de pouvoir amener le mélange réactionnel

dans des conditions de température et de pression beaucoup plus élevées que dans les conditions de synthèse et de cristallisation classiques.

Trois étapes distinctes régissent la synthèse solvothermale. En première étape a lieu la solubilisation des précurseurs, directement liée au pouvoir de solubilisation du solvant, dépendant de la pression et de la température. Ensuite, vient la nucléation des germes dans le milieu, engendrée par la réaction de formation du complexe. Il s'agit d'une phase importante car elle gouverne la qualité et la quantité de germes formées. Elle dépend beaucoup de la concentration initiale en précurseurs. Enfin, en dernière étape a lieu la croissance cristalline, qui, elle, est sensible au gradient de température dans l'enceinte et à la durée de l'expérience. Les facteurs gouvernant cette méthode de synthèse sont multiples et on peut distinguer les paramètres physiques, comme la pression, la température et le gradient de température, les paramètres chimiques, comme la nature du solvant, des précurseurs et le pH, et aussi les paramètres cinétiques, comme la durée de la synthèse et les vitesses de dissolution, de transport des espèces et de cristallisation. Parmi ces paramètres, les plus pertinents sont : la pression, qui est autogène pour ce type de synthèse ; la température, qui influence directement la solubilité des précurseurs et la formation des cristaux ; le solvant choisi, généralement de l'eau, de l'alcool, du DMF ou un mélange de ces solvants ; le pH, si celui-ci a une influence sur les réactifs employés.

Le principal inconvénient de la méthode de synthèse par voie solvothermale vient du fait que la réaction se déroule dans une enceinte fermée. Il en résulte donc une absence d'information concernant l'évolution du milieu réactionnel et les phénomènes cinétique et thermodynamique régissant la réaction au cours du temps. Afin de trouver les conditions optimales de synthèse, de nombreuses expériences doivent être réalisées pratiquement à l'aveugle pour former des cristallites exploitables et améliorer le rendement. Cette méthode d'ajustement par essais-erreurs reste coûteuse d'un point de vue du temps et de la consommation des réactifs. L'optimisation des conditions de synthèse reste, d'un point de vue fondamental, un travail fastidieux tant sont nombreux les paramètres influençant la réaction. Afin d'envisager de meilleurs développements applicatifs, il semble indispensable de mieux comprendre les mécanismes de croissance cristalline mis en jeu au cours de chaque réaction afin de déterminer les paramètres les influençant et donc de travailler plus efficacement.

Afin de débloquer ce verrou technologique, il devient important de mieux comprendre les phénomènes physico-chimiques régissant la réaction par voie solvothermale et d'identifier les

différentes étapes réactionnelles liées à la synthèse des MOFs. Quelques études récentes par suivi in-situ ont pu mettre en avant l'importance de la rationalisation des processus de synthèse et de cristallisation des MOFs. Des techniques d'analyse comme la diffusion dynamique de la lumière (DLS) ou la microscopie à force atomique (AFM) ont montré leur intérêt dans le suivi de la formation des cristaux en solution, que ce soit pour connaitre leur taille ou leur forme grâce à la DLS ou pour réaliser un suivi de leur croissance cristalline par AFM. Des travaux ont aussi été entrepris pour comprendre les mécanismes réactionnels, justifiant par exemple, la formation de différents MOFs à partir des mêmes précurseurs. Dans le cas du MOF-5, constitué d'acide téréphtalique et de zinc, la spectroscopie de masse a permis de mettre en évidence l'influence du solvant sur le composé final obtenu puisque la présence d'eau dans le diéthylformamide va favoriser, à partir des mêmes précurseurs, la formation du MOF-69c au détriment du MOF-5.[1] A partir de la diffraction des rayons X en dispersion d'énergie, la complexité de la cristallisation des MOFs a été mise en avant en démontrant que certains composés poreux comme le HKUST-1 se forment via les phénomènes de nucléation et de croissance cristalline tandis que d'autres, comme le MIL-53, cristallise par l'intermédiaire d'un précurseur métastable.[2]

Cependant, toutes ces méthodes de suivi sont discontinues et si on souhaite comprendre les étapes importantes de la synthèse des MOFs, il semble essentiel de développer une méthode de suivi in-situ en continu de ces phénomènes, complémentaire aux autres techniques déjà réalisées. Sachant que chaque phénomène physico-chimique est accompagné d'un signal thermique, due à une absorption ou un dégagement de chaleur, le suivi de la variation du flux thermique au cours de la synthèse des MOFs semble le plus approprié pour suivre les évènements et comprendre quels phénomènes sont mis en jeu comme la solubilisation et la cristallisation, et dans quelles conditions de température et de temps elles ont lieu. C'est cette approche que nous avons exploré au cours de ce travail de thèse. Elle est, à notre connaissance, totalement inédite dans le cas des MOFs et consiste à faire un suivi calorimétrique in-situ des phénomènes physico-chimiques se produisant au cours de la synthèse. Les principales informations obtenues sont notamment la température de début de réaction de formation du matériau et de sa cristallisation. L'influence des différents paramètres pourra être aussi observée via cette méthodologie, tendant à faciliter l'obtention de phases pures et de cristallites de taille convenable pour une étude par diffraction des rayons X

[1] S. Hausdorf, F. Baitalow, J. Seidel, F. Mertens, J. Phys. Chem. A, **2007**, *111*, 4259-4266
[2] F. Millange, M.I. Medina, N. Guillou, G.Férey, K.M. Golden, R. I. Walton, Angew. Chem. Int. Ed., **2010**, *49*, 763-766

sur monocristal. Ce travail d'analyse thermodifférentielle a été réalisée avec un calorimètre C80, de type Calvet, équipée d'une cellule adaptée à la mesure de pression. L'enregistrement des variations de température et de pression au cours de la synthèse permet ensuite de remonter aux différents phénomènes physico-chimiques à prendre en considération au cours de l'expérience, aux moments où ceux-ci interviennent.

Le chapitre 1 est relatif à l'étude bibliographique de composés poreux. Après avoir brièvement introduit les zéolithes et les silices, les MOFs seront décrits. Leurs nombreuses caractéristiques seront présentées, notamment leur variété, leur taille de pores et leur flexibilité. La synthèse des MOFs, ainsi que leurs caractérisations, seront présentées, suivi par des exemples d'application. Enfin, des méthodes de suivi de synthèse in-situ déjà employées dans le but de mieux comprendre la synthèse des MOFs comme la diffraction des rayons X en dispersion d'énergie, la résonance magnétique nucléaire ou la microscopie à force atomique seront décrites.

Le chapitre 2 correspond à la partie expérimentale, décrivant les techniques de synthèse employées, notamment le calorimètre C80, utilisé pour le suivi calorimétrique des synthèses. Les techniques d'analyses comme l'analyse thermogravimétrique, la diffraction des rayons X et la résonance magnétique nucléaire seront aussi présentées.

Le chapitre 3 présente l'étude calorimétrique de la synthèse du HKUST-1, qui est un des MOFs les plus connus et étudiés. Les mesures de chaleur et de pression effectuées simultanément ont permis de définir clairement les phénomènes régissant la synthèse de ce MOF. L'étude de l'influence de différents paramètres tels que la vitesse de chauffage ou le taux de remplissage de la cellule de mesure seront présentées. Les résultats obtenus seront ensuite transposés à la synthèse solvothermale.

Le chapitre 4 se concentre sur la synthèse solvothermale et la formation d'un nouveau MOF. Les résultats présentés ont été obtenus à partir de la synthèse du 4-tetra-(carboxylphenyl) porphyrine, de 4,4'-bipyridine et du fer (III). La caractérisation structurale et la stabilité thermique seront présentées. Une étude calorimétrique rapide a été réalisée sur des MOFs issus de ce ligand organique.

Le chapitre 5 illustre un travail de recherche de nouveaux ligands de type oximes et bases de Schiff afin de former des polymères de coordination 3D. Dans un premier temps, l'allongement des ligands, par la condensation d'amine sur des groupements cétones et

aldéhydes, est présenté, suivi d'une alternative consistant à former d'abord des clusters métalliques possédant des fonctions aldéhyde ou amine libre puis à les assembler par condensation.

Enfin, la conclusion générale rappelle les résultats importants qui ont été obtenus dans ce travail de thèse et des perspectives de recherche sont proposées.

Abstract

For the past decades, porous compounds have been among the most important research topic. For instance, zeolites have been used for applications in various fields such as catalysis, gas separation and/or gas purification since the 1950's. So far, they represent a third of catalysts market, however their pore size is too small (<15 Å) and restraints their utilization in such a field such as medicine as well as mesoporous silica, due to their pore size (50-300 Å) too big for confinement.

In the late 1990's, a major step has been done, with the discovery of hybrid materials, coming from the assembly of organic ligands and inorganic clusters, leading to tridimensional networks, so called MOFs (Metal-Organic Frameworks), which are porous coordination polymers. One of the main advantages of this compound class is the ability to tune the pore size as well as the chemical properties depending on the initial reagents. So far, the great number of possible combinations, due to ligand diversity and usable metals, already allowed the conception of hundreds of porous compounds with variable pore sizes and many others remain to discover. Those advantages are well valued in numerous application fields, mainly in catalysis, but also for gaz and liquid phases separation and purification. MOFs have few inconvenient except their poor solubility and poor resistance to high temperature due to the weakness of the organic ligands, favoring precipitation rather than crystallization. Their advantages largely compensate these difficulties and research on those components, their characteristics and their application possibilities still remain active.

Because of the MOFs low solubility, the solvothermal synthesis method is the most commonly used to obtain monocrystals of new porous coordination polymers, which makes the structural determination by X-ray diffraction easier than powders. This type of synthesis consists in introducing all reagents and solvents into a Teflon liner, which is inserted in a stainless steel autoclave, called solvothermal bomb, and sealed before being heated by a predefined program. This process allows the system to reach temperature and pressure conditions that cannot be reached by classical synthesis methods and crystallization conditions, since temperature-pressure equilibrium is maintained throughout the synthesis, despite heating to temperatures higher than the temperature of evaporation of the used solvents.

Solvothermal synthesis is governed by three distinct steps. First is the solubilization of the precursors dependant on the solvent solubilization power, on pressure and temperature. Secondly is germ nucleation in the solvent to leading to complex formation. It's a crucial step because it governs the quality and the quantity of generated germs. This second step depends on the initial concentration of precursors. Finally, the last step is the crystal growth, sensitive to temperature gradient in the liner and to duration of experiment. Factors governing this synthesis may be physical parameters such as pressure, temperature and gradient temperature or chemical parameters such as solvents, precursors and pH; kinetic parameters such as synthesis duration, dissolution kinetics, species transport and crystallization. Among those parameters, the most pertinent are the pressure, which is autogenous in this synthesis method; the temperature that directly influencing precursors solubility and crystal formation; the solvent, generally water, alcohol, DMF or a solvent mixture; pH, if it influences the reagents; the pH for some the reactants.

The main disadvantage of solvothermal synthesis method is that the reaction is carried on in a sealed liner. This result in a lack of information, concerning the evolution of the reaction and on the kinetic and thermodynamic phenomena which govern the reaction. As a consequence, numerous experiments have to be done before founding the best synthesis conditions to give workable crystallites and to improve yields. This trial and error method is time- and reactant-consuming. Optimization of synthesis condition remain a tedious and blindly works because of the numerous parameters governing the reaction.

To unlock this technological issue and to plan industrial application, it seems crucial to understand physico-chemical phenomena governing the reaction by solvothermale synthesis. That will allow indentifying different reaction steps linked to MOFs synthesis. Several recent in-situ studies have shown how is important the rationalization of MOFs synthesis and crystallization processes are. Analysis techniques, such as Dynamic Light Scattering (DLS), or Atomic Force Microscopy (AFM) have demonstrated their efficiency to follow the crystal formation in solution, to know either their size or their shape thanks to DLS, or to monitor crystal growth by AFM. Studies have also been carried to understand reaction mechanisms, leading for instance to different MOFs while using the same precursors. In the case of the MOF-5, mass spectroscopy allows to highlight solvent influence onto final compound, since the presence of water in diethylformamide favors the formation of MOF-69c instead of MOF-5.[1] Based on the energy dispersive X-ray diffraction, MOFs crystallization complexity was highlighted by revealing that some porous compounds, such as HKUST-1, appear through

nucleation and crystal growth phenomena, while others like MIL-53, crystallize from a metastable precursor.[2]

However, all those methods are discontinuous follow up however if one want to understand the important steps of the synthesis of MOFs, it seems crucial to develop a continuous in-situ monitoring to follow the phenomena. As we know that each physico-chemical phenomenon is accompanied by a thermal variation, due to a heat absorption or release, monitoring the variation of thermal flux during MOFs synthesis seems the more appropriate. This should allow to follow events and to understand which phenomena are involved, such as solubilization and crystallization and in which temperature and time conditions they take place.

It is this approach we have explored during our thesis work et we suggest in this manuscript. It is, to the best of our knowledge, a totally new approach that consists in an in-situ calorimetric monitoring of MOFs solvothermal synthesis. The main information obtained is notably the reaction starting temperature, as well as solubilization phase, material formation phase and material crystallization steps. The influence of different parameters may be well observed with this in-situ follow up, that make easier to obtain pure crystal phases and suitable-sized crystallites for monocristal X-ray diffraction study. This differential scanning calorimetry work was realized with a Calvet-type C80 calorimeter, equipped with a cell adjusted to pressure measurements.

Records of temperature and pressure variation during the synthesis allow going back up to different physico-chemical phenomena to be taken into consideration during the experiment but also at the moment they are taking place.

Our manuscript comprise five chapters and a general conclusion. We also include annexes with some experimental part.

Chapter 1 is bibliographic study about porous compounds. After having briefly introduced zeolites and silica, MOFs will be described. Their numerous characteristics will be introduced, especially their diversity, their pore size and their flexibility. MOFs synthesis, as well as their characterizations, will be discussed, followed by application examples. Finally, in-situ methods of characterization already employed in order to understand MOFs synthesis, such as energy scattering X-ray diffraction, Nuclear Magnetic Resonance or Atomic Force Microscopy will be described.

Chapter 2 corresponds to experimental section that describes the synthesis and techniques that were used. Particularly the Calvet-type calorimeter, C80, used to monitor the synthesis by calorimetry. Analysis techniques such as thermogravimetric analysis, X-ray diffraction and Nuclear Magnetic Resonance will be described.

Chapter 3 is devoted to the calorimetric study of HKUST-1 synthesis, one of the most known and studied MOF. This was carried on to test calorimetry as a pertinent in-situ method. Heat and pressure measurements that were simultaneously done allow to define phenomena governing this MOF synthesis and which are compound formation and crystallization. The study of the influence of such different parameters as heating speed or cell filling rate will be showed. Results will be generalized to solvothermal synthesis.

Chapter 4 is concerned with solvothermal synthesis of new MOFs obtained from 4-tetre-(carboxyphenyl) porphyrin and iron (III) for which a calorimetric study has been realized. The crystal structures of these new MOFs will be described. Then their ability to trape solvent molecules will be discussed thanks to thermogravimetric analysis.

Chapter 5 illustrates a research work about new ligands such as oxime and Schiff bases and new approaches to form nex three dimensional coordination polymers. Ligand lengthening, by amine condensation on ketones and aldehydes will be first discussed, followed by an alternative consisting to first create metallic clusters having a free aldehyde or amine group then to bind them together by condensation.

The conclusion makes the point on the important results of this thesis work and gives some prospect.

Chapitre 1 :

Les Metal Organic Frameworks

Chapitre 1 : Les Metal Organic Frameworks

I. Matériaux poreux : Des zéolithes aux charbons …….…….…….29
I.1. Les matériaux poreux …….……29
I.2. Zéolithes, silices et charbons ...…….....30
I.2.a. Zéolithes……...30
I.2.b. Silices mésoporeuses organisées……..……32
I.2.c. Charbon actif……32
I.2.d. Limitations ……..33
II. Les MOFs : Solides hybrides poreux ……..34
II.1. Variéte de MOFs ……..34
II.1.a. Ligands organiques…….……35
II.1.b. Centre métallique et cluster ……...41
II.1.c. Taille de pores et surface spécifique……...42
II.1.d. Flexibilité ……...43
II.1.e. Autres propriétés ……44
II.2. Synthèse ……45
II.3. Caractérisations ……46
II.4. Applications ……..46
II.5. Avantages et limitations des MOFs ……..48
III. Rationnalisation de la synthèse des MOFs ……49
III.1. Méthode ex situ d'étude de synthèse ……...50
III.2. Suivi in-situ de la synthèse de zéolithes ……..51
III.3. Suivi in-situ de la synthèse de MOFs ……...……...52
III.3.a. Suivi de la croissance cristalline de MOFs ……...52
III.3.b. Compréhension des mécanismes réactionnels de MOFs ……..54
III.4. Conclusion ……...59

I. Matériaux poreux : Des zéolithes aux charbons

I.1. Les matériaux poreux

Les matériaux poreux sont nommés ainsi car ils possèdent de nombreuses cavités dans leurs structures tridimensionnelles. Ces pores peuvent être de forme régulière ou irrégulière, et être répartis de façon homogène comme inhomogène. En raison de leur porosité, ces matériaux présentent de très grandes surfaces spécifiques, correspondantes à la surface interne accessible par unité de masse du matériau. Cette surface spécifique leur permet, lorsqu'ils sont mis en contact avec une phase fluide de type gazeuse ou liquide, de présenter des interfaces solide-gaz ou solide-liquide extrêmement étendues. Ces interfaces confèrent aux composés poreux, notamment à ceux dont les pores ont une taille de l'ordre de quelques diamètres moléculaires, des propriétés d'adsorption et de catalyse qui font leur intérêt, dans le secteur industriel comme académique. Leurs applications industrielles sont en effet très nombreuses, et couvrent plusieurs domaines différents, notamment dans les procédés de séparation, de purification et de stockage de gaz, en catalyse hétérogène, comme agents déshydratants ou en tant que revêtements diélectriques.

À l'intérieur de la gamme extrêmement large des composés poreux, on peut rassembler les matériaux selon trois grands types de classifications. Tout d'abord, on peut distinguer les types de matériaux poreux en fonction de la taille de leurs pores, en suivant la terminologie recommandée par l'IUPAC[3] :

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

Ces matériaux peuvent être également classés sur la base de leur géométrie, plus exactement de la régularité de leur structure. On peut ainsi distinguer :

- les matériaux cristallins, comme les zéolithes et les Metal-Organic Frameworks (MOFs), présentant un arrangement régulier d'atomes, et dont le système poreux est ordonné et périodique.

[3] L. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, Pure and Applied Chemistry, **2001**, *73*, 381-392

- les matériaux réguliers, comme les argiles ou les nanotubes de carbone, dont les pores présentent des caractéristiques bien définies malgré l'absence de caractère cristallin.

- les matériaux amorphes, comme les charbons actifs, les verres de silice, les aérogels et les xérogels. Ils sont les plus nombreux et ils présentent une grande polydispersité dans la taille des pores dont la forme est irrégulière.

Enfin, on peut classer les matériaux nanoporeux d'après leur composition chimique. On distingue alors les systèmes organiques et inorganiques, ces derniers étant les plus nombreux du fait de leur diversité. Dans la première catégorie, on trouvera les structures à base de carbone, notamment des polymères tels que les Covalent Organic Frameworks (COFs) et les charbons actifs. Parmi les nanoporeux inorganiques, on distinguera les matériaux de type oxyde (à base de silice, zircone ou titane), les composés binaires comme les sulfures et les phosphates et les matériaux constitués par un seul élément tels que les métaux ou semi–conducteurs (comme le silicium). Enfin, depuis une vingtaine d'années se développent des familles de matériaux mixtes organiques-inorganiques comme les MOFs, qui présentent des pores ouverts de diamètres réguliers et connaissent un essor considérable.

I.2. Zéolithes, silices et charbons

I.2.a. Zéolithes

Le terme zéolithe, signifiant littéralement en grec « pierre qui bout », a été introduit en 1756 par le minéralogiste Cronstedt, suite à la découverte de la stilbite car sous l'effet de la chaleur, ce composé a dégagé une quantité importante d'eau. [4] Avec plus de 200 structures identifiées, dont environ 150 sont synthétiques, la famille des zéolithes est l'une des plus importantes des matériaux poreux, constituée d'aluminosilicates poreux cristallins $Al_xSi_{1-x}O_2$ et d'aluminophosphates comme $AlPO_4$. Afin d'assurer leur neutralité, les zéolithes comprennent des cations métalliques des groupes IA et IIA du tableau périodique des éléments, hors de la charpente du composé poreux. La taille et la forme de leurs cavités sont régulières, du fait de leur état cristallin. La taille des pores est du même ordre de grandeur que de nombreuses

[4] C. Colella, A. Gualtieri, Micropor. Mesopor. Mater., **2007**, *105*, 213-221

molécules organiques et inorganiques, allant de 4 à 15 Å, avec une surface spécifique de l'ordre de 1000 $m^2.g^{-1}$ et une grande stabilité thermique.[5]

Les zéolithes naturelles sont, toutefois, rarement pures donc inadaptées aux applications industrielles, à l'inverse des zéolithes synthétiques qui sont, non seulement, pures mais constituées de structures uniformes. Celles-ci sont parfois inconnues dans la catégorie des zéolithes naturelles du fait des connectivités et structures différentes, comme représenté figure 1-1.

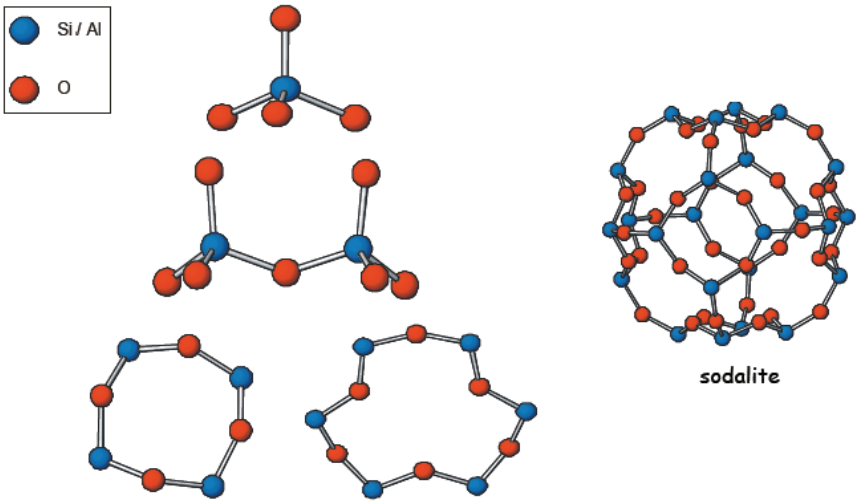


Figure 1-1 : Exemples de connectivité pour les zéolithes

Ne nécessitant comme matière première que de la silice et de l'alumine, qui sont parmi les minéraux terrestres les plus abondants, le potentiel de production des zéolithes synthétiques est quasi illimité. Les domaines d'applications de cette classe de matériau sont nombreux, que ce soit comme séparateur de gaz, tamis moléculaire, ou capteurs de gaz polluants. A titre d'exemple, des membranes de zéolithes, développées et produites par BNRI (Bussan Nanotech Research Institute Inc.), étant très sélective dans la séparation d'eau dans les solvants organiques par pervaportation et perméation de vapeur, sont utilisés dans l'industrie pour la déshydratation d'éthanol.[6][7]

[5] M.E. Davis, Nature, **2002**, *417*, 813-821
[6] J. Caro, M. Noack, Micropor. Mesop.. Mater., **2008**, *115*, 215–233
[7] J. Caro, M. Noack, P. Kölsch, Adsorption, **2005**, *11*, 215-227

I.2.b. Silices mésoporeuses organisées

Les silices mésoporeuses organisées (SMO) sont des composés à charpente minérale (oxyde ou non), ou hybride à porosité régulière organisée (hexagonale, cubique ou lamellaire) ou non. Ces matériaux sont généralement mésoporeux, avec une surface spécifique comprise entre 500 et 2000 $m^{2}.g^{-1}$, une bonne stabilité thermique et une morphologie contrôlable. La silice mésoporeuse est un matériau très prisé principalement dans le domaine de la catalyse[8] ou encore de la chromatographie[9]. Le type de silice le plus couramment utilisé est la MCM-41, possédant des canaux uniformes de diamètre compris entre 1,5 et 10 nm et de surface spécifique de l'ordre de 700 $m^{2}.g^{-1}$.[10] Il s'agit d'une des silices les plus stables thermiquement et les plus faciles à synthétiser.

I.2.c. Charbon actif

Le charbon actif ou charbon activé est un matériau hydrophobe constitué essentiellement de matière carbonée à structure poreuse. Tout charbon ayant subi une préparation particulière et possédant alors la propriété de fixer et de retenir les fluides amenés à son contact est désigné comme actif. Ces composés ont des structures amorphes, composées principalement d'atomes de carbone, généralement obtenues après une étape de carbonisation à haute température, et présentant une très grande surface spécifique, comprise entre 400 et 2 500 $m^{2}.g^{-1}$, ce qui leur confère un fort pouvoir adsorbant.

Pour citer quelques exemples spécifiques d'utilisations très répandues, les charbons actifs interviennent dans les procédés de traitement de l'eau et de l'air mais aussi dans le domaine médical et l'agroalimentaire.

---

[8] A. Corma, Chem. Rev., **1997**, *97*, 2373-2419

[9] K. Unger, D. Kumar, M Grün, G. Büchel, S. Lüdtke, Th. Adam, K. Schumacher, S. Renker, Journal of Chromatography A, **2000**, *892*, 47-55

[10] J. Beck, J. VartUli, W. Roth, M. Leonowicz, C. Kresge, K. Schmitt, C. Chu, D. Olson, E. Sheppard, S. McCullen, J. Higgins, J. Schlenker, J. Am. Chem. Soc., **1992**, *114*, 10834 -10843

I.2.d. Limitations

Les zéolithes sont limitées principalement par la coordination tétraédrique fixe des atomes de Si / Al avec de l'oxygène et par le faible nombre de possibilités structurales existantes et connues actuellement. Dans le cas du stockage d'hydrogène, malgré de nombreux avantages (grande surface spécifique, stabilité, faible coût), une surface interne plus faible que d'autres matériaux poreux et la possibilité limitée de fonctionnalisation sont des inconvénients majeurs. La faible taille de pores représente également une limitation dans les transformations catalytiques de grandes molécules comme les polyaromatiques ou les glycérides, d'où les travaux réalisés afin de synthétiser quelques zéolithes plus performantes comme le VPI-5[11]. Cette zéolithe possède un volume poreux accessible de 0,310 $cm^3.g^{-1}$, ce qui est plus de deux fois supérieur à celui de l'$AlPO_4$-5 (0,180 $cm^3.g^{-1}$).[12] A l'inverse, les silicates mésoporeux ont des pores trop larges pour pouvoir faire du confinement, limitant aussi de ce fait les capacités de diffusion de ces composés. Concernant les charbons actifs, ceux-ci ne sont pas cristallins et la reproductibilité de la synthèse de ces matériaux est difficile, notamment à cause de leur forte affinité pour l'eau.

[11] M. Davis, C. Saldarriaga, C. Montes, J. Garces, C. Crowder, Zeolites, **1988**, *8*, 362-367
[12] M. Davis, C. Montes, P. Hathaway, J. Arhancet, D. Hasha, J. Garces, J. Am. Chem. Soc., **1989**, *111*, 3919-3924

II. Les MOFs : Solides poreux hybrides

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

Le terme MOF a été introduit par O. Yaghi en 1999, suite à la synthèse d'un matériau poreux à partir d'acide téréphtalique et de zinc, se nommant MOF-5.[13] La publication de cette structure de MOF a engendré le développement d'un nouveau domaine de recherche, évoluant à grande vitesse puisqu'à titre d'exemple, l'article d'origine sur le MOF-5 a été cité environ 1400 fois dans les dix années suivant sa parution.[14] L'augmentation du nombre d'articles publiés sur la chimie des polymères de coordination poreux au cours de ces années, passant de 200 à presque 1000 publications par an en 2000 et 2200 en 2007, témoigne de l'intérêt suscité par ces composés d'un point de vue industriel et académique. [15,16]

Par définition, les Metal-Organic Frameworks sont des matériaux poreux constitués d'une charpente organique liée, via des liaisons de coordination fortes, à des unités de base métalliques (cation métallique ou briques polyatomiques basées sur un métal). Ces matériaux se distinguent entre eux par leur constitution, puisque leur squelette leur confèrent des propriétés physiques distinctes (magnétique, optique, luminescence) et par leurs tailles de pores, qui vont définir par exemple leurs capacités de stockage et de séparation gazeuse.

II.1. Variété de MOFs

Le point fort et le succès des MOFs tiennent à leur versatilité. Ces matériaux sont synthétisés par réaction d'auto-assemblage de ligands organiques avec des centres métalliques qui constituent les nœuds du réseau cristallin. La richesse de la chimie de coordination et de la chimie organique permet donc d'accéder à une quantité quasi illimitée de structures. Les limites sont déterminées par la stabilité chimique des phases formées et la nécessité de former des structures poreuses plutôt que des phases polymorphes. Dans le cas où la structure serait

[13] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, O. Yaghi, Nature, **1999**, *402*, 276-279
[14] S.G. Telfer, Chemistry in new Zealand, **2010**, *74* , 9-14
[15] S. Kitagawa, R. Kitaura,, S. Noro, Angew. Chem. Int. Ed., **2004**, *43*, 2334-2375
[16] G. Férey, Chem. Soc. Rev., **2008**, *37*, 191-214

tout d'abord choisie en fonction de l'application désirée puis synthétisée et améliorée, il s'agira alors de *design to application*.[17]

Cette variété est propre aux MOFs, les autres composés poreux comme les zéolithes étant plus homogènes en termes de structure, taille et forme de pores ou de nature chimique, rendant leur nombre plus limité. Cette caractéristique peut être classée en fonction des ligands et de leurs fonctionnalisations, de la taille de leurs pores, de la flexibilité des structures et dela chiralité des matériaux.

II.1.a. Ligands organiques

La majeure partie des ligands organiques employés pour la synthèse des MOFs sont des polycarboxylates et des polyazotés. Les ULM-n (n<19), apparus dès 1992 et qui s'apparentent aux MOFs, mettent en jeu des ligands phosphatés.[18,19] Suite à cela, d'autres polymères de coordination poreux tels que les MIL-2 et MIL-3[20] ont été façonnés avec le groupement phosphate mais celui-ci fut rapidement remplacé par des ligands à fonction carboxylate comme l'acide 4,4',4''-benzène-1,3,5-triyl-tricarboxylique (1,3,5-BTB) dans le cas du MOF-14[21] et le benzène-1,4-dicarboxylate (1,4-BDC) pour les MOF-2[22] et MOF-3.[23]

Ligands carboxylates

Une fois déprotonée, une fonction acide peut facilement se lier à un cation métallique en fonction des différents modes de coordination de ce dernier. Le groupe carboxylate pouvant se coordiner de différentes manières (monodentate, bidentate ou pontant), de nombreux composés peuvent être synthétisés pour un même couple métal/ligand, conduisant à diverses topologies. Les possibilités structurales sont donc larges même en conservant le même ligand

[17] O. Farha, A. Yazaydın, I. Eryazici, C. Malliakas, B. Hauser, M. Kanatzidis, S. Nguyen, R. Snurr, J. Hupp, Natur. Chem., **2010**, *2*, 944-948
[18] D. Riou, G. Férey, J. Solid. State Chem., **1994**, *111*, 422-426
[19] M. Cavellec, D. Riou, C. Ninclaus, J.J. Grenèche, G. Férey, Zeolites, **1996**, *17*, 250-260
[20] D. Riou, O. Roubeau, G. Férey, Micropor. Mesop.. Mater., **1998**, *23*, 23-31
[21] B. Chen, M. Eddaoudi, S.T. Hyde, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Science, **2001**, *291*, 1021-1023
[22] M. Braun, C. Steffek, J Kim, P. Rasmussen, O.M. Yaghi, Chem. Comm., **2001**, 2532-2533
[23] M. Eddaoudi, H. Li, O.M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc., **2000**, *122*, 1391-1397

organique, dû aux nombreux modes de coordination possibles au niveau des fonctions carboxylates.[24]

Fort de ces avantages, de nombreux ligands carboxylates ont été employés, à commencer par les diacides. Ces ligands peuvent être simples, comme l'acide succinique HO_2C-$(CH_2)_2$-CO_2H qui conduit au MIL-17 en présence de $PrCl_3$[25], ou alors plus élaborés, puisque plusieurs modifications de la chaine carbonée d'un diacide tel que le 1,4-BDC, sont possibles. Il en résulte un grand nombre de nouvelles charpentes. Certains exemples de ces ligands sont représentés sur la figure 1-2.

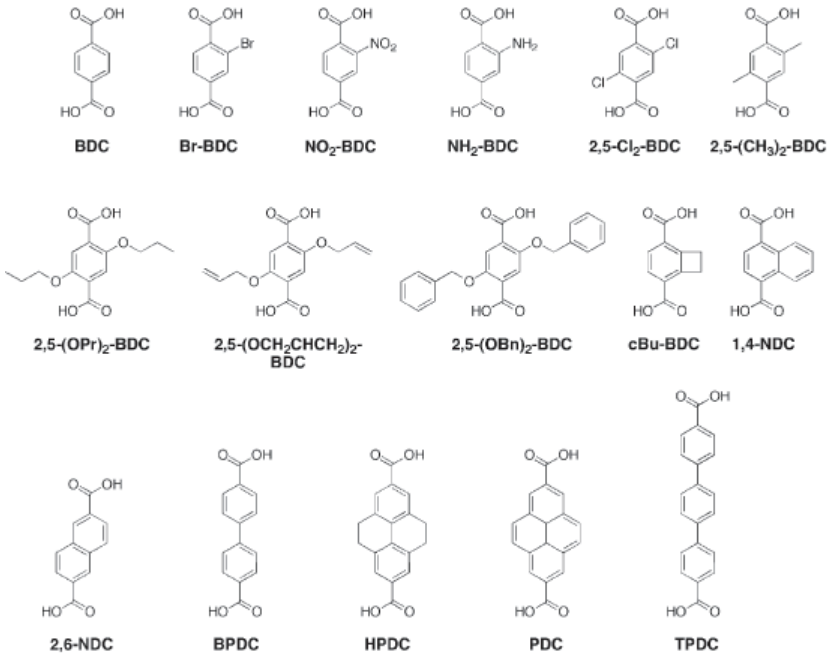


Figure 1-2 : Exemples de ligands diacides.[26]

Au vue des nombreux résultats concluants obtenus avec des diacides, de nouveaux MOFs ont été synthétisés à partir de triacides[27] comme le MOF-96[28] et de tetraacides[29,30,31] comme les

[24] L. Wang, M. Yang, Z. Shi, Y. Chen, S. Feng, J. Solid State. Chem., **2005**, *178*, 3359-3365
[25] F. Serpaggi, G. Férey, Micropor. Mesopor. Mater., **1999**, *32*, 311-318
[26] S. Cohen, Chem. Rev., **2012**, *112*, 970-1000
[27] D. Shi, Y. Ren, H. Jiang, B. Cai, J. Lu, Inorg. Chem., **2012**, *51*, 6498-6506
[28] T. Loiseau, L. Lecoq, C. Volkringer, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourrely, P. Llewellyn, M. Latroche, J .Am. Chem. Soc., **2006**, *128*, 10223-10230
[29] O. Farha, C. Malliakas, M. Kanatzidis, J. Hupp, J. Am. Chem. Soc., **2010**, *132*, 950-952
[30] H. Park, Y. Cheon, M. Suh, Chem. Eur. J., **2010**, *16*, 11662-11669
[31] C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, E. Elkaim, Solid State Sci., **2009**, *11*, 1507-1512

MIL-82[32] et MIL-122[33]. Afin d'obtenir des matériaux ayant un important caractère poreux, les ligands organiques contenant plusieurs groupements fonctionnels sont privilégiés afin de conserver une topologie plus rigide. La figure 1-3 présente un ensemble de modes de coordination possible avec un même ligand triacide, le benzène-1,2,4-tricarboxylate.

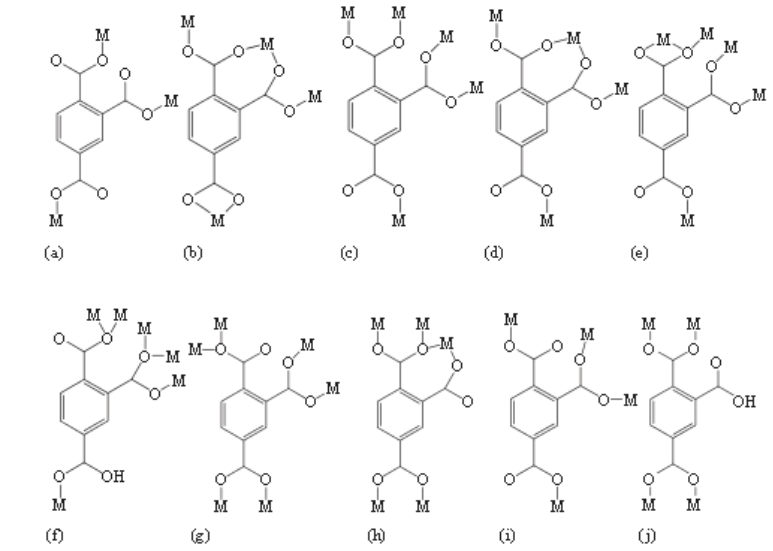


Figure 1-3 : Modes de coordination du 1,2,4-BTC de composés vus dans la littérature a[34],b[35], c[36], d[37], e[38], f[39], g et h[40], i[41] et j[42]

La modification de la chaîne carbonée influe directement sur la taille des pores des complexes. Les MOFs se classent majoritairement dans la catégorie des composés microporeux, avec par exemple, des dimensions de pores de 10,5 x 11 Å pour le MIL-47[43].

Des familles de MOFs, composées de différents ligands et qui ne diffèrent que par leurs tailles de pores, utilisant la même chimie de coordination et les mêmes centres métalliques au sein de leur structure, ont été créées afin de former des composés proches chimiquement et

[32] M. Sanselme, J. Grenèche, M. Riou-Cavellec, G. Férey, Solid State Science, **2004**, *6*, 853-858
[33] C. Volkringer, T. Loiseau, M. Haouas, F. Taulelle, D. Popov, M. Burghammer, C. Riekel, C. Zlotea, F. Cuevas, M. Latroche, D. Phanon, C. Knöfelv, P. Llewellyn, G. Férey, Chem. Mater., **2009**, *21*, 5783-5791
[34] N. Hao, E. Shen, Y. Li, E. Wang, C. Hu, L. Xu, Inorg. Chem. Commun., **2004**, *7*, 131-133
[35] M.J. Plater, M.R.S.J. Foreman, R.A. Howie, J.M.S. Shakle, A.M.Z. Slawin, Inorg. Chim. Acta., **2001**, *315*, 126-132
[36] Y. Yan, C. Wu, C. Lu, Anorg. Allg. Chem., **2003**, *629*, 1991-1995
[37] P. Zheng, L. Long, R. Huang, L. Zheng, Appl. Organometal. Chem., **2003**, *17*, 739-740
[38] P. Zheng, L. Long, R. Huang, L. Zheng, Appl. Organometal. Chem., **2003**, *17*, 647-649
[39] C. Qin, X. Wang, E. Wang, C. Hu, L. Xu, Inorg. Chim. Acta, **2004**, *357*, 3683-3688
[40] Z. Lü, W. Chen, J. Xu, L. Zhang, C. Pan, T. Wang, Inorg. Chem. Comm., **2003**, *6*, 244-248
[41] C. Qin, X. Wang, E. Wang, C. Hu, L. Xu, Inorg. Chem. Comm., **2004**, *7*, 788-791
[42] L. Wang, Z. Shi, G. Li, Y. Fan, W. Fu, S. Feng, Solid State Sci., **2004**, *6*, 85-90
[43] K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, Angew. Chem. Int. Ed., **2002**, *41*, 281-284

structuralement mais avec des surfaces spécifiques variables. La famille de MOFs isoréticulaires qui fut publiée en premier, nommée IRMOF, reste à ce jour la plus connue. Elle fut synthétisée par Eddaoudi et al. en 2002.[44] Les différents IRMOFs, issus de différents diacides, illustre bien la corrélation entre la taille du ligand et la taille des pores, comme la figure 1-4 le montre en comparant différents membres de cette famille.

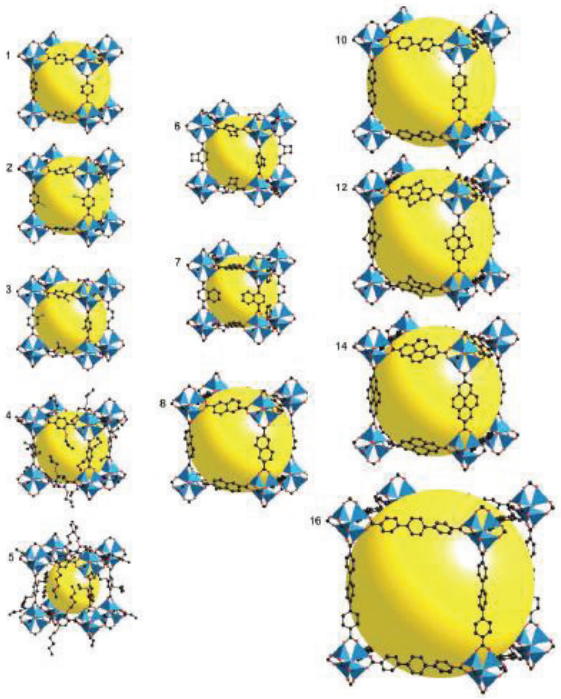


Figure 1-4 : Comparaison des tailles de pores des IRMOF-n (n=1 à 8, 10, 12, 14 et 16) [44]

Ligands azotés

Du fait de son doublet libre, l'azote est un atome nucléophile qui peut se coordiner facilement avec les cations métalliques présents en solution. Comme dans le cas des acides, il est possible d'avoir plusieurs fonctions amine sur un même ligand afin d'avoir un composé organique polydentate.[45] Certains éléments organiques aminés sont d'ailleurs des analogues directs d'une structure acide déjà employée, comme le H_2N-$(CH_2)_2$-NH_2 pour le MIL-86, analogue à l'acide succinique.[46] Les Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIF) constituent une classe à part entière de MOFs, formés à partir de ligands imidazolates et possédant une grande stabilité chimique et thermique.[47] Ils sont généralement synthétisés par voie solvothermale

[44] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Science, **2002**, *295*, 469-472
[45] L. Qiu, J. Lin, Y. Xu, Inorg. Chem. Comm., **2009**, *12*, 986-989
[46] F. Millange, C. Serre, T. Cabourdin, J. Marrot, G. Férey, Solid State Sci., **2004**, 6, 229-233
[47] J. Qian, F. Sun, L. Qin, Materials Letters, **2012**, *82*, 220-223

dans des solvants organiques comme le méthanol, le DMF ou le DEF. Des exemples de ligands employés sont l'imidazole pour les ZIF-1[48] et ZIF-61[49] et le 2-méthylimidazole pour les ZIF-8[50] et ZIF-67.[42]

Post-fonctionnalisation

La post-fonctionnalisation est l'un des meilleurs moyens pour créer de nouvelles fonctionnalités dans les systèmes poreux de type MOF, surtout pour la catalyse puisqu'elle permet de moduler la flexibilité et le nombre de sites actifs du MOF.[51,52,53] La post-fonctionnalisation a donc pour but principal de produire de nouveaux catalyseurs et non d'augmenter la porosité des MOFs.

L'ajout de groupes actifs, comme le groupement amine pour les MIL-53-(NH_2)[54] et MIL-101-(NH_2)[55] ou le groupement formyl pour le ZIF-90[56], permet ensuite de former des amides ou imines, les MOF-AM.[57,58,59,60], comme présenté figure 1-5. D'autres groupements organiques sont parfois utilisés comme, par exemple, les fonctions bromo (MOF-111 et MOF-112), dichloro (MOF-102), diméthyl [MOF-$(CH_3)_2$] ou encore nitro, méthyl, hydroxy (CAU-10-X) et thiol (CAU-1-$(SH)_2$) comme représenté figure 1-2.[61,62,63]

---

[48] K. Park, Z. Ni, A. Côté, J. Choi, R. Huang, F. Uribe-Romo, H. Chae, M. O'Keeffe, O. Yaghi, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **2006**, *103*, 10186-10191
[49] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M .O'Keeffe, O. Yaghi, Science, **2008**, *319*, 939-943
[50] N. Chang, Z. Gu, X. Yan, J. Am. Chem. Soc., **2010**, *132*, 13645-13647
[51] K. Tanabe, S. Cohen, Chem. Soc. Rev., **2011**, *40*, 498-519
[52] Z. Wang, S. Cohen, Chem. Soc. Rev., **2009**, *38*, 1315-1329
[53] S. Cohen, Chem. Sci., **2010**, *1*, 32-36
[54] T. Ahnfeldt, D. Gunzelmann, T. Loiseau, D. Hirsemann, J. Senker, G. Férey, N. Stock, Inorg. Chem., **2009**, *48*, 3057-3064
[55] S. Bauer, C. Serre, T. Devic, P. Horcajada, J. Marrot, G. Férey, N. Stock, Inorg. Chem., **2008**, *47*, 7568-7576
[56] W. Morris, C. Doonan, H. Furukawa, R. Banerjee, O.M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc., **2008**, *130*, 12626-12627
[57] Z. Wang, S. Cohen, J. Am. Chem. Soc., **2007**, *129*, 12368-12369
[58] E. Dugan, Z. Wang, M. Okamura, A. Medina, S. Cohen, Chem. Comm., **2008**, 3366-3368
[59] K. Tanabe, Z. Wang, S. Cohen, J. Am. Chem. Soc., **2008**, *130*, 8508-8517
[60] X. Zhang, F. X. Llabrés i Xamena, A. Corma, J. Catal. 2009, 265, 155-160
[61] M. Eddaoudi, J. Kim, D. Vodak, A. Sudik, J. Wachter, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **2002**, *99*, 4900-4904
[62] H. Reinsch, M.A. van der Veen, B. Gil, B. Marszalek, T. Verbiest, D. de Vos, N. Stock, Chem. Mater., **2013**, *25*, 17-26
[63] K. Yee, N. Reimer, J. Liu, S. Cheng, S. Yiu, J. Weber, N. Stock, Z. Xu, *J. Am. Chem. Soc*., **2013, *135*, 7795-7798**

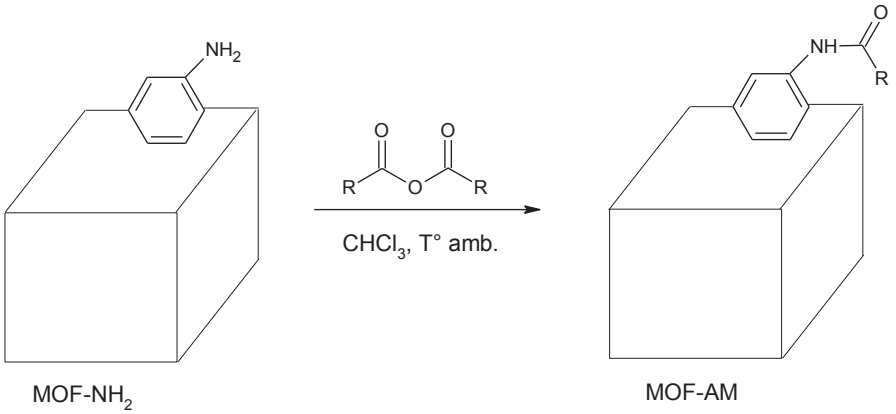


Figure 1-5: Post-fonctionnalisation du BDC-(NH_2) en MOF-AM [58]

MOFs à ligands mixtes

L'association de deux ligands organiques au sein d'un même milieu réactionnel a permis d'accéder à un grand nombre de nouveaux MOFs. Il pourra s'agir par exemple d'une base ou encore d'un second ligand, habituellement utilisé seul dans la synthèse de MOFs comme l'acide BDC.[64] Cet ajout pourra modifier une structure cristalline déjà connue en s'y insérant, ou encore la modifier en intégrant une base comme la 4,4' bipyridine (bipy)[65] ou un ligand tel que la 2,4,6-tris(4-pyridil)-1,3,5-triazine (TPT), comme représenté figure 1-6.

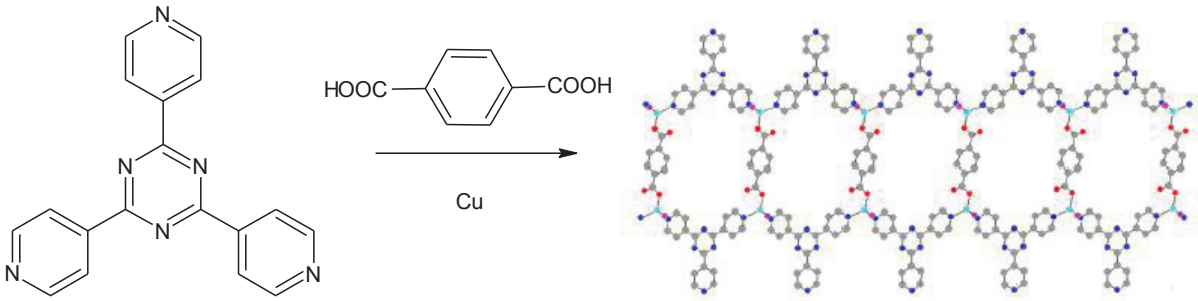


Figure 1-6 : Structure d'un MOF à partir de la TPT et du BTC

Dans un second cas, il pourra s'agir d'une combinaison d'éléments, organique ou inorganique, qui ne donnerait pas lieu à un MOF si chaque composé était pris

[64] W. Li, M. Li, M. Shao, SR. Zhu, Inorg. Chem. Comm., **2007**, *10*, 753-756
[65] J.Y. Baeg, S.W. Lee, Inorg. Chem. Comm., **2003**, *6*, 313-316

indépendamment comme pour le complexe poreux de cuivre formé à partir de pyrazine et d'ion sulfate.[66]

II.1.b. Centre métallique et cluster

Le lien entre chaque élément organique est constitué d'un centre métallique ou d'une entité inorganique, appelée Secondary Building Unit (SBU) ou cluster.[67] De nombreuses combinaisons sont envisageables en fonction des métaux utilisés et de leurs modes de coordination propres, décrivant une topologie structurale particulière. Les SBU les plus connus sont les clusters de type paddle wheel comme dans le MOP-1[68] ou le HKUST-1[69] ; les clusters de type μ_4-oxo $M_4O(CO_2)_6$ comme pour les IRMOF-1, IRMOF-3 et IRMOF-10[44] ou de type μ_3-oxo $M_3O(CO_2)_6$ dans le cas, par exemple, du MIL-96[70]. Ces configurations sont représentées figure 1-7.

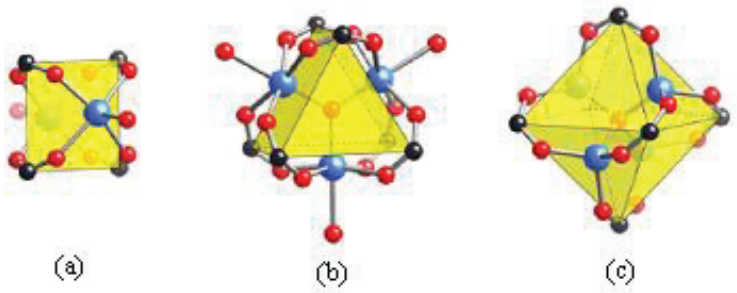


Figure 1-7 : Représentation de clusters de type paddle wheel (a), µ3-oxo (b) et µ4-oxo (c) [71]

Du fait de ces différentes possibilités de coordination, différents MOFs ont pour précurseur le même élément organique. Par exemple, plusieurs MOFs ont été fabriqués à partir d'acide téréphtalique et de divers cations métalliques comme Al^{3+}, Cu^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, V^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+} ou Zr^{4+} et ont conduit à des topologies structurales différentes, comme les MIL-47[43], MIL-

[66] P. Amo-Ochoa, G. Givaja, P. Sanz Miguel, O. Castillo, F. Zamora, Chem. Comm., **2007**, *10*, 921-924
[67] 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
[68] M. Eddaoudi, J. Kim, J.B. Wachter, H.K. Chae, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, J. Am. Chem. Soc., **2001**, *123*, 4368-4369
[69] S. Chui, S. Lo, J. Charmant, A. Orpen, I. Williams, Science, **1999**, *283*, 1148-1150
[70] C. Volkringer, T. Loiseau, G. Férey, C.M. Morais, F. Taulelle, V. Montouillout, D. Massiot, Micropor. Mesopor. Mater., **2007**, *105*, 111-117
[71] J. Roswell, O. Yaghi, Micropor. Mesopor. Mater., **2004**, *73*, 3-14

53[72, 73], MIL-68[74], MIL-101[75], MIL-125[76] ou encore le UiO-66[77]. Il en est de même pour le 1,3,5-BTC avec les MIL-45, MIL-100 et MIL-110 notamment avec le fer et l'aluminium.[78,79]

II.1.c. Taille de pores et surface spécifique

Un des principaux axes de recherche sur les MOFs concerne la modulation de leur taille de pores. En fonction des ligands organiques choisis et notamment de leur longueur, un panel de polymères poreux possédant une taille de pores proche de l'angström jusqu'à des composés mésoporeux, est accessible. Généralement, les MOFs possèdent des pores variant entre 5 et 35 Å, correspondant à des micropores et mésopores, ces derniers étant les plus rares.

Topologie

La topologie structurale a une grande importance car elle va définir la forme des pores, donc non seulement leur taille mais aussi leur ouverture. Ce dernier paramètre, dont deux exemples sont donnés figure 1-8, va définir la taille des molécules qui pourront s'insérer dans les cavités des matériaux. Dans le but d'inclure de larges éléments organiques, inorganiques ou biologiques, il est nécessaire de synthétiser des composés mésoporeux. [80,81,82] Pour cela,

---

[72] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, Chem. Eur. J., **2004**, *10*, 1373

[73] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, J. Am. Chem. Soc., **2002**, *124*, 13519-13526

[74] C. Volkringer, M. Meddouri, T. Loiseau, N. Guillou, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F.Taulelle, N. Audebrand, M. Latroche, Inorg. Chem., **2008**, *47*, 11892-11901

[75] I.Y. Skobelev, A.B. Sorokin, K.A. Kovalenko, V.P. Fedin, O.A. Kholdeeva, Journal of Catalysis, **2013**, *298*, 61-69

[76] C. Zlotea, D. Phanon, M. Mazaj, D. Heurtaux, V. Guillerm, C. Serre, P. Horcajada, T. Devic, E. Magnier, F. Cuevas, G. Férey, P. Llewellyn, M. Latroche, Dalton Trans., **2011**, *40*, 4879-4881

[77] J. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, KP. Lillerud, J. Am. Chem. Soc., **2008**, 130, 13850-13851

[78] P. Horcajada, S. Surblé, C. Serre, D. Hong, Y. Seo, J. Chang, J. Grenèche, I. Margiolaki, G. Férey, Chem. Comm., **2007**, 2820

[79] A. Lieb, H. Leclerc, T. Devic, C. Serre, I. Margiolaki, F. Mahjoubi, J. Lee, A. Vimont, M. Daturi, J. Chang, Micropor. Mesopor. Mater. , **2012**, *157*, 18-23

[80] X. Wang, S. Ma, D. Sun, S. Parkin, H. Zhou, J. Am. Chem. Soc., **2006**, *128*, 16474 -16475

[81] H. Furukawa, N. Ko, Y. Go, N. Aratani, S. Choi, E. Choi, A. Yazaydin, R. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O. Yaghi, Science, **2010**, *329*, 424-428

[82] A. Sonnauer , F. Hoffmann, M. Fröka, L. Kienle, V. Duppel, M. Thommes, C. Serre, G. Férey, N. Stock, Angew. Chem. Int. Ed., **2009**, *48*, 3791-3794

certains MOFs possèdent des tailles de pores allant jusqu'à 32 x 24 Å en fonction de la topologie rencontrée. [83]

Dans le cas des MOFs mésoporeux, deux types de système peuvent se rencontrer en fonction de la porosité rencontrée. La structure pourra ne posséder qu'une seule sorte de pore comme pour le MIL-53 ou alors, présenter une porosité bimodale, constituée de micropores, généralement inférieurs à 10 Å, et d'un assemblage d'unités créant des pores mésoporeux pouvant atteindre 35 Å. Cette dernière porosité, qui existe pour des composés comme le MIL-101 à base de chrome, est dite « hiérarchique ». Ces deux matériaux sont représentés figure 1-8.

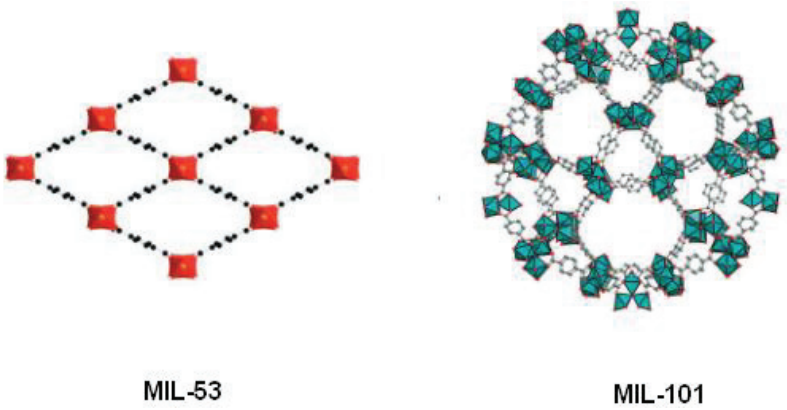


Figure 1-8 : Représentation de deux topologies différentes avec un même ligand (BDC)[84,85]

II.1.d. Flexibilité

Contrairement aux zéolithes qui sont constituées essentiellement de liaisons covalentes très fortes métal-oxygène, et sont donc très rigides, la charpente des polymères de coordination est maintenue par des interactions plus faibles comme des liaisons de coordination, parfois combinées à des liaisons hydrogène. De ce fait, les MOFs présenteront un certain degré de flexibilité, dépendant de leur nature chimique, topologie et structure. Les modifications structurales se localisent au niveau des jonctions entre le ligand et la partie inorganique lors de contraintes mécaniques.

[83] J. Park, J. Joo, SG. Kwon, Y. Jang, T. Hyeon, Angew. Chem. Int. Ed., **2007**, *46*, 4630-4660
[84] C. Scherb, A. Schödel, T. Bein, Angew. Chem., **2008**, *120*, 5861-5863
[85] C. Janiak, J. Vieth, New J. Chem., **2010**, *34*, 2366-2388

Cette flexibilité intrinsèque peut se présenter sous différentes formes en fonction des matériaux. Pour certains matériaux comme les ZIF, il s'agira de rotation interne des ligands, ceux-ci étant libres d'exercer une rotation autour de leur propre axe, sans modifier la géométrie du composé. Pour des cas comme les IRMOFs, l'augmentation de la température entrainant la contraction du volume de la maille du fait de la dynamique des ligands, phénomène nommé dilatation thermique négative. Enfin, d'autres systèmes, regroupés sous le nom de Soft Porous Crystals (SPC)[86], vont se déformer suite à l'adsorption de molécules dans leurs pores.[13,87] Leurs transformations structurales sont réversibles et ne détériorent généralement pas la cristallinité du matériau.

Enfin, certains MOFs possèdent plusieurs structures métastables, de géométrie et volume différents, pouvant présenter des transitions structurales suite à une variation de température, une contrainte mécanique externe ou l'adsorption de molécules. L'exemple le plus connu et le plus marquant est la famille des MIL-53 (BDC/Al^{3+})[88], présentant un effet dit de respiration, correspond à l'ouverture ou à la fermeture de la structure en fonction de l'adsorption ou de la désorption de certaines molécules.

II.1.e. Autres propriétés

La diversité des centres métalliques et des ligands donnent accès à un panel de structures qui ont chacune des propriétés physico-chimiques bien distinctes. Celles-ci sont importantes car elles permettent d'envisager des applications industrielles plus pointues. C'est notamment le cas pour les MOFs chiraux[13], synthétisés afin de former des énantiomères purs à partir de ligands organiques généralement chiraux et parfois même déjà employés dans des procédés de catalyse, comme le 1,1-bi-2-naphtol (BINOL).[89]

D'autres propriétés pourront être intrinsèques aux composés comme des propriétés magnétiques[90] ou de luminescence[91] induites par les centres métalliques des matériaux et/ou

[86] S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, Nature Chem., **2009**, *1*, 695-704
[87] D. Bradshaw, JB. Claridge, EJ. Cussen, TJ. Prior, MJ. Rosseinsky, Acc. Chem. Res., **2005**, *38*, 273-282
[88] A. Fletcher, K. Thomas, M. Rosseinsky, J. Solid. State Chem., **2005**, *178*, 2491-2510
[89] L. Ma, J. Falkowski, C. Abney, W. Lin, Nature Chem., **2010**, *2*, 838-846
[90] M .Kurmoo, Chem. Soc. Rev., **2009**, *38*, 1353-1379
[91] M. Allendorf, C. Bauer, R. Bhakta, R. Houk, Chem. Soc. Rev., **2009**, *38*, 1330-1352

le ligand. Différents MOFs à base de cuivre[92], manganèse[93] ou encore d'erbium[94] sont, à titre d'exemple, reportés comme des composés antiferromagnétiques poreux.

II.2. Synthèse

Les MOFs sont synthétisés principalement par voie solvothermale. [95,96,97] Cette synthèse nécessite l'utilisation d'un solvant aqueux ou organique polaire dans lequel sont mélangés un sel métallique et le ou les ligands organiques, constituant du matériau à former. Après agitation, la solution est placée dans une enceinte hermétique pour être chauffée progressivement, en quelques heures, dans un four programmable sans dépasser une température maximale de 200°C puis refroidie après avoir effectuée une isotherme ou pas. Les étapes de filtration et de séchage qui s'en suivent sont des phases importantes du fait de la quantité de solvants et autres impuretés pouvant rester à l'intérieur des pores du MOF. Plusieurs étapes de lavage sont réalisées à température ambiante avant d'activer le polymère de coordination poreux par chauffage afin de libérer ses pores de toutes traces de solvant.

Les conditions de synthèse et de stabilité des MOFs doivent être définies au cas par cas puisque chaque matériau est unique et que le nombre de facteurs influençant la réaction est important (concentrations, solvants, pH, température, sel…). L'influence de ces paramètres est importante car ils vont définir les caractéristiques du produit final comme sa pureté ou encore sa surface spécifique. Dans le cas du MOF HKUST-1, la variation de la température et des concentrations entre autres permettent d'augmenter la surface spécifique du matériau final de 857 à 1482 $m^2.g^{-1}$.[98]

Le solvant le plus couramment employé est l'eau, pour une gamme de température comprise entre 80 et 220°C mais il peut être mélangé ou être substitué par un ou plusieurs autres solvants tels que l'éthanol, le méthanol ou le DMF, ce qui permet parfois d'obtenir de nouveaux composés ou simplement de meilleurs rendements. La synthèse solvothermale du BDC-NH_2 et d'un métal conduira au MIL-53-(NH_2) en présence d'eau mais dans le cas d'un

[92] W. Feng, Y. Xu, G. Zhou, C. Zhang, X. Zheng, Inorg. Chem. Comm., **2007**, *10*, 49-52
[93] C. Qi, D. Zhang, S. Gao, H. Ma, Y. He, S. Ma, Y. Chen, X. Yang, J. Mol. Struct., **2008**, *891*, 357-363
[94] Y. Li, M. Xue, L. Guo, L. Huang, S. Chen, S. Qiu, Inorg. Chem. Commun, **2013**, *28*, 25-30
[95] R. Damgaard Poulsen, A. Bentien, M. Christensen, B. Brummerstedt Iversen, Acta. Cryst., B62, **2006**, *62*, 245-254
[96] M. Mann, J. Kolis, J. Cryst. Growth, **2010**, *312*, 461-465
[97] J. Li, S. Cheng, Q. Zhao, P. Long, J. Dong, Int. J. Hydrogen Energy, **2009**, *34*, 1377-1382
[98] P. Chowdhury, C. Bikkina, D. Meister, F. Dreisbach, S. Gumma, Microp. Mesop. Mater., **2009**, *117*, 406-413

mélange H_2O/DMF, la formation d'un complexe intermédiaire, le MOF-235-(NH_2) aura lieu.[99]

II.3. Caractérisation

Les MOFs étant des matériaux cristallins, la technique la plus couramment utilisée pour caractériser la structure et le degré de cristallinité du composé est la diffraction de rayons X. Elle sera réalisée sur monocristal dans le cas où la synthèse donne accès à des cristallites de qualité et de taille suffisante, ou alors sur poudre. Les microscopies optique et électronique à balayage (MEB) permettent d'observer la taille des cristallites formés. Les mesures d'adsorption d'azote à 77K, généralement réalisées selon la méthode Brunauer, Emmet, Teller (BET), ont pour but de déterminer le volume poreux et la surface spécifique du matériau. Il est aussi possible d'étudier l'adsorption de gaz comme le CO_2 ou le CH_4 via le même procédé. Enfin, les techniques de spectroscopies classiques (UV-visible, Raman et Infrarouge) sont employées pour étudier les propriétés des molécules adsorbées au sein du matériau poreux[100] tandis que les techniques plus avancées comme l'Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) ou le X-Ray Absorption Near-Edge Structure (XANES) sont utiles pour déterminer l'environnement et l'arrangement des centres métalliques.

II.4. Applications

Catalyse hétérogène

Les MOFs ont un grand potentiel dans les nombreuses applications catalytiques. Les catalyseurs sont utilisés pour la fabrication de la majorité des produits chimiques les plus utilisés dans le monde. La grande surface spécifique, la porosité réglable, le choix des métaux et la diversité des groupes fonctionnels de MOFs les rendent particulièrement adaptés à une utilisation en tant que catalyseur.

---

[99] E. Stavitski, M. Goesten, J. Juan-AlcaÇiz, A. Martinez-Joaristi, P. Serra-Crespo, A.V. Petukhov, J. Gascon, F. Kapteijn, Angew. Chem. Int. Ed., **2011**, *50*, 9624-9628

[100] H. Chae, D. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. Go, M. Eddaoudi, A. Matzger, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, Nature, **2004**, *427*, 523-527

Ces matériaux peuvent être employés comme matrice à l'intérieur desquels un site actif sera inséré, généralement un métal. Par exemple, le platine combiné au MOF-5 permet la formation du peroxyde d'hydrogène à partir d'O_2 et d'H_2 selon un brevet déposé par BASF.[101] Il est aussi possible d'utiliser directement le centre métallique du MOF comme site catalytique, même si cette voie semble plus difficile car elle nécessite une bonne connaissance de l'activité catalytique du métal et une bonne cristallinité des composés utilisés. Par exemple, le MOF-199 est utilisé tel quel comme catalyseur de la réaction aza-Michael.[102]

Stockage gazeux

Du fait de leurs structures et de l'accessibilité du volume poreux des MOFs, ces composés permettent de stocker de grands volumes de gaz qui dépendent du MOF, de la nature du gaz et aussi de la température et de la pression. Les MOFs peuvent ainsi stocker des molécules telles que l'hydrogène, le dioxyde de carbone , monoxyde de carbone , le méthane et l'oxygène en raison de leurs enthalpies d'adsorption élevées. De plus, les MOFs ont une adsorption entièrement réversible : le mécanisme de stockage étant basé principalement sur la physisorption, il n'y a pas de grande barrière d'activation à surmonter pour libérer les molécules adsorbées.

Un intérêt considérable concerne le stockage d'hydrogène, lié au développement des piles à combustibles nomades, notamment pour des utilisations dans les transports. Les MOFs peuvent en effet être utilisés comme matériaux pour le stockage d'hydrogène par adsorption en raison de leurs surfaces spécifiques élevées et des structures chimiquement accessibles.[103]

Par rapport à une bouteille vide, une bouteille de gaz remplie de MOF peut stocker plus de gaz en raison de l'adsorption qui a lieu à la surface du composé. Même si les MOFs ne satisfont pas encore toutes les normes établies par le DOE (Department of Energy), les MOF-210 et MOF-200, à base de zinc, sont considérés comme ayant les meilleures propriétés pour le stockage d'hydrogène, avec respectivement des capacités de stockage à température ambiante de 2,9% et 3,24%.[104]

[101] Mueller, Brevet US 081611, **2004**
[102] L. Nguyen, T. Nguyen, K. Nguyen, N. Phan, Appl. Catal. A, **2012**, *425*, 44-52
[103] L. Murray, M. Dinca, J. Long, Chem. Soc. Rev., **2009**, 38, 1294-1314
[104] J. Mendoza-Cortes, S. Han, W. 3rd Goddard, J. Phys. Chem. A, **2012**, *116*, 1621-1631

Séparation de gaz

Dans le cas d'une purification de gaz, les MOFs peuvent être utilisés pour dépolluer des flux gazeux ou liquides, contenant des traces de polluants tels que les amines, les sulfures ou les phosphines. [105]

Contrairement à la purification, la séparation de gaz concerne des mélanges d'un même ordre de grandeur entre le produit désiré et celui à extraire. Les MOFs sont prometteurs dans ce domaine en raison de la chimisorption forte qui a lieu entre les molécules riches en électrons comme les amines et les phosphines, et la surface du MOF, permettant au gaz désiré d'être isolé. Par exemple, cette méthode peut être appliquée à la séparation du CO_2 au sein de mélanges binaires CO_2/CH_4 ou CO_2/N_4.[106]

II.5. Avantages et limitations des MOFs

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

Actuellement, le principal inconvénient des polymères de coordination poreux est leur stabilité thermique. Contrairement aux zéolithes qui peuvent supporter des températures dépassant les 1000°C, la stabilité thermique des MOFs est souvent limitée à 400°C, parfois à 500°C dans certains cas rares, en raison des ligands organiques qui se dégradent, empêchant des applications à hautes températures. Un second désavantage peut être le coût de ces matériaux qui reste supérieur à celui des zéolithes. Chez le fournisseur Sigma-Aldrich, la

[105] N. Khan, Z. Hasan, S. Jhung, J. Hazard. Mater., **2013**, *244-245*, 444-456
[106] S. Basu, A. Cano-Odena, I. Vankelecom, Sep. Purif. Technol., **2011** , *81*, 31-40

basolite C300, correspondante au HKUST-1, est actuellement vendue 756€ les 100g tandis qu'une zéolithe est à 70€ pour une même masse de produit.

Le choix entre les zéolithes et les MOFs va donc toujours dépendre du domaine d'application envisagé, notamment s'il requière une grande pureté de produit, une température spécifique de travail ou une économie maximale.[107]

III. Rationalisation de la synthèse des MOFs

Comme il a été vu, la synthèse de MOFs est faite principalement par voie solvothermale, plaçant le milieu réactionnel dans des conditions relativement élevées de pression et de température. L'absence d'information sur les phénomènes physico-chimiques régissant cette synthèse constitue un verrou technologique à résoudre afin d'envisager de meilleurs développements applicatifs.

Cependant, plusieurs facteurs rendent l'optimisation des synthèses difficiles. Tout d'abord, l'enceinte close utilisée pour la synthèse ne permet pas d'acquérir des informations sur le déroulement de la synthèse, notamment les moments où ont lieu la réaction et la cristallisation.

La principale difficulté réside dans le fait que chaque système chimique réagit différemment, impliquant le besoin de réaliser plusieurs caractérisations et analyses lors de chaque synthèse de MOFs. Peu de travaux concernant l'étude de la croissance cristalline et des mécanismes réactionnels sont reportés à ce jour. Des exemples de méthodes ex-situ d'étude de synthèse de MOFS seront décrits tout d'abord. Après avoir introduit le suivi in-situ dans le cas des zéolithes, les techniques de caractérisation utilisées pour suivre la croissance cristalline et la synthèse des MOFs, ainsi que leurs résultats seront expliqués.

[107] D. Peralta, G. Chaplais, A. Simon-Masseron, K. Barthelet, C. Chizallet, A. Quoineaud, G.D. Pirngruber, J. Am. Chem. Soc., **2012**, *134*, 8115-8126

III. 1. Méthode ex-situ d'étude de synthèse

La méthode la plus couramment employée consiste à réaliser une caractérisation de la phase cristalline synthétisée, qu'elle soit sous forme de cristaux ou de poudres, afin d'évaluer la qualité de cette phase.[108] La diffraction des rayons X sur poudre et sur monocristal est une technique de routine, du fait de l'accessibilité des appareils, puisqu'elle va permettre d'identifier les matériaux cristallins. Cependant, ce travail reste fastidieux et ne concerne que l'étape finale.

La première étude des processus de synthèse de MOFs fut reportée en 2006 par Surblé et al.[109] Il s'agit d'un suivi ex-situ par spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) du MIL-89, un oxycarboxylate de fer. Cette technique, comparée aux caractérisations par rayons X, permet d'avoir des informations sur l'environnement atomique d'un élément, ici sur le fer. L'avantage de cette technique comparée à la DRX est qu'elle est applicable à toute sorte de phase (solide, liquide, gazeuse) mais elle nécessite l'utilisation d'un rayonnement synchrotron. Ce travail a permis de mettre en évidence la présence de cluster d'acétate de fer trimérique en solution au cours de la cristallisation. Les spectres EXAFS ont permis de conclure que la cristallisation du MIL-89 passe par la formation initiale d'une phase amorphe qui se solubilise ensuite afin d'être complètement consommée pour former le composé cristallin poreux attendu.

Cependant, il ne s'agit pas d'un suivi in-situ en condition solvothermale puisque cette étude de la cristallisation du MIL-89 a été faite à température ambiante, même si les conditions expérimentales ont été considérées proches de la réalité. Cette méthode n'est pas applicable à tous les MOFs, limitant donc son caractère général puisque la plupart d'entre eux ne sont synthétisables que par voie solvothermale.

[108] M. Haouas, C. Volkringer, T. Loiseau, G. Férey, F. Taulelle, Chem. Mater., **2012**, *24*, 2462-2471
[109] S. Surblé, F. Millange, C. Serre, G. Ferey, R. Walton, Chem.Commun., **2006**, 1518-1520

III.2. Suivi in-situ de la synthèse de zéolithes

Les méthodes in-situ ont l'avantage de suivre en temps réel les modifications physico-chimiques engendrées au cours de la synthèse solvothermale, contrairement aux méthodes ex-situ. Elles ont donc été développées afin de mieux comprendre les mécanismes réactionnels et la croissance cristalline des composés poreux. Une étude in-situ nécessite cependant l'utilisation d'équipements spécifiques, adaptés à la mesure, et permettant de respecter les conditions expérimentales de la synthèse solvothermale, notamment l'étanchéité de l'enceinte.

Des suivis in-situ avaient déjà été réalisés sur les zéolithes dans les années 90, afin de comprendre leur processus de croissance comme la microscopie optique et électronique[110], la résonance magnétique nucléaire[111], la diffusion dynamique de la lumière[112] et la diffraction des rayons X en dispersion d'énergie[113].

A titre d'exemple, en 1993, Sano et al. ont reporté un suivi de la cristallisation de la zéolithe ZSM-5 par microscopie optique dans le but de déterminer si la phase condensée finale se forme à partir de l'assemblage des précurseurs ou par la transformation d'une phase solide intermédiaire.[110] Le montage réalisé pour faire cette étude consiste à insérer le mélange réactionnel à l'intérieur d'une cellule de croissance disposant d'une paroi en quartz. Par cette dernière, les mesures pourront être réalisées au cours de la réaction qui a lieu dans une gaine en téflon de 2 mL. Ce travail a mis en évidence que l'augmentation de la taille des cristaux formés était très ralentie lorsque ceux-ci atteignent une certaine taille, valant 12 µm dans le cas précédent, comme illustré figure 1-9.

[110] T. Sano, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, A. Iwasaki, M. Ito , M. Watanabe, Microporous Mater.,**1993** ,*1* , 353-357
[111] M. Haouas, C. Gérardin, F. Taulelle, C. Estournes, T. Loiseau and G. Ferey, J. Chim. Phys., **1998**, *95*, 302-309
[112] B.J. Schoeman, Zeolites, **1997**, *18*, 97-105
[113] A.T. Davies, G. Sankar, C. Richard, A. Catlow, S.M. Clark, J. Phys. Chem. B, **1997**, *101*, 10115-10120

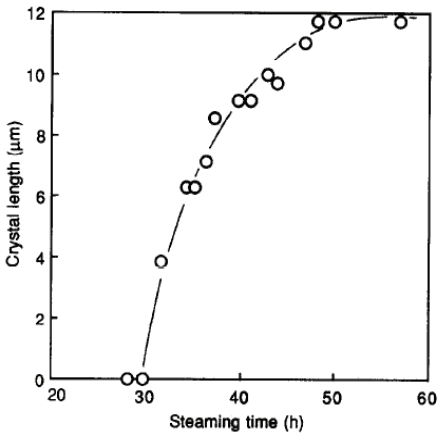


Figure 1-9 : Variation de la longueur du cristal de la zéolithe ZSM-5 en fonction du temps de chauffage, à 165°C[110]

III.3. Suvi in-situ de la synthèse de MOFs

S'inspirant fortement des différentes études réalisées sur les zéolithes, des suivis in-situ de la synthèse des MOFs sont effectués depuis quelques années. La première étude in-situ publiée sur un MOF fut celle de S. Hermès[114]. Par la suite, quelques travaux ont été reportés sur différents MOFs afin de comprendre les mécanismes réactionnels de formation ou encore de suivre la croissance des cristaux. Certaines de ces études seront décrites dans les paragraphes suivants.

III.3.a. Suivi de la croissance cristalline de MOFs

Diffusion dynamique de la lumière

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) est une analyse spectroscopique permettant d'obtenir la taille de polymères ou de particules en suspension pour des diamètres compris entre 1 et 500 nm. En 2007, Hermes et al.[114] ont réalisé une étude in-situ de la croissance cristalline du MOF-5, constitué de BDC et de zinc, dans le diéthylformamide (DEF) en variant les conditions de synthèse. La figure 1-10 présente l'évolution de la taille des particules formées en fonction du temps pour trois expériences différentes, se distinguant par leur température. Dans le cas d'une synthèse à 60°C, les cristaux ne croitront pas et à 75°C,

[114] S. Hermes, T. Witte, T. Hikov, D. Zacher, S. Bahnmüller, G. Langstein, K. Huber, R. A. Fischer, J. Am. Chem. Soc., **2007**, *129*, 5324-5325

l'agrégation sera faible. On constate que la croissance des cristaux est plus importante pour une température de 105°C.

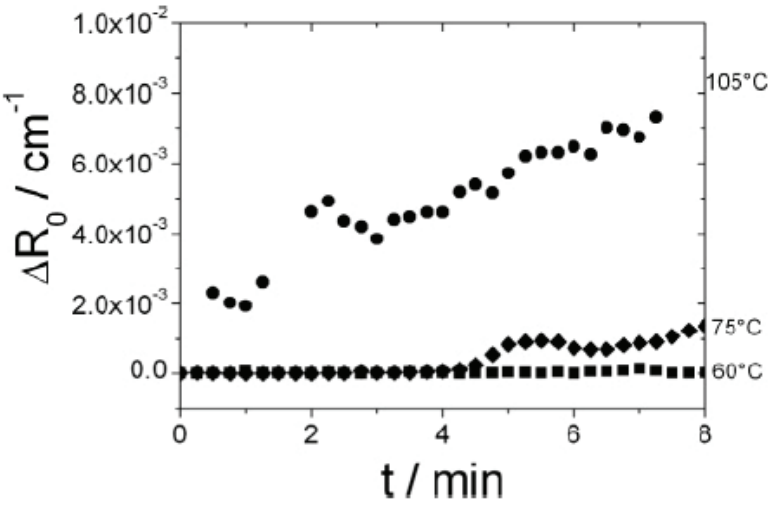


Figure 1-10: Taille des particules de MOF-5 en fonction des différents prétraitements réalisés[114]

Cette méthode n'est, à priori, pas la mieux adaptée à certaines synthèses mettant en jeu plusieurs phases puisqu'il semblerait difficile de pouvoir identifier la taille des cristaux du MOF désirée si sa phase intermédiaire est toujours en solution. Cette technique reste cependant intéressante puisqu'elle apporte des informations non seulement sur la croissance cristalline mais aussi sur le mécanisme réactionnel.

Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM) donne l'opportunité d'observer la structure intermédiaire des cristaux formés au cours du processus de cristallisation. En 2008, M. Shoaee a utilisé cette technique pour examiner la croissance d'une face du MOF HKUST-1 après injection d'une solution réactive et a suggéré que la croissance de ce composé n'était pas uniquement due au SBU de type paddle wheel $\{Cu_2(H_2O)_2[H_{2-n/4}(O_2C)_3C_6H_3]_4\}^{n-}$ mais aussi à de simples fragments comme les ions Cu^{2+} ou un anion trimésate avec des Cu^{2+} coordiné à un ou plusieurs groupes carboxylates.[115] Ceci a été démontré par comparaison des distances interatomiques expérimentales et théoriques, comme présentée sur la figure 1-11.

[115] M. Shoaee, M. Anderson, M. Attfield, Angew. Chem. Int. Ed., **2008**, *47*, 8525-8528

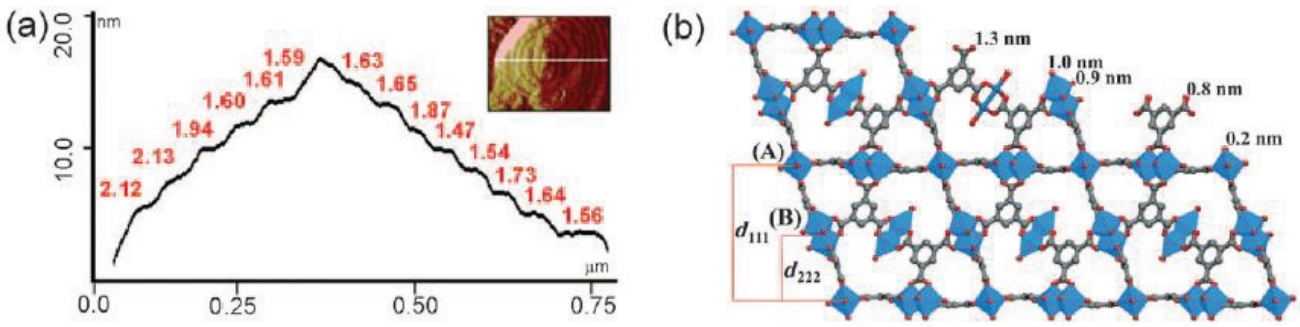


Figure 1-11 : (a) Section analysée de la face {111} du HKUST-1 (b) Structure du HKUST-1, vue selon la direction <110>, représentant les distances d_{111} et d_{222}[115]

L'AFM permet donc de remonter à la croissance cristalline à l'échelle microscopique et aider à comprendre comment croît le MOF au cours de la réaction. Cependant, cette technique a été appliquée hors du milieu réactionnel, à partir d'un cristal déjà formé. Elle n'est donc pas adaptée pour réaliser un suivi continu de la synthèse de MOFs.

III.3.b. Compréhension des mécanismes réactionnels de MOFs

Résonance Magnétique Nucléaire

La résonance magnétique nucléaire in-situ permet de caractériser une espèce au cours d'une réaction. L'utilisation de cette technique pour faire un suivi in-situ d'une synthèse solvothermale permet d'observer en temps réel la phase liquide. Ce travail, déjà réalisé en 1998 sur la zéolithe $AlPO_4$-CJ2[111], a été réitéré en 2012 avec les MIL-96, MIL-100 et MIL-101, constitués d'ions aluminium (III) et de BTC.[108] Pour ce faire, une cellule en téflon a du être développée spécialement afin de coupler la synthèse hydrothermale et la RMN.

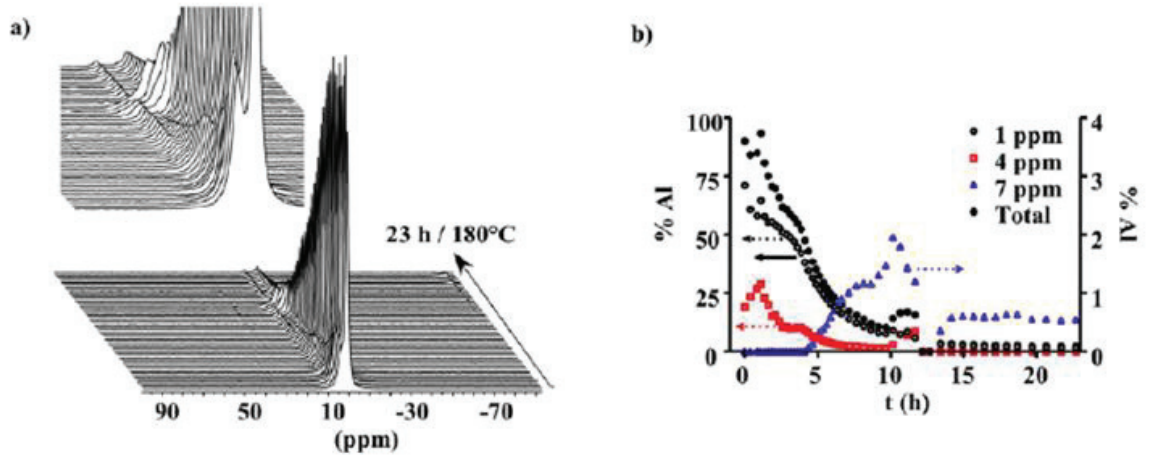


Figure 1-12 : (a) Spectre RMN ^{27}Al de la synthèse du MIL-96 à 180°C (b) Fraction d'aluminium détectée par RMN en phase liquide au cours de la synthèse[108]

La RMN du ^{27}Al en phase liquide a permis de suivre le cation métallique au cours de la cristallisation. Dans le cas du MIL-96, cette analyse RMN, présentée figure 1-12, a montré qu'à 180°C, le pic principal, situé à 1,4 ppm, décroit continuellement au cours de la synthèse tandis que celui à 3,9 ppm augmente pendant 2h avant de décroitre progressivement. Après environ 4h de réaction, un troisième pic apparait à environ 7 ppm et croit jusqu'à 11h de réaction pour enfin diminuer brutalement. A la fin de la réaction, moins de 4% de l'aluminium initialement introduit dans le milieu réactif reste en solution et les études ex situ (DRXP) ont permis de démontrer que le produit final pur est obtenu après 16h de réaction. Un schéma réactionnel faisant intervenir les différentes étapes intermédiaires a été enfin proposé sur la base des signaux observés, comme présenté figure 1-13.

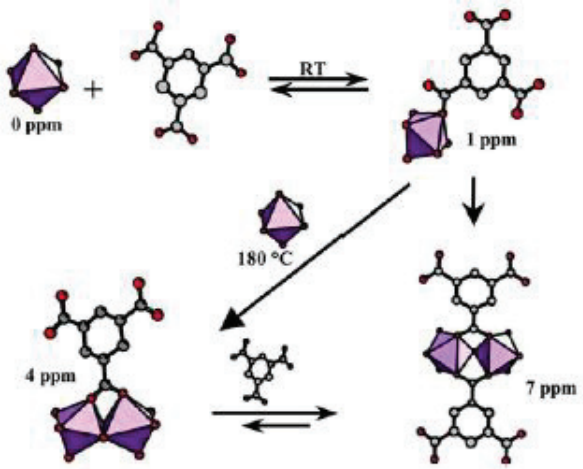


Figure 1-13 : Formation des intermédiaires durant la synthèse des MIL-96, MIL-100 et MIL-110[108]

Lorsqu'une phase intermédiaire intervient dans le mécanisme réactionnel, elle ne pourrait pas être directement observée en solution sauf si celle-ci est déjà connue, comme dans le cas de cette étude. Cette technique est donc performante mais nécessite un équipement bien particulier qui n'est pas facilement accessible.

Spectroscopie de masse

La spectroscopie de masse (SM) permet d'examiner les phases gazeuses émises lors de la synthèse, puisqu'en fonction des dégagements constatés, il sera envisageable de comprendre le schéma réactionnel conduisant à la formation des MOFs. En 2007, Hausdorf et al. ont étudié la synthèse du MOF-5 et a tout d'abord mis en évidence la décomposition du DEF au cours de la synthèse puisqu'il y a libération d'hydrogène moléculaire, issu de ce solvant.[1] De plus, sachant que les MOF-5 et MOF-69c sont des composés issus du 1,4-BDC et respectivement d'oxyde de zinc et d'hydroxyde de zinc, ce travail a permis de comprendre les deux voies de synthèses concurrentes, liées à la réaction globale de l'eau et au pH. La présence d'eau dans le milieu réactionnel va favoriser la formation du MOF-69c, comme l'illustre la figure 1-14. La quantité d'eau dans l'enceinte dépendra de la nature de celle-ci, selon qu'elle laisse les molécules d'eau en sortir (verre) ou si elle va plutôt les garder confinées (téflon). Dans une enceinte en verre, la quantité d'eau va décroître et le MOF-5 sera obtenu tandis que dans une enceinte en téflon, la phase gazeuse va contenir plus d'eau au cours du temps et le produit final obtenu sera le MOF-69c.

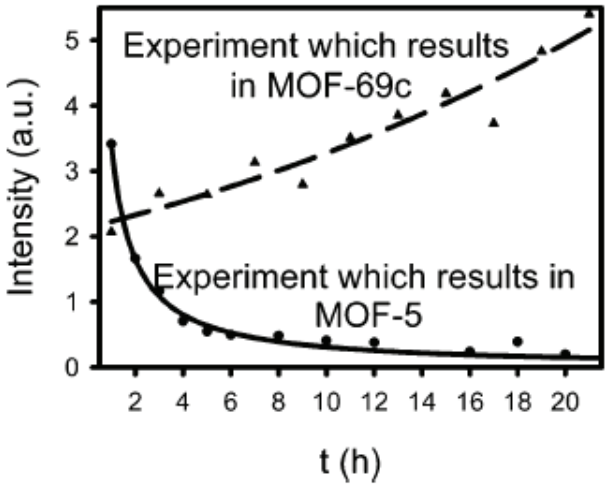


Figure 1-14 : Intensité de la phase gazeuse d'eau (en m/Z) de deux différentes expériences ayant la même composition chimique dans la solution initiale. Cercle : insert en verre, triangle ; insert en téflon[1]

Diffraction des rayons X en dispersion d'énergie

Contrairement à la diffraction des rayons X classique, la diffraction des rayons X en dispersion d'énergie (EDXRD) utilise un faisceau de rayons incidents polychromatique et un détecteur fixe. Il nécessite l'utilisation d'un synchrotron, équipement pointu dont peu de laboratoires disposent actuellement.

Dans le cas du travail publié par Millange et al.[2] en 2010, les synthèses de deux MOFs ont été étudiées, le HKUST-1 et le MIL-53, issus respectivement des mélanges BTC avec des ions cuivre (II) et de BDC avec des ions fer (III). Le suivi de la formation des produits au cours du temps, comme illustré figure 1-15, met en évidence deux processus de cristallisation distincts : (a) un phénomène de croissance par nucléation en solution des cristallites dans le cas du HKUST-1, (b) une cristallisation via un précurseur métastable, caractérisé comme étant le MOF-235, dans le cas du MIL-53.

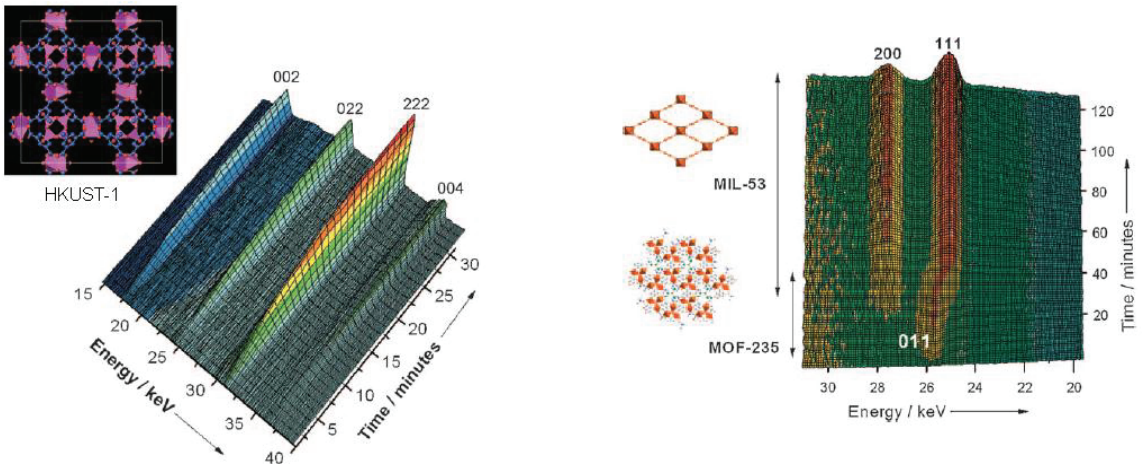


Figure 1-15 : Mesures EDXRD réalisées pendant la cristallisation du HKUST-1 à 125°C (g) et du MIL-53 à 150°C (d)[2]

En 2011 et 2012, Anhfeldt[116,117] a étudié deux CAU-1 fonctionnalisés pour mettre en évidence l'influence des méthodes de chauffage (conventionnelle ou par micro-ondes) sur la synthèse. Pour les MOFs CAU-1-$(OH)_2$ et CAU-1-NH_2, constitués d'aluminium et respectivement de BDC-$(OH)_2$ et de BDC-NH_2, différentes expériences ont été entreprises pour les deux modes de chauffage, à des températures comprises respectivement entre 120°C et 145°C et entre

[116]T. Ahnfeldt, J. Moellmer, V. Guillerm, R. Staudt, C. Serre, N. Stock, Chem. Eur. J. **2011**, *17*, 6462-6468
[117] T. Ahnfeldt, N. Stock, Cryst. Eng. Comm., **2012**, *14*, 505-511

115°C et 145°C. La figure 1-16 présente les temps de réaction en fonction de la température et du mode de chauffage.

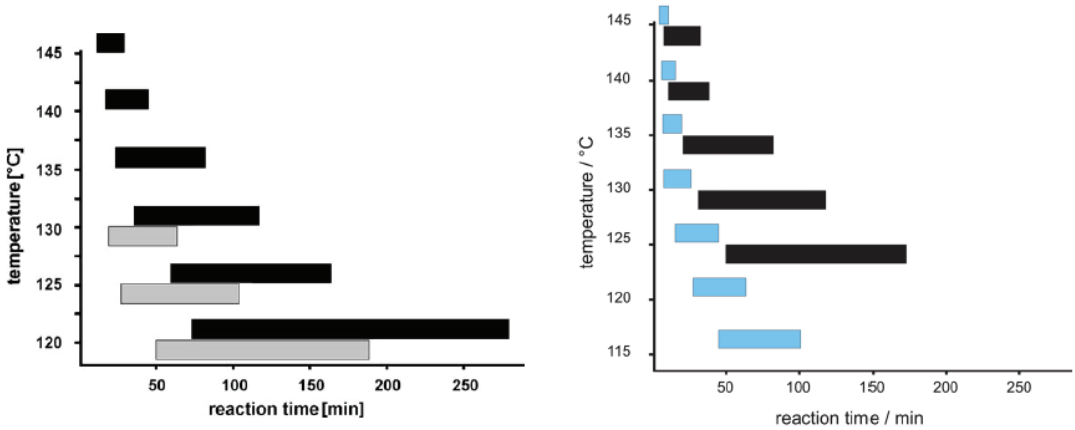


Figure 1-16 : Comparaison des temps de réaction entre le chauffage conventionnel (noir) et par micro-ondes (gris/bleu) pour la cristallisation du CAU-1-$(OH)_2$ (g) et du CAU-1-NH_2 (d)[116,117]

Pour une même température, la cristallisation dans le micro-onde sera beaucoup plus rapide qu'avec un chauffage conventionnel. Cependant, dans le cas du CAU-1-$(OH)_2$, elle n'aura plus lieu pour des températures supérieures à 130°C, contrairement au CAU-1-NH_2. Ceci démontre que l'effet du ligand, au travers de la déprotonation et des différents groupements fonctionnels, aura peu d'influence sur la vitesse de formation du produit lors d'un chauffage conventionnel. A l'inverse, il est important en micro-ondes car le CAU-1-$(OH)_2$ doit être synthétisé à des valeurs de températures inférieures à 130°C.

Diffusion des rayons X aux petits angles

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) permet d'étudier les propriétés structurales de composés en donnant des informations sur la fluctuation de leurs densités électroniques. Cette technique nécessitant l'emploi d'une source de rayons X puissante, les expériences sont donc généralement réalisées avec un rayonnement synchrotron.

Stavitski et al.[99] ont publié en 2011, l'étude de deux MOFs synthétisés à partir des mêmes précurseurs (BDC-NH_2 et Al^{3+}), les NH_2-MIL-53 et NH_2-MIL-101. Il a été mis en avant que les conditions de synthèse vont diriger la topologie du MOF final obtenu, comme le décrit la figure 1-17. Quand le ligand est totalement solubilisé, ce qui est le cas en présence de DMF,

la formation d'une phase MOF-235 apparait rapidement à une température intermédiaire puisqu'elle est cinétiquement favorisée. Ensuite, ce MOF va conduire à la formation du MIL-101 à des températures plus élevées. En présence d'eau, le MOF-235 va s'hydrolyser et le MIL-53, étant la phase thermodynamiquement privilégiée, va cristalliser.

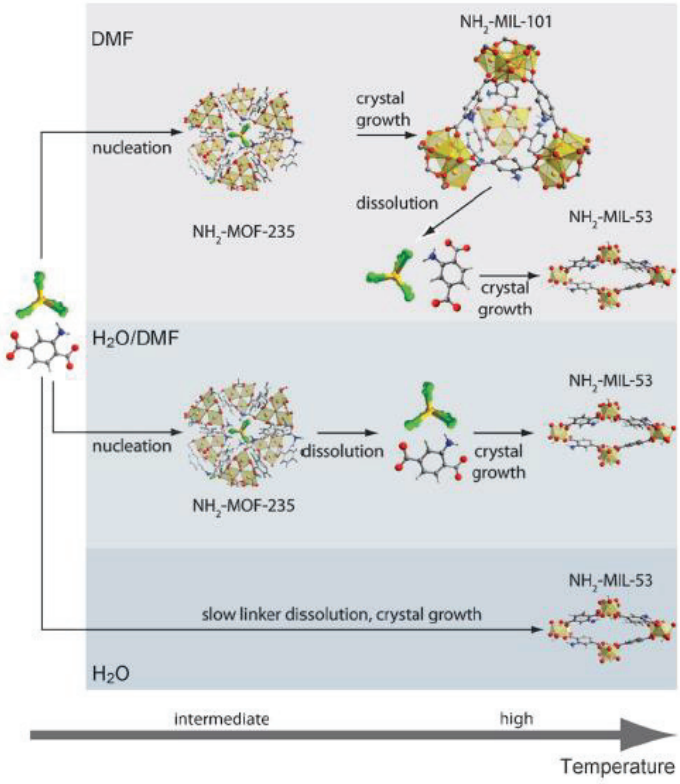


Figure 1-17: Schéma des événements se déroulant pendant la cristallisation de MOF à base de téréphtalates dans différentes conditions : faible concentration (DMF) et haute concentration (H_2O/DMF et H_2O)[99]

III.4. Conclusion

Les travaux présentés ici, qui ont tous pour but de rationnaliser la synthèse des MOFs sont récents, et rares mais permettent de réaliser une avancée non négligeable dans la compréhension des mécanismes réactionnels. Afin d'obtenir des informations sur la croissance cristalline de ces composés poreux, des techniques comme la diffusion dynamique de la lumière ou la microscopie à force atomique peuvent être utilisées. Pour avoir des renseignements sur l'évolution de la synthèse, les analyses par résonance magnétique nucléaire, diffraction des rayons X ou encore la spectroscopie de masse seront privilégiées. Les informations obtenues différent en fonction des techniques employées, que ce soit des

données structurales ou encore sur la cinétique en remontant à l'énergie d'activation. Navrotsky et al. ont reporté des études sur la thermodynamique de MOFs, comme le MOF-5[118] et le HKUST-1[119]. Elles ont permis, par calorimétrie, de remonter, par exemple, aux enthalpies de formation des MOFs ou comme présenté figure 1-18, aux énergies nécessaires pour évacuer une molécule de solvant au sein de la structure du MOF.

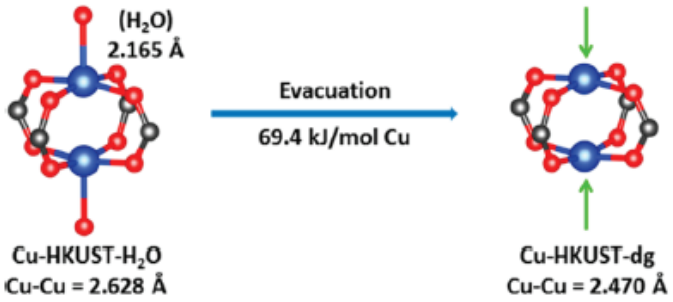


Figure 1-18 : Environnement du cuivre dans le HKUST-1 et l'énergie par mole de cuivre nécessaire pour évacuer les molécules d'eau[119]

L'analyse thermodifférentielle est une technique d'analyse facile à mettre en œuvre puisque des calorimètres hermétiques permettant un suivi en température et en pression sont accessibles. Des synthèses solvothermales doivent donc pouvoir être étudiées par cette voie afin de réaliser des études in-situ complémentaires à celles précédemment présentées. La calorimétrie permettrait de réaliser des suivis en continu de chaque phénomène physico-chimique afin de déterminer non seulement les températures auxquels ils interviennent mais aussi de les identifier. Elle peut donc permettre de simplifier le protocole expérimental en comprenant quels paramètres influencent la synthèse. Cette méthode présente toutefois une limitation puisqu'une superposition des phénomènes est possible dans le cas où, par exemple, la solubilisation du précurseur et la réaction de formation du composé surviendrait en même temps, compensant ainsi les effets thermiques engendrés.

Le but de ce travail de thèse a donc été d'étudier la synthèse de MOFs par suivi calorimétrique, permettant à la fois de mettre en évidence les phénomènes physico-chimiques régissant la réaction, les moments de la synthèse ou ils vont intervenir et les éventuels changements de phase. Ce travail a d'abord été réalisé sur un MOF parfaitement connu (HKUST-1) puis sur de nouvelles phases.

[118] J. Hughes, A. Navrotsky, J. Am. Chem. Soc., **2011**, *133*, 9184-9187
[119] M. Bhunia, J. Hughes, J. Fettinger, A. Navrotsky, Langmuir, **2013**, *29*, 8140-8145

Chapitre 2 :

Partie expérimentale

Chapitre 2 : Partie expérimentale

I. Réactifs utilisés …..……...63
II. Synthèses …….64
II.1. Synthèse par voie solvothermale ……..64
II.2. Cristallisation……..……...68
III. Analyse thermodifférentielle : Calorimétrie ……..70
IV. Techniques de caractérisation ……73
IV.1. Spectroscopies ...……..73
IV.2. Diffraction des rayons X ……...……73
IV.2.a. Diffraction sur poudres …. ……...74
IV.2.b. Diffraction sur monocristaux ……...74
IV.3. Analyse thermogravimétrique ..……...75
IV.4. Mesures magnétiques ….....……76

Dans ce chapitre, sont présentés les principaux réactifs utilisés et les différentes techniques employées dans le but de caractériser les produits obtenus comme la diffraction de rayons X et l'analyse thermogravimétrique.

Les analyses par diffraction des rayons X sur monocristaux et sur poudre ainsi que les mesures magnétiques et spectroscopies infrarouges ont été réalisées au sein du laboratoire qui dispose des équipements nécessaires en libre accès.

I. Réactifs utilisés

Les caractéristiques des principaux réactifs organiques utilisés sont répertoriées dans le tableau 2-1. Les sels métalliques et les solvants sont des produits commerciaux fournis par Sigma-Aldrich.

Tableau 2-1 : Caractéristiques des principaux réactifs utilisés

Réactifs : Nom usuel	Formule	Pureté (%)	Fournisseur
4-tetra(carboxylphenyl)porphyrine (TCPP)	$C_{48}H_{30}N_4O_8$	97	Frontier Scientific
Acide trimésique	$C_9H_6O_6$	95	Sigma-Aldrich
Acide 4-aminobenzoïque	$C_7H_7NO_2$	99	Sigma-Aldrich
Acide 4-formylbenzoïque	$C_8H_6O_3$	97	Sigma-Aldrich
Acide 4-amino-3-hydroxybenzoïque	$C_7H_7NO_2$	97	Sigma-Aldrich
Chlorure d'oxalyl	$C_2Cl_2O_2$	98	Sigma-Aldrich
4-aminopyridine	$C_5H_6N_2$	98	Sigma-Aldrich
2,2'-Pyridil	$C_{12}H_8N_2O_2$	97	Sigma-Aldrich
2,6-bis(hydroxymethyl)-p-crésol	$C_9H_{12}O_3$	97	Acros
Ethylènediamine	$C_2H_8N_2$	99	Acros
Pyrazine	$C_2H_4N_2$	99	Sigma-Aldrich
4,4'-bipyridine	$C_{10}H_8N_2$	98	Sigma-Aldrich

II. Synthèses

II.1. Synthèse par voie solvothermale

Historiquement, les premiers cristaux synthétisés par voie hydrothermale furent des microparticules de quartz, par le géologue allemand Schafhäutl en 1845.[120]

Définition

La synthèse solvothermale peut se définir comme une méthode d'élaboration de fines particules de composé, dans un système fermé en présence de précurseurs et d'un solvant (mélange ou pur comme l'eau, l'éthanol ou le DMF) soumis à des modifications de température et de pression élevées. Cette synthèse peut se différencier en deux catégories : la première tenant compte de l'état physique des constituants initiaux par rapport au solvant et la seconde de la réaction chimique initiée. Dans la première classe, trois étapes de synthèse se distinguent : la précipitation solvothermale (précurseur dissous dans le solvant) ; la décomposition solvothermale (précurseur, initialement insoluble, soumis à une décomposition dans le solvant) ; la recristallisation solvothermale (précurseur, initialement solide, subit une réaction de type solubilisation-recristallisation). Dans la seconde classe, les variantes possibles sont l'oxydation et la réduction solvothermale.

Variation des propriétés physico-chimiques des solvants en fonction de p et T

Le comportement physique des principaux solvants, tel que l'eau, en tant que corps purs, est relativement connu et se traduit par l'équation d'état suivante : $f(p,V,T) = 0$. A partir des diagrammes de Clapeyron, comme celui de l'eau présenté figure 2-1, sachant que les synthèses solvothermales se font généralement à plus de 378K, le solvant utilisé peut se présenter soit à l'état liquide, gaz, d'équilibre liquide-vapeur ou fluide hypercritique. Les variations importantes des propriétés physico-chimiques du solvant lors de la synthèse sont d'un grand intérêt, notamment l'évolution de sa constante diélectrique relative ε et sa

[120] A. Rabenau, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **1985**, *24*, 1026-1040

constante de dissociation K. Des modifications notables seront aussi constatées dans le cas des solutions, lors de l'ajout par exemple de sels métalliques ou d'acide.

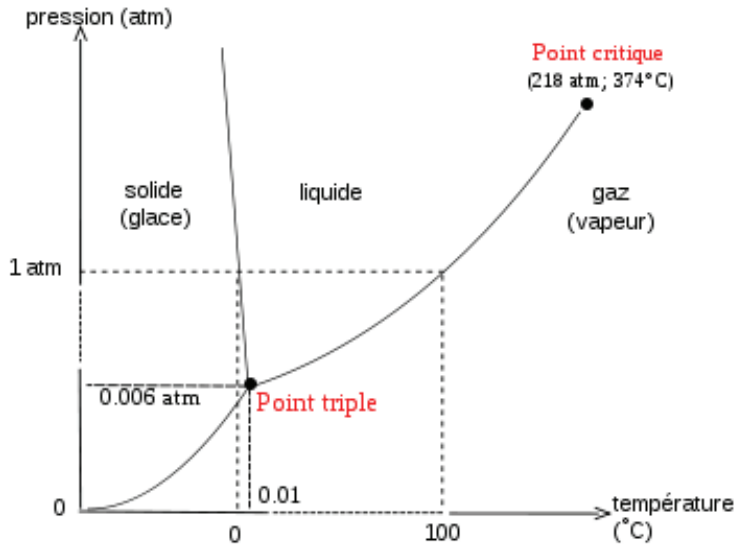


Figure 2-1 : Diagramme de Clapeyron de l'eau

Mise en œuvre de la synthèse solvothermale

Cette méthode de synthèse consiste à introduire les précurseurs solubles ou insolubles en présence d'un solvant (pur ou mélange de solvants) dans un système fermé par une enceinte réactionnelle hermétique. La température du système est augmentée en insérant l'autoclave dans un four selon le programme de température préalablement choisi.

Le taux de remplissage de l'autoclave (pourcentage du volume de l'enceinte occupé par le mélange réactionnel) est un élément crucial car il va définir la pression en fonction de la température et de la nature du solvant tout au long de la synthèse. En effet, lorsque la température augmente, deux effets se combinent : (1) l'atmosphère au dessus du solvant (air ou gaz inerte) va se dilater d'après la loi des gaz parfaits ; (2) la pression de vapeur saturante du solvant augmente en fonction de la température, impliquant qu'une partie du solvant passe en phase vapeur. La figure 2-2 montre que le taux de remplissage de l'enceinte est important puisque la température et la pression de la phase vapeur vont augmenter simultanément.

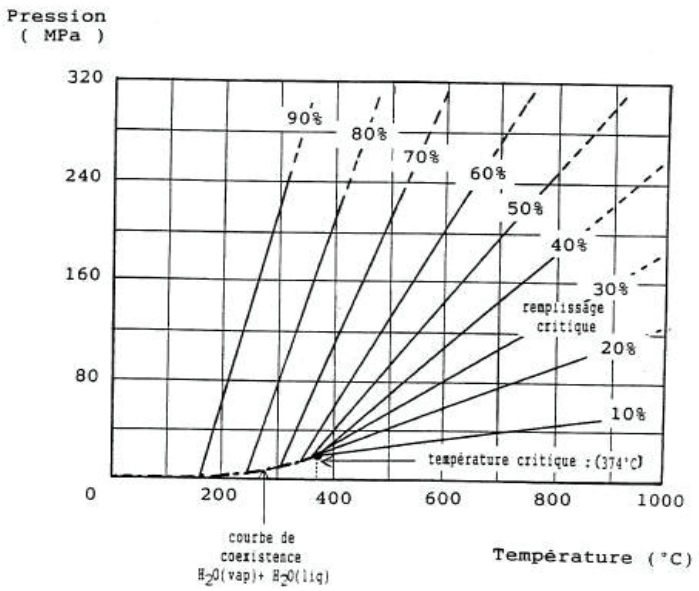


Figure 2-2 : Pression autogène en fonction de la Température, de la Pression et du taux de remplissage[120]

Contrôle des paramètres de synthèse

Trois étapes essentielles régissent la synthèse solvothermale : la solubilisation des précurseurs ; la nucléation des germes au sein du milieu ; la croissance cristalline. La solubilisation est directement liée au pouvoir de solubilisation du solvant, dépendant de la pression et de la température. La nucléation, étape importante, dépendra notamment de la concentration initiale en précurseur. Enfin, la croissance cristalline est sensible au gradient de température au sein de l'enceinte et à la durée de l'expérience. L'évolution de ce gradient au cours du temps entraîne une évolution des interactions solvant-soluté, conduisant soit à la précipitation de germes (précurseur solubilisé), soit à un phénomène de transport (précurseur peu soluble).

Ces trois étapes régissant l'élaboration de cristallites, font intervenir un grand nombre de paramètres, dont les plus pertinents sont les suivants :

Paramètres thermodynamiques : Température ; Pression

Paramètres physico-chimiques : Nature du solvant, des précurseurs, des adjuvants, pH, solubilité

Paramètres cinétiques : durée de la synthèse, cinétique de dissolution, de transport des espèces et de recristallisation

Cette énumération souligne la difficulté qu'est la maîtrise de la synthèse solvothermale.

Matériel

Les enceintes de cristallisation utilisées sont des autoclaves, dont le principe a été inventé en 1679 par Papin. Ce sont généralement des bouteilles en acier inoxydable à paroi épaisse avec un joint hermétique qui doit résister à des températures et des pressions élevées pendant de longues périodes de temps. Les autoclaves sont le plus souvent équipés d'un disque de rupture (pastille d'éclatement) qui s'apparente à un fusible sous pression. Pour empêcher la corrosion de la cavité interne de l'enceinte, des inserts de protection sont généralement utilisés. Ces dernières peuvent être, en fonction de la température et de la solution utilisée, en carbone (sans fer, cuivre, argent, or, platine, titane) ou en téflon (T<220°C) et sont de la même forme que l'autoclave. L'ensemble du matériel est présenté figure 2-3.

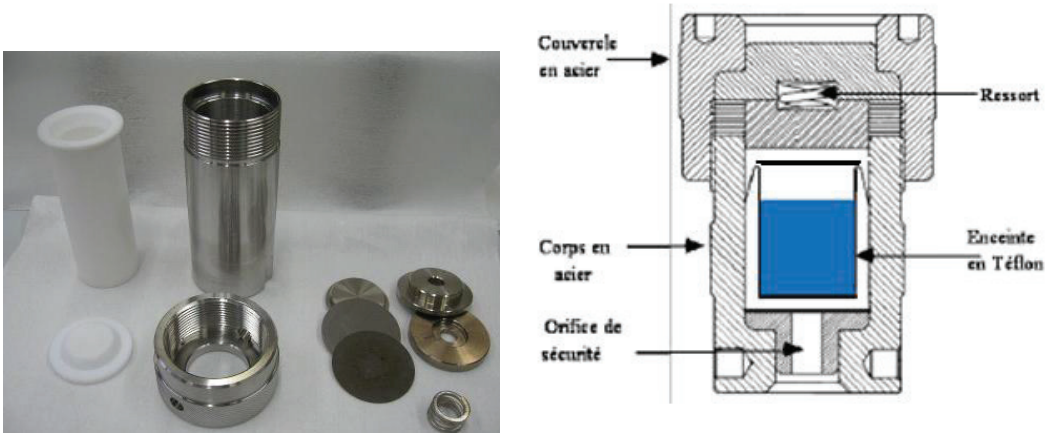


Figure 2-3 : Matériels nécessaires pour la synthèse solvothermale (téflon et autoclave)

Tout au long de ces travaux de thèse, le même protocole a été employé pour réaliser les synthèses solvothermales : le milieu réactionnel contenant les réactifs et le solvant est agité pendant environ dix minutes. Il est ensuite placé dans l'enceinte en téflon de 50 mL, avec un taux de remplissage allant de 20 à 50%, et cette dernière est insérée dans le corps en acier. Le tout est fermé hermétiquement et mis dans un four programmable HERAterm Oven Advanced Protocol OMH60 avec ventilation mécanique, permettant de contrôler les temps de chauffage, d'isotherme et de refroidissement. Les MOFs étant assez sensibles aux températures élevées à cause de leur squelette organique, les isothermes ne dépassent généralement pas les 200°C. Une fois revenu à température ambiante, le corps métallique est ouvert avec précaution puisque le risque de dégagement gazeux est important au cours de ces synthèses, pouvant

causer des surpressions. La solution obtenue est ensuite filtrée afin de récupérer le produit formé qui sera lavé avec un ou plusieurs solvants organiques.

II.2. Cristallisation

La voie solvothermale est la voie de synthèse la plus utilisée pour former des polymères de coordination de type MOFs. Ceci vient du fait que ces composés sont très peu solubles dans les solvants courants et cette méthode permet d'obtenir des monocristaux pour la détermination de structures cristalline par DRX, cette dernière étant la seule méthode non ambigüe pour obtenir la structure 3D d'un composé. Cependant, d'autres méthodes comme la diffusion lente de réactifs et l'évaporation lente de solvant[121], permettent dans certains cas, de cristalliser des composés étendus comme les MOFs, sans nécessité d'utiliser de fortes pressions ou températures, comme schématisé figure 2-4.

Evaporation lente de solvant

Le mélange réactionnel est préparé généralement par chauffage avant de laisser le solvant s'évaporer lentement à l'air libre, jusqu'à atteindre la limite de solubilité, moment où les germes apparaissent. La cristallisation va alors dépendre de la vitesse d'évaporation du solvant ; la précipitation sera favorisée au détriment de la cristallisation si la limite de solubilité est trop rapidement atteinte.

Diffusion lente de solvant

Il existe deux versions de cette méthode : (a) le solvant est superposé à la solution du composé à cristalliser dans un tube à essai, (b) le tube contenant la solution est placée dans une enceinte fermée contenant le contre-solvant qui, par diffusion de vapeur, va permettre la cristallisation.

[121] Harwood, Experimental organic chemistry: Principles and Practice. Oxford Blackwell Scientific Publications, 1989 p127–132

Diffusion lente de réactifs

Dans cette méthode, les solutions de réactifs sont amenées à réagir lentement. Il existe plusieurs versions : (a) dans un tube à essai, les solutions peuvent être superposées, en choisissant des solvants peu miscibles afin que leur mélange se déroule lentement, (b) dans un tube en H, les solutions de réactifs sont mis dans des compartiments différents, séparés ou non par une cellule remplie de solvant pur ou contenant une base ou un autre réactif. Les compartiments peuvent être séparés par une membrane ou un fritté. Les cristaux se forment généralement sur les parois car les défauts présents sur sa surface en verre peuvent servir de site de nucléation, favorisant l'apparition de germes cristallins.

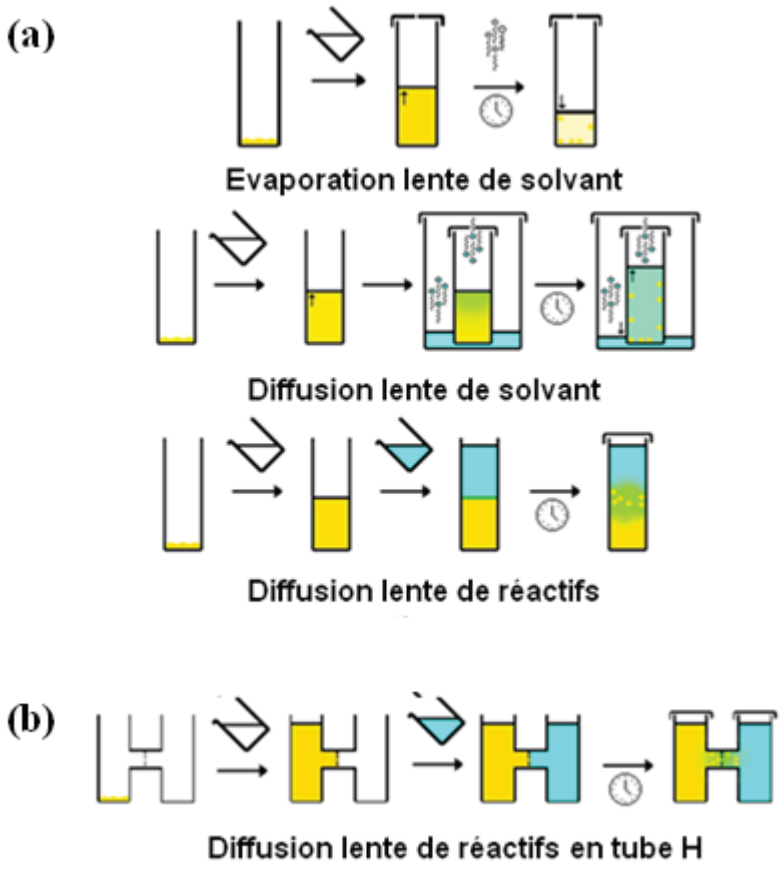


Figure 2-4 : Exemples de méthode de cristallisation

III. Analyse thermodifférentielle : Calorimétrie

La calorimétrie différentielle à balayage ou DSC (Differential Scanning Calorimetry) mesure le flux de chaleur (puissance thermique transmise) d'un échantillon. L'unité de mesure dans le système international est le Watt. L'intégration de ce flux de chaleur en fonction du temps donne la chaleur ou l'enthalpie, en J. Cet échange d'énergie calorifique peut mettre en jeu des changements d'état ou des réactions chimiques. Cette analyse est donc régie par les domaines thermiques, cinétiques et thermodynamiques, comme schématisé figure 2-5.

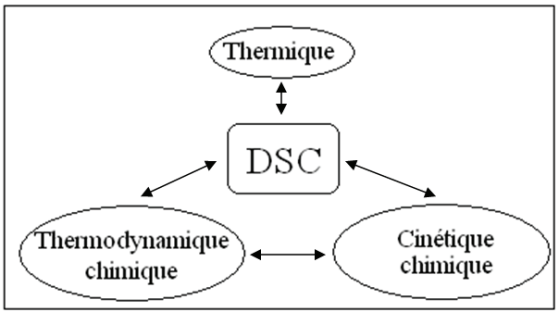


Figure 2-5 : Place de la DSC[122]

Par exemple, la DSC permet d'obtenir des informations concernant des transformations physiques comme la transition vitreuse, la cristallisation, la fusion, l'évaporation et la sublimation mais aussi des transformations chimiques comme les réactions ou décomposition chimiques.

Le calorimètre Calvet[123,124] C80, présenté figure 2-6, est un appareil différentiel, doté de cellules standards, de mélange ou de réaction, pour des températures allant de l'ambiante à 300°C. La grande précision de son détecteur permet de réaliser des mesures de chaleur dans diverses conditions comme la calorimétrie isotherme, à balayage de température, avec un programme de température pré-choisi ou encore, la calorimétrie de réaction, permettant la simulation des conditions de réaction de mélange liquide/liquide, solide/liquide (mouillage, dissolution, etc.) ou encore en phase gazeuse.

[122] Analyse calorimétrique différentielle, Pierre Claudy, **2005**
[123] E. Calvet, Calorimeter. United States Patent 3,059471, Oct.23, 1962
[124] E. Calvet, F. Camia, J.Chim.Phys.,**1958**, *55*, 818-826

L'appareil se compose de deux cellules standard de 12,5 mL en acier inoxydable. La première est une cellule dite de référence, contenant seulement de l'air. La seconde contient l'échantillon à analyser, placé dans une cellule choisie en fonction de la mesure à réaliser. Il existe plusieurs types de cellules permettant de se placer dans les conditions désirées. La plus courante est la cellule « batch » mais il en existe aussi à retournement, avec circulation de gaz, hautes pressions imposées ou encore de mélange.

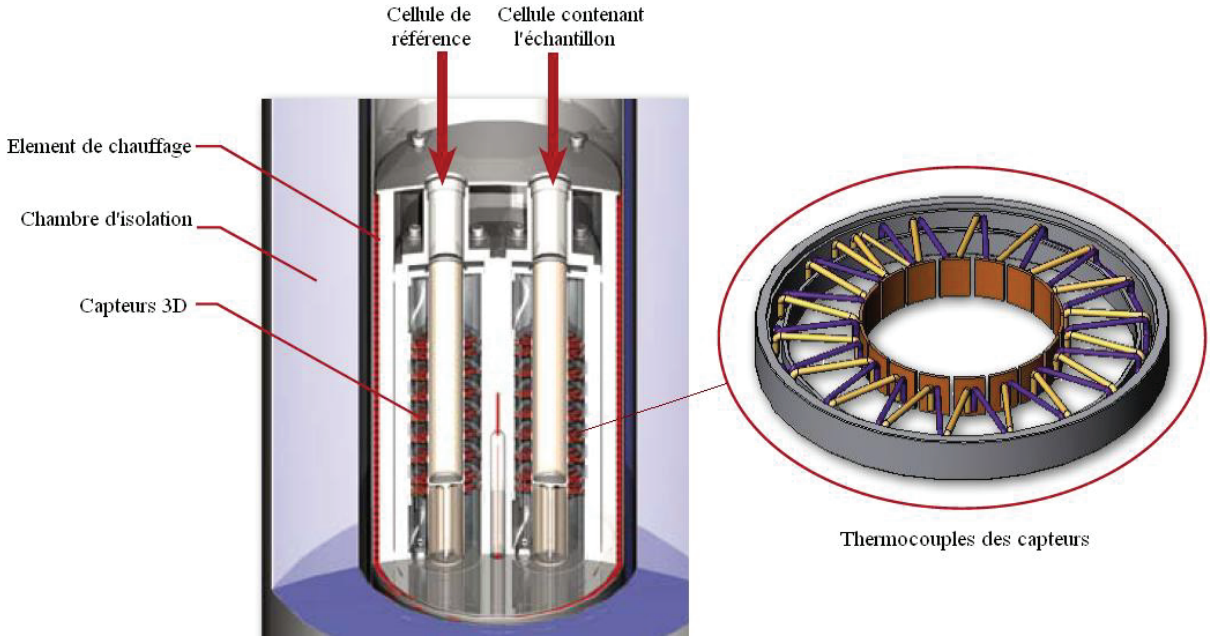


Figure 2-6 : Présentation du calorimètre Calvet C80 et d'un de ses capteurs 3D

Les capteurs calorimétriques de type « 3D-Sensor Inside » permettent d'avoir une précision de mesure importante grâce à leur géométrie tridimensionnelle. Neuf anneaux contenant chacun 38 thermocouples en série sont disposés autour de la cellule de façon axiale, permettant de mesurer toute la chaleur émise ou adsorbée (par radiation, convection ou conduction). Le calorimètre C80 est un appareil de mesure de grande précision, le nombre important de thermocouples amplifiant le signal calorimétrique. Les principales caractéristiques de l'appareil sont indiquées ci-après :

Vitesse de balayage (chauffage et refroidissement) : 0,001 à 2°C/mn
Précisions : +/- 0,05°C (température) et +/- 0,1% (calorimétrique)
Pression maximale : 350 bar
Sensibilité : 30 µW/mW

Pour cette étude, une cellule Hastelloy C276, adaptée pour la mesure de pression, d'un volume de 4 mL, a été choisie afin de réaliser les expériences sous pression autogène, une condition indispensable afin de reproduire une synthèse solvothermale. Pour cela, la cellule de l'échantillon est équipée d'un capteur de pression. La pression est mesurée en haut de la cellule, proche de l'échantillon. En parallèle avec la mesure du flux de chaleur, on mesure la pression, cela permettant de suivre la formation de phase gazeuse au cours de la synthèse.

Lors d'une expérience, les réactifs solubles sont initialement mélangés au solvant. Les réactifs insolubles sont placés directement dans la cellule de l'échantillon sous forme solide, dans laquelle est ajouté le volume nécessaire de solvant. Après fermeture de la cellule de mesure à l'aide d'un étau et d'une clé dynamométrique, celle-ci est insérée dans le C80. Une phase de stabilisation de température et du flux de chaleur est indispensable, d'une durée variant entre 2 et 3h. En fin d'expérience, la cellule est nettoyée, puis séchée à l'étuve. Les signaux obtenus (flux thermique et pression en fonction du temps et de la température) ont pu être exploités grâce au logiciel CALISTO de Setaram.

La programmation du calorimètre, schématisé figure 2-7, a été faite en fixant les valeurs des vitesses de chauffage et de refroidissement, ainsi que la température et la durée de l'isotherme.

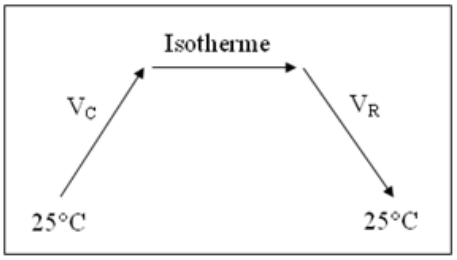


Figure 2-7 : Programmation du C80, avec des vitesses de chauffage V_C et de refroidissement V_R

IV. Techniques de caractérisation

IV.1. Spectroscopies

Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire

La Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (Spectroscopie RMN) en solution a été utilisée pour vérifier la pureté des réactifs synthétisés tout au long du travail de thèse.
Les spectres RMN du proton ont été enregistrés à 300 MHz, avec un spectromètre Bruker ALS-300 dans une solution de DMSO-d_6.

Spectroscopie Infrarouge

Les spectres IR ont été enregistrés à l'état solide avec un spectrophotomètre NICOLET 300 à transformée de Fourier dans l'intervalle infrarouge moyen, allant de 400 à 4000 cm^{-1}. Les mesures ont été réalisées sur des échantillons préalablement broyés.

Spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visible ont été enregistrés avec un spectrophotomètre Perkin-Elmer Lambda 35.

IV.2. Diffraction des Rayons X

Cette technique non destructive pour l'échantillon analysé est basée sur la diffraction d'un faisceau de rayons X par les plans réticulaires dans un solide ordonné. La méthode la plus répandue emploie un faisceau monochromatique. Les directions de diffraction, associée à la loi de Bragg, permettent de remonter aux paramètres de maille et le traitement des intensités donnent la position des atomes dans l'unité asymétrique.

Dans le cas de la diffraction des rayons X sur poudres, il est possible de retrouver les paramètres de maille mais difficilement la position des atomes car les intensités obtenues sont complexes, du fait de la superposition de plusieurs pics de Bragg. Pour la diffraction sur monocristaux, la position exacte des atomes est accessible, ce qui en fait la seule méthode non ambigüe pour obtenir une structure tridimensionnelle. Il s'agit donc d'une technique de caractérisation centrale dans le cadre de l'étude des MOFs.

IV.2.a. Diffraction sur poudres

La technique de diffraction des rayons X sur poudre a été principalement utilisée, dans ce travail, afin d'identifier les phases obtenues et d'évaluer leur cristallinité, en comparant les diffractogrammes expérimentaux des échantillons avec les diffractogrammes calculés à partir des structures obtenues sur monocristal. Les données DRX sur poudre ont été collectées sur un diffractomètre PANalytical X'pert Pro MRD avec une anticathode au cuivre (raie Kα : λ = 1,5418Å) à une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA. L'échantillon broyé préalablement est mis en suspension dans de l'acétone pour être déposé de façon uniforme sur un porte-échantillon en silicium monocristallin. Le solide est irradié par un faisceau de rayons en mode de réflexion avec un diffractomètre en configuration θ/θ.

IV.2.b. Diffraction sur monocristaux

Les données DRX ont été collectées avec un diffractomètre Agilent Technologies Xcalibur Onyx (Radiation graphite monochromatique Mo-Kα : λ = 0,71073Å), contrôlé par CryAlisPro. Les collectes ont été effectuées à température ambiante.

Dans la mesure du possible, il faut sélectionner un monocristal de bonne qualité sans défauts apparents (craquelures, macles, rugosité). Le cristal choisi est placé sur le goniomètre après avoir été isolé dans de la paratone. La taille du cristal est aussi un paramètre important, suffisamment gros pour pouvoir observer un phénomène de diffraction important mais pas trop pour limiter les effets d'absorption de l'échantillon, directement liée à la taille du cristal.

Les structures ont été résolues par des méthodes directes avec les programmes WinGX et SIR97[125] puis affinées de façon anisotropique par la méthode des moindres carrés sur F^2 avec les programmes CRYSTALS.[126] La correction d'absorption basée sur la géométrie du cristal, a été appliquée aux données suivant le programme Analytical.[127]

IV.3. Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique est une technique qui permet de mesurer les variations de masse de l'échantillon en fonction de la température, dues à l'évaporation d'un composé ou à la décomposition de l'échantillon étudié. Cette technique permet de quantifier les teneurs en eau physisorbée ou en matière organique pour un échantillon brut et principalement, de connaître la stabilité thermique d'un composé.

Ces analyses ont été réalisées au sein de la plateforme d'analyse thermique rattachée au Laboratoire des Multimatériaux et Interfaces, et dirigée par Dr. Rodica Chiriac. L'appareil d'analyse thermogravimétrique utilisé a été l'ATG/SDTA 851, sous un flux d'air, les températures balayées variant entre 25°C et 1100°C maximum et à une vitesse de chauffage de 10°C/min.

A partir des résultats obtenus sur la variation de masse, il est possible de remonter au pourcentage de perte dû à la décomposition du composé afin de vérifier la pureté de l'échantillon analysé. Le pourcentage de perte de masse théorique d'un composé considéré pur se calcule ainsi : $(aM_{MOF} - bM_{oxyde})/aM_{MOF}$

avec M_{MOF}, la masse molaire théorique du composé pur, M_{oxyde}, la masse molaire de l'oxyde métallique théoriquement formé suite à la décomposition du composé, a et b le nombre d'ion métallique présent respectivement dans l'oxyde métallique et le composé étudié.

En pratique, dans le cas des MOFs, une perte de masse due à la libération des molécules de solvant est observée. Afin de calculer le pourcentage de perte de masse associé à la décomposition du MOF, la masse de l'échantillon à prendre en compte ne doit pas considérer la masse de solvant.

---

[125] A. Altomare, M. Burla, M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, J. App. Cryst., **1999**, *32*, 115-119
[126] P. Betteridge, J. Carruthers, R. Cooper, K. Prout, D. Watkin, J. Appl. Cryst., **2003**, *36*, 1487
[127] de Meulenaar, H. Tompa, Acta Crystallogr. A., **1965**, *19*, 1014-1018

IV.4. Mesures magnétiques

L'aimantation M en fonction du champ magnétique H est donnée par la relation $M = \chi_m . H$, avec χ_m la susceptibilité magnétique. Lorsque χ_m est négatif, le matériau est diamagnétique. Soumis à un champ magnétique, il va induire un champ magnétique opposé. Cette réaction au champ magnétique s'apparente à la loi de Lenz et est due à l'interaction des électrons en mouvement. Le diamagnétisme est une propriété intrinsèque de la matière. Lorsque χ_m est positif, le matériau est paramagnétique. Il ne possèdera pas d'aimantation spontanée mais sous l'effet d'un champ extérieur, il va acquérir une aimantation dirigée dans le sens du champ appliqué. Si le champ magnétique extérieur est coupé, un composé paramagnétique verra son aimantation disparaître. Le paramagnétisme est dû aux électrons célibataires qui peuvent être d'origine organique (radicaux libres) ou inorganique. Dans le cas où l'aimantation est conservée après retrait du champ magnétique appliqué, le matériau est ferromagnétique. Enfin, si la contribution de chaque électron se compense, conduisant à une absence d'aimantation apparente du matériau, celui-ci sera antiferromagnétique. Il sera ferrimagnétique si une aimantation spontanée est conservée dans le cas d'interaction antiferromagnétique entre moments magnétiques différents.

Les mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées sur un magnétomètre à SQUID (Superconducting QUantum Interference Device) de Quantum Design (MPMS-XL) dans une gamme de température comprise entre 2 et 300K et dans un champ magnétique de 0 à 50000 G. Les échantillons ont été placés dans un porte-échantillon en téflon. La contribution diamagnétique de ce dernier est prise en compte dans les calculs et celles des constituants du composé ont été corrigées sur toutes les données à partir des tables de constantes de Pascal.[128,129]

[128] P. Pascal, Ann. Chim. Phys., **1910**, *19*, 5
[129] Kahn, Molecular Magnetism, VCH Publishers

Chapitre 3 :

Etude calorimétrique de la synthèse du HKUST-1

Chapitre 3 : Etude calorimétrique de la synthèse du HKUST-1

I. Rappels de thermodynamique et cinétique chimiques …..……79
II. Présentation du HKUST-1 ….……..83
III. Etude calorimétrique de la synthèse du HKUST-1 …..……..88
III.1. Etude du solvant……...89
III.2. Etude des réactifs……..……...93
III.2.a. Nitrate de cuivre ……...……93
III.2.b. Acide trimésique ….……..96
III.3. Etude calorimétrique de la synthèse du HKUST-1 …...……..…96
III.3.a. Thermogramme ..……..98
III.3.b. Influence des paramètres ….……99
III.3.c. Compréhension des phénomènes ...……...103
III.3.d. Energie exothermique totale ……..……111
IV. Application à la cristallogénèse ……..……116
IV.1. Domaine de réaction ……..…..……..116
IV.2. Evolution de la cristallinité ……..117
IV.3. Caractérisation des échantillons ……118
V. Conclusion ……..……...122

Au cours d'une réaction chimique, le système échange de l'énergie avec le milieu extérieur sous forme de chaleur. La quantification de la chaleur échangée lors d'une synthèse solvothermale permettrait de comprendre cette réaction et de caractériser les processus de formation et de cristallisation qui la régisse.

Certains phénomènes peuvent dégager de la chaleur, donnant lieu à des phénomènes exothermiques. En revanche, ceux qui en absorbent, sont endothermiques. La mesure des variations de chaleur au cours de la réaction est effectuée par calorimétrie, soit à pression constante dans un calorimètre, soit à volume constant dans une bombe calorimétrique.

Dans cette partie, des rappels de thermodynamique et de cinétique chimiques seront faits. Une présentation bibliographique du MOF HKUST-1, choisi pour l'étude calorimétrique complète sera entreprise, suivi des résultats expérimentaux obtenus et de leurs interprétations.

I. Rappels de thermodynamique et cinétique chimiques

En thermodynamique, un système correspond à une portion de l'univers qui est isolée par une paroi matérielle ou non du reste de l'univers, baptisé alors milieu extérieur. La séparation, même fictive, entre le système et le milieu extérieur est appelée enceinte ou paroi. En fonction des propriétés et de la nature de cette paroi, un système thermodynamique sera qualifié de :

Système ouvert : Echange possible d'énergie et de matière entre le système et le milieu extérieur.

Système fermé : Echange d'énergie sous forme de travail ou de chaleur mais pas de matière avec l'extérieur.

Système isolé : Aucun échange d'énergie ou de matière avec le milieu extérieur. Dans ce cas, la paroi est dite adiabatique et doit être indéformable.

Par convention, les échanges sont considérés positivement dans le sens extérieur - système et négativement dans le sens inverse. De même, lors d'un processus physique ou chimique, une absorption de chaleur est dite endothermique et dans le cas contraire, exothermique.

Variables d'état

L'état d'un système est caractérisé par un certain nombre de grandeurs. Afin de changer cet état, il faut modifier ses conditions physico-chimiques. Ces paramètres sont appelés variables d'état du système. Les variables extensives dépendent de la taille du système comme la masse m, le volume V et le degré d'avancement ξ, contrairement aux variables intensives qui n'en dépendent pas comme la température T et la pression p.

Fonctions d'état

L'état énergétique d'un système est défini par des fonctions d'état, établissant une relation entre des variables d'état. La variation d'une fonction thermodynamique lors d'une modification physique ou chimique du système est la différence algébrique de ses valeurs à l'état final et initial. Elle ne dépend donc pas du chemin suivi au cours d'une transformation entre deux états d'équilibre. Le travail W et la chaleur Q échangés ne sont eux pas assimilés à la variation d'une fonction d'état car ils dépendent de la nature de la modification subie.

Energie interne $U = Q + W$

L'énergie interne d'un système thermodynamique correspond à la somme des énergies microscopiques du système, c'est-à-dire, son énergie propre. D'après le premier principe de la thermodynamique ou principe de conservation de l'énergie, lors de toute transformation d'un système, il y a conservation de l'énergie totale. Cependant, les énergies cinétique et potentielle restant constantes, ce principe peut se réécrire : $\Delta U = Q + W$.

Enthalpie H = U + pV

L'enthalpie est une grandeur extensive correspondante à l'énergie totale d'un système thermodynamique. Pour un système fermé, $\int dH = 0$. Dans le cas d'une réaction chimique effectuée à T et p constantes, une grandeur appelée enthalpie de réaction $\Delta_r H$ est associée à l'équation bilan de la dite réaction. $\Delta_r H$ permet d'avoir accès à la chaleur mise en jeu au cours de la réaction et se calcule à partir de l'enthalpie standard de formation $\Delta H°$ de chaque constituant de la réaction.

Soit L, la chaleur échangée avec le milieu extérieur lors d'un changement d'état, appelée chaleur latente. Ceci conduit donc à $\Delta H = nL$ si L est en $J.mol^{-1}$ ($\Delta H = mL$ si L est en $J.kg^{-1}$)

Entropie S

L'expression de l'entropie est $S = \delta Q/T$ avec δQ, la quantité de chaleur échangée à température constante entre le système et l'extérieur.

Cette fonction d'état, exprimée en $J.K^{-1}$, peut s'assimiler à la mesure du degré de désordre d'un système au niveau microscopique. Au plus S sera grand, au moins les éléments du système seront ordonnés. D'après le second principe de la thermodynamique ou principe d'évolution des systèmes physico-chimiques, toute transformation réelle s'effectue avec une création d'entropie, soit que la somme des variations d'entropie du système et du milieu extérieur doit être positive : $\Delta S_{sys} + \Delta S_{ext} > 0$. Dans le cas d'un système isolé, l'équilibre est atteint lorsque son entropie devient maximale.

Capacité thermique C

La capacité thermique ou calorifique est une grandeur extensive permettant de quantifier la capacité d'un corps d'absorber ou restituer l'énergie par échange thermique au cours d'une transformation pendant laquelle sa température varie et elle s'exprime en $J.g^{-1}.K^{-1}$. C'est donc l'énergie qu'il faut apporter à un corps pour augmenter sa température d'un kelvin.

Energie d'activation E_a

L'énergie d'activation E_a d'une réaction, représentée sur la figure 3-1, correspond à la barrière de potentiel qui s'oppose à l'avancement de la réaction, soit la quantité d'énergie nécessaire pour que la réaction chimique puisse avoir lieu.

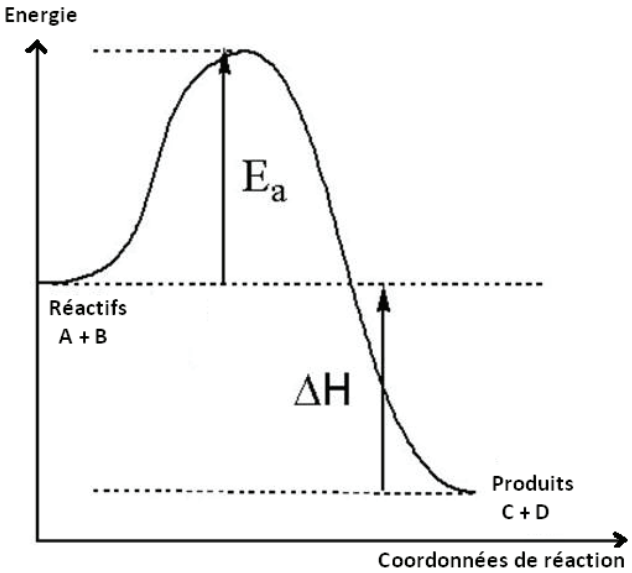


Figure 3-1 : Energie d'activation E_a d'une réaction

Généralement, les énergies d'activation sont comprises entre 40 et 150 $kJ.mol^{-1}$. Certaines réactions chimiques ont cependant des énergies d'activation très faibles comme pour des réactions entre ions ou radicaux tandis que d'autres auront des valeurs pouvant atteindre 300 $kJ.mol^{-1}$, lorsque les réactions seront très lentes.

Il est possible d'avoir accès à cette énergie à partir de l'équation d'Arrhénius (1889), exprimant la constante de vitesse de réaction k_T en fonction de la température :

$$k_T = A\ e^{-Ea/RT}$$

avec A, le facteur pré-exponentiel de même unité que k_T et Ea de même unité que RT. A et Ea sont supposés indépendants de la température.

II. Présentation du HKUST-1

Le HKUST-1 ou MOF-199 est un composé poreux découvert en 1999 à l'université de Hong-Kong. Sa synthèse par voie solvothermale à partir d'acide trimésique (BTC) de formule brute $C_9H_6O_6$ et de nitrate de cuivre conduit à la formation de cristaux bleus. Son volume accessible est de 41% et sa surface spécifique BET de 692,2 $m^2.g^{-1}$.[69]

Ce polymère de coordination a été choisi pour réaliser l'étude calorimétrique puisqu'il est d'un intérêt considérable dans une variété de domaine comme le développement de membranes orientées ou encore le stockage et la purification de gaz.[130,131,132]

Synthèse

Afin d'obtenir les conditions expérimentales conduisant à un meilleur rendement et une plus grande pureté, de nombreux travaux ont été réalisés en modifiant les différents paramètres de la synthèse, comme la concentration, les proportions volumiques des solvants ou les températures de chauffage. Initialement, la synthèse solvothermale du HKUST-1, présentée sur la figure 3-2, consistait à chauffer à 180°C 1,8 mmol de $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ et 1 mmol de BTC dans un mélange H_2O/EtOH en proportion volumique (1 :1) et un taux de remplissage de 52%. Le rendement obtenu était d'environ 60% mais les analyses complémentaires ont démontré la présence de cuivre métallique et d'oxydes de cuivre.

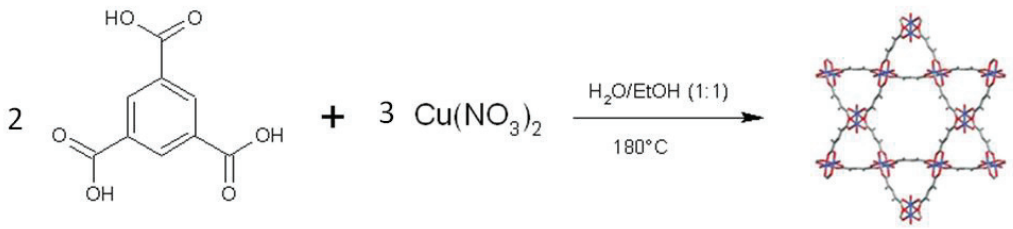


Figure 3-2 : Synthèse du HKUST-1 ou $Cu_3(BTC)_2(H_2O)_3$

[130] E. Biemmi, C. Scherb, T. Bein, J. Am. Chem. Soc., **2007**, *129*, 8054-8055
[131] O. Shekhah, H. Wang, S. Kowarik, F. Schreiber, M. Paulus, M. Tolan, C. Sternemann, F. Evers, D. Zacher, R. Fischer, C. Wöll, J. Am. Chem. Soc., **2007**, *129*, 15118-15119
[132] U. Mueller, M. Shubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastré, J. Mater. Chem., **2006**, *16*, 626-636

Depuis, plusieurs travaux ont été réalisés dans le but d'améliorer les conditions de synthèse afin d'obtenir de meilleurs rendements ou une meilleure qualité cristalline. Par exemple, en 2002, Wang et al. proposent d'abaisser la température de l'isotherme à 150°C pendant 48h, ce qui permet d'atteindre un rendement d'environ 76% et une meilleure pureté.[133] D'autres exemples sont donnés dans le tableau 3-1.

L'importance du protocole expérimental se vérifie en analysant les produits formés. Par exemple, la surface spécifique du MOF peut augmenter de 857 à 1482 $m^2.g^{-1}$ en fonction des conditions expérimentales choisies, améliorant leur capacité d'adsorption.[97] Cette différence est principalement due aux imperfections des cristaux formés et aux impuretés causées par la synthèse à haute température.

Tableau 3-1 : Exemples de travaux réalisés sur la synthèse du HKUST-1

Référence bibliographique	Solvant	Taux de remplissage	Température maximale	Durée	Ratio (Cu/BTC)
Wang (2002)	Eau/EtOH	52%	140°C	48h	2.0
Lin (2012)	Eau/EtOH	50%	110°C	18h	1.4
Wang (2013)	Eau/EtOH	60%	120°C	24h	1.5

D'autres protocoles ont été essayés, notamment une synthèse non solvothermale consistant à placer les réactifs dans un mélange de solvant (eau, éthanol et DMF) qui est chauffé pendant 20h à 85°C, suivi d'un lavage de 3 jours avec du dichlorométhane.[134] Dans une autre expérience, des échantillons purs du HKUST-1 ont été obtenu en ne chauffant le milieu réactionnel dans l'eau et l'éthanol (1 :1) qu'à 110°C pendant 18h [135] ou encore à 120°C pendant 24h. [136]

L'ensemble des travaux réalisés a permis d'améliorer la qualité du produit obtenu, contenant moins, voire aucune trace d'oxyde de cuivre en suivant le protocole expérimental de Lin et al. Au cours de nos études, le taux de remplissage choisi sera de 25% afin d'éviter toute surpression destructrice dans le calorimètre et un ratio Cu / BTC inférieur à 1,5 pour éviter la formation d'oxydes au cours des synthèses.

[133] Q. Wang, D. Shen, M. Bülow, M. Lau, S. Deng, F. Fitch, N. Lemcoff, J. Semanscin, Microporous Mesoporous Mater, **2002**, *55*, 217-230
[134] J. Rowsell, O. Yaghi, J. Am. Chem. Soc., **2006**, *128*, 1304-1315
[135] K. Lin, A. Adhikari, C. Ku, C. Chiang, H. Kuo, Int. J. Hydrogen Energy, **2012**, *37*, 13865-13871
[136] F. Wang, H. Guo, Y. Chai, Y. Li, C. Liu, Microporous Mesoporous Mater., **2013**, *173*, 181-188

Caractérisations

Le MOF étudié cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique *Fm-3m*, un système cristallin cubique, avec les paramètres de maille suivants : a = 26.343(5) Å et V = 18,280(7) $Å^3$.

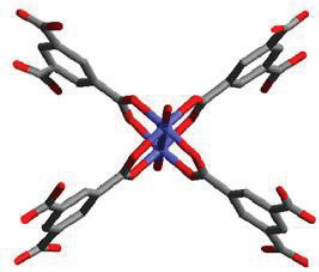


Figure 3-3 : Représentation structurale d'une unité du HKUST-1
(cuivre : bleu/oxygène : rouge/carbone : gris)

L'environnement d'un atome de cuivre se compose de 4 atomes d'oxygène provenant de 4 molécules d'acide trimésique différentes et d'une molécule d'eau. Cette configuration est donc de type paddle wheel, comme illustré figure 3-3.

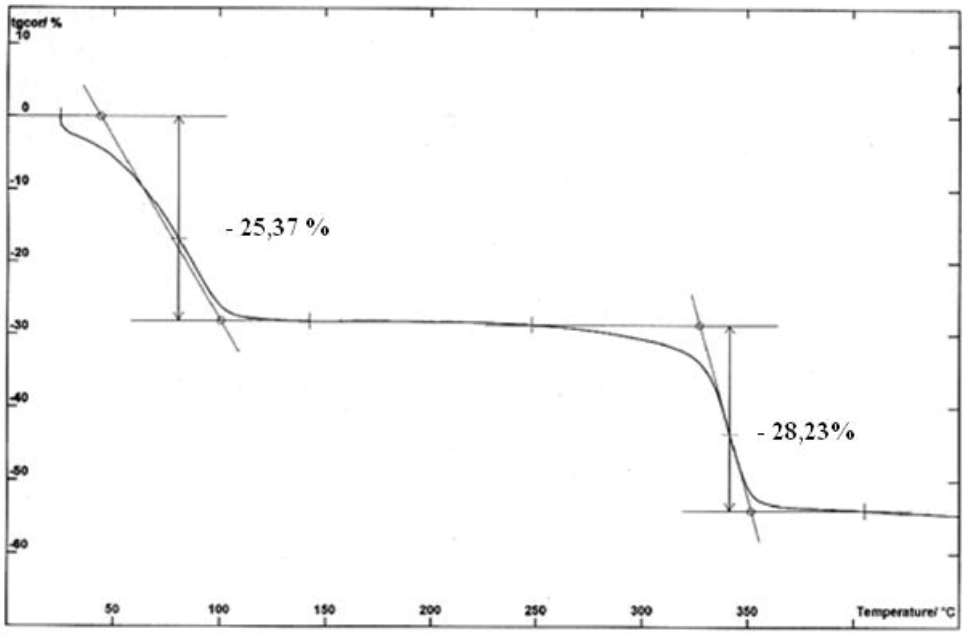


Figure 3-4 : Analyse thermogravimétrique du HKUST-1[69]

L'analyse thermogravimétrique présentée figure 3-4, correspond à la décomposition du HKUST-1 soumis à un balayage sous azote, de 25 à 800°C. Elle montre deux pertes de masse significatives. La première correspond à une perte massique de 28,3%, attribuée à l'évaporation du solvant présent dans les pores du MOF. Le polymère de coordination est stable jusqu'à 250°C. A partir de cette température, une perte massique de 25,4% est constatée, associée à la décomposition du complexe.

Exemples d'applications

Le HKUST-1 est commercialisé sous le nom de Basolite® C300 par Sigma-Aldrich du fait de son intérêt dans de nombreuses applications.

Son intérêt dans le domaine de la catalyse a été largement démontré au travers des nombreux travaux réalisés comme pour la condensation et la cyclisation de composés aminés[137], la réaction d'Ullmann[138] présentée figure 3-5 ou l'oxydation de dérivés du benzène.[139]

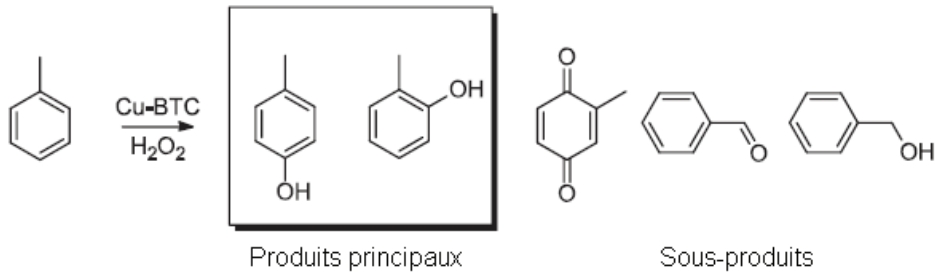


Figure 3-5 : Réaction d'oxydation du toluène[139]

A titre d'exemple, la condensation d'Aldol, schématisée figure 3-6, va pouvoir atteindre des rendements de 70-87% en fonction des précurseurs, améliorant jusqu'à 17% le rendement obtenu avec des catalyseurs courants.[140]

De plus, le MOF pourra être recyclé et réutilisé pour catalyser ces synthèses jusqu'à onze fois.

[137] I. Luz, F. Llabrès i Xamena, A. Corma, J.Catal., **2012**, *285*, 285-291
[138] N. Phan, T. Nguyen, C. Nguyen, T. Nguyen, Appl. Catal., A, **2013**, *457*, 69-77
[139] S. Marx, W. Kleist, A. Baiker, J. Catal., **2011**, *281*, 76-87
[140] N. Pathan, A. Rahatgaonkar, M. Chorghade, Catal. Commun., **2011**, *12*, 1170-1176

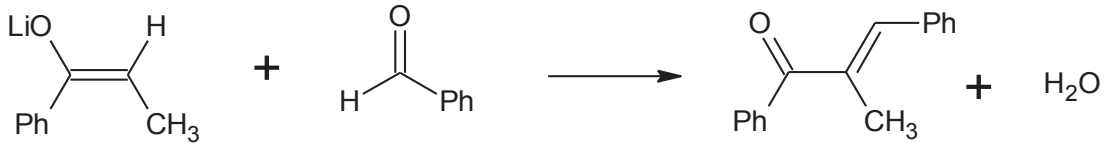


Figure 3-6 : Condensation d'aldol

Dans le domaine biologique, il a, par exemple, été démontré qu'il possède un effet antifongique vis-à-vis de la Saccharomyces cerevisiae, une levure fréquemment utilisées dans l'alimentation moderne, et de la Geotrichum candidum, un champignon pouvant provoquer la moisissure de certains fruits.[141] Le HKUST-1 va permettre d'inhiber la croissance de la levure et de réduire celle du champignon de 6,16 à 1,29 UFC.mL^{-1} (UFC : unité formant une colonie).

D'autres applications sont aussi possibles comme dans les domaines de l'adsorption et diffusion de gaz (CO_2, N_2, O_2, H_2, Ar)[142,143] ou la désulfuration d'essences et de diesels, en diminuant la concentration en soufre d'une charge thiophène/dodécane de 30,4 à environ 13,5 ppm[144].

[141] C. Chiericatti, J. Basilico, M. Basilico, J. Zamaro, Microporous Mesoporous Mater., **2012**, *162*, 60-63
[142] S. Najafi Nobar, S. Farooq, Chem. Eng. Sci., **2012**, *84*, 801-813
[143] V. Krungleviciute, K. Lask, L. Heroux, A.D. Migone, J. Lee, J. Li, A. Skoulidas, Langmuir, **2007**, *23,* 3106-3109
[144] S. Achmann, G. Hagen, M. Hämmerle, I.M. Malkowsky, C. Kiener, R. Moos, Chem. Eng. Technol., **2010**, *33*, 275-280

III. Etude calorimétrique de la synthèse du HKUST-1

L'objectif de ce travail inédit dans le cas des MOFs a été de rationaliser les paramètres, en combinant la précision et l'apport d'information du calorimètre de type Calvet et la synthèse solvothermale. Pour cette étude, un calorimètre C80 équipé d'une cellule de mesure dotée d'un capteur de pression est utilisé puisqu'il permet de moduler toutes les conditions de synthèse et d'avoir une pression autogène au sein de la cellule. Les expériences réalisées dans le calorimètre seront donc équivalentes à celles faites par voie solvothermale, selon le programme de température général présenté figure 3-7.

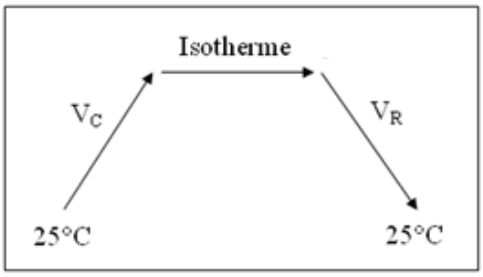


Figure 3-7 : Programmation du C80, avec des vitesses de chauffage V_C et de refroidissement V_R

Plusieurs analyses ont été réalisées, dans cette étude, en modifiant les vitesses de chauffage V_C et de refroidissement V_R, les quantités de réactifs ou bien le taux de remplissage afin de récolter un maximum d'information.

D'un point de vue global, le protocole expérimental consiste à réaliser un chauffage à une vitesse V_C pour atteindre une température maximale. Une isotherme pourra alors être réalisée en fonction des besoins avant d'entamer la phase de refroidissement à une vitesse V_R. La température maximale choisie est de 180°C, en référence au premier article publié sur ce matériau.

III.1. Etude du solvant

Avant d'observer le système complet solvant-réactifs, l'étude du comportement du mélange de solvant eau-éthanol en proportion volumique (1:1) a permis d'observer l'évolution de ce système simple en température et pression au cours de la réaction mais également d'avoir une référence à comparer pour les thermogrammes obtenus par la suite.

Le thermogramme, illustré figure 3-8, présente les résultats d'une expérience réalisée avec un taux de remplissage de 25%, soit 1 mL du mélange. Le programme de température prévoit des vitesses de chauffage de 0,1°C/min et de refroidissement de 0,5°C/min avec une température maximale de 180°C.

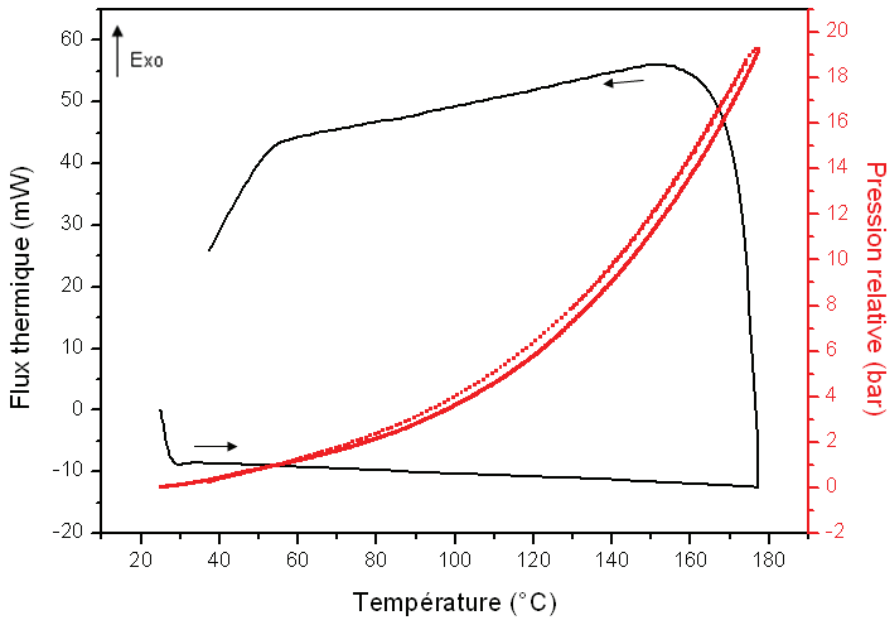


Figure 3-8 : Thermogramme du suivi calorimétrique du solvant seul (eau/éthanol 1:1)

L'exploitation de ce thermogramme se fait en deux temps, en observant la courbe du flux calorimétrique et celle de la pression. Concernant la courbe du flux thermique, aucun pic exothermique ou endothermique n'est observé. Il n'y a donc aucune réaction chimique mis en jeu dans cette expérience.

Concernant la variation de la pression avec la température, une première constatation montre qu'elle atteint un maximum de 20 bars lorsque la température atteint également sa valeur maximale. Aucun nouveau gaz n'est libéré durant l'expérience puisque les pressions initiale et

finale sont identiques. Aucun changement de pente n'est observé. La cellule de mesure étant fermée hermétiquement et la pression étant autogène, un équilibre constant existe entre les phases liquide et vapeur.

Equation de Clausius-Clapeyron

La relation de Clausius-Clapeyron permet de définir l'évolution de la pression d'équilibre en fonction de la température d'équilibre au cours du changement d'état d'un corps pur. Elle est fonction de la variation d'enthalpie ΔH, aussi appelée chaleur latente L, accompagnant le changement d'état d'un système.

Son équation : $\ln(P) = A + B/T + C \ln(T) + DT^2$, avec : B exprimé en T^{-1} tel que $B = - \Delta H_{vap}/R$ en (ΔH_{vap} étant l'enthalpie molaire de vaporisation en $J.mol^{-1}$ et R, la constante universelle des gaz parfaits) et D en T^{-2}. A et C sont des constantes caractéristiques du liquide.

Dans le cas d'une transformation isobare, avec $W = - p \Delta V$, il s'ensuit que $\Delta H = Q_p$. Cette propriété est à la base de la calorimétrie à pression constante, où, par abus de langage, les termes chaleur et enthalpie sont confondus.

A partir des résultats obtenus, l'équation de Clausius-Clapeyron a pu être appliquée à la courbe expérimentale, figure 3-9, de T = f(p) afin de déterminer les paramètres caractéristiques du solvant en remontant aux coefficients de la courbe et calculer son énergie ΔH_{vap}. Pour ce faire, la phase de refroidissement a été choisie.

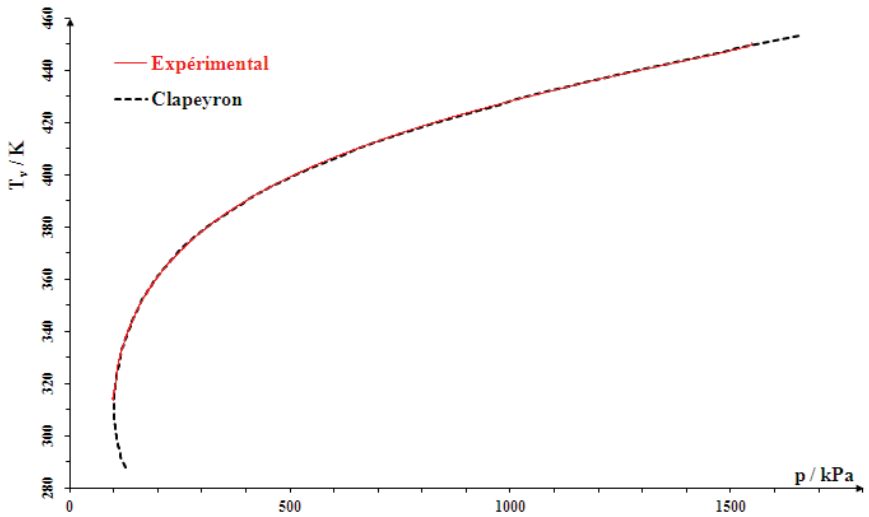


Figure 3-9 : T = f(p) et sa courbe de tendance sur la phase de refroidissement

En simulant une courbe de tendance, les coefficients sont obtenus, donnant l'équation suivante : $\ln(P) = -1027{,}12 + 40740{,}0/T + 160{,}71 \ln(T) + -1{,}53\ 10^{-4}\ T^2$. Ce qui conduit à $\Delta H_{vap(eau/éthanol)} = 42{,}7$ kJ.mol^{-1}. Ces valeurs correspondent bien aux ordres de grandeur connus pour des solvants purs (40,7 kJ.mol^{-1} pour l'eau et 42,0 kJ.mol^{-1} pour l'éthanol)

Dans le cas d'un mélange idéal, la valeur théorique de l'enthalpie de vaporisation peut être calculée de la manière suivante :

$\Delta H^{idéal} = \chi_{eau}.\Delta H_{eau} + \chi_{éthanol}.\Delta H_{éthanol}$ avec χ, la fraction molaire. Dans le cas présent, en utilisant 0,5mL d'eau et 0,5mL d'éthanol, on obtient $\chi_{eau} = 76{,}4\%$ et $\chi_{éthanol} = 23{,}6\%$. La valeur de $\Delta H^{idéal}$ est donc de 41,0 kJ.mol^{-1}. La valeur expérimentale obtenue diffère de 4%, ce qui traduit les interactions moléculaires connues des mélanges eau-alcool.

Constante diélectrique ε

La constante diélectrique ε d'un milieu, aussi appelé permittivité, décrit la réponse d'un milieu donnée à un champ électrique appliqué et est sans dimension. En fonction de la réaction, la variation de cette constante va permettre d'accélérer, de ralentir la réaction ou encore n'aura aucun effet.

ε s'exprime en fonction de la température sous la forme suivante : $\varepsilon(T) = a + bT + cT^2 + dT^3$. Dans le cas d'un mélange de solvant, cette constante s'exprime $\varepsilon = \varepsilon_1 Y_1 + \varepsilon_2 Y_2$, avec Y les pourcentages volumiques de chaque solvant pur.[145]

Pris indépendamment, pour l'eau $\varepsilon_{eau}(T) = 249{,}21 - 0{,}79069\ T + 0{,}72997\text{x}10^{-3}\ T^2$ et pour l'éthanol $\varepsilon_{éthanol}(T) = 151{,}45 - 0{,}87020\ T + 0{,}001957\ T^2 - 0{,}15512\text{x}10^{-5}\ T^3$.[146]

[145] Analyse cinétique de la transformation chimique, Jungers, 1968
[146] Handbook of Chemistry and Physics, Lide, CRC Press, 2009-2010

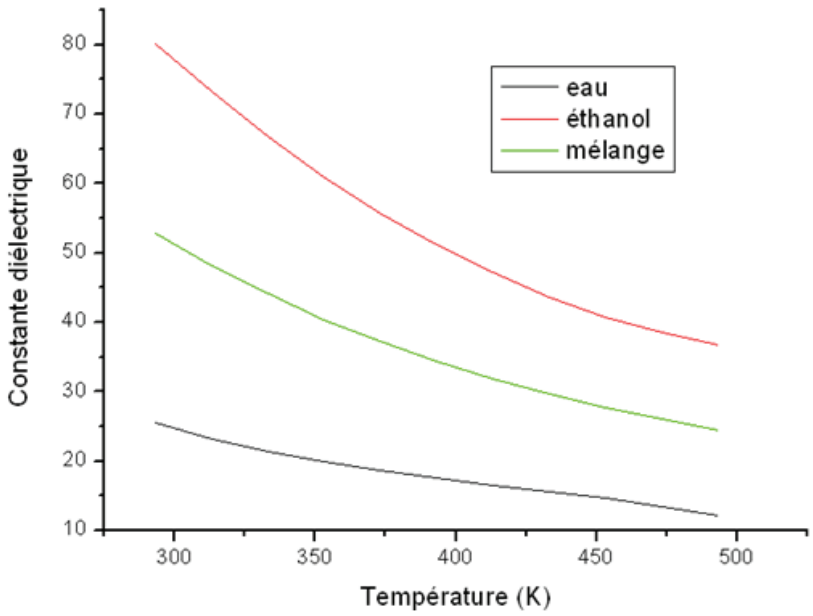


Figure 3-10: Evolution de la constante diélectrique ε en fonction de la température du mélange eau/éthanol (1:1)

La variation de la constante diélectrique du mélange eau-éthanol est représentée et comparée aux solvants seuls sur la figure 3-10. Dans les proportions volumiques 1:1, la relation obtenue pour l'eau-éthanol en simulant une courbe de tendance, associée à une moyenne, est :

$$\varepsilon(T) = 200{,}33 - 0{,}83045\ T + 0{,}00134\ T^2 - 0{,}7756\times10^{-6}\ T^3.$$

En chauffant le milieu, ε décroit de façon significative en fonction de la température. La vitesse de réaction est donc moindre, favorisant la croissance cristalline plutôt que la germination. La formation de monocristaux sera alors privilégiée.

III.2. Etude des réactifs

De la même manière que l'étude du solvant seul a été réalisée, l'observation du comportement des deux réactifs pris indépendamment est faite dans le mélange de solvant.

III.2.a. Nitrate de cuivre

Le nitrate de cuivre étant soluble dans le mélange de solvant, il a d'abord été solubilisé avant d'être inséré dans la cellule de mesure. L'analyse sera ensuite faite dans les mêmes conditions que pour la synthèse complète du HKUST-1.

La valeur du pH initial a de l'importance pour réaliser une synthèse car elle va influer sur la nature des espèces, comme entrainer la formation d'hydroxyde de cuivre en milieu basique. Dans le cas de l'étude du nitrate de cuivre seul en solution, malgré une différence de pH due à l'absence de l'acide trimésique, ces expériences ont permis d'obtenir des informations intéressantes sur le comportement des ions présents en solution.

Exploitation d'un thermogramme

L'analyse calorimétrique du $Cu(NO_3)_2$ dans le mélange eau-éthanol (1:1) est faite tout d'abord dans des conditions de synthèse identique à l'étude précédente, avec le solvant seul, soit un chauffage à 0,1°C/mn jusqu'à 180°C puis un refroidissement de 0,5°C/mn. Le thermogramme obtenu est présenté figure 3-11.

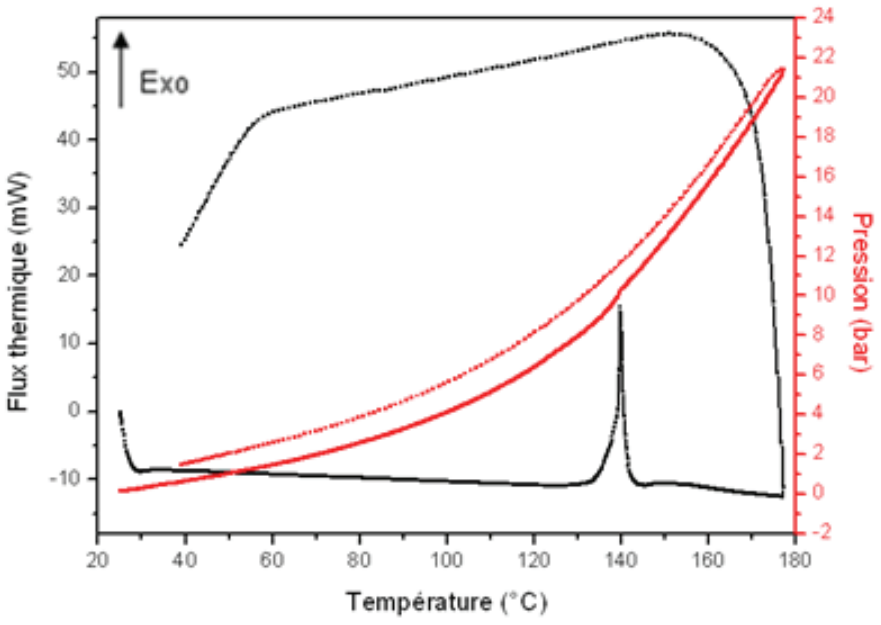


Figure 3-11 : Suivi calorimétrique d'un mélange $Cu(NO_3)_2 . H_2O$/EtOH à 0,1°C/mn

La courbe du flux thermique montre la présence d'un pic exothermique pour des températures comprises entre 135 et 145°C avec une valeur de flux maximale à 139,7°C et d'énergie totale de – 35,2 J. Ayant inséré 0,085 mmol de nitrate de cuivre dans le milieu réactionnel, l'énergie associée est donc de – 414 $kJ.mol^{-1}$. L'obtention d'oxydes de cuivre, très majoritairement du Cu_2O, a été confirmée par DRXP, présenté figure 3-12.

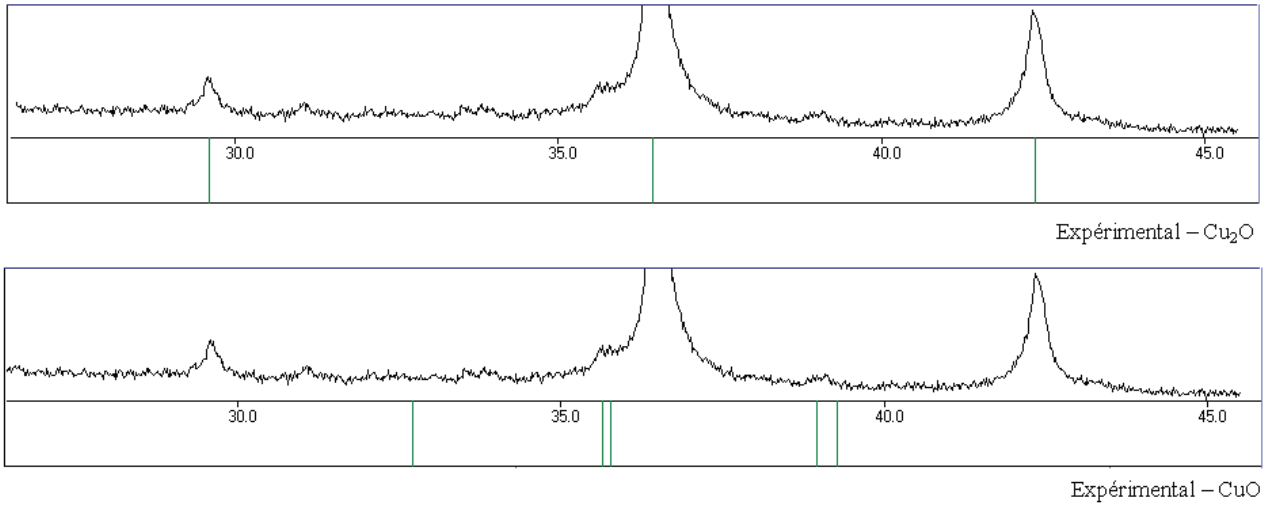


Figure 3-12 : Comparaison entre les diffractogrammes théoriques d'oxydes de cuivre et l'échantillon formé lors de la synthèse solvothermale

Concernant la pression, la première observation faite est la modification de la valeur maximale de la pression, qui est de 21,4 bars dans le cas présent contre les 20 bars pour le solvant seul. De plus, un décalage entre les pressions initiale et finale de 1,27 bar est constaté. Celui-ci débute en même temps que la variation du flux thermique. Ce comportement est dû à l'augmentation du nombre de moles à l'intérieur de l'enceinte, probablement la formation d'un oxyde d'azote. Un simple calcul en supposant le gaz parfait conduit à une quantité de moles de gaz dégagée de 0,0486 mmol.

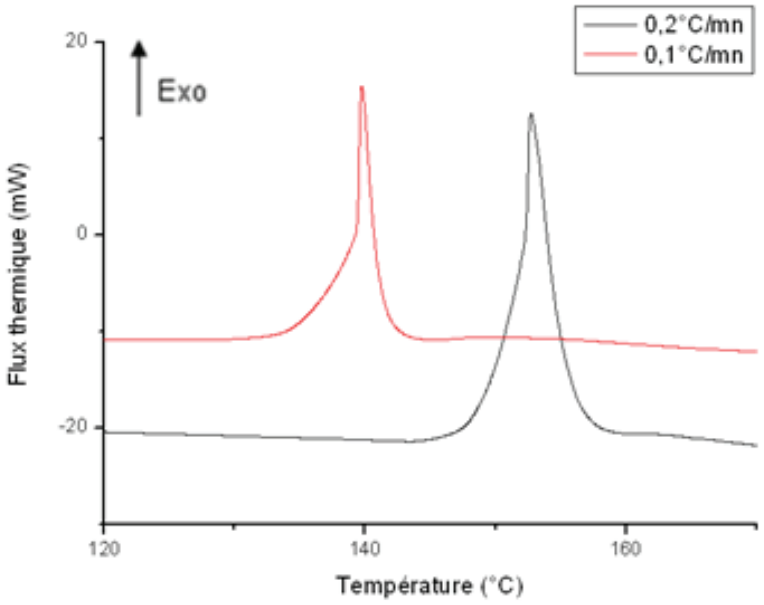


Figure 3-13 : Comparaison des thermogrammes du mélange $Cu(NO_3)_2 . H_2O$/EtOH à 0,1 et 0,2°C/mn

L'influence de la vitesse de chauffage a pu être observée en réalisant une seconde expérience avec une vitesse de chauffage plus grande, comme le présente la figure 3-13.

En augmentant la vitesse de chauffage, la formation de l'oxyde de cuivre aura lieu lorsque les températures atteintes seront plus grandes. Pour V_C = 0,1 et 0,2 °C/mn, elle est comprise respectivement entre 135 et 145°C, avec un sommet à 139,8°C et entre 144 et 160°C avec un sommet à 152,7°C.

Par la suite, on se placera dans des conditions expérimentales défavorables à la formation de l'oxyde de cuivre en utilisant des milieux réactionnels avec un excès d'acide trimésique. De plus, tous les phénomènes ayant lieu au cours de la phase de chauffage, aucune isotherme ne sera réalisée dans les expériences suivantes.

III.2.b. Acide trimésique

L'analyse calorimétrique de l'acide dans le mélange eau-éthanol (1:1) est faite dans les mêmes conditions de synthèse que l'étude précédente, avec le solvant seul, soit un chauffage à 0,1°C/mn jusqu'à 180°C suivi d'un refroidissement à 0,5°C/mn.

Le premier protocole réalisé consiste à placer le ligand dans le mélange de solvant avant d'introduire le tout dans la cellule de mesure. Malgré la faible solubilité de l'acide dans le mélange eau-éthanol, il se solubilise avant le lancement de l'analyse au sein du calorimètre. Aucun pic endothermique ne pourra donc être observé par analyse différentielle puisque tous les phénomènes seront terminés. Un second protocole a donc été envisagé, consistant à placer l'acide solide directement dans la cellule puis d'ajouter le solvant. Une nouvelle fois, le temps de stabilisation du flux de chaleur dans le calorimètre permet au ligand de se solubiliser complètement, puisqu'il dure approximativement deux heures. Aucun pic endothermique n'a pu être associé à la solubilisation de l'acide avec ces expériences puisque les thermogrammes obtenus sont identiques à celui du solvant seul. L'absence de variation du flux de chaleur et donc de pic de décomposition prouve cependant que l'acide trimésique ne se dégrade pas au cours de la synthèse.

III.3. Etude calorimétrique de la synthèse du HKUST-1

Suite aux expériences faites avec les réactifs seuls, l'étude de la synthèse complète du HKUST-1 a été réalisée en modifiant différents paramètres qui peuvent influencer la synthèse comme la concentration, le taux de remplissage, la vitesse de chauffe ou encore le ratio stœchiométrique cuivre / acide.

Tableau 3-2 : Tableau récapitulatif des expériences réalisées en fonction des paramètres modifiés

Expérience	V_C (°C/mn)	V_R (°C/mn)	T_{max} (°C)	Durée isotherme (h)	Concentration en cuivre ($mmol.L^{-1}$)	Ratio Cu/BTC	Taux de remplissage (%)
1	1	0,5	180	0	0,087	0,67	25
2	0,5	0,5	180	0	0,087	0,67	25
3	0,2	0,5	180	0	0,087	0,67	25
4	0,1	0,5	180	0	0,087	0,67	25
5	0,05	0,5	180	0	0,087	0,67	25
6	0,1	0,5	180	0	0,087	0,67	37,5
7	0,1	0,5	180	0	0,173	0,67	25
8	0,1	0,5	180	0	0,083	1,43	25
9	0,1	0,5	180	0	0,109	1,43	25
10	0,1	0,5	180	0	0,172	1,43	25
11	0,1	0,5	180	0	0,346	1,43	25
12	0,1	0,5	180	0	0,172	1,43	25
13	0,1	0,5	110	100	0,083	1,43	25

Les expériences décrites dans ce manuscrit sont listées dans le tableau 3-2. En théorie, le composé formé étant Cu_3BTC_2, le ratio est de 1,5. La pureté des phases cristallines des échantillons récupérés suite aux analyses calorimétriques a été systématiquement contrôlée par diffraction des rayons X sur poudre afin d'être comparés au diffractogramme théorique du MOF, mais aussi à ceux des oxydes de cuivre existants.

La figure 3-14 présente la comparaison du diffractogramme de poudre de l'échantillon 10 obtenue suite à la synthèse du HKUST-1 dans le calorimètre, à une vitesse de 0,1°C/mn, avec le diffractogramme calculé à partir de la structure du MOF et ceux des différents oxydes de cuivre. Pour tous les échantillons formés, il en est conclu que la phase formée est uniquement constituée du HKUST-1 et non polluée par tous type d'oxydes ou de résidus cristallins.

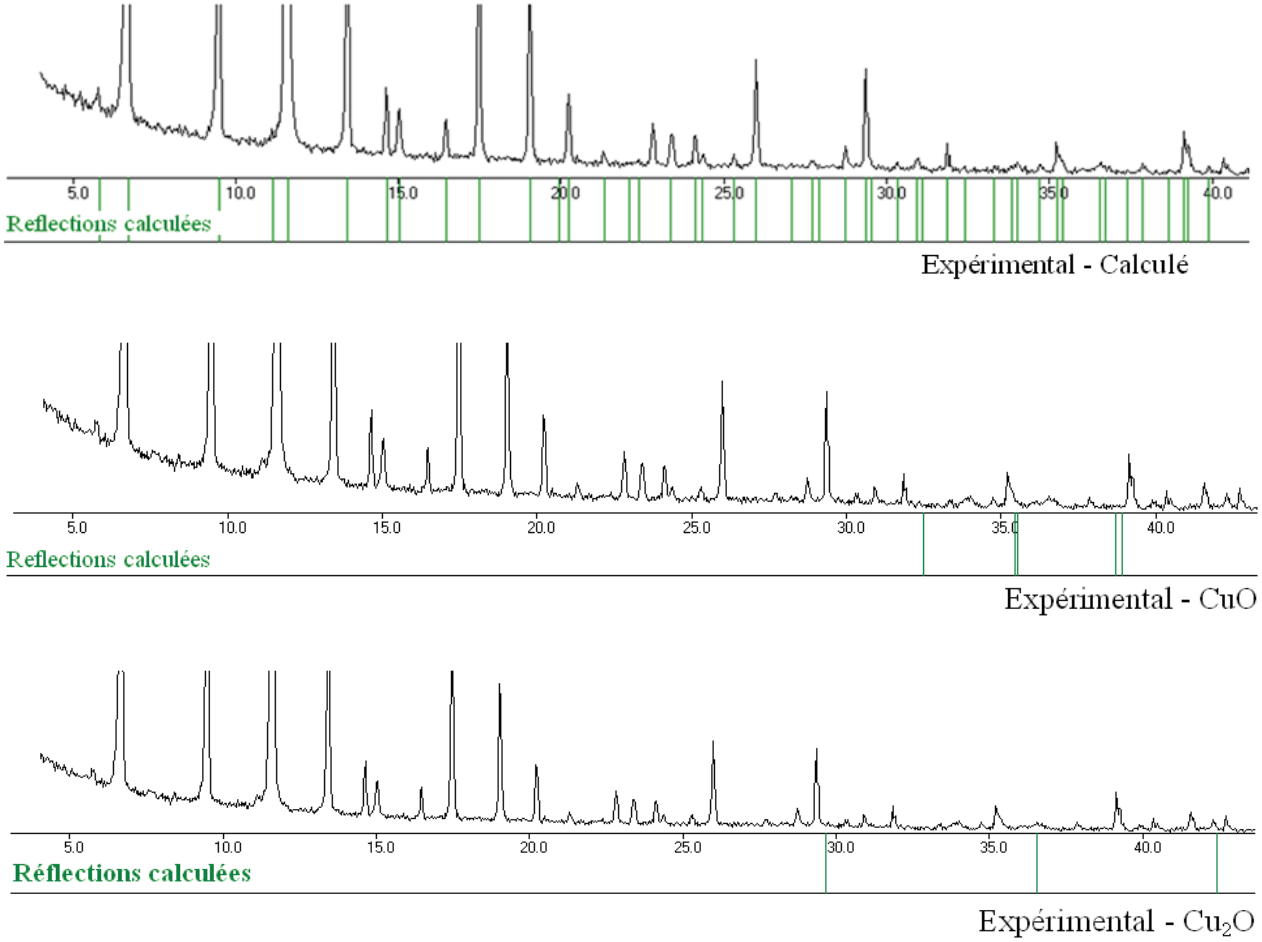


Figure 3-14 : Comparaison entre les diffractogrammes de poudre du CuO/ Cu_2O / calculé de l'expérience 10

III.3.a. Thermogramme

La figure 3-15 présente un thermogramme caractéristique, obtenu avec un taux de remplissage de 25%, un ratio Cu/BTC de 0,67, V_c = 0,1°C/mn, correspondant à l'expérience 4 du tableau 3-1.

Dans un premier temps, il est possible d'observer la variation du flux thermique en fonction de la température. L'étude précise de ce phénomène permet de constater qu'il s'agit de deux phénomènes exothermiques distincts mais très proches, puisqu'un changement de pente est constaté lors de la phase descendante du pic.

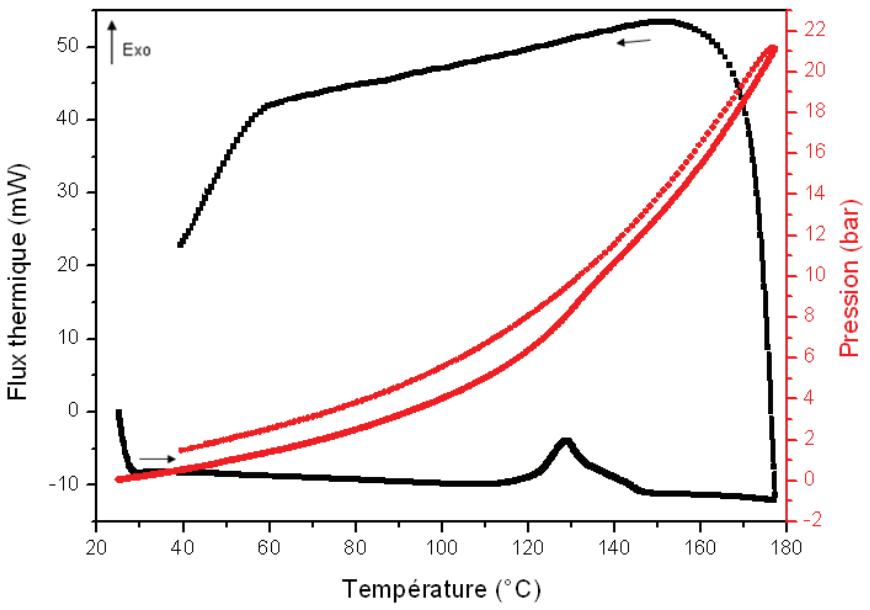


Figure 3-15: Thermogramme du HKUST-1 avec une vitesse de chauffe de 0,1°C/mn (expérience 4)

Dans un second temps, la variation de la pression en fonction de la température est présentée. Le système étant dans un équilibre température-pression, toute variation de flux thermique doit s'accompagner d'une modification de la pression autogène.

Ici, on observe bien la montée simultanée de la pression et du flux thermique, correspondant à un accident exothermique qui est une réaction chimique entrainant la formation d'un gaz.

III.3.b. Influence des paramètres

Dans cette partie, l'impact sur la synthèse des paramètres expérimentaux comme la concentration, le taux de remplissage et la température maximale vont être étudiés.

Influence du taux de remplissage

Avec une cellule C80 d'un volume de 4mL, le taux de remplissage a pu être étudié en comparant les expériences 4 et 6, réalisées respectivement avec des taux de remplissage de 25 et 37,5%. Les courbes présentées figures 3-16 et 3-17 correspondent aux résultats obtenus.

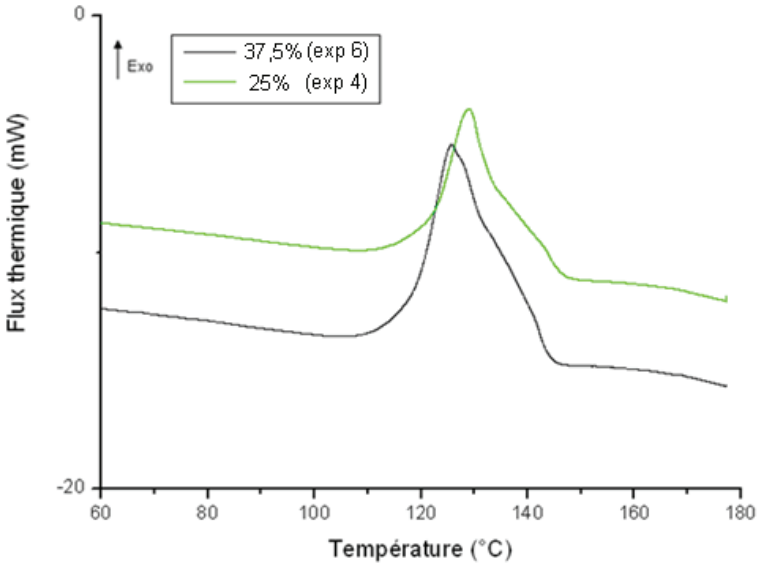


Figure 3-16 : Comparaison des pics exothermiques obtenus pour des taux de remplissage de 25 et 37,5%

Concernant le flux thermique, aucune différence significative n'est observée en changeant le taux de remplissage.

Dans le cas d'un remplissage à 25%, le phénomène exothermique aura lieu entre 106 et 148°C, avec une valeur maximale à 127,2°C. En augmentant ce taux, cette variation se déroulera entre 107 et 151°C, avec un sommet à 125,8°C. Le pic exothermique correspondant à un taux de 37,5% est donc décalé vers des valeurs de température supérieures. D'un point de vue énergétique, en augmentant le taux de remplissage de 25 à 37,5%, la valeur totale du phénomène exothermique passera de - 735,3 à - 615,0 $kJ.mol^{-1}$. En augmentant le taux de remplissage, la quantité de réactifs est plus élevée mais sans agitation, la formation du complexe est défavorisée. L'énergie exothermique est donc moins importante pour un taux de 37,5%.

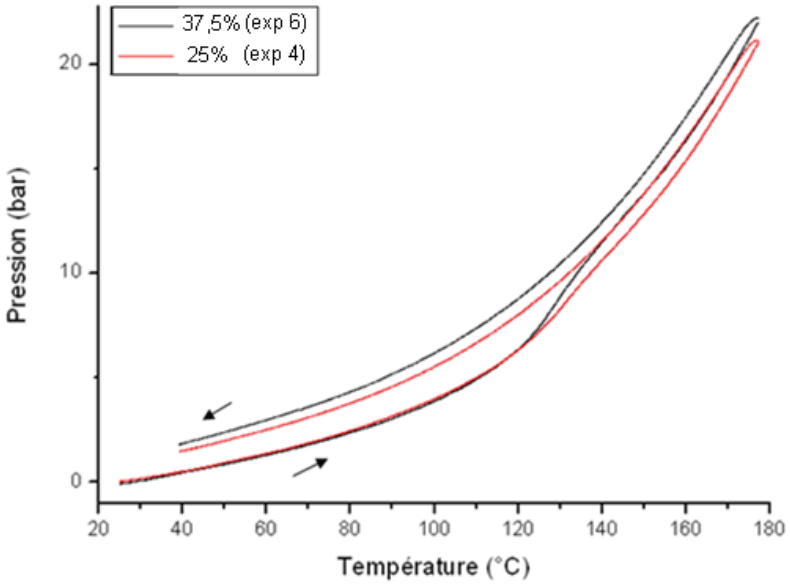


Figure 3-17 : Comparaison des pressions obtenues pour des taux de remplissage de 25 et 37,5%

La variation du flux thermique a entrainé simultanément une variation de la pression. Pour une même température de 141°C, la pression sera de 10,838 bars et de 11,737 bars pour des remplissages respectifs de 1mL et 1,5 mL. Ce changement sur la pression n'a donc que peu d'incidence sur la synthèse.

Au vue de ces modifications, le taux de remplissage de 25% sera conservé pour les expériences suivantes puisque le phénomène exothermique est mieux défini, plus énergétique et l'évolution de la pression par rapport au remplissage de 25% n'est pas assez significative.

Influence de la concentration

Pour un même rapport stœchiométrique Cu/BTC de 1,43, l'influence de la concentration a été étudiée dans le but d'observer des signaux thermiques plus importants. Les thermogrammes, obtenus pour l'expérience 10 pour une concentration $[x_{Cu}]$ = 172 mmol.L^{-1} et l'expérience 11 pour $[x_{Cu}]'$ = 346 mmol.L^{-1}, sont présentés figure 3-18.

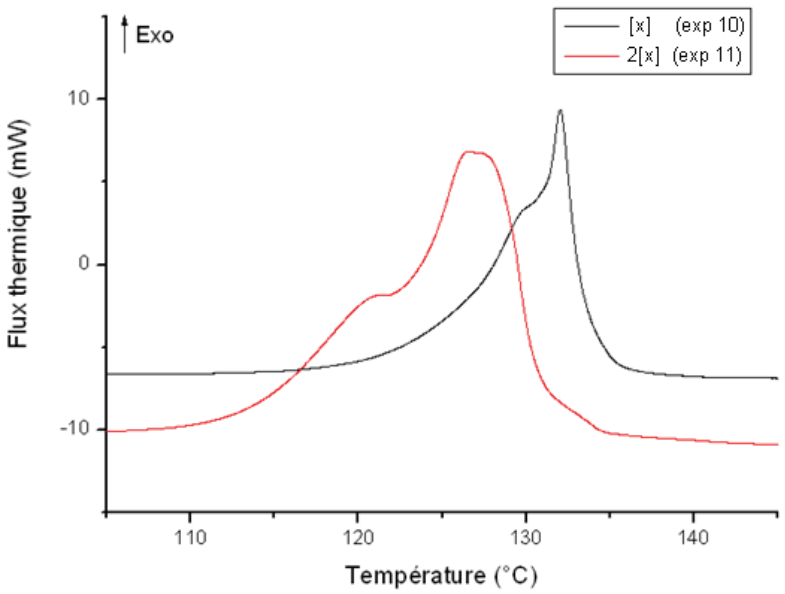


Figure 3-18 : Comparaison des pics exothermiques obtenus pour des concentrations [x] et 2[x]

L'étude comparative entre ces deux expériences a permis de mettre en évidence l'influence de cette concentration sur l'énergie exothermique totale enregistrée. Pour une concentration de 172 mmol.L^{-1}, le phénomène exothermique aura lieu entre 123 et 137°C, avec une valeur maximale à 132°C. En doublant la concentration, cette variation se déroulera entre 115 et 136°C, avec un sommet à 126,5°C. La quantité de réactifs étant plus importante, les phénomènes physico-chimiques vont débuter à plus basses températures.

Une nouvelle fois, en augmentant la concentration, on constate que l'énergie exothermique par mole de cuivre diminue légèrement du fait de la quantité de produit présente en solution et de l'absence d'agitation. L'énergie dégagée est de 614,2 kJ.mol^{-1} alors qu'elle est de 577,1 kJ.mol^{-1} lorsque la concentration est doublée. Pour cette raison, les autres expériences auront pour concentration maximale en cuivre (II) 172 mmol.L^{-1}.

Influence du ratio entre les réactifs

Dans la littérature, les différentes synthèses proposées pour former le HKUST-1 n'utilisent pas toujours le même ratio stœchiométrique Cu/BTC entre les deux réactifs. Dans le MOF, le ratio est de 1,5 donc deux essais ont été réalisés pour des ratios inférieurs : 0,67 et 1,43,

correspondants respectivement aux expériences 7 et 12. Les résultats sont exposés figure 3-19.

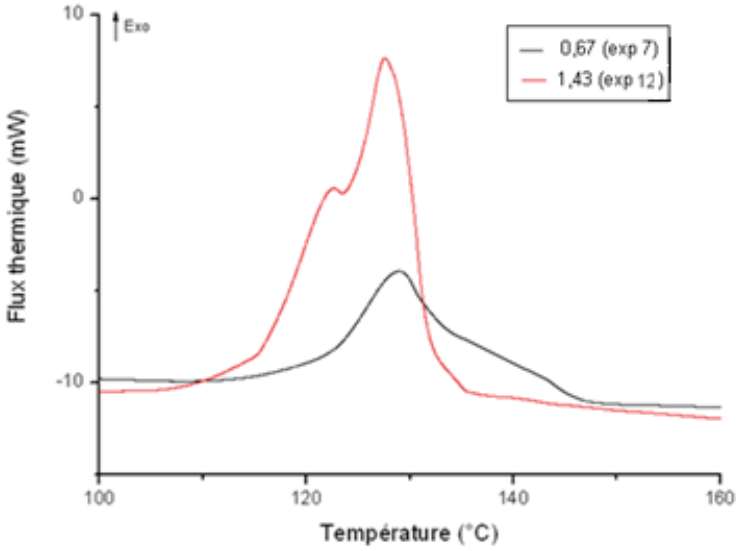


Figure 3-19 : Comparaison des pics exothermiques obtenus pour des ratios différents

A vitesse équivalente, le changement de ratio entraîne une modification de la forme du pic exothermique. Cependant, la valeur maximale du flux de chaleur atteinte correspond à une même valeur de la température, de 127°C. Les énergies associées aux ratios 0,67 et 1,43 valent respectivement - 622,4 et - 577,3 $kJ.mol^{-1}$. Lorsque la quantité de cuivre en solution est moins importante que celle de l'acide, la formation du MOF va être privilégiée. Cependant, le flux thermique associé au ratio 1,4 augmente plus rapidement au début du phénomène que pour un ratio de 0,67, il est donc possible de conclure à une formation plus rapide du MOF lorsque le ratio est plus proche de celui de la structure du MOF, facilitant donc sa cristallisation.

Lorsque le ratio est plus grand, le second sommet atteint une quantité de chaleur supérieure au premier sommet, mais leurs maximums sont atteints pour une même température de 127°C. Enfin, dans le cas du ratio 1,43, les deux pics exothermiques observés sont mieux définis que pour le ratio de 0,67, signifiant que les phénomènes se superposent moins.

III.3.c. Compréhension des phénomènes

Afin d'attribuer les différents phénomènes exothermiques observés, plusieurs expériences ont été réalisées avec des vitesses de chauffage différentes.

Vitesse de chauffage de 1°C/mn

L'expérience 1 du tableau 3-1, réalisée avec une vitesse de chauffage de 1°C/mn et un ratio de 0,67, a conduit au thermogramme figure 3-20. A cette vitesse, la présence d'un pic exothermique unique est observée durant la phase de chauffage. Ce phénomène débute vers 142°C et son sommet correspond à une température de 159,7°C.

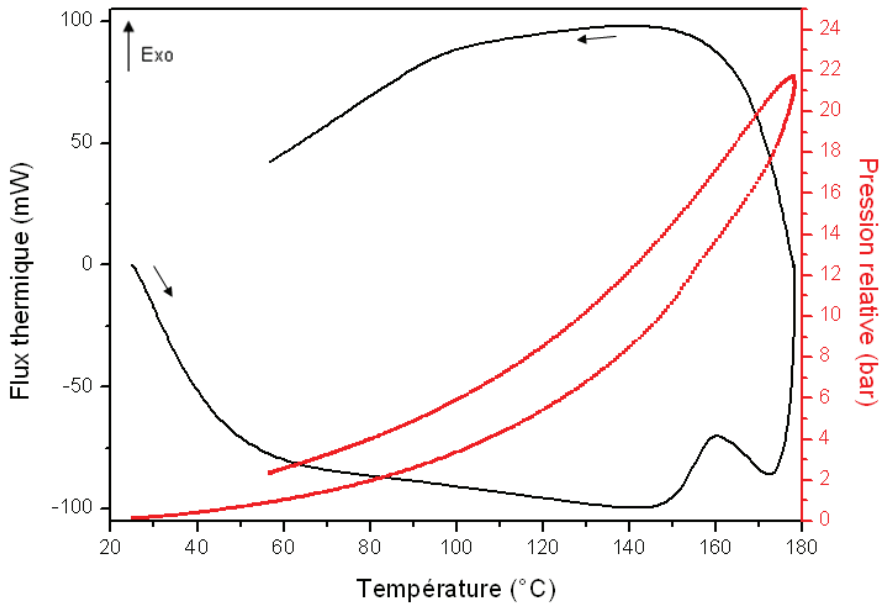


Figure 3-20 : Thermogramme du HKUST-1 avec une vitesse de chauffe de 1°C/mn (expérience 1)

L'absence de variation du flux thermique lors de la phase de refroidissement permet d'en déduire qu'il s'agit d'une étape qui n'aura pas d'influence sur les échantillons obtenus. De ce fait, durant l'ensemble de l'étude calorimétrique du HKUST-1, la vitesse de refroidissement V_R sera fixée à 0,5°C/mn.

Concernant la pression, une variation analogue à celle constatée dans l'étude du mélange solvant-nitrate de cuivre est observée, d'une valeur Δp de 1,45 bar. Elle est donc associée à un dégagement de 0,0554 mmol d'acide nitrique, soit environ 33,5% de la quantité d'ion nitrate

placée initialement dans le milieu réactif. La libération de gaz est donc légèrement plus importante dans le cas de la synthèse du polymère de coordination.

Vitesse de chauffage de 0,1°C/mn

L'expérience 10 du tableau 3-1, réalisée avec un taux de remplissage de 25% et un ratio Cu/BTC de 1,43, conduit au thermogramme de la figure 3-21.

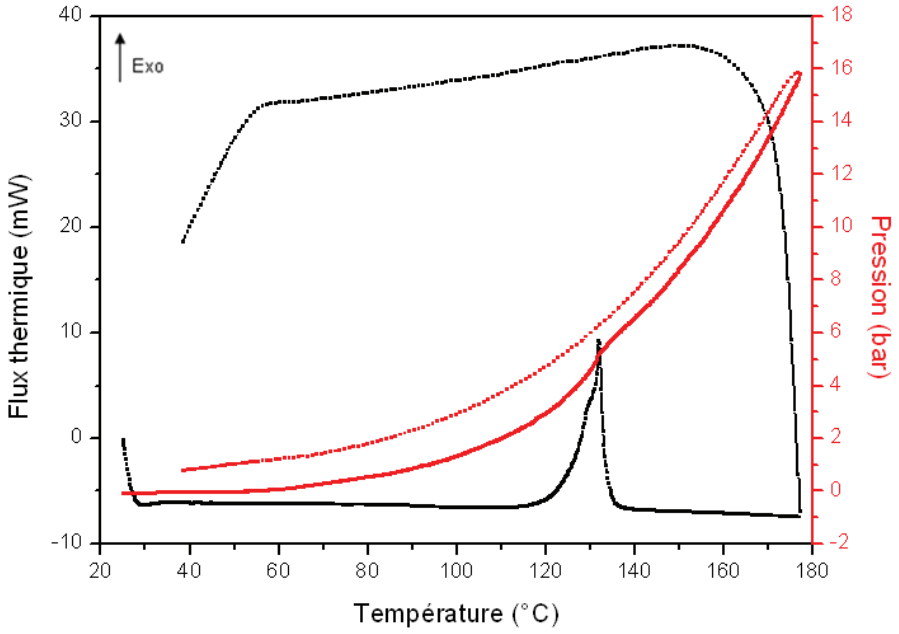


Figure 3-21 : Thermogramme du suivi calorimétrique avec une vitesse de chauffe de 0,1°C/mn (expérience 10)

Dans ce cas, l'apparition d'un second sommet exothermique, très proche du premier, met en évidence la présence de deux phénomènes physico-chimiques liés. Ils se déroulent sur une gamme de température comprise entre 115 et 140°C, avec un maximum situé à 132°C. Aucun phénomène n'est constaté durant la phase isotherme.

Comparaison des thermogrammes

Afin de comprendre l'influence de la vitesse de chauffage sur le pic exothermique observé, différentes expériences sont présentées figure 3-22, à des vitesses de 0,5, 0,2 et 0,1°C/mn correspondantes respectivement aux expériences 2, 3 et 4.

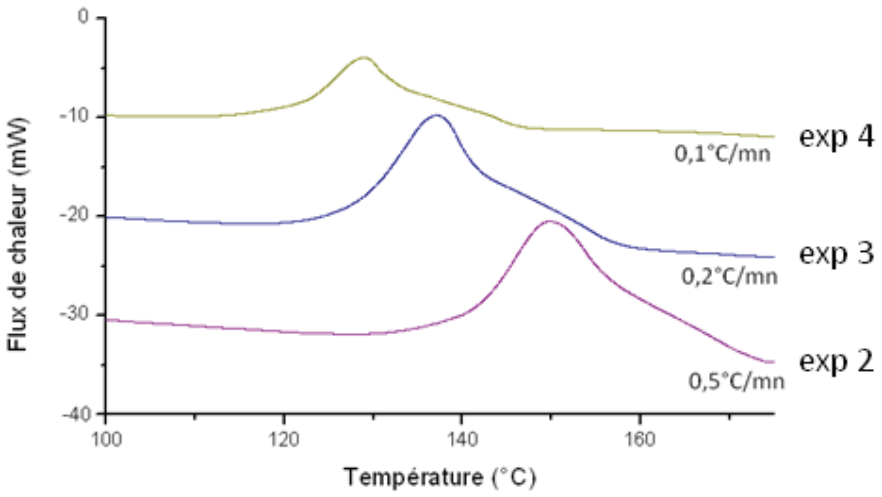


Figure 3-22 : Evolution du pic exothermique en fonction de la vitesse de chauffe

En augmentant la vitesse de chauffe, le pic exothermique va être déplacé vers des températures plus élevées. La température du début du phénomène pour l'expérience 2 sera de 140°C tandis qu'elle sera respectivement de 128°C et 121°C pour les expériences 3 et 4.

Quand la vitesse augmente, la présence d'un second pic exothermique sera aussi moins marquée puisque son sommet ne sera plus clairement visible.

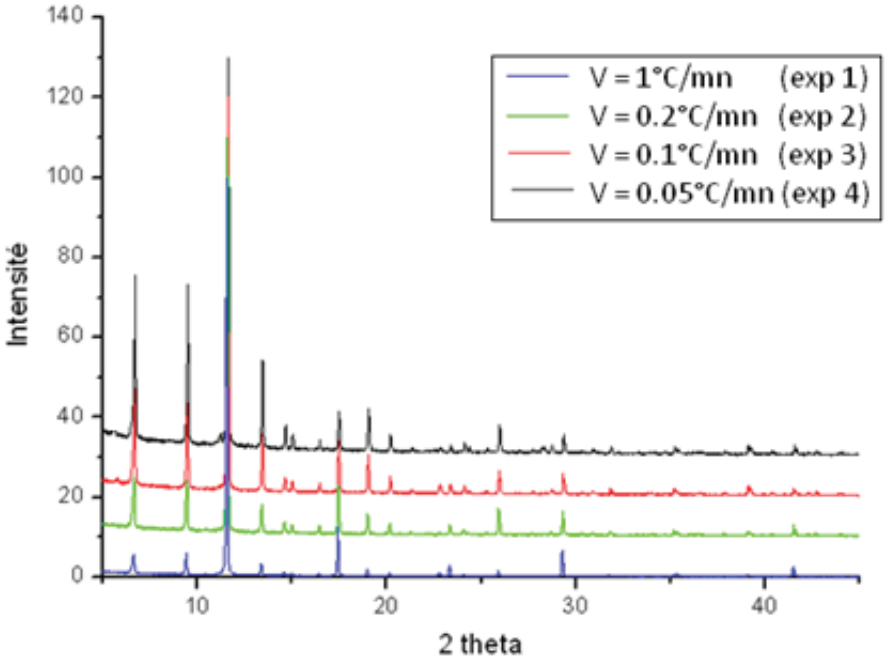


Figure 3-23 : Comparaison par DRXP des échantillons obtenus en calorimétrie C80 à des vitesses de chauffage différentes

Cependant, l'absence d'autres phénomènes physico-chimiques et la correspondance entre chaque forme de pic justifie que la réaction qui a lieu est bien la même dans chaque cas et que le système subit les mêmes transformations chimiques.

Les analyses réalisées par DRXP, figure 3-23, ont permis de mettre en évidence qu'une meilleure cristallinité est obtenue lorsque la vitesse de chauffage est plus faible. Les analyses IR, confirmant que le même composé est synthétisé à la fin de chaque expérience, sont données en annexe 1. Par la suite, les expériences seront donc réalisées avec une vitesse de chauffage de 0,1°C/mn, bon compromis entre l'obtention de cristaux de bonne qualité et un temps d'analyse raisonnable. Dans ces conditions, la durée totale de l'expérience est d'environ 31 h.

Variation des températures caractéristiques

La variation de la vitesse de chauffage a permis de mettre en évidence le décalage des pics exothermiques et la modification de leurs formes. Afin d'attribuer chacun des deux pics exothermiques observés à un phénomène physico-chimique, un travail axé sur les températures caractéristiques des thermogrammes, présentées figure 3-24, a été entrepris pour suivre leurs évolutions.

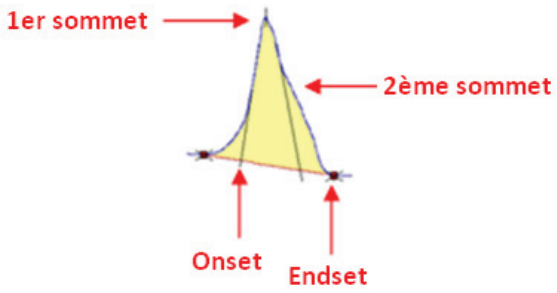


Figure 3-24 : Présentation des températures caractéristiques des phénomènes exothermiques observés

A partir du tableau 3-3, les différentes températures caractéristiques, correspondant au début du phénomène pour T_{onset} et aux deux sommets visibles $T_{1er\ sommet}$ et $T_{2eme\ sommet}$, ont été ensuite étudiées indépendamment afin de comprendre leurs variations en fonction des paramètres de la synthèse.

Tableau 3-3 : Valeurs des températures caractéristiques en fonction de la vitesse de chauffage

Expérience	$V_{chauffe}$ (°C/mn)	T_{onset} (°C)	$T_{1er\ sommet}$ (°C)	$T_{2eme\ sommet}$ (°C)
1	1	150,684	159,684	x
2	0,5	140,272	149,838	163,24
3	0,2	127,951	137,157	146,12
4	0,1	121,021	129,007	135,28
5	0,05	112,572	119,902	133,07

Les variations de ces différentes températures en fonction de la vitesse de chauffage ont par la suite permis d'attribuer à chaque pic exothermique un phénomène physico-chimique.

Phénomène cinétique

Dans le cas des températures correspondant à l'Onset et au premier sommet, le tracé de leurs variations en fonction de la vitesse de chauffage conduit aux courbes figure 3-25.

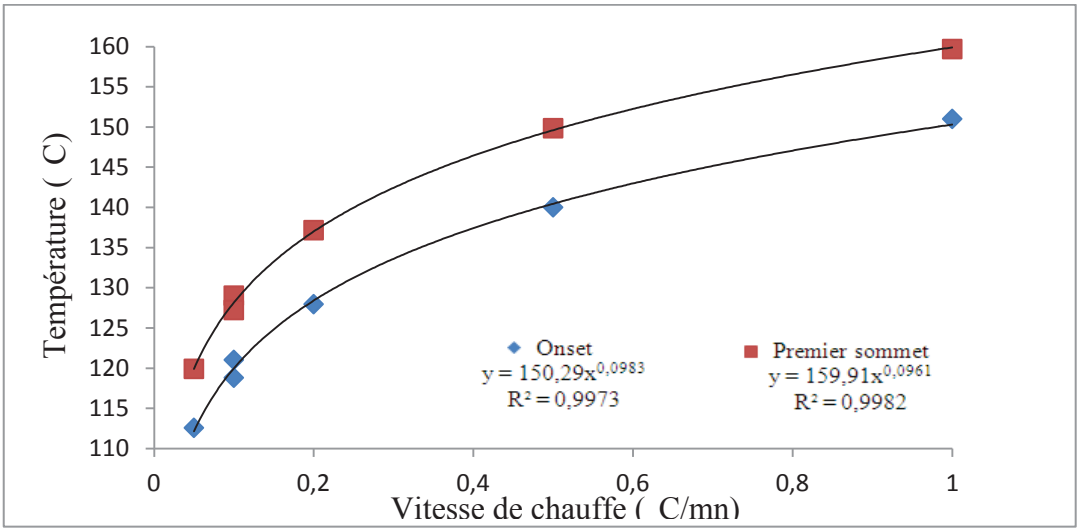


Figure 3-25 : Variation des températures de l'Onset et du premier pic en fonction de la vitesse de chauffe

La courbe de tendance associée à T_{onset} est d'équation $Y_{onset} = 150,29\ X^{0,0983}$ et pour $T_{1er\ sommet}$, l'équation sera $Y_{1er\ sommet} = 159,91\ X^{0,0961}$. Dans les deux cas, les relations simulées ne mettent pas en évidence une proportionnalité entre la température et la vitesse de chauffage. Ce comportement est caractéristique d'un phénomène hors équilibre, *i.e.* cinétique. Il s'agit de la

formation des liaisons Cu-O conduisant à la formation du MOF. Comme ce comportement est similaire pour ces deux températures, il peut en être déduit que la réaction a lieu durant cette gamme de température.

Méthode de Kissinger

La méthode de Kissinger[147,148] est une des méthodes dites isoconventionnelles ou différentielles, dépendant de la vitesse $d\xi/dt$. Elle permet d'avoir une relation entre la température et des paramètres cinétiques comme l'énergie d'activation. Le modèle cinétique établi par Kissinger est le suivant : $f(\xi) = (1-\xi)^n$.

D'après Dedonder, la vitesse d'une transformation est proportionnelle à son affinité A.[149] Dans le cas d'un processus irréversible, donc loin des conditions d'équilibre, l'expression de cette vitesse peut se réduire à : $d\xi/dt = f(\xi)\ A \exp(-E_a/RT)$.

En combinant ces deux équations et en considérant le maximum du pic (température T_{max} et degré d'avancement ξ_{max}), la relation peut se réécrire sous la forme suivante :

$$\log (V/T^2_{max}) = - E_a / RT_{max} + \log AR/E_a$$

avec E_a en $kJ.mol^{-1}$, V la vitesse de chauffage en $K.s^{-1}$, R la constante universelle des gaz parfait et A le facteur pré-exponentiel. La pente de cette droite est donc proportionnelle à l'énergie d'activation.

En considérant que le système étudié n'a pas encore atteint l'état d'équilibre, la température choisie est celle du début du pic exothermique observé. La valeur prise pour la température T_{max} est donc T_{onset}, noté ici T. Afin de retrouver la valeur de l'énergie d'activation, la courbe du log (V/T^2) en fonction de 1/T est tracée et est représentée figure 3-26. Une droite d'équation $Y = - 5162{,}78\ X + 4{,}88$ a ensuite été simulée, avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0{,}999$.

[147] H.E. Kissinger, J. Rest. Nat. Bur. Stand., **1956**, *57*, 217-221
[148] H.E. Kissinger, Anal. Chem., **1957**, *29*, 1702-1706
[149] de Donder, Ac. Royal Belg. Bull. Cl., DC **1922**, 7, 197

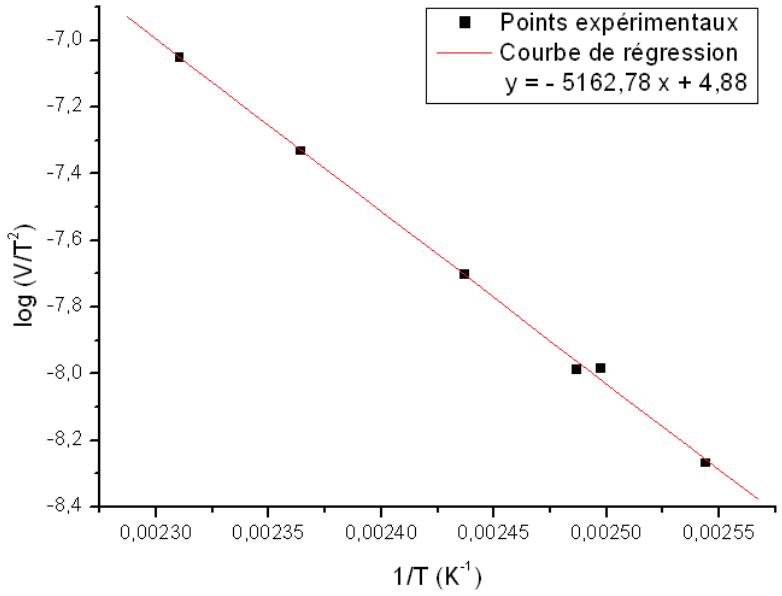


Figure 3-26: Variation de log (V/T^2) en fonction de 1/T et sa courbe de régression

D'après la méthode de Kissinger, il en découle que la valeur de l'énergie d'activation E_a est proportionnelle à la pente de cette droite et vaut 42,93 $kJ.mol^{-1}$.

En effectuant la même exploitation mathématique avec les valeurs de température correspondantes au premier sommet, la droite simulée obtenue a pour équation : Y = - 5157,46 X + 5,16 et R^2 = 0,998. Dans ce cas, l'énergie d'activation calculée est alors de E_a = 42,88 $kJ.mol^{-1}$.

Les deux valeurs d'E_a calculées étant très proches, l'estimation de cette énergie parait satisfaisante. De plus, cette valeur est cohérente pour une énergie d'activation.

Phénomène thermodynamique

Dans les cas de la température correspondant au second sommet, le tracé de sa variation en fonction de la vitesse de chauffage est présentée figure 3-27.

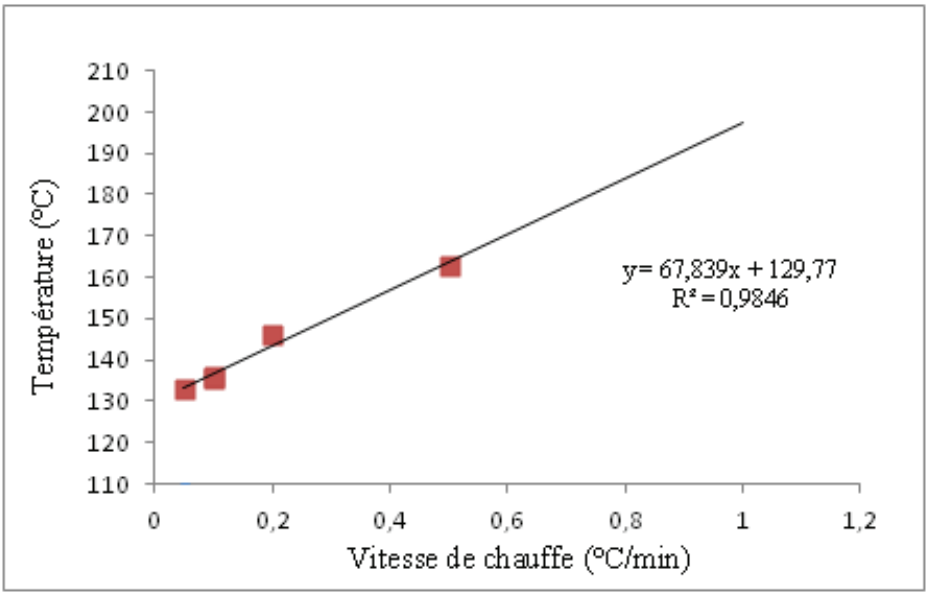


Figure 3-27 : Variation des températures du second sommet en fonction de la vitesse de chauffe

La courbe de régression simulée conduit à l'équation suivante : Y = 67,839 X + 129,77. Cette droite apporte deux informations. Tout d'abord, étant une droite affine, une proportionnalité entre la température du second sommet et la vitesse de chauffage est mise en évidence, ce qui correspond à un phénomène proche de l'équilibre, *i.e.* thermodynamique. Le deuxième sommet du pic exothermique est, de ce fait, attribué à la cristallisation du complexe.

L'extrapolation à vitesse nulle donne la température réelle de cristallisation et correspond à l'ordonnée à l'origine de la droite, soit 129,8°C.

III.3.d. Energie exothermique totale

La déconvolution des deux pics n'étant pas envisageable pour chacune des expérimentations, le suivi de la variation de l'énergie exothermique totale a d'abord été entrepris, dont les valeurs sont listés dans le tableau 3-4.

Tableau 3-4 : Valeurs des énergies exothermiques totales correspondantes aux principales expériences

Expérience	n_{Cu} (mmol)	n_{BTC} (mmol)	$V_{chauffe}$ (°C/mn)	Ratio Cu/BTC	Energie totale (J)
1	0,085	0,128	1	0,67	-16,77
2	0,085	0,128	0,5	0,67	-52,75
3	0,085	0,128	0,2	0,67	-55,92
5	0,085	0,128	0,05	0,67	-54,91
6	0,129	0,193	0,1	0,67	-79,37
7	0,172	0,258	0,1	0,67	-107,06
8	0,043	0,030	0,1	1,43	-23,08
9	0,053	0,037	0,1	1,43	-35,19
10	0,172	0,120	0,1	1,43	-99,30
12	0,185	0,129	0,1	1,43	-121,10

Comme les synthèses ont toutes été réalisées avec un excès d'acide afin d'éviter la formation d'oxydes de cuivre, il a été considéré que le cuivre serait le réactif limitant de la réaction, justifiant le choix de ce réactif pour l'étude de la variation de l'énergie exothermique.

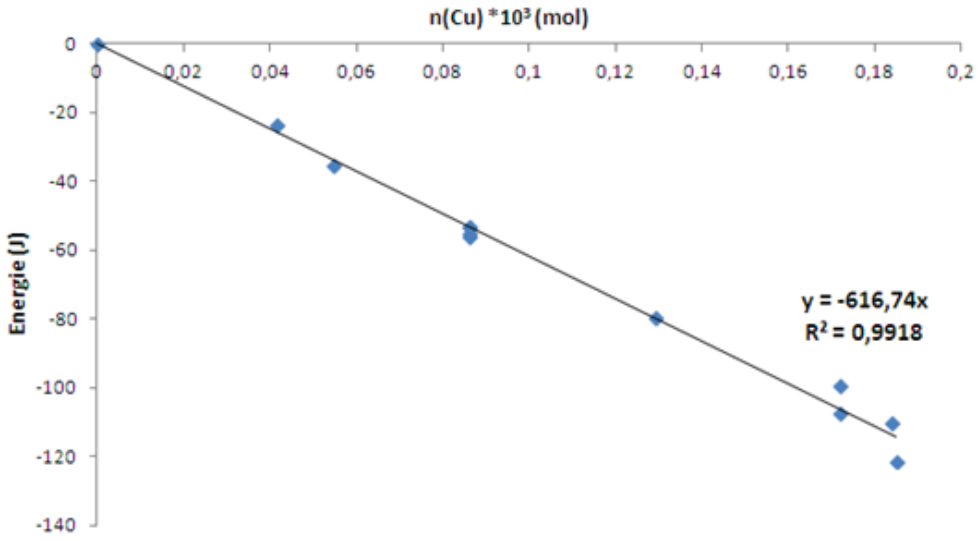


Figure 3-28 : Variation de l'énergie totale du phénomène en fonction de la quantité de matière de cuivre

La variation de l'énergie exothermique totale en fonction de la quantité de matière de cuivre n(Cu) est représentée figure 3-28. La courbe de tendance simulée, une droite d'équation Y = -616,74 X, a permis de mettre en évidence que le même pourcentage de cuivre réagit approximativement au cours de chaque synthèse puisque l'énergie est proportionnelle à la

quantité de cuivre initialement introduite dans le milieu réactionnel. La valeur de l'enthalpie correspond au coefficient directeur de cette équation, soit $\Delta H = -616{,}74$ kJ.mol^{-1}, avec une marge d'erreur d'environ 2%.

Afin de contrôler quelle quantité de cuivre placée initialement en solution réagit lors d'une synthèse solvothermale, une analyse par spectroscopie UV-visible a été réalisée sur le filtrat obtenue à la fin d'une série de synthèse reproduisant l'expérience 10. Une droite d'étalonnage, d'équation A = 16,12 [x] à la longueur d'onde 828nm et présentée figure 3-29, a été tracé afin de déterminer la concentration en cuivre (II) dans le filtrat. La proportionnalité entre l'absorbance, valant 0,07485 pour le filtrat, et la concentration permet de conclure qu'il reste environ 4,65 mmol.L^{-1} de cuivre en solution à la fin de synthèse solvothermale. Finalement, on peut conclure que 94% du cuivre initialement mis dans le milieu réactionnel est consommé au cours de la réaction et que la consommation totale du cuivre serait associée à une enthalpie de réaction $\Delta H = -616{,}74 * 100/94 = -656{,}11$ kJ.mol^{-1}.

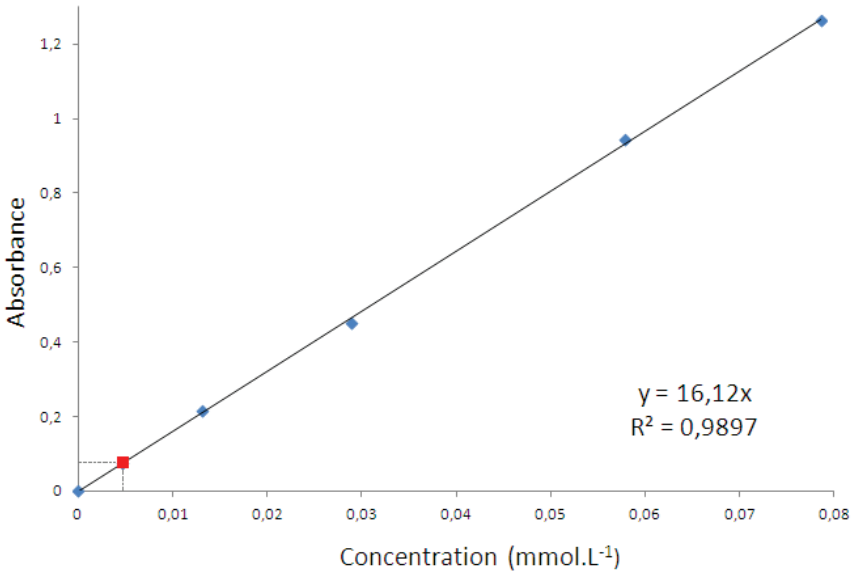


Figure 3-29 : Variation de l'absorbance en fonction de la concentration en Cu^{2+} par spectroscopie UV-visible (λ = 828nm, bleu : droite d'étalonnage ; rouge : filtrat après synthèse)

Isotherme à basse température

Afin de séparer au maximum les deux phénomènes observés, une expérience d'isotherme à basse température a été réalisée, l'expérience 13 du tableau 3-2. Le programme de température prévoit des vitesses de chauffage de 0,1°C/min et de refroidissement de

0,5°C/min avec une isotherme de 110°C réalisée pendant 100 heures. Le thermogramme est présenté figure 3-30.

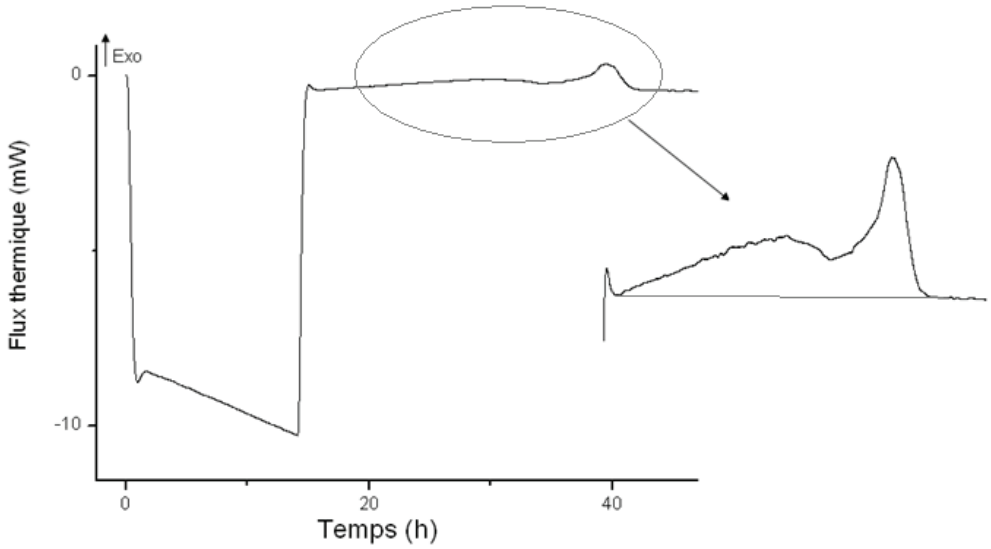


Figure 3-30 : Thermogramme de la synthèse du HKUST-1 avec une isotherme à 110°C pendant 100h (expérience 13)

Aucune variation de flux thermique n'est constatée sur le thermogramme au cours des phases de chauffe et de refroidissement. Deux pics exothermiques très étalés et proches sont obtenus au début du palier isotherme. Après moins de 30 heures d'isotherme, aucun autre phénomène n'est enregistré.

L'énergie totale de cette variation est de - 23,5 J, pour une quantité de cuivre de 0,041 mmol, ce qui correspond à la droite précédemment obtenue pour les synthèses réalisées à 180°C, soit une énergie de - 573 kJ.mol^{-1}. Les valeurs de T_{onset}, $T_{1er\ sommet}$ et $T_{2eme\ sommet}$ correspondantes aux courbes données figures 3-25 et 3-27, le premier pic est de nouveau attribué à la formation du MOF et le second à sa cristallisation. Le sommet du premier pic intervient après 14 heures d'isotherme et le second après 24 heures. A cette température, l'isotherme nécessaire est donc de l'ordre de 50 heures soit deux jours.

Le dédoublement des deux pics exothermiques étant assez significatif, une déconvolution a été réalisée, comme illustré figure 3-31. Cette déconvolution permet de déduire que le premier phénomène correspond à une énergie de -18 J et le second de -5,5 J. Sachant que la quantité de matière de cuivre introduite dans le milieu réactionnel est de 0,038 mmol et que 94% de ce

cuivre réagit d'après la précédente vérification par spectroscopie UV-visible, les énergies associées au premier et second phénomène sont respectivement de – 503,9 et – 153,9 kJ.mol^{-1}.

Cette expérience a permis de mettre en évidence que la formation des liaisons chimiques du HKUST-1 est environ trois fois plus énergétique que le phénomène de cristallisation.

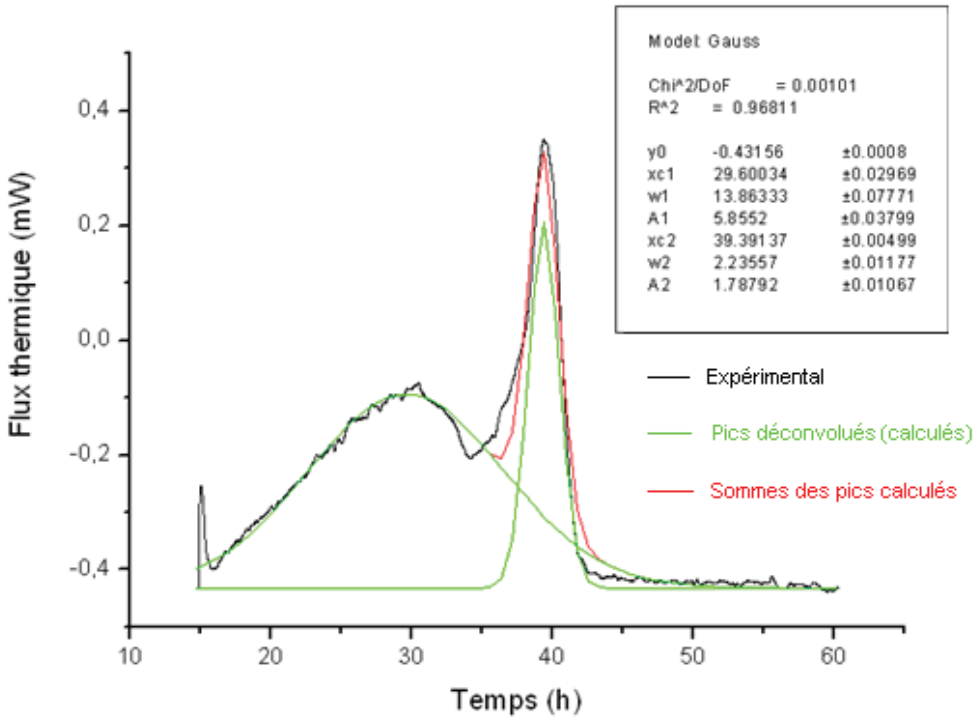


Figure 3-31 : Déconvolution du thermogramme de la synthèse en isotherme avec les valeurs de centre (Xc), largeur (w) et aire (A) (expérience 13)

IV. Application à la cristallogenèse de la synthèse solvothermale du HKUST-1

Les résultats obtenus à partir des différentes expériences calorimétriques, réalisées dans des conditions de synthèse diverses, ont ensuite été appliqués à la synthèse solvothermale.

Un domaine de réaction sera tout d'abord présenté, permettant de guider le choix des conditions de synthèse solvothermale. Ensuite, la cristallinité des échantillons récoltés sera évaluée et les différentes analyses seront présentées, les travaux réalisés dans le calorimètre étant reproductibles.

IV.1. Domaine de réaction

Un domaine réactionnel, englobant les températures associées à la réaction et à la cristallisation du complexe, a pu être déterminé en fonction de la vitesse de chauffe et est donné figure 3-32. Grâce à ce graphique, les paramètres expérimentaux de la synthèse pourront être choisis aisément en fonction des résultats espérés.

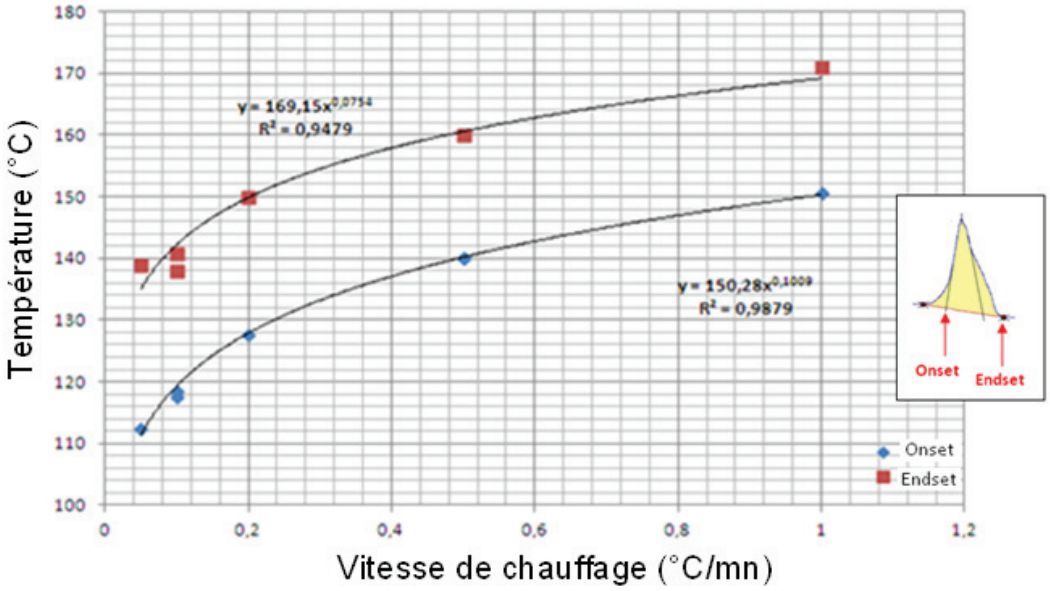


Figure 3-32 : Domaine de réaction et de cristallisation en fonction de la vitesse de chauffage

La comparaison entre ce domaine de cristallisation et les températures de formation de l'oxyde de cuivre vues au début du chapitre, permet par exemple de choisir les conditions optimales de synthèse conduisant à un composé pur. Les domaines de température associés au HKUST-1 et au Cu_2O sont rappelés dans le tableau 3-5.

Tableau 3-5 : Comparaison des domaines de cristallisation du HKUST-1 et Cu_2O

Vitesse de chauffe	0,1	0,2
HKUST-1	110 - 140	125 - 150
Cu_2O	127 - 147	144 - 160

Malgré quelques différences de conditions, notamment dû à l'interférence de l'acide trimésique dans le milieu réactionnel, cette comparaison permet d'avoir une indication sur les conditions expérimentales à choisir pour pouvoir éviter toute formation d'oxyde de cuivre

IV.2. Evolution de la cristallinité

Afin de suivre la cristallisation des échantillons, l'analyse par microscopie optique a été réalisée de manière systématique. Elle a permis dans un premier temps, de supposer qu'aucun oxyde de cuivre au sein du produit puisqu'aucun autre composé que le HKUST-1 n'est observé, comme présenté figure 3-33.

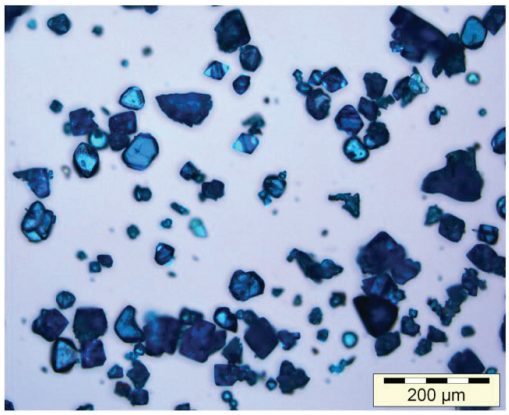


Figure 3-33 : Microscopie optique de l'échantillon de l'expérience 4 obtenu par calorimétrie

Dans un second temps, il a été possible de comparer la qualité des cristaux en fonction de la vitesse de chauffage imposée lors de la synthèse dans le calorimètre, la figure 3-34 présentant les résultats les plus pertinents. A de faibles vitesses, des cristaux plus grands et mieux formés sont obtenus.

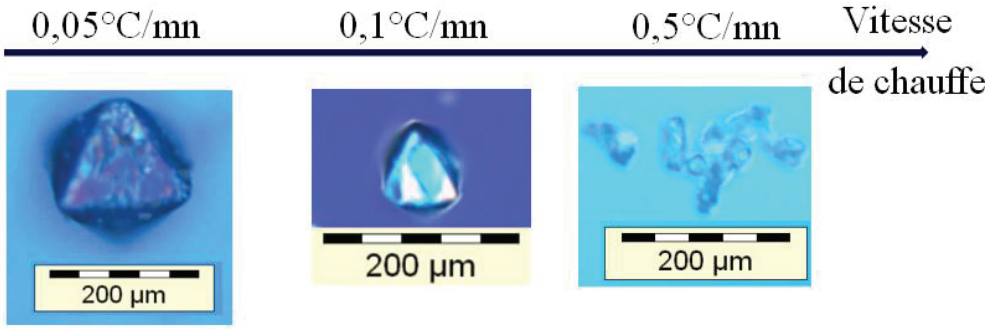


Figure 3-34 : Microscopie optique des échantillons synthétisés (gauche à droite : expériences 5, 10 et 2)

En suivant le modèle classique de croissance cristalline, à partir d'un germe, la vitesse lente de chauffage va donc favoriser la formation de cristaux de plus grandes tailles.

La synthèse solvothermale conduisant à la formation du HKUST-1 prévoit une vitesse de chauffe d'environ 1°C/mn et conduit à la formation de cristaux de taille comparable à ceux obtenus dans le calorimètre à vitesse équivalente.

IV.3. Caractérisation des échantillons

Après chaque expérience, le produit est récupéré, filtré et analysé par DRXP afin de confirmer la formation du composé souhaité et sa pureté.

Diffraction des rayons X sur monocristaux

Les cristaux obtenus ont permis de réaliser des tests de maille sur un diffractomètre de rayons X sur monocristaux afin de vérifier la correspondance avec les paramètres théoriques et la qualité des cristaux. L'expérience 5 conduit à un composé cristallisant selon le système cubique, dans le groupe d'espace centrosymétrique F m-3m (n°225) avec les paramètres de

maille suivants : a = 26,226 (7) Å et V = 18051 (10) Å^3. Ces valeurs diffèrent de maximum 1% par rapport aux données théoriques. La correspondance à 96% des taches de diffraction obtenues à cette maille montre une bonne cristallinité du produit synthétisé.

Diffraction des rayons X sur poudres

De façon systématique, la diffraction des rayons X sur poudre est réalisée pour chaque expérience et comparée au diagramme théorique afin de comparer la qualité des échantillons récoltés et de confirmer l'absence d'oxyde de cuivre. Ces comparaisons, précédemment présentée figure 3-22, ont déjà permis de juger qu'une meilleure cristallisation avait lieu lorsque la vitesse de chauffage était plus faible.

Une synthèse solvothermale a donc été réalisée dans des conditions similaires, soit avec une vitesse de chauffage de 0,1°C/mn et l'échantillon analysé par DRXP. La superposition de ce diffractogramme avec l'échantillon associé à un même protocole expérimental mais formé dans le calorimètre, présenté figure 3-35, permet de conclure que la cristallisation est meilleure dans le calorimètre. En effet, les pics ont une intensité relative plus importante dans le cas d'une expérience solvothermale réalisée dans le calorimètre.

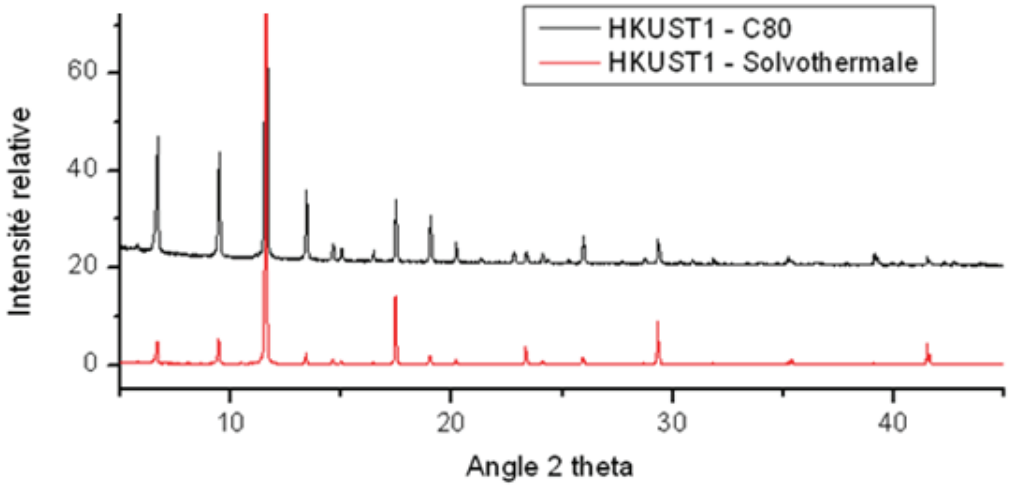


Figure 3-35 : Comparaison par DRXP des échantillons obtenus par solvothermale dans un four et par C80

Cette différence est due à la perte de chaleur possible dans la synthèse solvothermale tandis que le calorimètre n'en subit aucune. Les expériences ne sont donc pas parfaitement

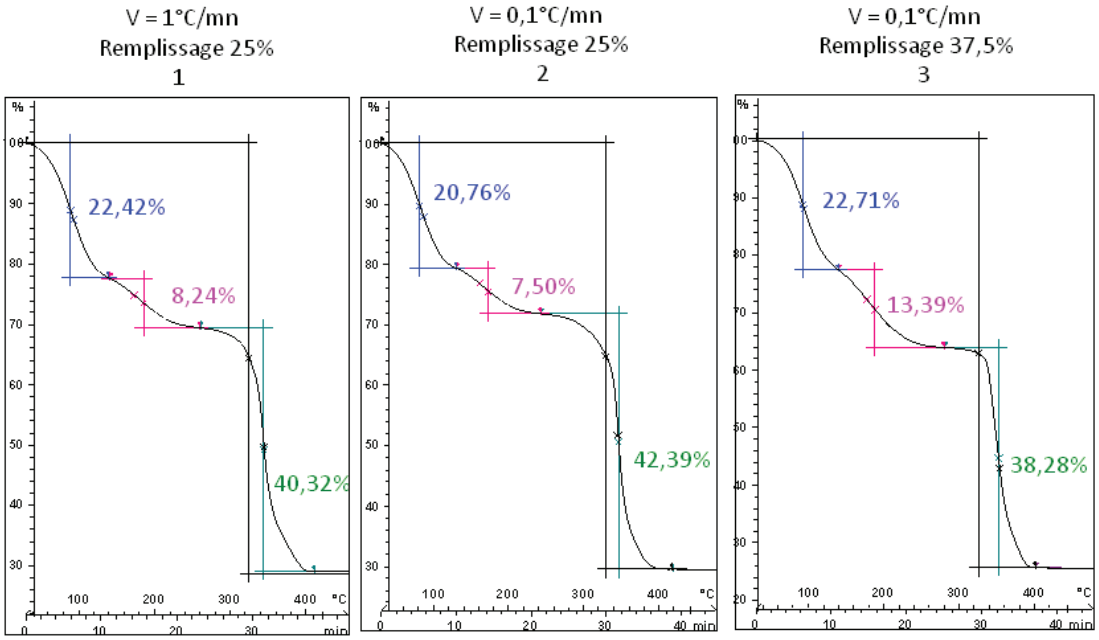
reproductibles dans un four programmable mais les informations obtenues sont importantes pour choisir les conditions de synthèse les mieux adaptées.

Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques, présentées figure 3-36, réalisées sur la plateforme d'analyse thermique du laboratoire, ont permis de comparer la qualité et la pureté des échantillons. Tout d'abord, une première perte de masse est constatée pour des températures inférieures à 250°C, de l'ordre de 30%. Elle correspond à l'évaporation des molécules d'éthanol et d'eau présentes dans les pores du complexe. Les pertes dues à la décomposition du HKUST-1 en oxyde de cuivre débutent à des températures supérieures à 250°C, comme indiqué dans la bibliographie.

En théorie, la perte de masse due à la décomposition d'un échantillon pur du MOF en Cu_2O serait : $(2xM_{MOF}-3xM_{Cu2O}) / (2xM_{MOF}) \times 100 = 64,4\%$.

Dans le cas d'une synthèse réalisée dans le calorimètre, les ATG permettent de remonter à des pourcentages de perte de masse, en ne considérant pas la présence de solvants. Ces valeurs sont proches de la valeur attendue, validant la bonne pureté des échantillons formés.

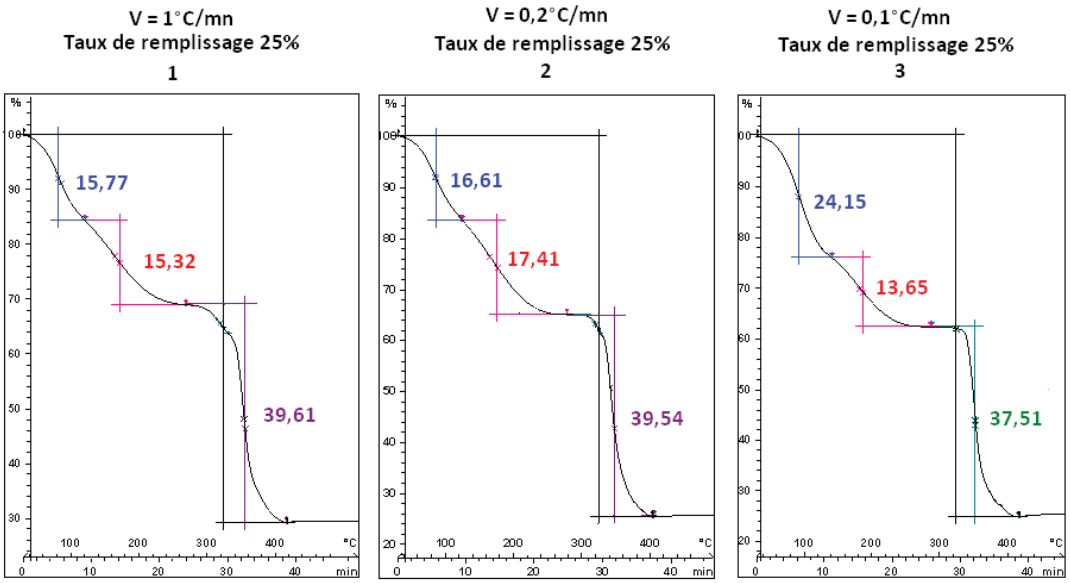


Expérience	1	21	3	théorique
Vitesse de chauffage Vc (°C/mn)	1	0,1	0,1	/
Décomposition du MOF (% avec solvant)	40,32	42,39	38,28	/
Décomposition du MOF (% sans solvant)	58,15	59,08	59,91	64,4

Figure 3-36 : ATG des HKUST-1 obtenus par calorimétrie avec une vitesse de chauffage de 10°C/mn sous l'air

L'écart constaté est dû à la formation de plusieurs oxydes de cuivre, CuO et Cu_2O suite à cette décomposition. On peut aussi constater que cette pureté est légèrement supérieure dans le cas de faibles vitesses de chauffage.

Pour les expériences équivalentes réalisées par voie solvothermale classique, les ATG présentées figure 3-37 montrent une nouvelle fois l'amélioration de la pureté en diminuant la vitesse de chauffage.



Expérience	1	2	3	théorique
Vitesse de chauffage Vc (°C/mn)	1	0,2	0,1	/
Décomposition du MOF (% avec solvant)	39,61	39,54	37,51	/
Décomposition du MOF (% sans solvant)	57,48	59,93	60,30	64,4

Figure 3-37 : ATG des HKUST-1 obtenus par voie solvothermale avec une vitesse de chauffage de 10°C/mn sous air

V. Conclusion

L'étude réalisée par suivi in-situ calorimétrique de la synthèse, permet de comprendre à quel moment se déroule les phénomènes physico-chimiques. Rapidement, il est possible de déterminer les étapes importantes de la synthèse solvothermale pour un milieu réactionnel précis.

Dans le cas du HKUST-1, après avoir étudié chaque réactif indépendamment, le protocole expérimental a pu être simplifié en démontrant l'importance de la phase de chauffage et l'absence d'influence de l'isotherme et de la phase de refroidissement. A partir des variations de flux de chaleur issues des différentes expériences, un domaine de réaction et de cristallisation a été établi, permettant d'accompagner le choix des conditions de synthèse. La variation de la pression a permis de montrer la libération de gaz, probablement un oxyde d'azote, au cours de la synthèse. Finalement, l'application des résultats obtenus par calorimétrie à la croissance cristalline du HKUST-1 pourra permettre d'avoir un meilleur contrôle sur la taille et la morphologie des cristaux synthétisés. La transposition des résultats n'est cependant pas totale puisque les appareils utilisés (four et C80) ne sont pas rigoureusement identiques, ce qui influence la synthèse de manière non négligeable.

L'application de cette étude calorimétrique à d'autres systèmes permettrait une meilleure compréhension des phénomènes influençant chacun des mécanismes de croissance cristalline en déterminant les paramètres jouant un rôle au cours de la synthèse solvothermale.

Chapitre 4 :

Synthèse de nouveaux MOFs

Chapitre 4 : Synthèse de nouveaux MOFs

I. MOFs dérivés de la porphyrine ……125
II. Synthèse des MOFs [Fe^{II}_3(TCPP)(pyr)$_2$] et [$Fe^{II}Fe^{III}_2$(μ-OH)$_2$(TCPP)(pyr)]……..…..129
II.1. Description structurale ……129
II.1.a. Maille quadratique [Fe^{II}_3(TCPP)(pyr)$_2$] …….……..……130
II.1.b. Maille orthorhombique [$Fe^{II}Fe^{III}_2$(μ-OH)$_2$(TCPP)(pyr)]..……..135
II.2. Synthèse solvothermale ……...……139
II.3. Caractérisations ……..……140
II.4. Etude comparative de DRXP …….……143
II.5. Stabilité …….……..144
II.6. Conclusion …….……145
III. Synthèse du MOF [Fe^{II}_3(TCPP)(bipy)$_2$]…….....146
III.1. Synthèse solvothermale ……146
III.2. Description structurale ……..147
III.3. Caractérisations ……...……...…151
III.4. Conclusion ……..……155
IV. Suivi calorimétrique de la synthèse de MOFs issus de la TCPP …...……..…156
IV.1. Suivi calorimétrique de la synthèse du TCPP-Al ….……156
IV.2. Suivi calorimétrique de la synthèse du [Fe^{II}_3(TCPP)(bipy)$_2$] ……..……159
V. Conclusion …….…163

Afin de synthétiser de nouveaux MOFs, une stratégie actuellement rencontrée est de former des polymères à partir de ligands comme des acétylacétonates[150], bipyridines[151], ferrocènes[152] ou porphyrines[153]. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à ces derniers. Tout d'abord, une présentation de MOFs à base de ligand porphyrinique sera faite via une introduction bibliographique. Ensuite, les MOFs synthétisés au sein du laboratoire à partir de la 4-tétra(carboxylphenyl)porphyrine (TCPP) seront présentés, ainsi que de courtes études calorimétriques, réalisées sans prise en compte de la pression, en essayant de transposer les acquis du suivi calorimétrique in-situ réalisé pour le HKUST-1, pour obtenir des informations utiles sur la synthèse de composés en quelques expériences.

I. MOFs dérivés de la porphyrine

Ligands porphyriniques

Une porphyrine est un macrocycle aromatique hétérocyclique constitué de quatre sous-unités de pyrrole jointes sur les carbones α par quatre ponts méthynes. Les ligands dérivés de la porphyrine et de métalloporphyrine sont des constituants activement utilisés pour la construction de MOFs ces dernières années du fait de leurs intéressantes fonctionnalités physiques, biologiques et chimiques, notamment leur grande taille et leur géométrie carrée rigide. [65]

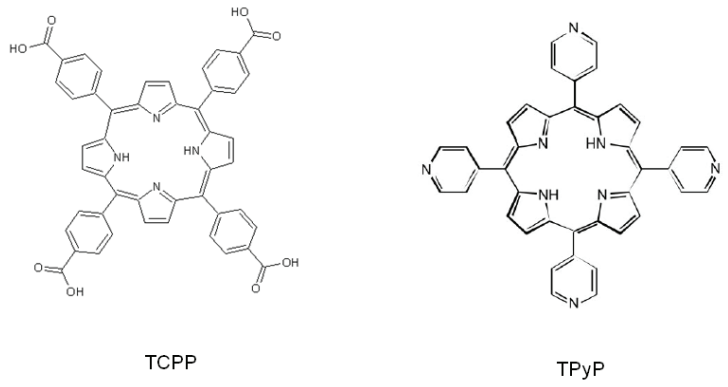


Figure 4-1 : Représentation de porphyrines utilisées pour la synthèse de MOF

[150] Y. Zhang, B. Chen, F. Fronczek, A. Maverick, Inorg.Chem., **2008**, *47*, 4433-4435
[151] K. Szeto, K. Kongshaug, S. Jakobsen, M. Tilset, K. Lillerud, Dalton Trans., **2008**, 2054-2060
[152] R. Horikoshi, T. Mochida, H. Moriyama, Inorg.Chem., **2002**, *41*, 3017-3024
[153] M. Shmilovits, M. Vinodu, I. Goldberg, Cryst.Growth Des., **2004**, *4*, 633-638

Plusieurs MOFs ont été édifiés à ce jour à partir des dérivées porphyriniques de type 4-hydroxyphenyl TOHPP, 4-amidophenyl, 4-(3',5'-diaminotriazino)phenyl, et surtout, 4-pyridil TPyP et 4-carboxylphenyl TCPP, représentés figure 4-1.[154] Leurs structures dépendent principalement des fonctions coordinantes du ligand, comme le montre les figures 4-2 et 4-3.

Coordination du cœur du ligand

Deux cas de figures sont rencontrés en ce qui concerne la partie centrale du ligand. Il sera, dans un premier lieu, possible que le MOF formé ne possède pas de métal au cœur de la porphyrine, comme dans le cas du MOF constitué du ligand TCPP et d'aluminium, nommé Al-PMOF[155], ou encore de celui constitué de TPyP et de plomb[156], comme représenté figure 4-2. Les ions métalliques se coordineront donc seulement au niveau des fonctions carboxylates. Dans le cas où un ion métallique serait placé au centre de la porphyrine, la synthèse du MOF se réalise généralement en deux temps. Tout d'abord, en insérant un ion métallique au cœur de la porphyrine puis en créant le réseau tridimensionnel en ajoutant un second métal. Il est donc possible de créer des composés polynucléaires en utilisant des métaux différents.

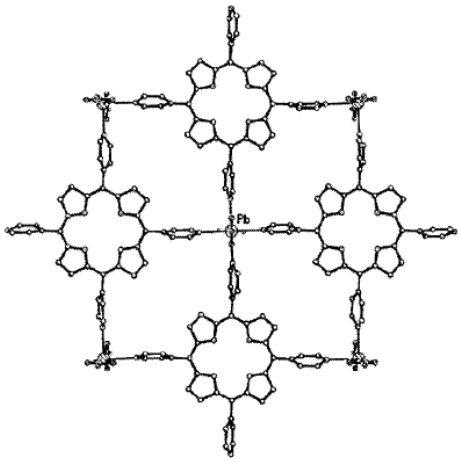


Figure 4-2 : Représentation structurale d'un MOF à base de TPyP et de plomb (II)[158]

[154] I. Goldberg, Chem. Commun., **2005**, 1243-1245
[155] A. Fateeva, P.A. Chater, C.P. Ireland, A.A. Tahir, Y.Z. Khimyak, P.V. Wiper, J.R. Darwent, M.J. Rosseinsky, Angew. Chem. Int. Ed. **2012**, *51*, 7440-7444
[156] D. Sun, F.S. Tham, A. Reed, P.D.W. Boyd, PNAS, **2002**, *99*, 5088-5092

Zou et al. ont reporté, en 2012, cinq nouvelles structures à partir du ligand porphyrinique TCPP et d'ion plomb (II), avec ou sans métal central dans le ligand.[157] Du fait des nombreux modes de coordination possibles pour les fonctions carboxylates, comme présenté dans le chapitre 5, certaines structures se distinguent par leurs métaux et par la coordination des groupements acide, comme illustré figure 4-3.

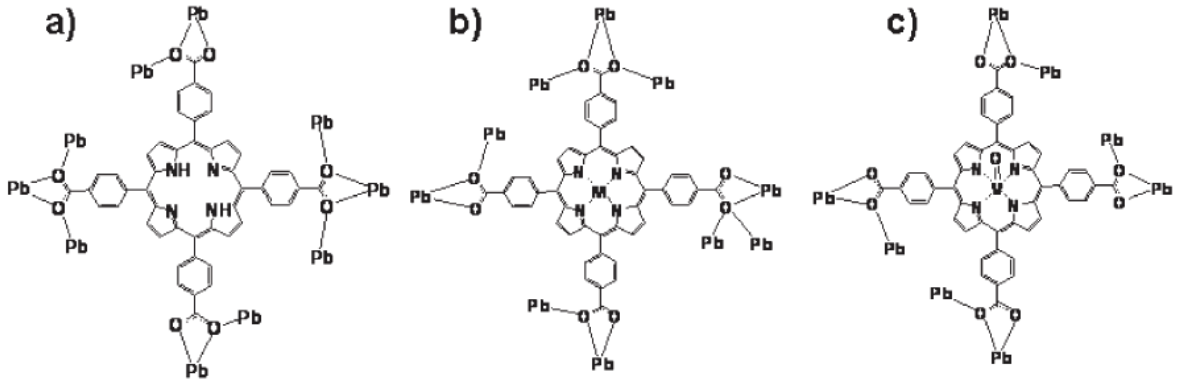


Figure 4-3 : Mode de coordination de la TCPP (b : M = Ni, Co, Cu /c : M = V)[7]

PPFs à ligands mixtes

Des MOFs constitués de ligands porphyriniques et d'une base coordinante ont été publiés par Barron et al. en 2008. [158,159] Des exemples de Porphyrin Paddle-wheel Frameworks (PPFs) obtenus sont présentés figure 4-4. Pour la synthèse, elle est réalisée en deux étapes : (a) le métal est coordiné à la TCPP afin de former un premier complexe de structure plane, (b) l'intermédiaire formé est mélangé à la 4,4'-bipyridil afin que celle-ci édifie un réseau tridimensionnel. Du point de vue structural, des plans composés de TCPP sont reliés les uns aux autres par les 4,4'-bipyridil et les dimères métalliques ont une configuration lanterne (paddle-wheel).

[157] C. Zou, M. Xie, G. Kong, C. Wu, CrystEngComm., **2012**, *14*, 4850-4856
[158] P.M. Barron, H.Son, C. Hu, W. Choe, Cryst.Growth Des., **2009**, *9*, 1960-1965
[159] E. Choi, P.M. Barron, R.W. Novotny, H.Son, C. Hu, W. Choe, Inorg.Chem., **2009**, *48*, 426-428

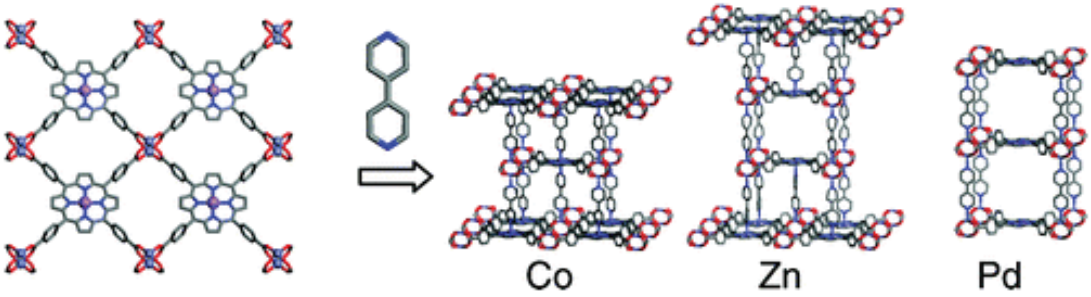


Figure 4-4 : Représentation des MOFs obtenus à partir de la TCPP [159]

Contrairement à la synthèse précédente où le réseau tridimensionnel est obtenu en deux temps, dans ce travail de thèse, la stratégie utilisée consiste à insérer une quantité suffisante d'ion métallique au sein du milieu réactionnel afin que ceux-ci se coordinent au cœur de la porphyrine et aux fonctions carboxylates des groupements en méso en une seule étape.

Taille de pores

Ces MOFs, constitués de ligands organiques de grandes tailles, présentent un fort caractère poreux dû à leurs grands pores. La PIZA-1, constituée de ligand porphyrinique TCPP et de cobalt, possède des canaux 14 x 7Å orientés selon a et 9 x 7Å selon b et c.[160]

Ces composés poreux possèdent des densités généralement faibles, mettant en évidence la grande place accessible au sein de la structure. Dans le cas des PPFs reportés par P. Barron, précédemment présentés, cette densité varie entre 0,498 $g.cm^{-3}$ et 0,645$g.cm^{-3}$. Pour certains composés, des mesures BET ont été réalisées afin d'accéder à la surface spécifique et au volume accessible des pores. Dans le cas de l'Al-PMOF, la surface spécifique BET mesurée est de 1400 $m^2.g^{-1}$. [157]

Dans ce travail de thèse, notre stratégie a consisté à combiner cette dernière voie de synthèse, mettant en jeu une base coordinante, tout en insérant une quantité suffisante d'ion métallique au sein du milieu réactionnel afin de coordiner le métal au cœur de la porphyrine et aux fonctions carboxylates.

[160] M. Kosal, J. Chou, S. Wilson, K. Suslick, Natur. Mater. **2002**, *1*, 118-121

II. Synthèse des MOFs $[Fe^{II}_3(TCPP)(pyr)_2]$ et $[Fe^{II}Fe^{III}_2(\mu\text{-}OH)_2(TCPP)(pyr)]$

Des études préliminaires réalisées par A. Fateeva et J. Warren, de l'université de Liverpool, ont permis de mettre en évidence que par synthèse solvothermale dans du DMF, la TCPP, le $FeCl_3$ et la pyrazine réagissent pour conduire à la formation de deux phases cristallines, qui correspondent à deux composés différents. Les structures des deux phases seront présentées ainsi que l'étude réalisée par diffraction des rayons X sur poudre dans le but d'isoler chacune des deux phases, en variant les différents paramètres expérimentaux comme la concentration. Un nouveau MOF, synthétisé en substituant la pyrazine par la 4,4'-bipyridine de la réaction précédente, sera ensuite décrit.

II.1. Descriptions structurales

L'observation de la poudre cristalline obtenue après la synthèse par microscopie optique a permis de constater la formation simultanée de deux phases distinctes. L'une d'elle cristallise dans une maille quadratique, avec une forme rectangulaire et l'autre dans une maille orthorhombique sous forme de carré. La structure de chaque phase cristalline a été résolue par diffraction des rayons X sur monocristaux, à l'Université de Lyon pour la maille quadratique et à celle de Liverpool pour la maille orthorhombique[161].

[161] Unpublished results

II.1.a. Maille quadratique $[Fe^{II}_3(TCPP)(pyr)_2]$

La phase cristallisant dans la maille quadratique, se présente sous la forme d'aiguilles, parfois même de rectangles lorsque les cristaux sont plus grands, comme présenté figure 4-5.

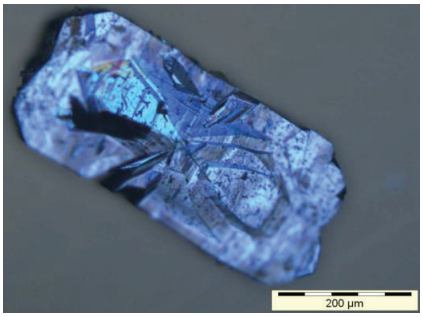


Figure 4-5 : Microscopie optique de la maille quadratique $[Fe^{II}_3(TCPP)(pyr)_2]$

Les données cristallographiques sont présentées dans le tableau 4-1 et les représentations structurales sur la figure 4-6. Le réseau tridimensionnel est édifié par des pyrazines qui coordinent l'atome de fer au cœur de la porphyrine et le relie aux atomes de fer coordinés par les carboxylates et forment des clusters de fer de type paddle-wheel. Chaque TCPP est donc entourée de quatre paddle-wheels indépendants des uns des autres et cette configuration conduit à une maille contenant deux pyrazines par TCCP.

Tableau 4-1: Données cristallographiques du $[Fe^{II}_3(TCPP)(pyr)_2]$

	$[Fe^{II}_3(TCPP)(pyr)_2]$
Couleur	violet
Formule empirique	$C_{56}H_{24}Fe_3N_8O_8$
Masse molaire [g.mol^{-1}]	1104,4
Système cristallin	quadratique
Groupe d'espace	I 4/m
a [Å]	16,7130 (9)
b [Å]	16,7130 (9)
c [Å]	16,530 (2)
V [Å^3]	4617,3 (7)
Z	2
Taille [mm]	1,008x0,208x0,066
Completeness	99,59
R_{int}	0,1196
R1 et wR2	0,14869 / 0,11736

La stœchiométrie de trois atomes de fer pour un ligand porphyrinique $TCPP^{6-}$ complètement déprotoné exige que l'atome de fer soit au degré d'oxydation +II. Il apparait donc que dans les conditions utilisées, le fer, initialement au degré d'oxydation +III, a été réduit.

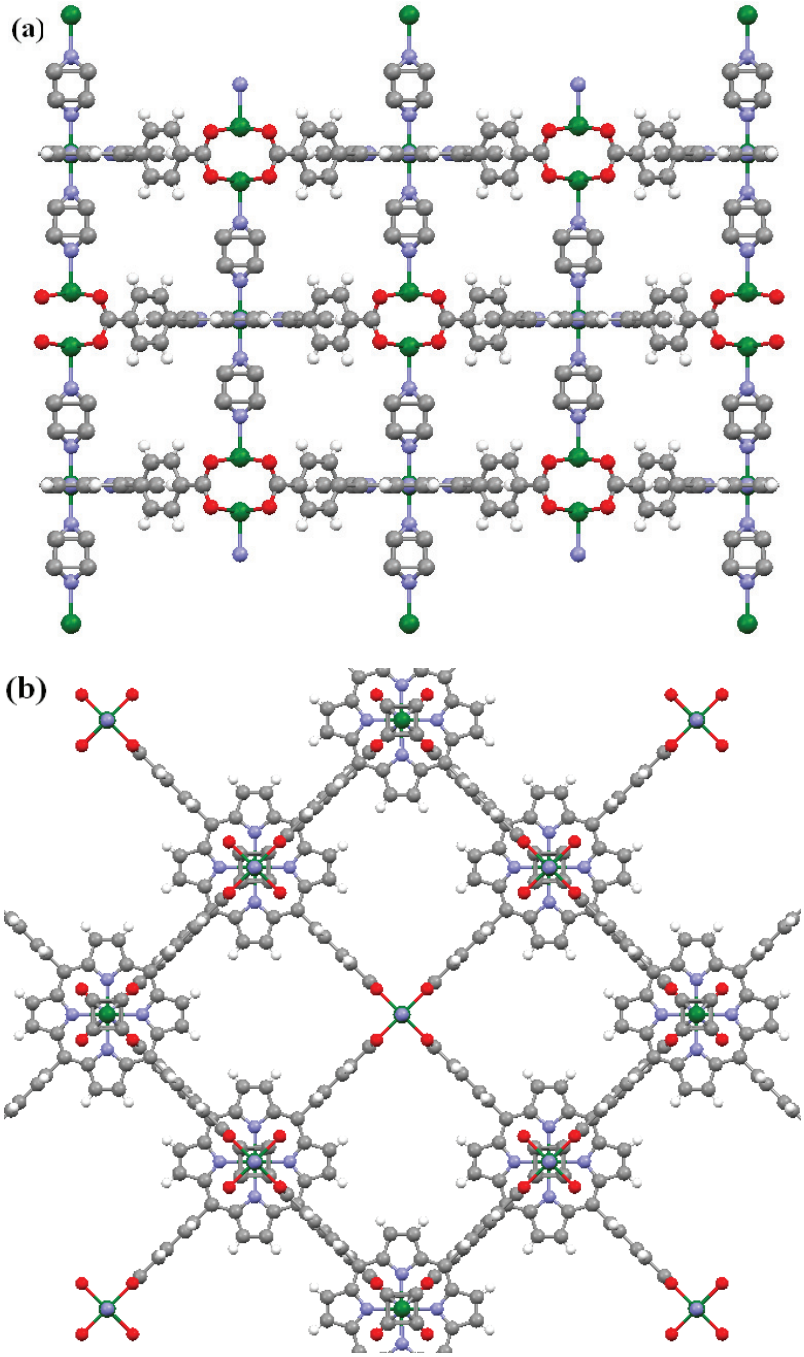


Figure 4-6 : Projection structurale du $[Fe^{II}_3(TCPP)(pyr)_2]$ selon : (a) a et (b) c
(fer : vert/oxygène : rouge/carbone : gris/ azote : bleu/hydrogène : blanc)

Concernant le fer(II) situé dans le cœur porphyrinique, représenté figure 4-7, son environnement est constitué de quatre liaisons avec les azotes porphyriniques, avec des distances Fe-N de 1,9874 (5) Å, ainsi que deux azotes issus de deux pyrazines différentes, avec des distances Fe-N de 1,9269 (5) Å. Ces distances sont normales pour un ion fer (II) au centre d'une porphyrine.

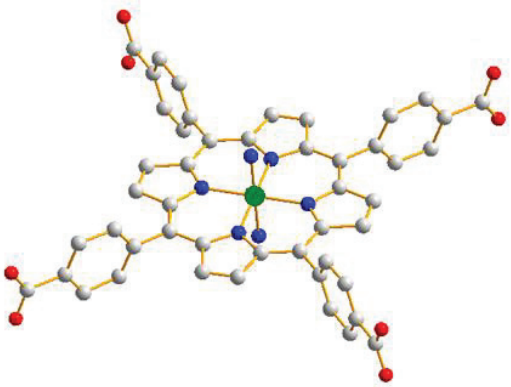
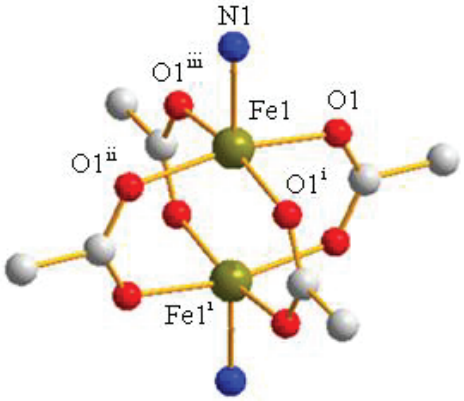


Figure 4-7 : Représentation de l'environnement du fer présent au cœur de la TCPP
(fer : vert/oxygène : rouge/carbone : blanc/ azote : bleu)

Concernant le paddle-wheel de fer représenté tableau 4-2, chaque atome métallique est entouré de quatre oxygènes issus de quatre groupements carboxylates différents de quatre TCPP. Un azote provenant d'une pyrazine vient compléter la sphère de coordination du métal dans les dimères métalliques.

Tableau 4-2 : Représentation de l'environnement du fer dans le paddle-wheel
(fer : vert/oxygène : rouge/carbone : blanc/ azote : bleu)



	d (Å)		θ (°)		Symétrie
Fe1-N1	2,0585 (5)	N1-Fe1-O1	96,827 (3)	$O1^{i}$	-y ; x : z
Fe1-O1	2,0531 (3)	N1-Fe1- $O1^{i}$	96,827 (3)	$O1^{ii}$	- x ; -y ; z
Fe1-$O1^{i}$	2,0531 (3)	N1-Fe1- $O1^{ii}$	96,827 (3)	$O1^{iii}$	y ; -x ; z
Fe1-$O1^{ii}$	2,0531 (3)	N1-Fe1- $O1^{iii}$	96,827 (3)	$Fe1^{i}$	x ; -y ; 1-z
Fe1-$O1^{iii}$	2,0531 (3)	O1-Fe1- $O1^{i}$	89,190 (40)		
Fe1-$Fe1^{i}$	2,7007 (7)	O1-Fe1- $O1^{ii}$	166,347 (49)		
		O1-Fe1- $O1^{iii}$	89,190 (40)		
		$O1^{i}$ -Fe1- $O1^{ii}$	89,190 (40)		
		$O1^{i}$ -Fe1- $O1^{iii}$	166,347 (49)		
		$O1^{ii}$ -Fe1- $O1^{iii}$	89,190 (40)		

Bond Valence Sum

Afin de vérifier le degré d'oxydation des fers présents dans le paddle wheel, un calcul de liaison de valence (*Bond Valence Sum* noté BVS) a été réalisé à partir de l'équation suivante[162] :

$$DO = \sum_i \exp\left(\frac{Ri - di}{b}\right)$$

Où DO est le degré d'oxydation du centre métallique considéré possédant i liaisons, d_i est la distance mesurée cristallographiquement entre le métal et l'atome coordiné, b est une constante universelle[163] égale à 0,37Å et R_i est un paramètre empirique caractéristique de la liaison de valence pour le degré d'oxydation considéré[164]. Les valeurs de Ri et les calculs de BVS, avec l'hypothèse que le DO puisse être +II ou +III sont donnés dans le tableau 4-3.

[162] N.E Brese, M. O'Keeffe, Acta Cryst., **1991**. *B47*, 192-197
[163] I.D. Brown, D. Altermatt, Acta Cryst., **1985**, *B41*, 244
[164] W. Liu, H.H. Thorp, Inorg. Chem., **1993**, *32*, 4102-4105

Tableau 4-3 : Bond Valence Sum des fers du paddle wheel de $[Fe^{II}_3(TCPP)(pyr)_2]$

	Fe^{2+}	Fe^{3+}
R_i pour Fe-O (Å)	1,700	1,765
R_i pour Fe-N (Å)	1,769	1,815
BVS Fe1 (paddle wheel)	1,997	2,374

Ce calcul conduit à une valeur de DO = 1,997 pour le fer considéré, il est donc bien en accord avec le degré d'oxydation +II.

Paramètre structural d'Addisson

Dans le cas de la pentacoordination, il existe deux géométries limites, représentées figure 4-8, la pyramide base carrée et la bipyramide trigonale.

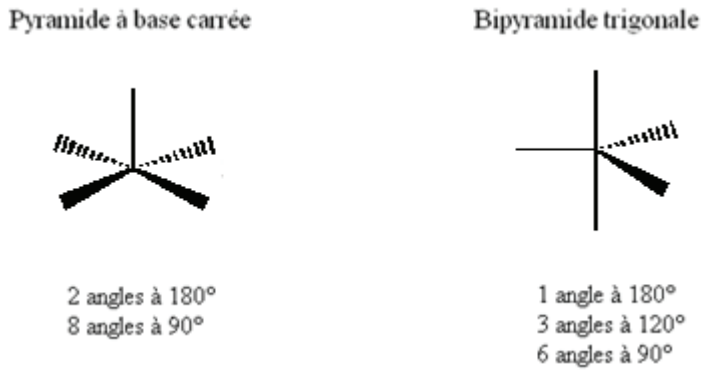


Figure 4-8 : Représentation des deux géométries limites de la pentacoordination

Afin de connaître la configuration géométrique associée au centre métallique, le paramètre structural d'Addison[165] τ a été calculé. En définissant α et β comme les deux plus grands angles, il est possible de calculer le paramètre $\tau = (\beta - \alpha) / 60$. Lorsque $\tau = 0$, la géométrie sera une pyramide base carrée et si $\tau = 1$, alors elle sera de la forme d'une bipyramide trigonale. Dans le cas des paddle-wheels de fer du $[Fe^{II}_3(TCPP)(pyr)_2]$, les deux plus grands angles valant tous deux 166,4°, on obtient $\tau = 0$. La géométrie du polyèdre de coordination est donc celle d'une pyramide à base carrée, géométrie attendue dans le cas des paddle-wheels.

[165] A. Addison, T. Nageswara Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. Verschoor, J.Chem.Soc., Dalton Trans., **1984**, 1349-1356

En utilisant les logiciels Mercury et Platon[166], il est possible de simuler le volume accessible du polymère.[167] Ici, il correspond à un volume de 2538 Å^3 soit 55,1% du volume de la maille. Les pores de cette structure, représentés figure 4-10, forment des canaux qui se propagent dans les trois directions, les principaux étant selon l'axe c. La représentation des pores est donnée figure 4-9.

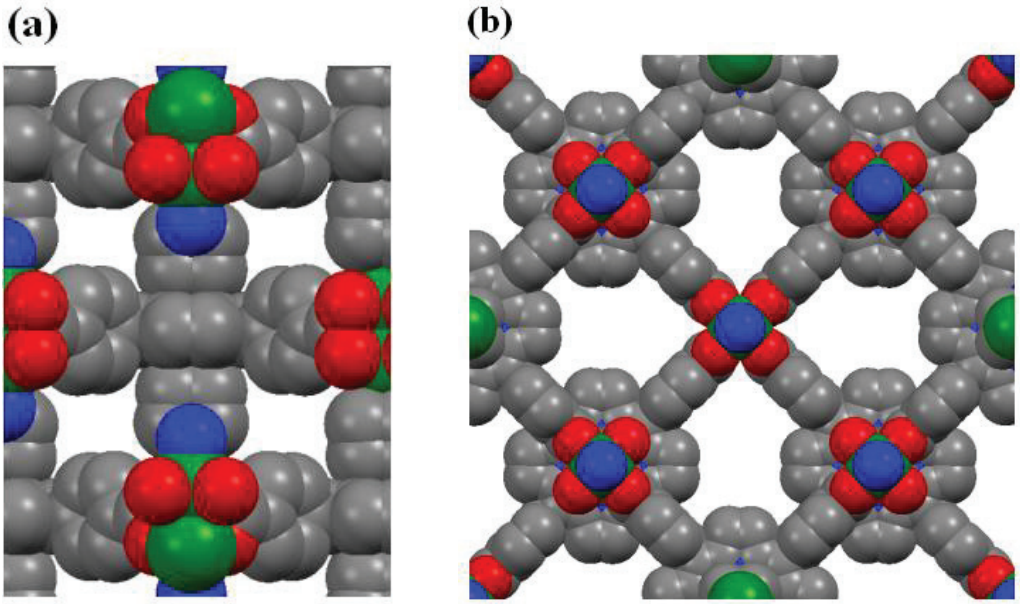


Figure 4-9: Représentation des pores du $[Fe^{II}_3(TCPP)(pyr)_2]$ selon les axes : (a) a et (b) c
(fer : orange/oxygène : rouge/carbone : gris/ azote : bleu)

II.1.b. Maille orthorhombique $[Fe^{II}Fe^{III}_2(\mu\text{-}OH)_2(TCPP)(pyr)]$

La phase cristallisant dans la maille orthorhombique, se présente sous la forme de carrés fins, comme présenté figure 4-10. Les différentes projections structurales sont illustrées figure 4-11 et les données cristallographiques tableau 4-4.

[166] A. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, The Nederlands, **2005**
[167] L.J. Barbour, Chem. Commun., **2006**, 1163-1168

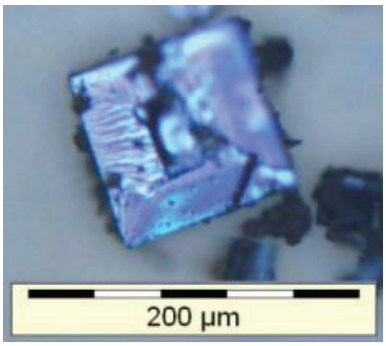


Figure 4-10 : Microscopie optique de la maille orthorhombique $[Fe^{II}Fe^{III}_2(\mu\text{-}OH)_2(TCPP)(pyr)]$

Cette phase présente une structure très différente de celle de la phase précédente. Le réseau tridimensionnel est assuré par les pyrazines reliant entre eux les atomes de fer situés dans le cœur porphyrinique par les carboxylates coordinés à d'autres atomes de fer mais selon un mode de coordination différent. Ici, les fers coordinés par les carboxylates sont également reliés par les hydroxo HO- pontant formant des chaînes infinies Fe-O-Fe-O-Fe, déjà décrite dans la littérature[168]. Cette configuration conduit à une maille cristalline contenant une pyrazine par TCPP.

Tableau 4-4 : Données cristallographiques de $[Fe^{II}Fe^{III}_2(\mu\text{-}OH)_2(TCPP)(pyr)]$[161]

	$[Fe^{II}Fe^{III}_2(\mu\text{-}OH)_2(TCPP)(pyr)]$
Couleur	violet
Formule empirique	$C_{52}H_{20}Fe_3N_6O_8$
Masse molaire [g.mol^{-1}]	1024,3
Système cristallin	orthorhombique
Groupe d'espace	C mmm
a [Å]	6,7988(7)
b [Å]	32,911(4)
c [Å]	16,6843(19)
V [Å^3]	3733,20(73)
Z	2

[168] H. Hummel, E. Bill, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, Inorg. Chim. Acta, **1999**, *291*, 258-265

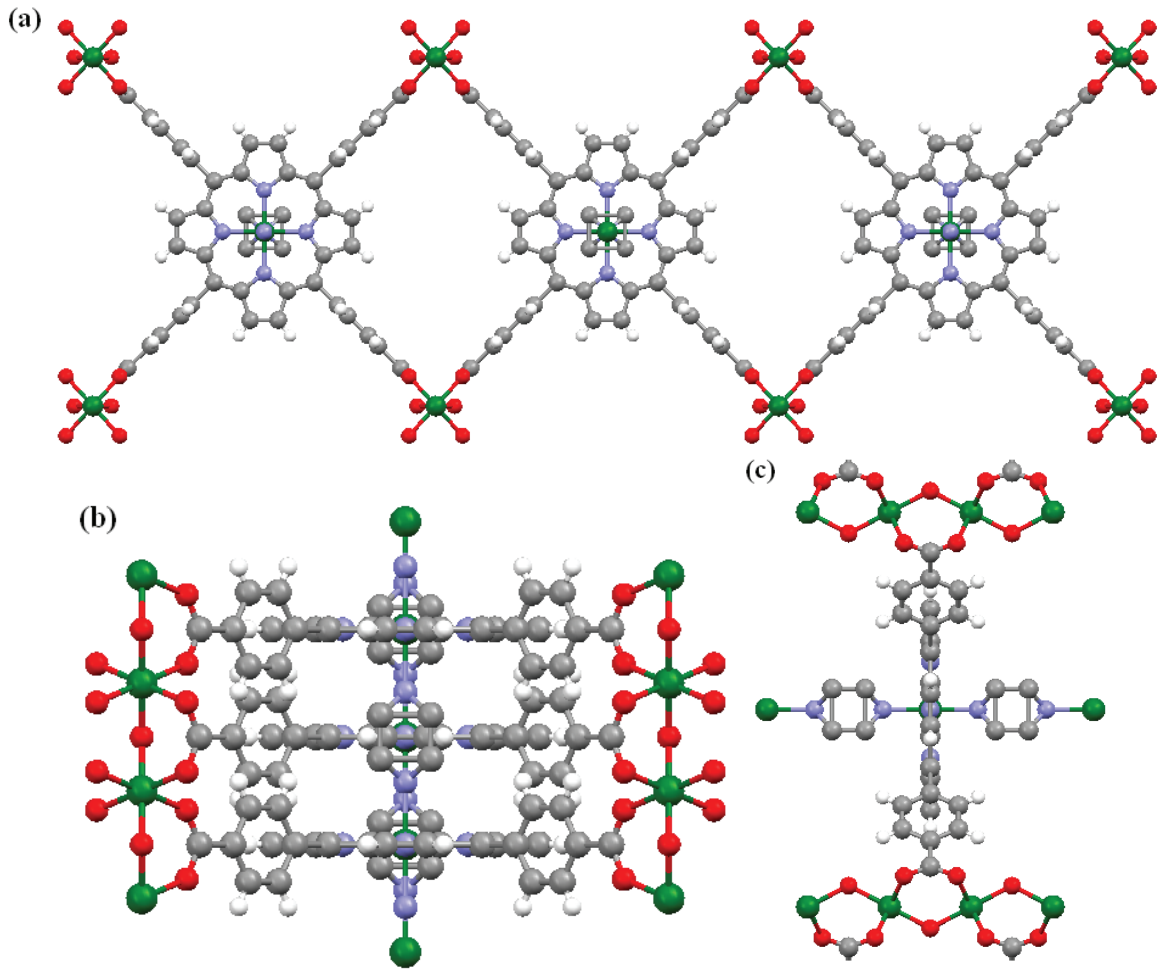
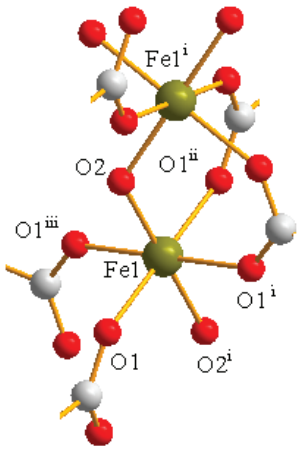


Figure 4-11: Projections structurales du $[Fe^{II}Fe^{III}_2(\mu\text{-}OH)_2(TCPP)(pyr)]$ selon (a) axe a (b) axe b et (c) axe c (fer : vert/oxygène : rouge/carbone : gris/ azote : bleu/hydrogène : blanc)

La stœchiométrie de trois fer pour un ligand porphyrinique $TCPP^{6-}$ complètement déprotoné et deux hydroxo HO- exige que les fers soient au degré d'oxydation +II et +III (1 Fe^{2+} + 2 Fe^{3+}). Dans le cas présent, seul une partie des ions fer (III) présents dans la maille ont été réduits.

Pour le fer(II) situé dans le cœur porphyrinique, ayant la même représentation que figure 4-7, son environnement est identique à celui de la phase quadratique et est constitué de quatre liaisons avec les azotes porphyriniques, avec des distances Fe-N de 1,9987 (2) Å, ainsi que deux azotes issus de deux pyrazines différentes, avec des distances Fe-N de 1,9779 (2) Å.

Tableau 4-6 : Représentation de l'environnement du fer dans la chaîne du $[Fe^{II}Fe^{III}_2(\mu\text{-}OH)_2(TCPP)(pyr)]$
(fer : vert/oxygène : rouge/carbone : gris/ azote : bleu/hydrogène : blanc)



	d (Å)		θ (°)		Symétrie
Fe1-O1	2,0119 (2)	O1-Fe1- O2	88,330 (7)	O1^{i}	1.5-x ; 0.5-y ; 2-z
Fe1-O1^{i}	2,0119 (2)	O1-Fe1- O1^{i}	89,907 (10)	O1^{ii}	x ; 1+y ; 2-z
Fe1-O1^{ii}	2,0119 (2)	O1-Fe1- O1^{ii}	180,000	O1^{iii}	x ; 1+y ; 2-z
Fe1-O1^{iii}	2,0119 (2)	O1-Fe1- O1^{iii}	90,093 (9)	O2^{i}	x ; 1+y ; z
Fe1-O2	1,9176 (2)	O1-Fe1- O2^{i}	91,670 (9)	Fe1^{i}	x ; 1+y ; z
Fe1-O2^{i}	1,9176 (2)	O2-Fe1- O1^{i}	91,670 (9)		
Fe1-Fe1^{i}	3,3994 (4)	O2-Fe1- O1^{ii}	91,670 (9)		
		O2-Fe1- O1^{iii}	88,330 (7)		
		O2-Fe1- O2^{i}	180,000		
		O1^{i} -Fe1- O1^{ii}	90,093 (9)		
		O1^{i} -Fe1- O1^{iii}	180,000		
		O1^{i} -Fe1- O2^{i}	88,330 (7)		
		O1^{ii} -Fe1- O1^{iii}	89,907 (10)		
		O1^{ii} -Fe1- O2^{i}	88,330 (7)		
		O1^{iii} -Fe1- O2^{i}	91,670 (9)		
		Fe1-O2-Fe1^{i}	124,839 (6)		

Concernant la chaîne de fer, elle est constituée d'ion métallique entouré de quatre oxygènes issus de quatre groupements carboxylates différents et de deux oxygènes, O3 et O6, provenant de deux ions hydroxo HO^-, pontant entre les atomes de fer, comme représenté tableau 4-6. L'angle Fe1-O2-Fe2 de 124,8° est en accord avec un hydroxo pontant les ions Fe(III) (Fe-OH-Fe).

Afin de vérifier le degré d'oxydation des fers présents dans la chaîne, le BVS[162] a été calculé (formule p133). Les valeurs de Ri et les calculs de BVS, avec l'hypothèse que le DO puisse être +II ou +III sont donnés dans le tableau 4-5. Conduisant à une valeur de DO = 3,376 pour le fer considéré, il est bien en accord avec le degré d'oxydation +III.

Tableau 4-5 : Bond Valence Sum des fers de la chaîne de $[Fe^{II}Fe^{III}_2(\mu\text{-}OH)_2(TCPP)(pyr)]$

	Fe^{2+}	Fe^{3+}
R_i pour Fe-O (Å)	1,700	1,765
BVS Fe1 (chaîne)	2,989	3,376

Concernant les pores du composé, dans le cas présent, le volume accessible simulé est de 1856 $Å^3$, soit 49,7% du volume de la maille élémentaire, les principaux canaux de ce MOF étant orientées selon l'axe a.

II.2. Synthèse solvothermale

Le mode opératoire de la synthèse solvothermale initiale est référencé comme expérience 1 du tableau 4-1[161] : 0,114 mmol de 4-tetra-(carboxylphenyl) porphyrine (TCPP) et 0,342 mmol de $FeCl_3.6H_2O$ sont mélangés dans 10 mL de DMF sous agitation pendant 10 minutes. 0,912 mmol de pyrazine est ensuite ajouté au mélange. Après 5 minutes d'agitation à température ambiante, la solution est placée dans l'enceinte en téflon (50 mL) de l'autoclave puis chauffée dans un four à 180°C pendant 15h. Après refroidissement, la poudre cristalline obtenue est lavée avec du DMF puis de l'acétone.

Afin d'isoler chacune des deux phases en présence, de nombreuses expériences ont été réalisées en modifiant différents paramètres comme les proportions stoechiométriques, la concentration et les vitesses de chauffage et de refroidissement. Les principales sont présentées dans le tableau 4-7.

Tableau 4-7 : Principales synthèses solvothermales réalisées entre TCPP, $FeCl_3.6H_2O$ et pyrazine, avec une température maximale de 180°C

Expérience	Stœchiométrie (TCPP:Fer:pyr)	$[x_{TCPP}]$ ($mmol.L^{-1}$)	Temps chauffage	Temps refroidissement	Isotherme (180°C)
1	1 :3 :8	11.4	4h	4h	15h
2	1 :3 :4	11.4	4h	4h	15h
3	1 :3 :4	11.4	4h	4h	30h
4	1 :3 :8	11.4	4h	4h	30h
5	1 :3 :16	11.4	4h	4h	30h
6	1 :3 :4	8.87	15h	15h	/
7	1 :3 :4	11.4	15h	15h	/
8	1 :3 :4	11.4	15h	15h	15h
9	1 :3 :2	11.4	24h	24h	15h
10	1 :3 :4	11.4	24h	24h	15h
11	1 :3 :8	11.4	24h	24h	15h
12	1 :3 :4	11.4	36h	36h	15h
13	1 :3 :8	11.4	36h	36h	15h

II.3. Caractérisations

Diffraction des rayons X sur poudres

L'analyse DRXP a été réalisée de façon systématique sur les poudres obtenues après chaque synthèse. Pour les deux phases étudiées précédemment, le pic de plus forte intensité correspond pour les phases quadratique et orthorhombique, respectivement à des valeurs de 7,48° et 7,54° en 2θ. Pour la phase quadratique $[Fe^{II}_3(TCPP)(pyr)_2]$, les autres pics importants apparaissent à des valeurs de 2θ = 10,8° , 18,5° et 22,6° tandis que pour la phase orthorhombique $[Fe^{II}Fe^{III}_2(\mu\text{-}OH)_2(TCPP)(pyr)]$, les principaux pics sont à 2θ = 5,3°, 12°, 13,2°, 14,3° et 19,5°.

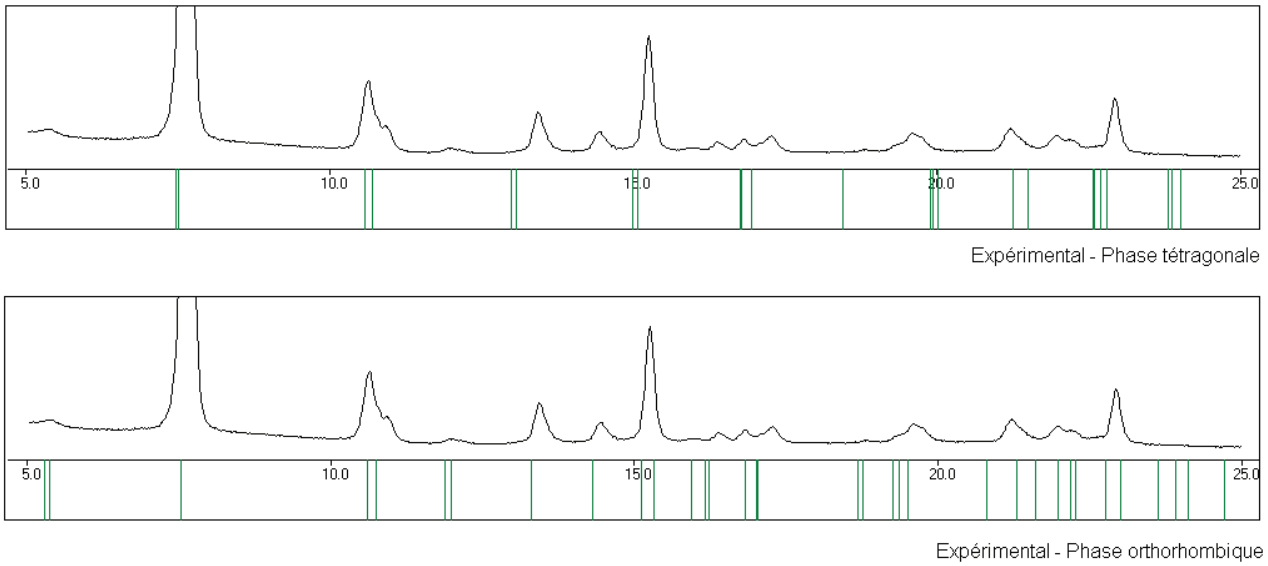


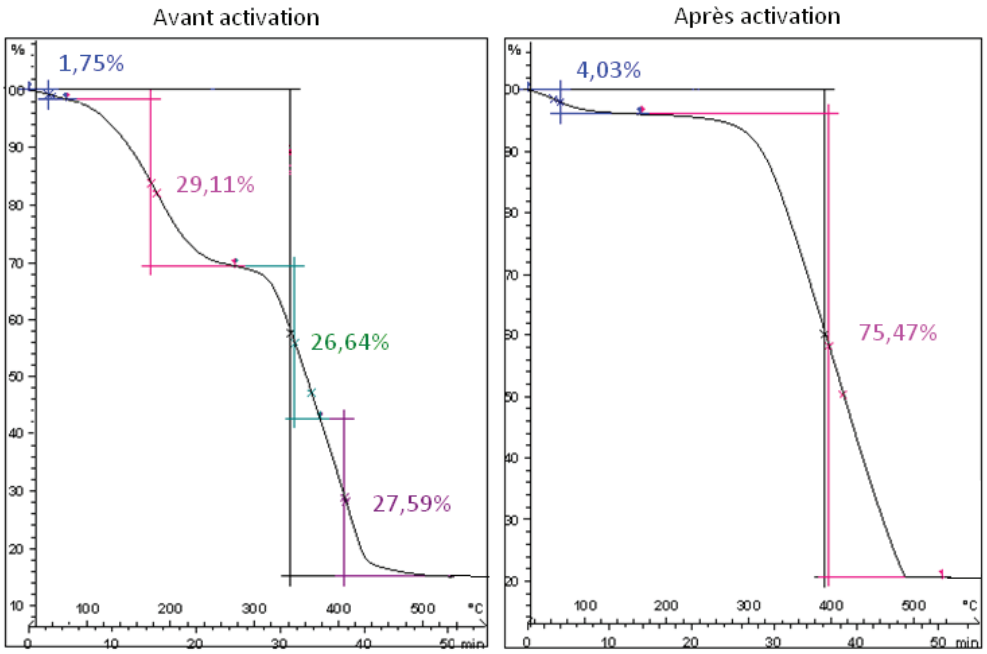
Figure 4-12: Comparaison du DRXP de l'expérience 2 avec les valeurs calculées des deux phases

Comme la figure 4-12 le montre pour l'expérience 2, la présence des deux phases a été mise en évidence, les diffractogrammes théoriques étant très proches. L'étude de l'influence des paramètres sera donc faite par observation et comparaison de l'intensité des pics obtenus. Par exemple, à $2\theta = 10{,}8°$, la phase quadratique présente un pic d'intensité relative de 20% et pour la phase orthorhombique, de 1%.

Analyse thermogravimétrique

Les deux phases n'ayant pas été isolées l'une de l'autre, aucune mesure BET n'a été réalisée. Avant d'observer un éventuel départ de molécules de solvants présents dans les pores des MOFs, des ATG données figure 4-13, ont été effectuées. La forme de la courbe obtenue démontre la présence d'éléments volatiles au sein du composé, qui lui, se décompose à de plus hautes températures.

Avant activation, une première perte de 1,75% a lieu pour des températures inférieures à 100°C, correspondant à la perte d'1,5 molécule d'eau par maille. S'en suit une importante perte de masse de 29,11%, attribuée à l'évaporation du solvant présent dans les pores suite à la synthèse, soit six molécules de DMF par maille. Les solvants ont été totalement évaporés à partir de 260°C. La partie organique du composé se dégrade à partir de 280°C. La masse résiduelle restante correspond à l'oxyde de fer Fe_2O_3 formé suite à la calcination du polymère.



Expérience	Avant activation	Après activation	théorique
Décomposition du MOF (% avec solvant)	54.23	75.47	/
Décomposition du MOF (% sans solvant)	78.44	78.64	76.61

Figure 4-13: ATG avant et après activation du complexe à 10K/mn

Après activation, correspondant au chauffage à 170°C du composé pendant une nuit afin d'enlever le maximum de solvant présent dans les pores, l'ATG montre une perte de masse de 4,5% à basses températures, associée l'évaporation de l'eau. La comparaison des deux ATG montre une diminution significative de la quantité de solvants présents dans l'échantillon. Ensuite, comme observée avant activation, la structure du polymère va se détériorer à partir de 280°C pour se transformer en oxyde de fer Fe_2O_3 dès 500°C.

Les pourcentages de perte de masse associée à la décomposition du complexe, sans prise en compte du solvant, sont respectivement de 78,44% et 78,64% pour des analyses réalisées avant et après activation. Ces valeurs ont été calculées en considérant que l'oxyde final formé est le Fe_2O_3. En théorie, en prenant compte du calcul décrit dans le chapitre 2 et en utilisant comme masse molaire de MOF la moyenne des deux phases en présence noté M_{MOF}, on obtient : $(2xM_{MOF}-3xM_{Fe2O3})$ / $(2xM_{MOF})$ x 100 = 76,61%. L'écart d'environ 2% entre les valeurs expérimentales et théoriques permet de conclure que la poudre analysé ne contient que les deux phases.

II.4 Etude comparative par diffraction des rayons X sur poudre

Chaque synthèse réalisée a conduit à la formation simultanée des deux phases présentées. Afin de les isoler, une étude comparative des diffractogrammes obtenus sur poudres a été réalisée afin de comprendre l'influence des différents facteurs dans la synthèse, comme les rapports stœchiométriques entre les réactifs ou la concentration.

Influence de la quantité de pyrazine

Les diffractogrammes des expériences 3 et 5, se distinguant de part la quantité de pyrazine initialement placée dans la solution, respectivement 4 et 16 équivalents, sont comparés figure 4-14.

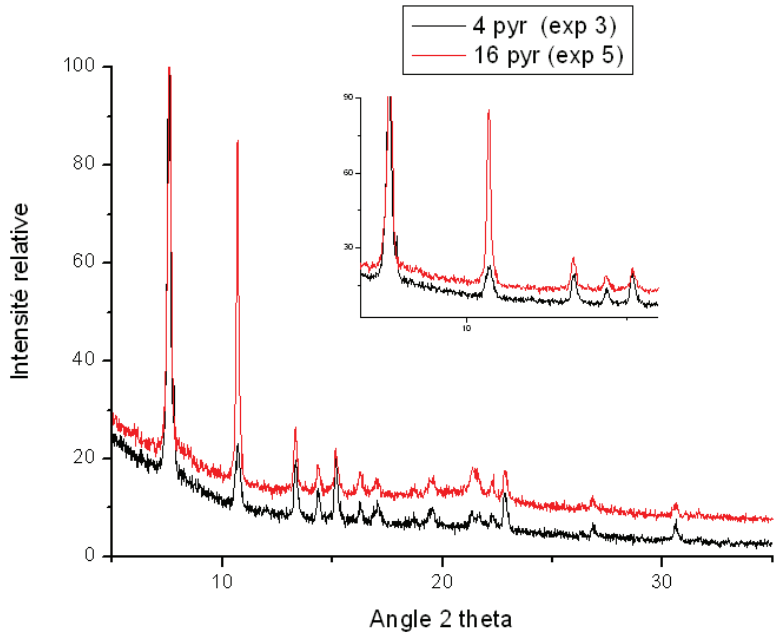


Figure 4-14: Comparaison des diffractogrammes sur poudre des expériences 3 et 5

En augmentant la quantité de pyrazine, l'intensité d'un pic caractéristique de la phase quadratique, situé à un angle de 10,7°, croit de manière très significative. Cependant, les pics situés à 13,2 et 15,1° ayant toujours une intensité proche, les deux phases sont toujours en présence. En ajoutant plus de pyrazine, la phase quadratique sera donc privilégiée sans être isolée de la phase orthorhombique.

Influence de la concentration en réactifs

Les diffractogrammes des expériences 6 et 7, se distinguant de part la concentration en réactifs initialement placée dans la solution, respectivement 11,4 mmol.L^{-1} et 22,8 mmol.L^{-1}, sont comparés figure 4-15.

La variation d'intensité de trois pics sont observées afin d'évaluer l'influence de la concentration sur les phases synthétisées. Le pic situé à 10,8°, attribué à la phase quadratique [Fe^{II}_3(TCPP)(pyr)$_2$], reste de même intensité pour les deux concentrations. Dans le cas des pics attribué à la phase orthorhombique [$Fe^{II}Fe^{III}_2$(μ-OH)$_2$(TCPP)(pyr)], celui à 13,4° va augmenter de 1% et celui à 14,4° de 0,3%. Ces faibles variations engendrées par l'augmentation de la concentration, indiquent que le [$Fe^{II}Fe^{III}_2$(μ-OH)$_2$(TCPP)(pyr)] est légèrement privilégié sans que la formation de l'autre phase soit défavorisée. Il est donc possible de conclure que la variation de la concentration ne permet pas d'isoler l'une des deux phases.

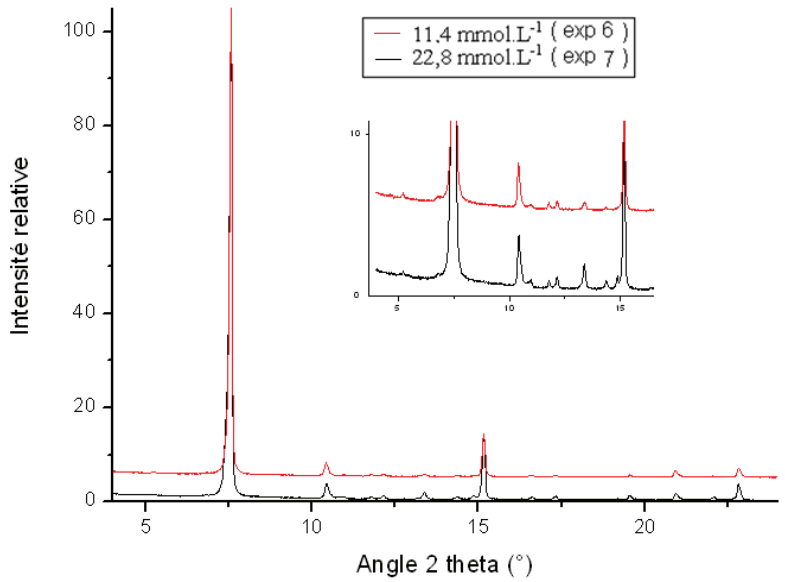


Figure 4-15: Comparaison des diffractogrammes sur poudre des expériences 6 et 7

II.5. Stabilité

Une mesure BET n'a pas pu être envisagée car chacune de deux phases n'a pas pu être isolée de façon pure ou très majoritaire. La comparaison des diffractogrammes réalisés sur des échantillons avant et après activation, présentés figure 4-16, permet de constater l'apparition

d'un pic à 10,8° et la disparition de celui à 13,3°. Aucun pic n'est observé pour des angles supérieurs à 16° en 2θ. Les composés se dégradent donc légèrement, rendant à priori difficile une mesure de porosité puisque la surface spécifique et les tailles de pores dépendent de la structure cristalline du polymère.

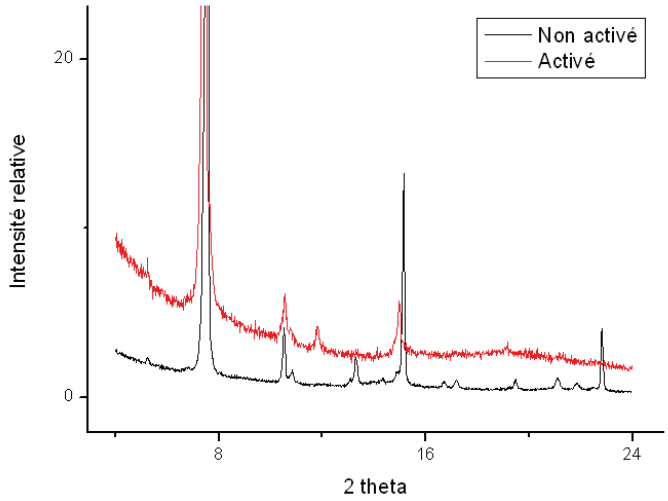


Figure 4-16 : Comparaison des DRXP de l'expérience 7 avant et après activation

II.6. Conclusion

Les deux phases obtenues sont des structures complexes et distinctes, où trois mêmes précurseurs sont mis en jeu. Le sel métallique $FeCl_3$ utilisé dans le mélange réactionnel va être partiellement réduit en ion fer(II) pour former la phase orthorhombique $[Fe^{II}Fe^{III}_2(\mu\text{-}OH)_2(TCPP)(pyr)]$ et complètement réduit pour la phase quadratique $[Fe^{II}_3(TCPP)(pyr)_2]$. Malgré la variation des différents facteurs, aucune des deux phases n'a pu être isolée, laissant supposer qu'elles se forment en même temps dans le milieu réactionnel.

La pyrazine est un élément organique de petite taille, pouvant facilement s'insérer entre deux ligand porphyrinique tout en laissant la possibilité de former des chaînes de fer au niveau des carboxylates. De ce fait, aucune des deux phases n'est complètement privilégiée au cours de la synthèse. Face à la difficulté d'interprétation des diffractogrammes afin d'isoler les deux composés cristallins, des essais ont été réalisés avec une autre base, plus grande, dans le but d'éviter la formation de la maille orthorhombique.

III. Synthèse du MOF $[Fe^{II}_3(TCPP)(bipy)_2]$

En utilisant la 4,4'-dipyridine au lieu de la pyrazine, un nouveau composé a été obtenu, présentant une seule phase dont la structure a été déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. Nous avons ensuite étudié ses propriétés magnétiques et sa stabilité par analyse thermogravimétrique.

III.1. Synthèse solvothermale

Afin d'obtenir des cristallites de taille suffisante pour réaliser une résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal, plusieurs synthèses solvothermales ont dû être réalisées en modulant les conditions expérimentales. Certaines expériences sont présentées dans le tableau 4-8. Toutes ont été réalisées avec la même quantité massique initiale de TCPP (50 mg) dans 10 mL de DMF.

Tableau 4-8 : Principales synthèses solvothermales réalisées avec la TCPP, le $FeCl_3$ et la bipy, avec une température maximale de 180°C et une concentration en TCPP de 6.33 $mmol.L^{-1}$

Expérience	Stœchiométrie (TCPP:Fer:bipy)	Temps chauffage	Temps refroidissement	Isotherme (180°C)
1	1 :3 :2	4h	4h	15h
2	1 :3 :2	12h	12h	15h
3	1 :3 :2	24h	24h	15h
4	1 :3 :2	36h	36h	15h
5	1 :3 :2	12h	24h	15h

La synthèse qui a conduit à la formation des cristaux les plus gros a été réalisée de la manière suivante : 0,0633 mmol de TCPP et 0,188 mmol de $FeCl_3.6H_2O$ sont mélangés à 10 mL de DMF sous agitation pendant 10 minutes. Puis 0,128 mmol de 4,4'-dipyridine sont ensuite ajoutés au mélange. Après 5 minutes, la solution est placée dans l'enceinte en téflon de 50 mL de l'autoclave qui est ensuite placé un four pour être amené à 180°C en 24h. Après 15h d'isotherme, l'autoclave est refroidi en 24h pour revenir à température ambiante. Les cristaux foncés sont ensuite lavés avec du DMF et de l'acétone.

Grâce à la microscopie optique, la formation de cristaux carrés violets est constatée, comme illustré figure 4-17, de tailles pouvant atteindre 650x660 µm.

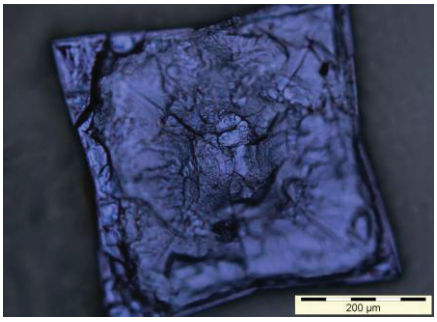


Figure 4-17 : Microscopie optique du $[Fe^{II}_3(TCPP)(bipy)_2]$

III.2. Description structurale

Les données cristallographiques sont présentées tableau 4-9 et les projections structurales selon a et b figure 4-18. Cette configuration conduisant à une maille contenant deux pyrazines par TCPP, la formule de ce composé est $[Fe^{II}_3(TCPP)(bipy)_2]$. Il est donc isostructural au PPF de cobalt (II) publié par Choi et al.[159] Comme dans les structures précédentes, les atomes de fer sont de degré d'oxydation +II.

Tableau 4-9: Données cristallographiques de $[Fe^{II}_3(TCPP)(bipy)_2]$

	$[Fe^{II}_3(TCPP)(bipy)_2]$
Couleur	violet noir
Formule empirique	$C_{68}H_{40}Fe_3N_8O_8$
Masse molaire [g.mol^{-1}]	1264,66
Système cristallin	quadratique
Groupe d'espace	I 4/mmm
a [Å]	16,6489(8)
b [Å]	16,6489(8)
c [Å]	25,194(3)
V [Å^3]	6983,4(9)
Taille [mm]	0,6480 x 0,6139 x 0,2835
ρ_{calc} [g.cm^{-3}]	0,601
Z	2
Completeness	99,71
R_{int}	0,06
R1 et wR2	0,08105 / 0,09317

De même que dans le cas de la phase quadratique du composé obtenu avec la pyrazine, le réseau tridimensionnel est édifié par des dipyridines qui coordinent l'atome de fer au centre

de la porphyrine et le relient aux atomes de fer coordinés par les groupes carboxylates, formant des clusters de fer de type paddle-wheel. Chaque ligand porphyrinique est donc entouré de quatre dimères métalliques indépendants des uns des autres. Ici encore, la stœchiométrie exige que les atomes de fer soient au degré d'oxydation +II.

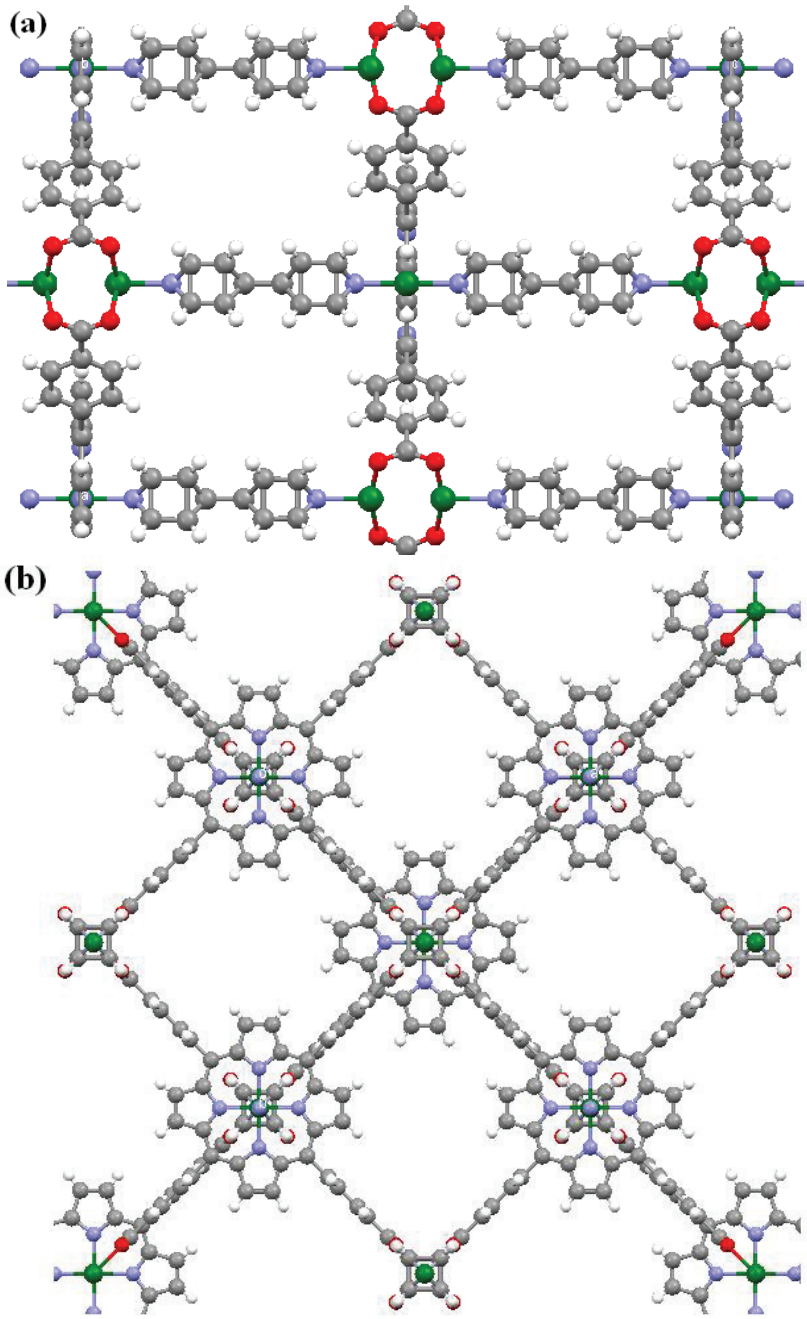
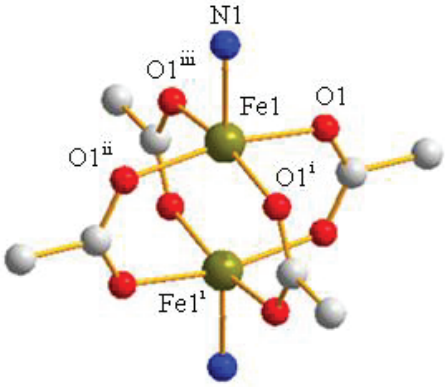


Figure 4-18 : Projection structurale selon : (a) a et (b) c
(fer : vert/oxygène : rouge/carbone : gris/ azote : bleu/hydrogène : blanc)

La structure est similaire à celle de $[Fe^{II}_3(TCPP)(pyr)_2]$. : Concernant le fer(II) situé dans le cœur porphyrinique, représenté figure 4-7, son environnement est constitué de quatre liaisons avec les azotes porphyriniques, avec des distances Fe-N de 1,9862 (1) Å, ainsi que deux azotes issus de deux pyrazines différentes, avec des distances Fe-N de 2,0105 (2) Å. L'environnement du fer est composé uniquement d'azotes, dont deux sont des amines déprotonées, l'ion métallique étant de degré d'oxydation +II.

Concernant le dimère de fer de type paddle wheel, représenté tableau 4-11, chaque atome métallique est entouré de quatre liaisons avec des oxygènes issus de quatre groupements carboxylates différents de quatre ligands porphyriniques TCPP. Un azote provenant d'une dipyridine vient compléter la sphère de coordination du métal.

Tableau 4-11 : Représentation de l'environnement du fer dans le dimère de fer
(fer : vert/oxygène : rouge/carbone : blanc/ azote : bleu)



	d (Å)		θ (°)		Symétrie
Fe1-N1	2,0735 (2)	N1-Fe1-O1	98,482 (4)	$O1^{i}$	-y ; x : z
Fe1-O1	2,0497 (1)	N1-Fe1- $O1^{i}$	98,482 (4)	$O1^{ii}$	- x ; -y ; z
Fe1-$O1^{i}$	2,0497 (1)	N1-Fe1- $O1^{ii}$	98,482 (4)	$O1^{iii}$	y ; -x ; z
Fe1-$O1^{ii}$	2,0497 (1)	N1-Fe1- $O1^{iii}$	98,482 (4)	$Fe1^{i}$	x ; -y ; 1-z
Fe1-$O1^{iii}$	2,0497 (1)	O1-Fe1- $O1^{i}$	88,753 (3)		
Fe1-$Fe1^{i}$	2,8217 (3)	O1-Fe1- $O1^{ii}$	163,036 (3)		
		O1-Fe1- $O1^{iii}$	88,753 (3)		
		$O1^{i}$ -Fe1- $O1^{ii}$	88,753 (3)		
		$O1^{i}$ -Fe1- $O1^{iii}$	163,036 (3)		
		$O1^{ii}$ -Fe1- $O1^{iii}$	88,753 (3)		

L'atome de fer Fe1 étant pentacoordiné, le paramètre structural τ a pu être calculé. Les deux plus grands angles, valant chacun 163,036°, permettent d'obtenir $\tau_{Cu1} = 0$. La géométrie structurale du métal est donc celle d'une pyramide à base carrée.

Afin de vérifier le degré d'oxydation des fers présents dans le paddle-wheel, un calcul de liaison de valence a été réalisé. Ce calcul, dont les résultats sont donnés dans le tableau 4-12, conduit à une valeur de DO = 2,32 pour le fer considéré, il est bien en accord avec le degré d'oxydation +II.

Tableau 4-12 : Bond Valence Sum des fers du paddle wheel de $[Fe^{II}_3(TCPP)(bipy)_2]$

	Fe^{2+}	Fe^{3+}
R_i pour Fe-O (Å)	1,700	1,765
R_i pour Fe-N (Å)	1,769	1,815
BVS Fe1 (paddle wheel)	1,993	2,350

Conduisant à une valeur de DO = 1,993 pour le fer considéré. Il est bien en accord avec le degré d'oxydation +II.

Simulation des pores

D'après le logiciel Mercury, le volume accessible du polymère est de 4486Å^3, soit 64,2% de son volume total. De plus, la faible densité de ce composé, d'une valeur de 0,601 g.cm^{-3}, confirme son caractère poreux. Des canaux sont dirigés selon les trois axes, comme illustré figure 4-19.

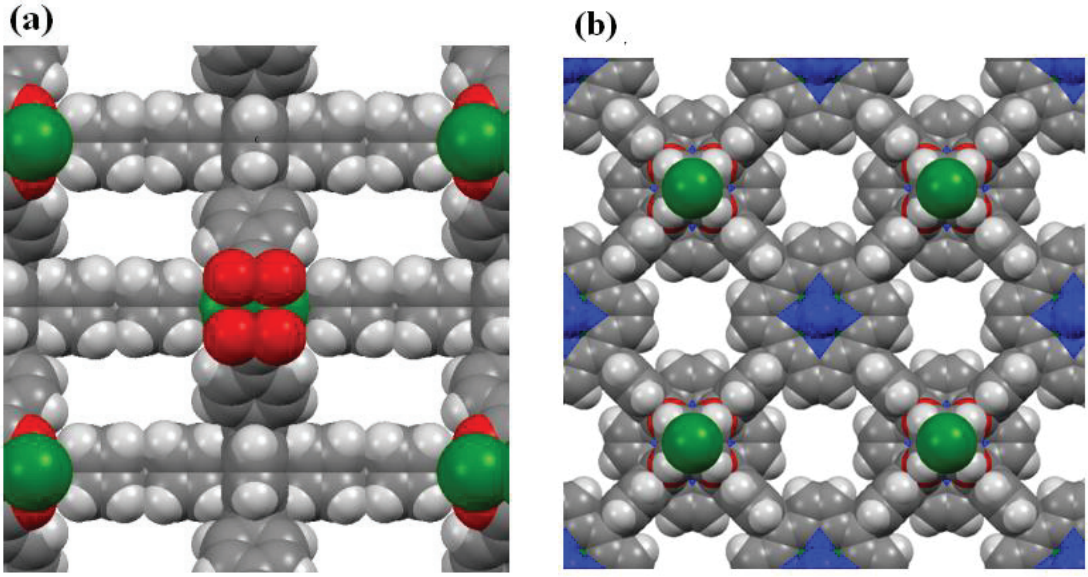


Figure 4-19: Représentations des pores du $[Fe^{II}_3(TCPP)(bipy)_2]$ selon les axes : (a) b et (b) c
(fer : vert/oxygène : rouge/carbone : gris/ azote : bleu/hydrogène : blanc)

III.3. Caractérisations

Afin de vérifier que la phase cristalline de l'échantillon est pure, des mesures DRX sur poudre ont été réalisées et comparées au diffractogramme calculé à partir de la structure déterminée par diffraction des rayons X sur monocristal. La coïncidence des pics permet de déduire qu'une phase unique est synthétisée.

Diffraction des Rayons X sur poudre

Une comparaison des diffractogrammes sur poudre réalisés sur le composé avant et après une activation à 160°C pendant 15h et présentés figure 4-20, permet de conclure à une faible stabilité de la structure. Avant activation, le diffractogramme montre que la cristallinité du MOF se dégrade déjà rapidement à l'air ambiant. Après activation dans un four à 160°C, les deux seul pics encore nettement observables sont le pic caractéristique du composé, à 8°, et celui à 10,7° en 2θ.

Du fait de cette dégradation, aucun analyse de manométrie d'adsorption/désorption d'azote n'a été réalisée car la porosité d'une polymère de coordination est directement liée à sa structure cristalline, mais aussi par manque de moyens. Dans le cas présent, elle semble trop fragile puisqu'elle se dégrade très rapidement.

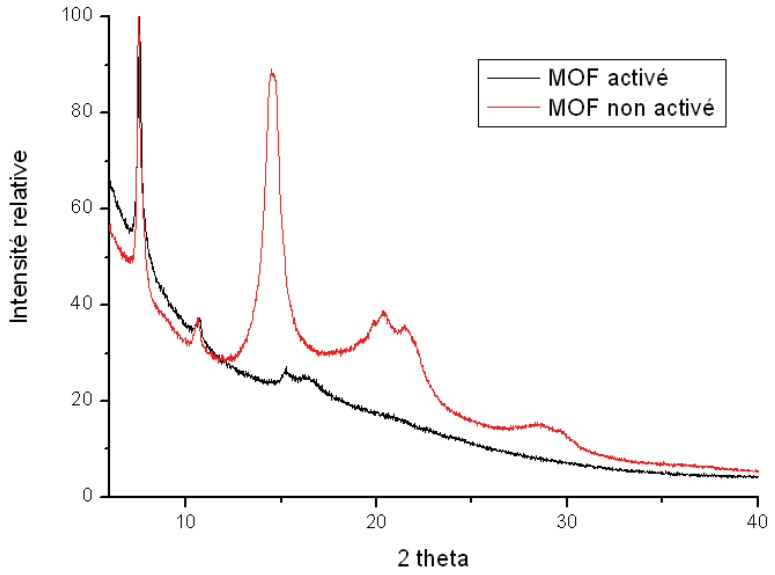
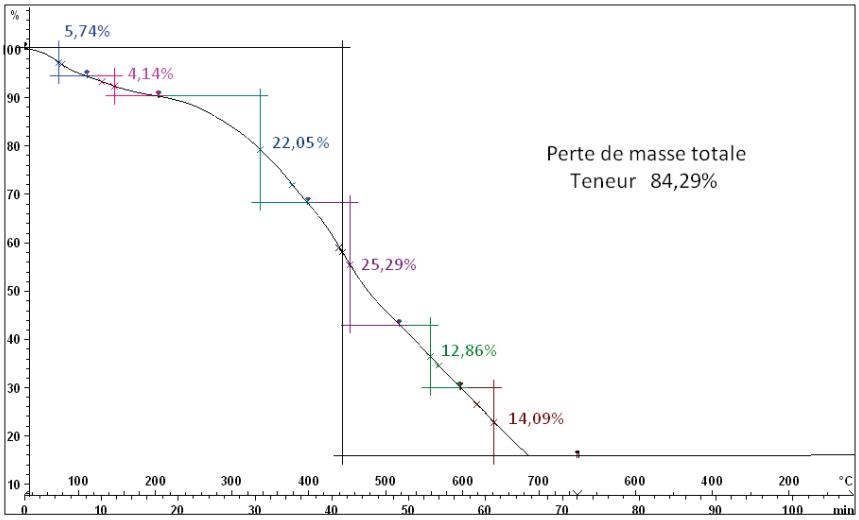


Figure 4-20 : Comparaison des DRXP du $[Fe^{II}_3(TCPP)(bipy)_2]$ avant et après activation

Analyse thermogravimétrique

Après un nettoyage au DMF et à l'acétone permettant d'éliminer les molécules de réactifs éventuellement piégés dans les pores de la structure, une analyse ATG a été réalisée sur le $[Fe^{II}_3(TCPP)(bipy)_2]$, présentée figure 4-21. La variation de la masse correspond ici à une perte de masse progressive, s'étalant de 200 à 700°C



Température (°C)	74,4	131,2	328,1	444,2	565,7	636,8
Perte de masse (%)	5,74	4,14	22,05	25,29	12,86	14,09

Figure 4-21 : ATG du $[Fe^{II}_3(TCPP)(bipy)_2]$ à 10K/mn, sous air

Cet analyse met en évident la présence de solvants dans les pores du polymère, suite à la perte de 9,88% de la masse totale à des températures inférieures à 200°C. La perte de masse attendue dû à la décomposition du composé étant de 81%, la valeur expérimentale, calculée en supposant que l'oxyde formé est le Fe_2O_3, est de $(2xM_{MOF}-3xM_{Fe2O3}) / (2xM_{MOF})$ = 82% et justifie une bonne pureté de l'échantillon.

Magnétisme

A température ambiante, la valeur de 5 $cm^3.K.mol^{-1}$ du produit de la susceptibilté magnétique molaire par la température (χT), présenté figure 4-22, est inférieure à celle attendue pour trois ions fers (II) indépendants magnétiquements (χT = 9 $cm^3.K.mol^{-1}$). Au refroidissement χT décroit d'abord de façon pratiquement linéaire jusqu'à 75K. La décroissance est ensuite plus faible jusqu'à 5K, formant presqu'un plateau avec une valeur de χT proche de 4 $cm^3.K.mol^{-1}$

qui correspond à celle attendue pour un ion fer(II) avec g=2.30. On observe ensuite une chute brutale aux très basses températures.

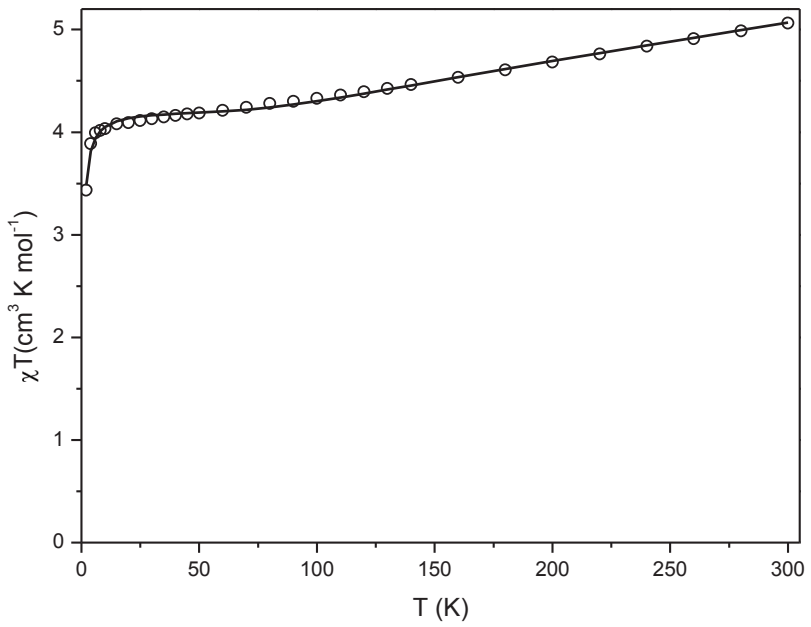


Figure 4-22 : Variation thermique du produit χT pour $[Fe^{II}_3(TCPP)(bipy)_2]$. Les cercles représentent les valeurs expérimentales. Le trait plein correspond à la simulation des données avec l'équation de la susceptibilité décrite p155

Compte tenu de la structure, ce comportement peut s'interpréter qualitativement comme la somme des contributions de deux comportements : celui des ions fer(II) au sein de la porphyrine qui sont isolés et donnent une valeur de χ_1T constante et celui des ions fer(II) au sein des entités dinucléaires formés par les carboxylates et qui sont couplés de manière antiférromagnétiques avec un produit χ_2T qui décroit en refroidissant.

Cette interprétation est renforcée par l'analyse de la variation de l'aimantation, présentée figure 4-23, en fonction du champ à 2K qui sature à haut champ. L'aimantation prend une valeur de $4{,}22\mu_B$ qui est proche de la valeur attendue pour un seul ion fer(II) résiduel magnétiquement ($4\mu_B$ pour S=2 et g=2).

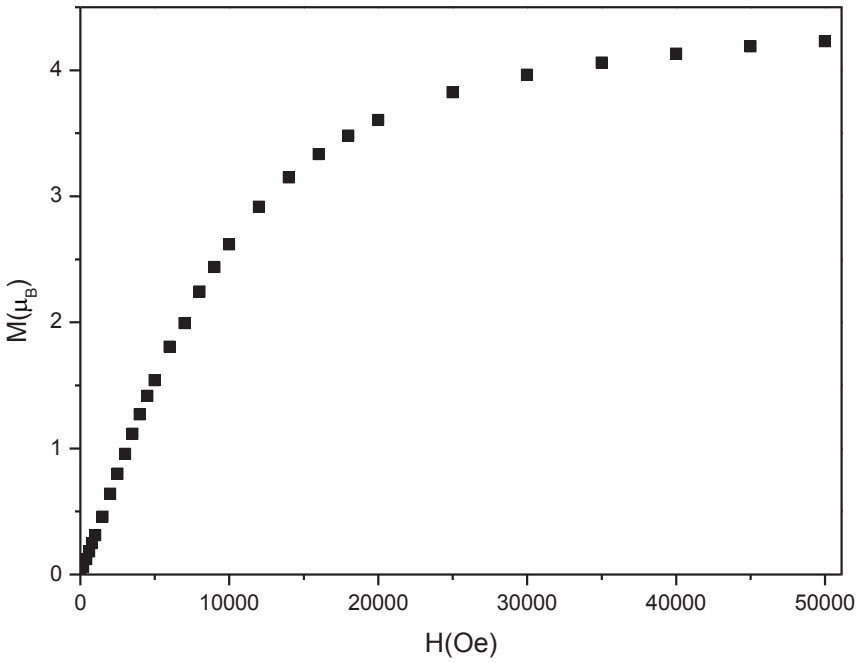


Figure 4-23 : Variation de l'aimantation en fonction du champ magnétique pour $[Fe^{II}_3(TCPP)(bipy)_2]$ à 2K.

On peut penser qu'à cette température (2K), les entités dinucléaires sont devenues magnétiquement silencieuses du fait de la forte interaction antiferromagnétique entre les ions fer(II) qui les constituent et que seul l'ion fer(II) complexé par la porphyrine donne une réponse magnétique qui est celle d'un ion isolé. Les mesures magnétique faites sur le même échantillon à plusieurs semaines d'intervalle ne varient pas . Ceci démontre une bonne stabilité de ce composé dans le temps et élimine de notre point de vue la possibilité que ce comportement soit biaisé, par l'oxydation partielle des ions fer(II) comme on pourrait s'y attendre.

Pour conforter notre interprétation du comportement magnétique, on a tenté la simulation des données expérimentales avec une équation de la variation thermique de la susceptibilité magnétique molaire ($\chi = \chi_1 + \chi_2$) obtenue en faisant la somme des contributions (χ_1) des ions fer(II) complexés par la porphyrine et (χ_2) des entités dinucléaires de fer(II) formées par les carboxylates avec des interactions intermoléculaires (θ) dans l'approximation du champ moyen.

Pour la contribution (χ_1) des ions fer(II) complexés par la porphyrine, la loi de Curie-Weiss a été prise, avec S = 2 pour l'ion fer(II) :

$$\chi_1 = \frac{Ng_1\beta^2}{3k(T-\theta)} S(S+1)$$

Pour la contribution des entités dinucléaires, on a utilisé la relation de Van Vleck pour deux ions fer (II) ($S_1 = S_2 = 2$), dérivée de l'Hamiltonien $H = -2JS_1.S_2$ avec une interaction d'échange magnétique J entre les ions fer(II).

$$\chi_2 = \frac{Ng_2^2\beta^2}{k(T-\theta)} \frac{2exp(2J/kT) + 10exp(6J/kT) + 28exp(12J/kT) + 60exp(20J/kT)}{1.0 + 3exp(2J/kT) + 5exp(6J/kT) + 7exp(12J/kT) + 9exp(20J/kT)}$$

La simulation des données expérimentales avec l'équation de la susceptibilité magnétique molaire totale ($\chi = \chi_1 + \chi_2$) conduit à un très bon accord pour une interaction d'échange antiferromagnétique J = -126(2) cm^{-1} et g_1 = 2,28(1), g_2 = 2,37(1) et θ = 0,42cm^{-1}, comme présenté figure 4-22. Ce résultat confirme l'hypothèse en accord avec la structure. Le faible nombre de complexes dinucléaires de fer(II)-carboxylate de type lanterne (paddle-wheel) publié avec le magnétisme rend impossible toute comparaison. Lippard et al. ont publié plusieurs complexes de ce type[169,170] dont un avec le biphenyl carboxylate et un ligand pyridine sur les positions axiales qui est très proche de l'environnement rencontré dans les entités dinucléaires du composé $[Fe^{II}_3(TCPP)(bipy)_2]$. Il présente également un comportement caractéristique d'une forte interaction antiferromagnétique mais celle-ci n'a pas été quantifiée[167].

III.4. Conclusion

Le nouveau MOF obtenu, le $[Fe^{II}_3(TCPP)(bipy)_2]$, présente des caractéristiques intéressantes, notamment avec un volume accessible de 64,2%. L'étude magnétique faite sur l'échantillon à plusieurs semaines d'intervalle montre que le composé est plutôt stable à température ambiante et à l'air. Sa dégradation suite à l'activation, pouvant provoquer l'oxydation du composé, montre une relativement faible résistance aux hautes températures.

[169] D. Lee, S. J. Lippard, Inorg. Chem., **2002**, *41*, 2704-2719
[170] E. Reisner, J. Telser, S. J. Lippard, Inorg. Chem., **2007**, *46*, 10754-10770

IV. Suivi calorimétrique de la synthèse de MOFs issus de la 4-tétra-(carboxylphényl) porphyrine

Le suivi calorimétrique précédemment réalisé avec le HKUST-1 a été appliqué à un nouveau système, le $[Fe^{II}_3(TCPP)(bipy)_2]$. Ce travail a été réalisée en deux étapes, du fait de l'augmentation du nombre de paramètres à prendre en considération (changement de solvant, du nombre de réactifs, absence de données dans la littérature). Tout d'abord, des essais ont été effectués avec un système déjà reporté dans la littérature, ne mettant en jeu que deux réactifs dont le ligand porphyrinique TCPP, dans un solvant simple. Ensuite, l'étude du $[Fe^{II}_3(TCPP)(bipy)_2]$ est présentée.

IV.1. Suivi calorimétrique de la synthèse du TCPP-Al^{3+}

L'étude calorimétrique préliminaire de la synthèse du MOF constitué de TCPP et d'aluminium, composé reporté par A. Fateeva[155], avait pour but de comprendre l'influence d'une synthèse hydro ou solvothermale sur le ligand TCPP. Ce polymère a été sélectionné pour ce suivi car il s'agit d'une synthèse hydrothermale, dont les seuls réactifs sont le ligand porphyrinique TCPP et le chlorure d'aluminium hexahydraté. Le programme de température nécessaire est proche de celui utilisé pour la synthèse du MOF précédent, $[Fe^{II}_3(TCPP)(bipy)_2]$.

Synthèse hydrothermale du MOF TCPP/Al^{3+}

Le protocole de synthèse, mis au point par Fateeva et al.[155] et schématisé à la figure 4-24, consiste à mélanger 0,126 mmol de TCPP et 0,25 mmol d'$AlCl_3.6H_2O$ dans 10 mL d'eau. La solution est placée dans une bombe solvothermale afin d'être chauffée à 180°C pendant 16h, à la suite de quoi le milieu réactionnel est refroidi pendant environ 2h, soit à une vitesse de 1,3°C/min.

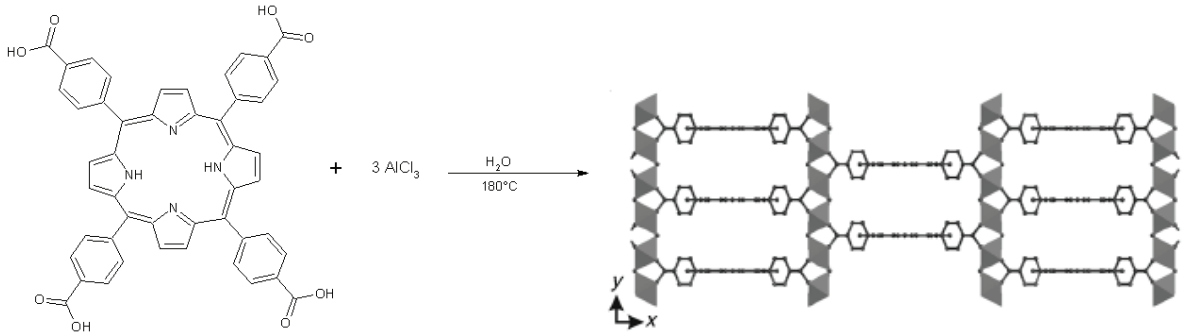


Figure 4-24 : Réaction de la TCPP avec de l'$AlCl_3$ dans de l'eau[155]

Suivi calorimétrique de la synthèse du MOF TCPP/Al^{3+}

La figure 4-25 présente le thermogramme de la synthèse du MOF TCPP/Al^{3+} obtenu selon le protocole de synthèse hydrothermale décrit précédemment mais ramené à un volume de 1mL. Les vitesses de chauffage et de refroidissement de 0,3°C/mn ont été choisies pour pouvoir observer les phénomènes de flux thermique. Ici, pour plus de clarté, la variation du flux thermique est tracée en fonction du temps.

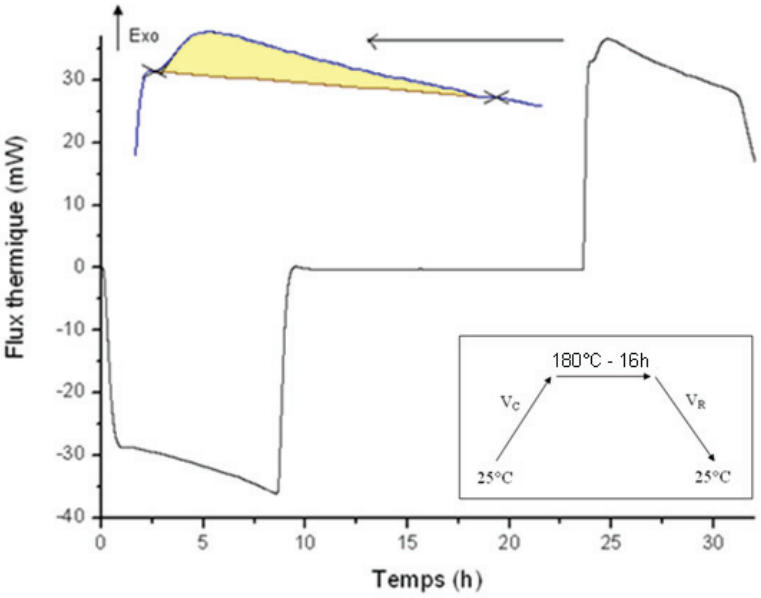


Figure 4-25 : Thermogramme de la synthèse du MOF à base de TCPP et de $AlCl_3$, à une vitesse de chauffage et de refroidissement de 0,3°C/mn et une température d'isotherme de 180°C

Au cours de la phase de chauffage, la variation du flux thermique jusqu'à l'isotherme indique un processus endothermique, attribué à la solubilisation progressive du ligand porphyrinique dans le solvant puisqu'il est très insoluble dans l'eau et que la cellule n'est pas agitée. Ensuite, la phase d'isotherme débute par un pic à 9,54 h dû, en fait, à la stabilisation de la température

dans l'appareil survenu lors du changement de programme. Aucune autre variation n'est observée pendant l'isotherme.

A la différence du HKUST-1, le pic exothermique observé est visible lors de la phase de refroidissement, directement après le changement de programme qui engendre un léger pic juste avant le phénomène thermique. Ce pic exothermique est associé à une énergie de - 33,84 J. Le phénomène apparait dès le début de la phase de refroidissement, à 23,96h, pour une température de 169,2°C. Le maximum du flux thermique, situé à 159,1°C, intervient à 24,94h, soit une heure après le début du phénomène exothermique.

En diminuant les vitesses de chauffage et de refroidissement à 0,1°C/mn, l'énergie obtenue est de - 34,95 J, ce qui est très proche de l'expérience précédente, à 0 ,3°C/mn, tout comme l'allure générale du thermogramme, présenté figure 4-26. Dans cette expérience, le phénomène exothermique apparaissant lors de la phase de refroidissement atteint un flux thermique maximal pour une température de 169,4°C, au bout de 21,65h. Cette valeur de température est environ la même que celle observée lors de l'expérience précédente.

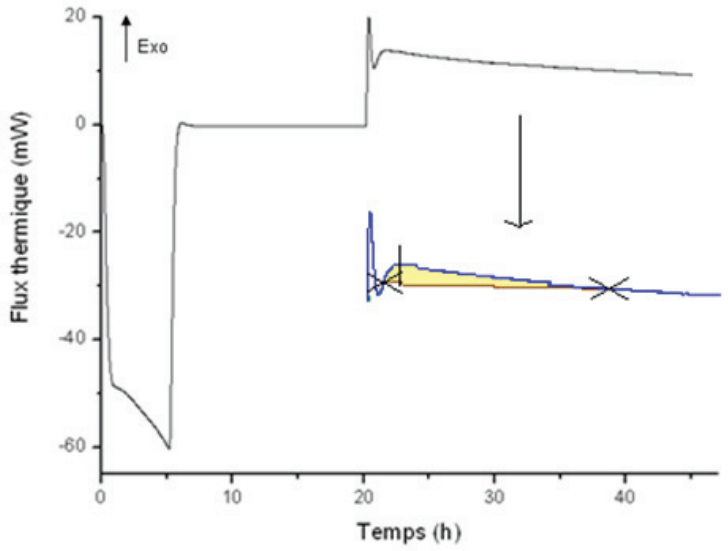


Figure 4-26 : Thermogramme de la synthèse du MOF à base de TCPP et de $AlCl_3$, à une vitesse de chauffage et de refroidissement de 0,1°C/mn et une température maximale de 180°C

Parallèlement, après lavage de la poudre obtenue après rinçage dans un grand volume de DMF, la quantité de produit restante a été insuffisante pour réaliser des analyses par diffraction des rayons X sur poudre.

Conclusion

Ces quelques essais, qui montrent encore une fois la complexité des processus associés à la synthèse des MOFs puisque chaque cas est unique, sont cependant riches en information. Dans le cas présent, la phase importante de la synthèse solvothermale correspond à la phase de refroidissement, où un phénomène exothermique se déroule. On peut noter que la durée de l'isotherme peut être réduite puisqu'aucune variation de flux n'est constaté durant cette phase. Cependant, le ligand étant très peu soluble dans l'eau, la réalisation d'une isotherme semble indispensable afin de favoriser un maximum la solubilisation de la TCPP à hautes températures et ainsi améliorer le rendement.

La formation du polymère de coordination et sa cristallisation ne pourront pas être étudiées de façon distincte, puisque les phénomènes semblent se dérouler simultanément au début de la phase de refroidissement et que les diffractogrammes déterminés sur poudre n'ont pas pu être exploités.

IV.2. Suivi calorimétrique de la synthèse du $[Fe^{II}_3(TCPP)(bipy)_2]$

Un suivi calorimétrique de la synthèse du $[Fe^{II}_3(TCPP)(bipy)_2]$ a pu être réalisée. Pour toutes les expériences effectuées, les quantités de réactifs sont les suivantes : 0,0127 mmol de TCPP, 0,0376 mmol de $FeCl_3.6H_2O$, 0,256 mmol de 4-4' bipyridine et 1mL de DMF.

Suivi calorimétrique de la synthèse du $[Fe^{II}_3(TCPP)(bipy)_2]$

La figure 4-27 présente le thermogramme obtenu en appliquant une vitesse de 0,1°C/mn lors des phases de chauffage et de refroidissement et une isotherme à 180°C pendant 15h.

La variation du flux thermique, représentée ici en fonction du temps, subit trois fluctuations. La première, lors du chauffage, présente un phénomène exothermique associé à une énergie de - 11,34 J, avec une température maximale de 166,1°C atteinte au bout de 23,9h. La seconde est due à la stabilisation thermique suite au changement de programme. Le dernier phénomène est également de nature exothermique, de - 21,50 J, intervenant après le second changement de programme, avec une valeur de flux thermique maximale atteinte au bout de 42,6h pour une température de 167,2°C.

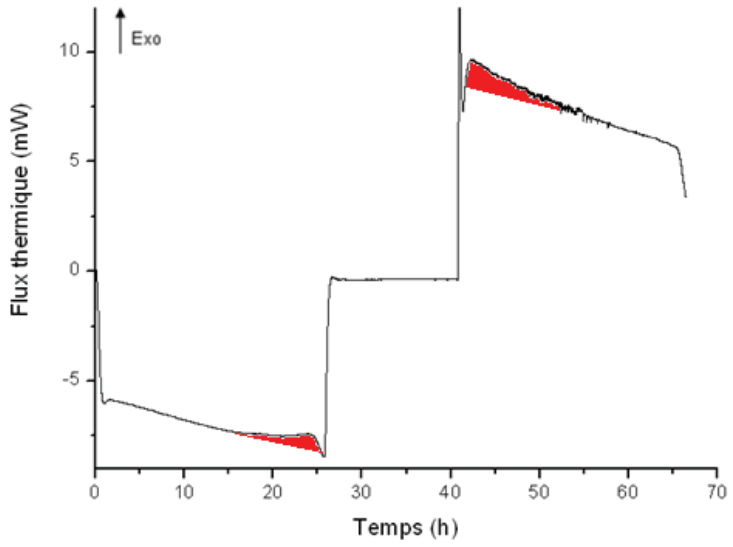


Figure 4-27 : Thermogramme de la synthèse du $[Fe^{II}_3(TCPP)(bipy)_2]$ à une vitesse de chauffage et de refroidissement de 0,1°C/mn et une température d'isotherme de 180°C

Les réactifs étant solubles dans le DMF, aucune variation endothermique n'est attendu lors de la phase de chauffage. De plus, aucun phénomène endothermique n'est observé, justifiant d'une éventuelle décomposition ou solubilisation d'une phase intermédiaire avant la formation du $[Fe^{II}_3(TCPP)(bipy)_2]$.

Afin de mieux comprendre les phénomènes, une seconde expérience a été réalisée en augmentant la vitesse de chauffage à 0,5°C/mn et en diminuant le refroidissement à 0,07°C/mn. Le thermogramme associé à cette synthèse est présenté figure 4-28. Un phénomène exothermique est constaté au début de l'isotherme, d'une énergie de -10,33 J. Le flux thermique maximal est atteint en 6,5h, pour une température de 178,0°C. Ce phénomène correspond à la variation thermique constatée précédemment lors de la phase de chauffage lorsque celle-ci était plus lente. L'augmentation de la vitesse de chauffage a donc entrainé un décalage du phénomène. Le phénomène exothermique apparaissant lors de la phase de refroidissement a une énergie de -22,39 J et son sommet est à 167,3°C, atteint au bout de 22,7h. Ce phénomène est donc plus étalé puisque la vitesse a été ralenti mais la température maximale du phénomène exothermique reste la même pour les deux programmes de température testés.

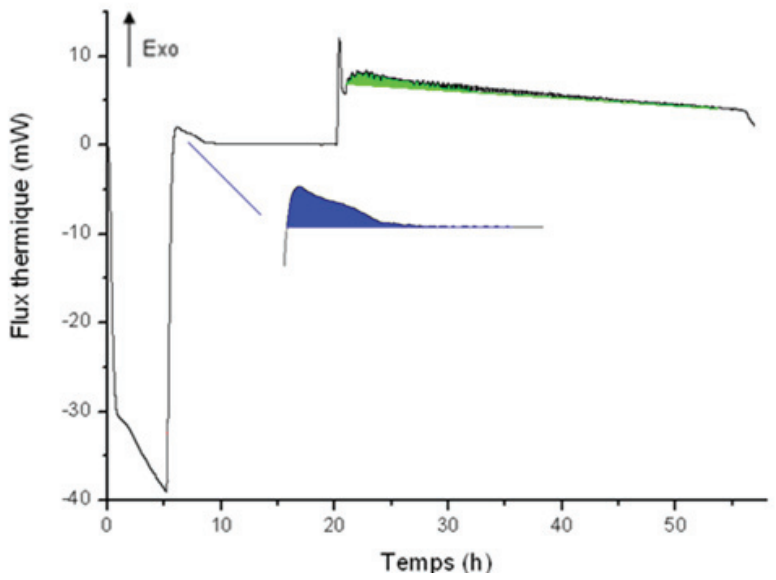


Figure 4-28 Thermogramme de la synthèse du $[Fe^{II}_3(TCPP)(bipy)_2]$ à une vitesse de chauffage de 0,5°C/mn et de refroidissement de 0,07°C/mn et une température maximale de 180°C

La phase de refroidissement est donc essentielle au cours de cette synthèse, justifiant que pour obtenir des cristaux de tailles plus grandes par voie solvothermale, la vitesse de refroidissement doit être réduite. Par voie solvothermale, cette information a permis d'atteindre un rendement de 76% en appliquant un temps de refroidissement de 24h. On peut aussi noter qu'une nouvelle fois, la phase d'isotherme peut être réduite de plusieurs heures puisqu'aucun phénomène n'intervient après les six premières heures d'isotherme. Par manque de temps, aucune expérience supplémentaire n'a été réalisée.

Dans les deux cas, les diffractogrammes déterminés sur poudre n'ont pas pu être exploités puisque ceux-ci étaient de trop mauvaise qualité. De ce fait, les phénomènes exothermiques n'ont pas été attribué à des phénomènes physico-chimique comme la réaction de formation du MOF ou sa cristallisation.

Conclusion

Dans le cas de la synthèse de ce nouveau MOF, l'interprétation des phénomènes reste difficile mais le suivi calorimétrique permet de conclure que la température nécessaire de synthèse solvothermale pour former le MOF serait de l'ordre de 167°C.

Aucune analyse n'a permis de confirmer que le produit final obtenu correspond à celui attendu. Cependant, il est possible de supposer que le phénomène intervenant lors du chauffage ou de l'isotherme suivant les conditions opératoires est associé à la formation du MOF puisqu'il dépend directement de la vitesse de chauffage et donc de la température du mélange réactionnel. Le dernier phénomène exothermique, observé durant la phase de refroidissement, correspondrait donc principalement à la cristallisation du MOF, puisqu'il intervient plusieurs heures après la fin du premier phénomène.

Il peut être enfin intéressant de comparer les énergies exothermiques obtenues pour ce MOF et pour le HKUST-1, pour des quantités de métal proche. Dans le cas de l'expérience 8 du HKUST-1, la quantité de cuivre étant de 0,043 mmol, une énergie de – 534,9 $kJ.mol^{-1}$ avait été dégagée. Cette valeur est bien comparable à l'énergie constatée pour le $[Fe^{II}_3(TCPP)(bipy)_2]$, de – 571,8 $kJ.mol^{-1}$ pour 0,0038 mmol de fer.

D'autres expériences complémentaires peuvent être envisagées, notamment en réduisant la durée de l'isotherme, ou en réduisant la température d'isotherme à 170°C afin d'observer l'influence de ces paramètres. Il serait également intéressant d'étudier la stabilité du ligand porphyrinique TCPP seul en solution, en ajustant toutefois le pH du milieu réactionnel afin qu'il corresponde à celui de la synthèse complète du MOF.

V. Conclusion

Le ligand porphyrinique TCPP permet d'avoir accès à des structures poreuses, par exemple de type Paddle Wheel pour le $[Fe^{II}_3(TCPP)(bipy)_2]$ ou à valence mixte pour le $[Fe^{II}Fe^{III}_2(\mu\text{-}OH)_2(TCPP)(pyr)]$, avec des tailles de pores ainsi que des volumes accessibles importants. Ces composés sont prometteurs dans des applications telles que la catalyse. Des réseaux tridimensionnels poreux peuvent aussi être obtenus en combinant ce ligand à d'autres éléments organiques comme la pyrazine ou la bipyridine.

Les essais calorimétriques réalisés sur les MOFs issus du ligand TCPP ont pu confirmer la possibilité de réaliser un suivi par analyse thermodifférentielle de la synthèse de polymères de coordination, notamment ici de deux systèmes porphyriniques. Pour le MOF $TCPP/Al^{III}$, les analyses réalisées par suivi calorimétrique ont conduit à des thermogrammes démontrant la faible solubilité du ligand dans l'eau, même à de hautes températures mais aussi l'importance de la phase de refroidissement. Pour le MOF $[Fe^{II}_3(TCPP)(bipy)_2]$, il n'a pas été possible d'attribuer un phénomène physico-chimique à chaque variation exothermique. Les conclusions restent encore à démontrer de façon plus précise en réalisant d'autres expériences, notamment en observant le comportement du ligand seul lors de la synthèse.

Même si l'identification claire des phénomènes de formation du polymère et de sa cristallisation n'a pas pu être réalisée, les perturbations exothermiques enregistrées ont apportées des informations utiles pour la compréhension de la synthèse de ces MOFs.

Chapitre 5 :

Recherche de nouveaux ligands

Chapitre 5 : Recherche de nouveaux ligands

I. Allongements de chaines carbonées par condensation ..…….……167
I.1. Présentation des bases de Schiff, oxamates et oximes …….……168
I.2. Ligands diimines …….…….……171
I.2.a. Ligands diimines avec groupements acides ou imines ……..…172
I.2.b. Ligand diimine avec cage centrale ……177
I.3. Oxamates……...182
I.3.a. Ligand H_2Oxam1……..……..183
I.3.b. Ligand H_6Oxam2 ……..189
I.3.c. Conclusion ……...…..193
I.4. Oximes ……193
I.4.a. Ligand Oxim1…….……194
I.4.b. Essais de coordination de métaux ...……..……196
I.4.c. Condensation de l'oxime : Oxim1Cd ……..……200
I.5. Conclusion ..…….……202
II. Conplexation des précurseurs …..……..……202
II.1. Acide 4-formylbenzoïque ou AFB ….……202
II.1.a. Chaines de cuivre……...……...203
II.1.b. Complexes de cuivre isolés ……208
II.1.c. Conclusion ……..……213
II.2. 4-aminopyridine ou 4AP ……...……213
II.3. Acide 4-aminobenzoïque ou PABA ……..215
II.4. Condensation des complexes ……219
II.5. Conclusion …….……219
III. Conclusion ……..220

La synthèse de nouveaux ligands organiques, pouvant être fonctionnalisés ou fonctionnalisables, est un axe important dans la recherche de nouveaux MOFs.
La stratégie utilisée lors de ce travail a été de synthétiser de nouveaux ligands par simple condensation et d'explorer leur aptitude à former des polymères de coordination avec des métaux du bloc d tel que le cuivre (II). Chaque fois que cela a été possible, les complexes obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal, et dans certains cas, par l'analyse thermogravimétrique, l'étude des propriétés magnétiques et la spectroscopie infrarouge.

L'idée était de synthétiser des ligands organiques de taille ajustable par condensation de type base de Schiff. Pour ce faire, deux approches ont été explorées : soit en synthétisant préalablement le ligand par condensation des précurseurs organiques, soit en synthétisant d'abord les complexes des précurseurs pour les condenser ensuite.

I. Allongement de chaines carbonées par condensation

Afin de créer de nouveaux composés poreux à plus grande taille de pores, des ligands organiques à plus longues chaines carbonées ont été imaginés. Au vue des travaux déjà réalisés ces dernières années, comme reporté dans le chapitre 1, des ligands porteurs de fonctions carboxylates ont été privilégiés du fait de la grande variété des modes de coordination.

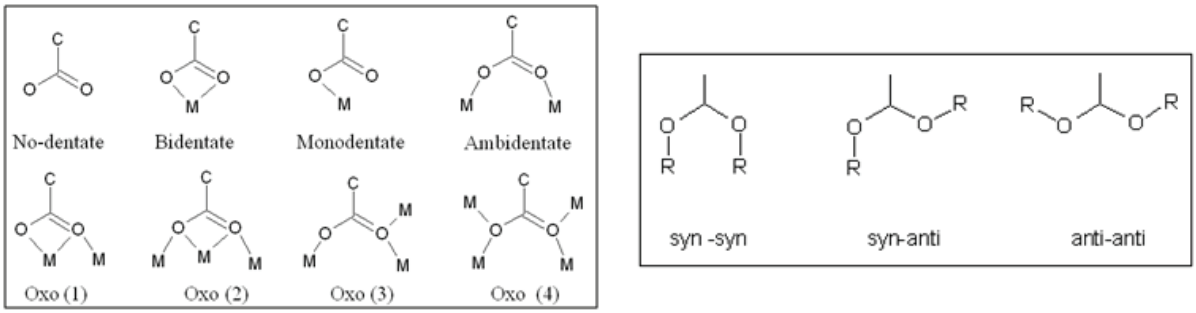


Figure 5-1 : Modes de coordination des carboxylates

Deux approches ont été entreprises afin d'obtenir des polymères. La première, schématisée figure 5-2, a consisté à synthétiser de nouveaux ligands par la condensation d'amines sur des ligands constitués d'une fonction carbonyle.

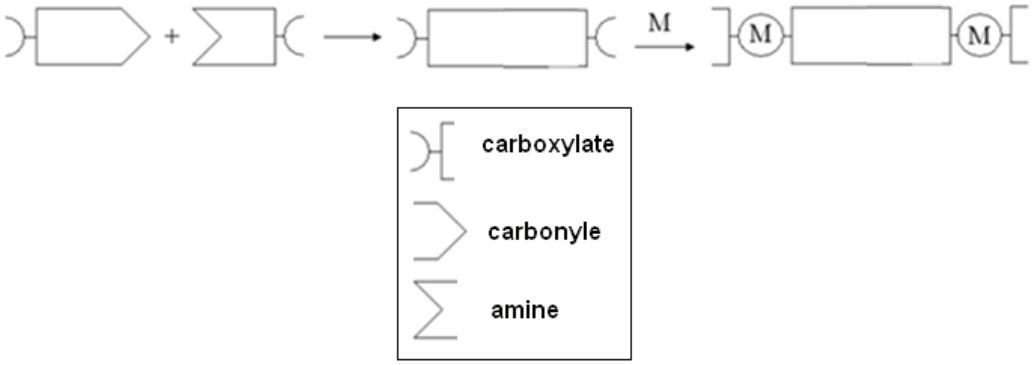


Figure 5-2: Schéma de la première approche

La seconde approche, représentée figure 5-3, a consisté, dans un premier temps, à complexer les précurseurs organiques, porteurs de fonctions amine et carbonyle, avec un métal puis à les faire réagir pour former le polymère par condensation.

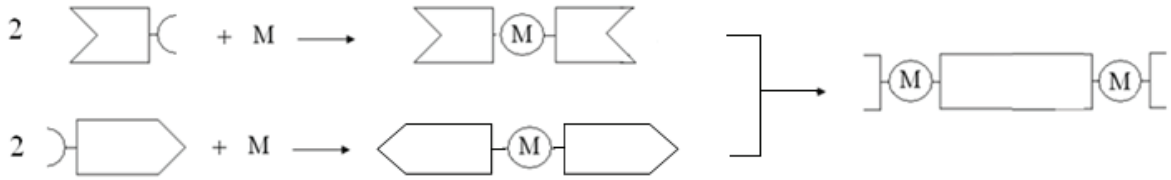


Figure 5-3: Schéma de la seconde approche (légende figure 5-2)

I.1. Présentation des bases de Schiff , oxamates et oximes

La formation de nouveaux ligands par des voies de synthèse organique simple a conduit à utiliser des ligands de type base de Schiff, oxamate et oxime.

Les bases de Schiff

Une base de Schiff, reportée la première fois en 1864 par Schiff, est le produit de la condensation d'une amine primaire avec un carbonyle (cétone ou aldéhyde), rendant sa modulation variée due au nombre de combinaisons possibles. [171] Le schéma réactionnel général de la synthèse d'une base de Schiff est illustrée figure 5-4.

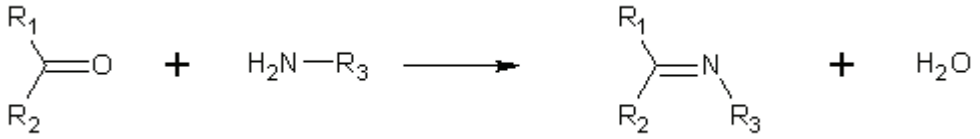


Figure 5-4: Schéma réactionnel général de la synthèse d'une base de Schiff

Dans la littérature, plusieurs MOFs ont été synthétisés à partir de ligands organiques de type base de Schiff comme le diacide N,N'-phenylènebis(salicylideneimine)dicarboxylique (H_4salphdc).[172] Dans le domaine du magnétisme, ces ligands ont permis de former de nombreux polymères de coordination hétérométalliques, à base notamment de cuivre, de manganèse et de lanthanides, possédant parfois des propriétés antiferromagnétiques ou encore des complexes qualifiés de molécules aimants. [173]

Dans ce chapitre, les produits de condensations conduisant à des bases de Schiff ont été préparés et purifiés en se basant sur le protocole de synthèse de Cimerman[174] : L'amine et l'aldéhyde sont mélangés dans des quantités équimolaires dans de l'éthanol, et laissés sous agitation pendant 30 minutes à température ambiante. Un précipité se forme durant l'agitation et peut être recristallisé dans du méthanol chaud.

[171] M. Ashraf, K. Mahmood, A. Wajid, M. Maah, I. Yusoff, IPCBEE, **2011**, *10*
[172] R. Kitaura, G. Onoyama, H. Sakamoto, R. Matsuda, S. Noro, S. Kitagawa, Angew. Chem. Int. Ed., **2004**, *43*, 2684-2687
[173] Z. Puterova-Tokarova, V. Mrazova, R. Boca, Polyhedron, **2013**, *61*, 87-93
[174] Z. Cimerman, Z. Stefanac, Polyhedron, **1985**, *4*, 1755-1760

Les oxamates

La synthèse des oxamates va dépendre des précurseurs (de type chloré ou acétate) utilisés et du solvant pour réaliser la condensation, comme illustré figure 5-5. [175] Ce type de ligand est connu pour permettre d'obtenir des composés polynucléaires 1D, 2D et 3D.[176]

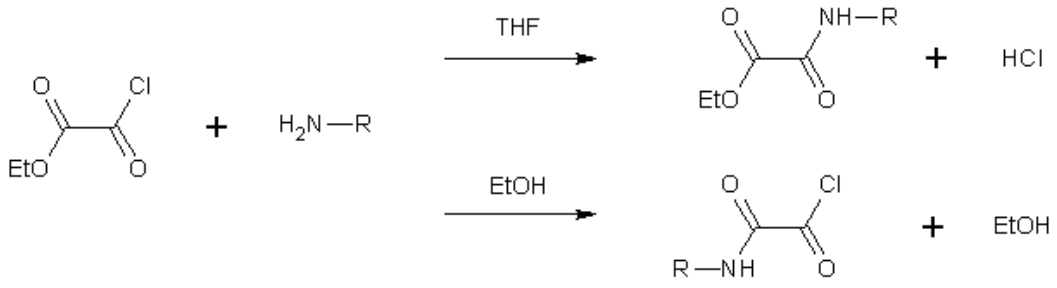


Figure 5-5: Schéma réactionnel général de la synthèse d'une oxamate

Ces ligands ont l'avantage de pouvoir se coordiner à plusieurs ions métalliques, conduisant à des complexes mono ou polynucléaires possédant des propriétés magnétiques, notamment des complexes antiferromagnétiques.[177] Ils sont très étudiés par Y. Journaux et al. dans le domaine du magnétisme moléculaire. L'un de leurs axes de recherche actuels concerne la formation d'aimants moléculaire poreux, pour le transport et stockage de gaz ainsi que la détection magnétique de molécules hôtes. [178,179]

Les oximes

Les oximes constituent une grande classe de composés organiques appartenant aux imines, synthétisés pour la première fois dans les années 1880 par le chimiste allemand Julius Lothar Von Meyer. L'une des premières applications fut réalisée en 1905 par Tschugaeff en utilisant

[175] B. Cervera, J. Sanz, M. Ibanez, G. Vila, F. Lloret, M. Julve, R. Ruiz, X. Ottenqwaelder, A. Aukauloo, S. Poussereau, Y. Journaux, M.Carmen Munoz, J. Chem. Soc., Dalton Trans, **1998**, 781-790
[176] J. Ferrando-Soria, D. Cangussu, M. Eslava, Y. Journaux, R. Lescouëzec, M. Julve, F. Lloret, J. Pasán, C. Ruiz-Pérez, E. Lhotel, C. Paulsen, E. Pardo, Chem . Eur. J., **2011**, *17*, 12482-12494
[177] I. Fernandez, R. Ruiz, J. Faus, M. Julve, F. Lloret, J. Cano, X. Ottenwaelder, Y. Journaux, M. Carmen Munoz, Angew. Chem., Int.Ed., **2001**, *40*, 3039-3042
[178] M. Dul, E. Pardo, R. Lescouëzec, Y. Journaux, J. Ferrando-Soria, R. Ruiz-Garcia, J. Cano, M. Julve, F. Lloret, D. Cangussu, C. Pereira, H. Stumpf, J. Pasan, C. Ruiz-Perez, Coordination Chemistry Reviews, **2010**, *254*, 2281-2296
[179] D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, J. Veciana, Chem. Soc. Rev., **2007**, *36*, 770-818

la diméthylglyoxime (dmg) pour l'analyse gravimétrique du nickel.[180] Etant un bon complexant, les oximes sont des ligands prometteurs dans la chimie de coordination.

La formule générale des oximes est $RR_1C{=}N{-}OH$, avec R et R_1, deux groupements organiques. Si R ou/et R_1 est un hydrogène, il s'agira d'un aldoxime, sinon ce sera une cétoxime, comme illustré figure 5-6.

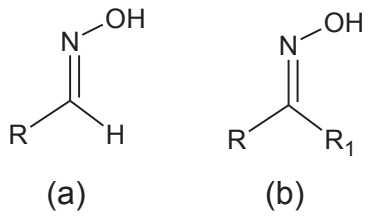


Figure 5-6 : Représentation d'une aldoxime (a) et d'une cétoxime (b)

Les cétoximes existent sous deux formes stéréo-isomères, syn- et anti-, alors que les aldoximes, à l'exception des aromatiques, ne se trouvent que sous la forme syn-. L'inter-conversion entre les deux formes peut être provoquée, par exemple, par un acide.

Les oximes sont des ligands intéressants en chimie de coordination car ils sont chélatants et sont connus pour conduire à une variété de structures[181,182] pouvant parfois présenter des propriétés dans le domaine du magnétisme et de la luminescence par exemple.[183,184]

I.2. Ligands diimines

Les ligands organiques disubstitués ont été conçus afin de former des ligands organiques de plus grande taille. De tels ligands existent déjà, notamment la 2,2'-pyridineéthylènediamine (ped)[185], et de nombreux autres sont à découvrir, comme vu dans la partie bibliographique.

---

[180] L. Tschugaeff, Chem. Ber. 23, **1890**, 1
[181] P. Chaudhuri, Coord. Chem. Rev., **2003**, *243*, 143-190
[182] V. Kukushkin, A. Pombeiro, Coord. Chem. Rev., **1999**, *181*, 147-175
[183] R. Beckett, R. Colton, B.F. Hoskins, R.L. Martin, D. Vince, Aust. J. Chem., **1969**, *22* , 2527-2533
[184] C. Milios, C. Raptopoulou, A. Terzis, F. Lloret, R. Vicente, S. Perlepes, A. Escuer, Angew. Chem., Int. Ed. **2004**, *43*, 210-212
[185] X. Ouyang, B. Fei, T. Okamura, H. Bu, W. Sun, W. Tang, N. Ueyama, Eur. J. Inorg. Chem., **2003**, 618-627

I.2.a. Ligands diimines avec groupements acides ou imines

Plusieurs composés diiminés ont été synthétisés, constitués de fonctions coordinantes comme des groupements acides ou imines, via le schéma réactionnel présenté figure 5-7.

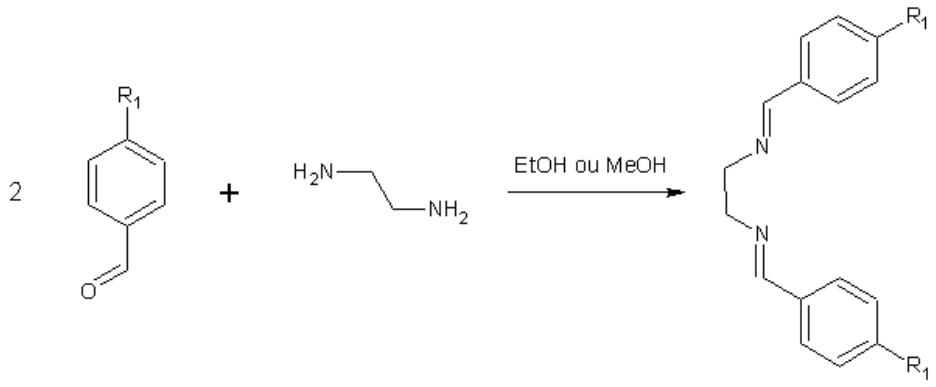


Figure 5-7: Schéma réactionnel général de la synthèse d'une diimine

Un long travail de synthèse a été entrepris afin de former des ligands diacides, diimines, fonctionnalisé ou non. Ceux-ci ont été purifiés par cristallisation afin de les faire intervenir dans la formation de polymères de coordination. A ce jour, aucun résultat concluant n'a pu être obtenu, à priori pour deux raisons principales :

- certains ligands formés sont trop fragiles et se décomposent au cours de la synthèse du fait de la température ou de la présence des ions métalliques en solution,
- les ligands condensés sont très sensibles à l'humidité, rendant les étapes de cristallisation des complexes métalliques difficiles car elles nécessitent souvent d'exposer les milieux réactionnels à l'air libre pendant des durées variant entre quelques heures et plusieurs jours.

De ce fait, aucun monocristal de qualité satisfaisante n'a pu être obtenu. Les composés présentés par la suite ont été complexés à partir du ligand organique ped, dont la synthèse organique suit le protocole expérimental d'Ouyang[181], schématisé figure 5-8.

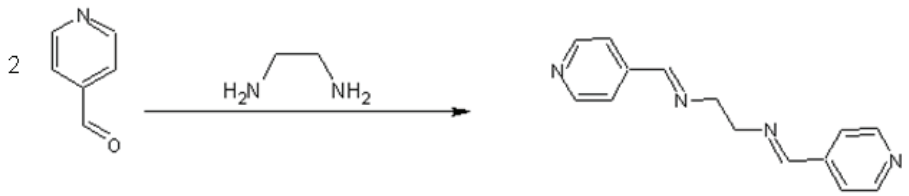


Figure 5-8 : Schéma réactionnel conduisant au ligand 2,2'-pyridineéthylènediamine

Complexation de la 2,2'-pyridineéthylènediamine (ped) par cristallisation

Afin de former des polymères de coordination, différentes synthèses par cristallisation ont été entreprises avec la 2,2'-pyridineéthylènediamine. Aucun complexe cristallisé n'a été obtenu, malgré de nombreuses tentatives réalisées en modulant différents paramètres de synthèse comme l'emploi de différents ions métalliques, contre-anions ou de bases coordinantes (pyrazine, bipyridine). Le tableau 5-1 illustre les principales expériences réalisées avec le cuivre dans le but d'obtenir les conditions de cristallisation nécessaires à la formation des monocristaux. Toutes les expériences présentées ont conduit à la formation de faibles quantités de poudres qui n'ont pas été analysées, sauf l'expérience 6, où aucun précipité n'a été observé.

Tableau 5-1 : Principales expériences réalisées par cristallisation

Expérience	Sel métallique	Solvant	Concentration (métal, en mmol.L^{-1})	Ratio métal/ligand
1	$CuCl_2.2H_2O$	MeOH	30,2	1
2	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	MeOH	6,7	1
3	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	MeOH/$CHCl_3$ (5 :1)	4,1	1
4	$Cu(OAc)_2.H_2O$	MeOH	14,0	1
5	$Cu(ClO_4)_2.6H_2O$	MeOH	21,1	1
6	$Cu(ClO_4)_2.6H_2O$	DMF	21,1	0,5

Suite à la non-obtention de cristaux, la formation de complexes à partir de ped et de l'acétylacétone (acac) a été entreprise afin de comprendre quelles modes de coordinations sont privilégiées avec ce ligand en fonction de l'ion métallique.

Les expériences réalisées ont conduit à la cristallisation d'un dimère de cuivre, présenté figure 5-9. En changeant le ratio métal/ligand (R = 0,5 et 1), le même résultat est obtenu, en accord avec le fait que le cuivre est plus stable sous la forme pentacoordiné. Le remplacement de

l'ion métallique par d'autres métaux de transition comme le nickel, le manganèse ou la cobalt n'a pas permis l'obtention d'autres monocristaux.

Le dimère de cuivre formé a été obtenu à partir de la synthèse suivante : le précurseur $Cu(acac)_2$ est préalablement formé en mélangeant 40 mmol de $Cu(OAc)_2.2H_20$ à 80 mmol d'acétylacétone dans 30 mL d'éthanol. En le laissant cristalliser à l'air ambiant, ce composé intermédiaire a été isolé et obtenu avec un rendement de 82%. Ensuite, 40 mmol de $Cu(acac)_2$ et 20 mmol de ped sont mélangés dans 20 mL d'éthanol et le milieu réactionnel est laissé à température ambiante dans un pilulier. Après plusieurs jours, des cristaux verts se forment avec un rendement de 68%.

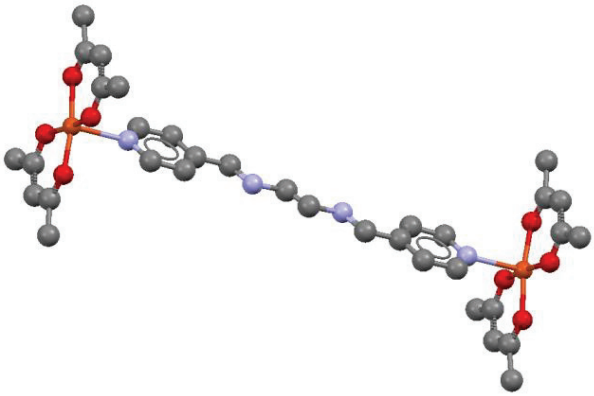


Figure 5-9 : Représentation de $[Cu^{II}(ped)(acac)_2]$
(cuivre : orange/oxygène : rouge/carbone : gris/ azote : bleu)

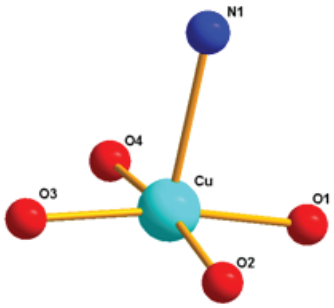
Les cristaux obtenus de $[Cu^{II}(ped)(acac)_2]$ ont permis de déterminer la structure cristalline du composé, dont les données cristallographiques sont indiquées dans le tableau 5-2. Le cuivre se coordine à deux molécules d'acétylacétone et une fonction imine du cycle benzoïque du ligand ped, qui se trouve en position trans.

Tableau 5-2 : Données cristallographiques de [Cu^{II} (ped)$(acac)_2$]

	[Cu^{II} (ped)$(acac)_2$]
Couleur	verte
Formule empirique	$C_{17}H_{21}CuN_2O_4$
Masse molaire [$g.mol^{-1}$]	380,9
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	I 2/m
a [Å]	8,5927 (8)
b [Å]	14,498 (2)
c [Å]	14,7257 (11)
β [°]	90,493 (8)
V [$Å^3$]	1834,4 (3)
Z	8
Completeness	90,52
R_{int}	0,0236
R1 et wR2	0,07546 / 0,09238

L'environnement de l'atome de cuivre(II), dont les distances et angles sont indiquées dans le tableau 5-3, est formé d'une liaison avec l'azote de la ped et quatre liaisons avec des oxygènes issus de deux acétylacétones.

Tableau 5-3 : Représentations de l'environnement du cuivre dans [Cu^{II} (ped)$(acac)_2$]
(cuivre : cyan/oxygène : rouge/ azote : bleu)



	d (Å)		θ (°)
Cu-N1	2,3415 (8)	O1-Cu-O2	86,601 (7)
Cu-O1	1,9198 (7)	O1-Cu-O3	170,645 (21)
Cu-O2	1,9328 (7)	O1-Cu-O4	92,724 (18)
Cu-O3	1,9275 (7)	O1-Cu-N1	96,272 (17)
Cu-O4	1,9368 (7)	O2-Cu-O3	92,575 (18)
		O2-Cu-O4	170,741 (21)
		O2-Cu-N1	96,235 (17)
		O3-Cu-O4	86,580 (17)
		O3-Cu-N1	93,082 (20)
		O4-Cu-N1	93,017 (20)

Dans le cas du complexe $[Cu^{II}(ped)(acac)_2]$, les deux plus grands angles ont pour valeur 170,741° et 170,645°. La valeur du paramètre structural d'Addisson, présenté figure 4-4, étant de $\tau = 0,0016$, la géométrie des cuivres présents dans ce complexe est donc pyramidale à base carrée.

Voie solvothermale

En l'absence de résultats concluants par cristallisation par voie douce, la voie solvothermale a été utilisée. Une nouvelle fois, malgré de nombreux essais consistant à varier les paramètres de synthèse comme le solvant, la température de chauffage et le pH, une seule synthèse a conduit à la formation de cristaux qui ont pu être analysé par DRX, démontrant la fragilité du ligand dans ces conditions du fait de sa dégradation.

La synthèse solvothermale a été réalisée de la façon suivante : 5 mmol de ped et 5 mmol de $CuCl_2$ sont solubilisés dans une enceinte solvothermale contenant 20 mL de DMF. Le mélange réactionnel est chauffé une nuit à 100°C. Un monomère de cuivre issu de la dégradation du ligand, nommé $[Cu^{II}(eda)_2(ap)]Cl_2$, se forme avec un rendement de 54%.

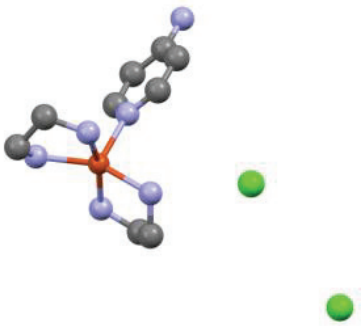


Figure 5-10: Représentation de $[Cu^{II}(eda)_2(ap)]Cl_2$
(cuivre : orange /carbone : gris/ azote : bleu/ chlore : vert)

$[Cu^{II}(eda)_2(apy)]Cl_2$, le composé formé présenté figure 5-10, cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique P bcm (n°57) avec les paramètres de maille suivants : a = 11,3773 (5) Å, b = 11,6218 (5) Å, c = 12,2534 (6) Å, β = 107,579 (5)° et V = 1544,54 (11) $Å^3$. Les autres données cristallographiques sont indiquées en annexe 6. L'unité asymétrique est constituée d'un atome de cuivre, coordiné à deux molécules d'éthylènediamine et une 4-

aminopyridine. Les molécules d'eda et d'apy étant non chargées, la neutralité du composé est assurée par les deux anions chlorure présents dans la maille élémentaire.

L'environnement de l'atome de cuivre (II) est composé de quatre liaisons avec les fonctions amine issus de deux ligands éthylènediamine, avec une longueur moyenne égale à 2,038(19) Å. Une liaison avec l'azote du cycle pyridinique de l'aminopyridine, de distance 2,179 (3) Å, permet de compléter la sphère de coordination de l'ion métallique.

Le complexe obtenu se forme donc à partir des ions cuivre (II) et chlorure présents initialement en solution et de certains produits de la dégradation de la ped en éthylènediamine (eda) et en 4-aminopyridine (ap).

Conclusion sur le ligand 2,2'-pyridineéthylènediamine

Par cristallisation, le complexe $[Cu^{II}(ped)(acac)_2]$ formé est un dimère qui est obtenu quelque soit la stoechiométrie. Des expériences équivalentes, réalisées en utilisant d'autres métaux tels que le manganèse (II) et le cobalt (II) n'ont donné aucun composé.

Ce complexe a permis cependant de comprendre que la coordination d'un ion métallique au niveau des deux diimines centrales n'est pas privilégiée au cours de la synthèse. Ce ligand pourrait donc être utilisé en substitution de base coordinante comme la pyrazine et la 4,4'-bipyridil pour former des composés poreux de cavités plus grandes. Cependant, la mise en évidence de la dégradation du ligand au cours de la synthèse par voie solvothermale démontre la fragilité du ligand, et que ces conditions de synthèse sont à proscrire.

I.2.b. Ligands diimines avec cage centrale

La formation de cage a été entreprise afin de créer un site de coordination pour un ion métallique.

Synthèse du ligand BS

La première étape du schéma réactionnel, illustrée figure 5-11 correspond à une réaction de monoxydation du réactif initial. [186] 44,6 mmol de 2,6-bis(hydroxymethyl)-p-cresol sont introduits dans un ballon de 500 mL contenant 115 mmol de MnO_2 et 400 mL de toluène. La réaction est laissée sous agitation à température ambiante pendant 15h puis filtrée sur fritté. Le filtrat est récupéré. Apres évaporation du solvant et séchage à l'air, une poudre blanche est récupérée avec un rendement de 75%.

Dans un second temps, 10 mmol du précédent produit obtenu et 5 mmol d'éthylènediamine sont ajoutés à 30 mL de méthanol et laissé sous agitation sans chauffage durant une nuit. Le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif et le produit est isolé, avec un rendement de 67%. La caractérisation RMN est donnée en annexe 2.

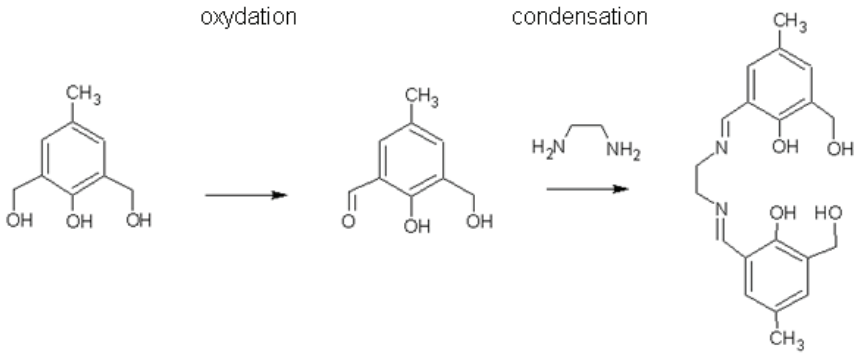


Figure 5-11 : Synthèse de la base de Schiff

Synthèses des monomères de [BSCu] et [BSNi]

La synthèse du monomère de cuivre BSCu est présentée figure 5-12, ainsi que sa structure. Le mode opératoire suivi est le suivant: 10 mmol de BS sont solubilisés dans 20 mL d'éthanol, 10 mmol de $Cu(OAc)_2.H_2O$ sont ajoutés au mélange et un précipité violet cristallin apparait rapidement. Celui-ci est alors filtré et lavé avec de l'eau, Le rendement de cette réaction est de 79%.

[186] E. Lambert, B. Chabut, S. Chardon-Noblat, A. Deronzier, G. Chottard, A. Bousseksou, J. Tuchagues, J. Laugier, M. Bardet, J. Latour, J. Am. Chem. Soc., **1997**, *119*, 9424-9437

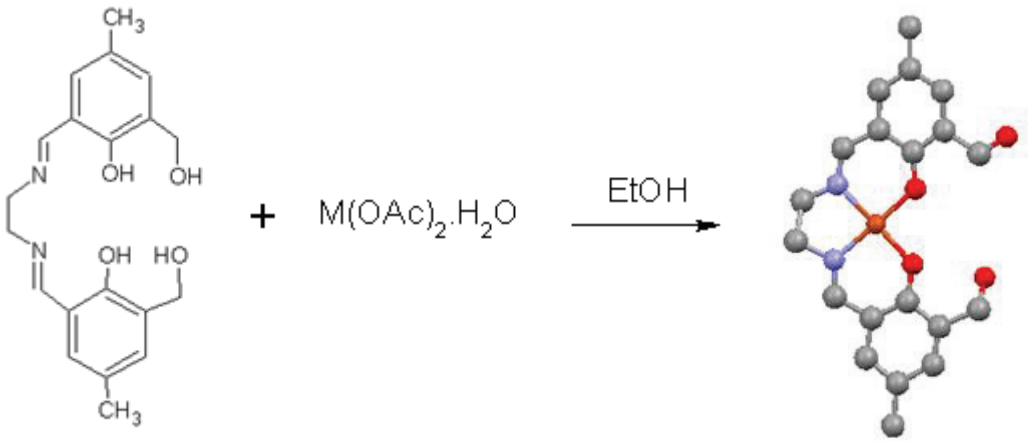


Figure 5-12 : Schéma réactionnel de la synthèse des BSCu et BSNi (M = Cu ou Ni)
(cuivre : orange/oxygène : rouge/carbone : gris/ azote : bleu)

Le même protocole a été utilisé pour former le monomère BSNi avec le $Ni(OAc)_2$, conduisant à un précipité jaune avec un rendement de 64%.

Description structurale de [BSCu] et [BSNi]

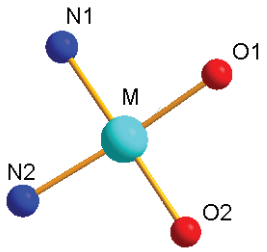
Les données cristallographiques sont présentées dans le tableau 5-4. Les complexes de cuivre et de nickel sont iso-structuraux, constitués d'une molécule de ligand et d'un ion métallique. Ce dernier se trouve dans un plan carré dû à une tétracoordination avec les amines et deux groupements hydroxy du ligand.

Tableau 5-4: Données cristallographiques de [BSCu] et [BSNi]

	BSCu	**BSNi**
Couleur	rose foncé	orange
Formule empirique	$C_{20}H_{21}CuN_2O_4$	$C_{20}H_{21}N_2NiO_4$
Masse molaire [g,mol^{-1}]	416,94	412,10
Système cristallin	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	P 2_1/a	P 2_1/a
a [Å]	7,1042 (10)	6,961 (5)
b [Å]	23,042 (2)	23,208 (5)
c [Å]	12,6868 (18)	12,621 (5)
β [°]	102,460 (4)	99,464 (5)
V [Å^3]	2027,85 (40)	2011,18 (170)
Z	4	4
R1 et wR2	0,07354 / 0,04530	0,06267 / 0,06871

L'environnement de l'atome métallique (II), représenté tableau 5-5, est formé de deux atomes d'azote et de deux atomes d'oxygène (phénoxo) du ligand. Dans les deux composés, les métaux (Cu, Ni) sont tétracoordinés.

Tableau 5-5: Représentation de l'environnement du métal dans BSCu (M=Cu) et BSNi (M=Ni)
(métal : orange/oxygène : rouge/ azote : bleu)



	d (Å)		θ (°)
Cu-O1	1,8899 (3)	O1- Cu -O2	88,941 (5)
Cu -O2	1,8738 (2)	O1- Cu -N1	92,629 (5)
Cu -N1	1,9292 (2)	O1- Cu -N2	174,290 (7)
Cu -N2	1,9609 (3)	O2- Cu -N1	174,918 (5)
		O2- Cu -N2	93,775 (5)
		N1- Cu -N2	85,094 (4)
Ni-O1	1,8326 (4)	O1- Ni -O2	84,513 (15)
Ni -O2	1,8499 (7)	O1- Ni -N1	95,095 (15)
Ni -N1	1,8311 (7)	O1- Ni -N2	175,644 (14)
Ni -N2	1,8398 (4)	O2- Ni -N1	176,596 (24)
		O2- Ni -N2	93,446 (15)
		N1- Ni -N2	87,170 (15)

D'un point de vue global, les deux monomères possèdent une même structure. Elles diffèrent légèrement au niveau de leurs paramètres de maille et des distances et valeurs d'angles. Cette différence est constatée aussi au niveau du volume accessible dans les canaux.

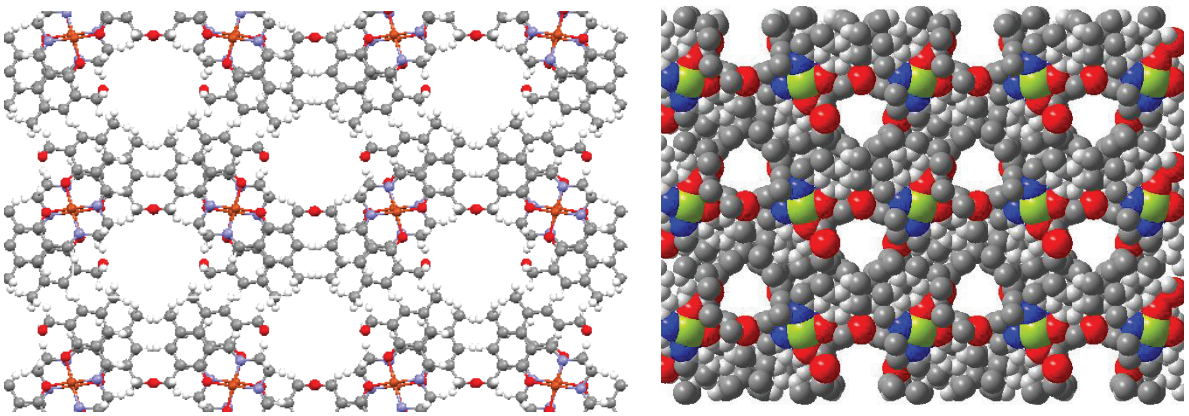


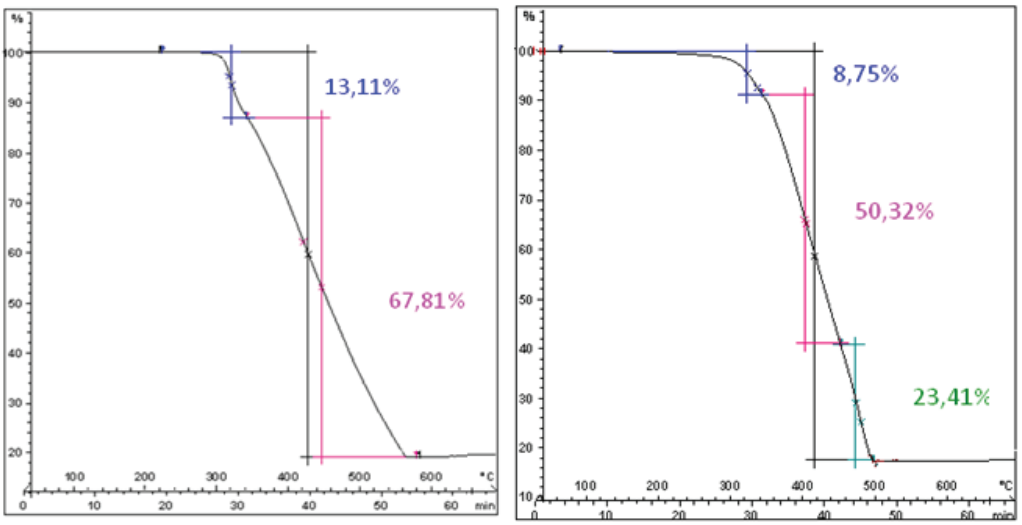
Figure 5-13 : Représentations des canaux des monomères
(métal : orange-vert/oxygène : rouge/carbone : gris/ azote : bleu/hydrogène : blanc)

La formation de ces canaux au sein de la structure est due aux liaisons hydrogène, comme illustré figure 5-13. En utilisant le logiciel Mercury, le volume accessible simulé pour le complexe de cuivre correspond à 11% du volume total, soit environ 223 $Å^3$. Dans le cas du monomère de nickel, le volume accessible simulé pour le complexe de cuivre correspond à 10% du volume total, soit 201 $Å^3$. La maille du complexe de nickel étant légèrement inférieure à celle du monomère de cuivre, son volume accessible est donc plus faible.

Analyse thermogravimétrique de [BSCu] et [BSNi]

Les ATG des monomères de cuivre et de nickel, présentées figure 5-14, sont assez proches et mettent en évidence l'absence de molécules d'eau au sein de l'unité asymétrique lorsque l'échantillon est analysé directement après la synthèse puisqu'aucune perte de masse n'est constatée en dessous de 200°C. La dégradation des monomères s'effectue à partir de 250°C puis ils se décomposent continuellement jusqu'à 600°C.

Les pertes de masse expérimentales étant très proches des valeurs théoriques attendues, calculées d'après la formule donnée chapitre 2, il en est conclu que la pureté des échantillons est satisfaisante.



Complexe	BSCu	BSNi
Perte de masse expérimentale (%)	80,92	82,48
Perte de masse attendue (%)	80,93	82,63

Figure 5-14 : ATG des complexes de cuivre BSCu (g) et de nickel BSNi (d) sous air à 10K/mn

Conclusion

En utilisant ce ligand, des monomères métalliques ont été synthétisés, présentant des canaux dus aux liaisons hydrogène présentes au sein des composés. Afin d'obtenir des complexes étendus, des synthèses mettant en jeu d'autres métaux et des bases coordinantes ont été réalisées, ne conduisant pas à la formation de cristallites.

Cette absence de résultats constatée pour les ligands de type diimines a orienté les travaux suivants vers d'autres fonctions coordinantes.

I.3. Oxamates

La formation d'oxamates par condensation a permis de former une nouvelle série de ligand. Plusieurs ligands organiques ont été créés, composés de fonctions type acide et/ou amine et employés pour réaliser des complexations, parmi eux, deux seront présentés par la suite, les autres n'ayant pas conduit à la formation de cristaux de complexes métalliques.

La synthèse des oxamates a toujours été réalisée selon le même protocole expérimental : 2 moles d'amine sont solubilisées dans 30 mL de THF à température ambiante. 1 mole de

chlore d'oxalyl est ajoutée goutte à goutte à la solution sous agitation. Une poudre précipite au fur et à mesure de l'ajout. Elle est ensuite filtrée et lavée avec 100mL de THF avant d'être séchée à l'air.

I.3.a. Ligand H_2Oxam1

Le ligand H_2Oxam1, présenté figure 5-15, et synthétisé à partir de chlorure d'oxalyl et de 4-aminopyridine, forme une poudre blanche avec un rendement de 81%.

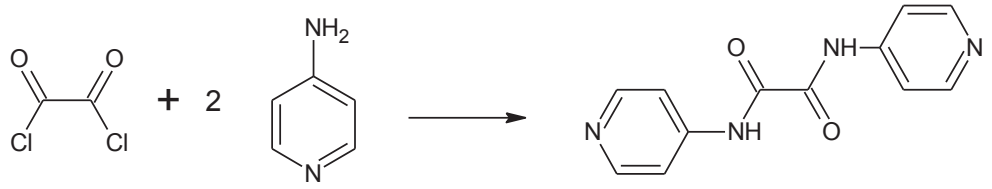


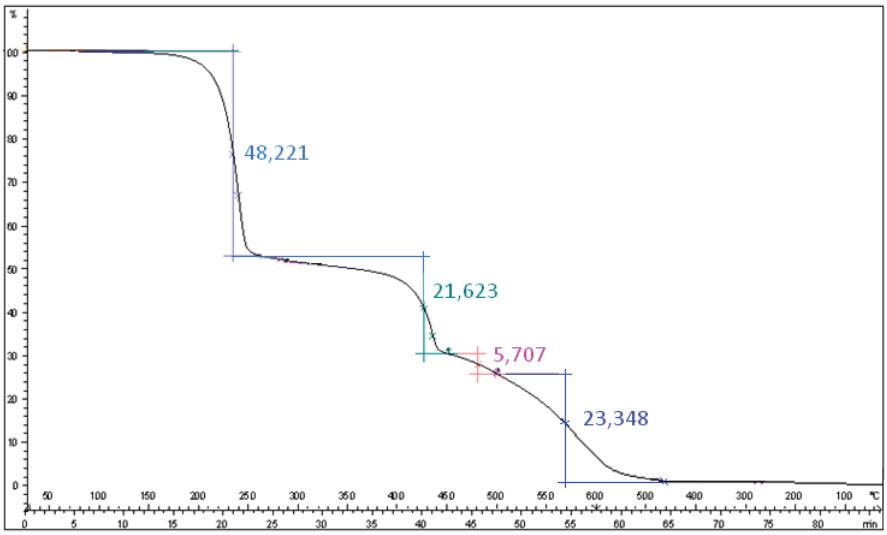
Figure 5-15 : Schéma réactionnel conduisant au H_2Oxam1

Caractérisation du ligand H_2Oxam1

L'analyse RMN a été effectuée sur ce ligand et est donnée en annexe 3.

L'analyse ATG, donnée figure 5-16, montre que ce composé organique est stable jusqu'à des températures d'environ 200°C. La décomposition de ce ligand s'effectue en trois étapes significatifs : une première perte de 48% aux alentours de 235°C, puis 22% vers 427°C et enfin une perte progressive de masse d'environ 29% pour les hautes températures.

Malgré une température de début de décomposition équivalente à celle de l'acide trimésique, les synthèses ont été réalisées à des températures peu élevées pour éviter toute dégradation du ligand.



Température (°C)	235	427	482	569
Perte de masse du H_2Oxam_1 (%)	48,221	21,623	5,707	23,348

Figure 5-16 : ATG de l'oxamate H_2Oxam1, sous air à 10K/mn

Les synthèses, dont les principales sont listées dans le tableau 5-6, ont été réalisées dans le but de complexer le ligand H_2Oxam1 et d'obtenir des monocristaux, par méthode douce de cristallisation ou par voie solvothermale, en employant différents types de solvant, de sels métalliques et de bases afin de déprotoner le ligand. En dehors des structures cristallines présentées par la suite, les synthèses n'ont conduit qu'à la formation de poudres.

Tableau 5-6 : Principales expériences réalisées avec le H_2Oxam1

Expérience	Sel métallique	Solvant	Concentration (métal en mmol.L^{-1})	Ratio métal/ligand	Base	Chauffage
1	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	H_2O (5mL)	30,2	1	NaOH	x
2	$Cu(ClO_4)_2.6H_2O$	H_2O (5mL)	30,2	1	NaOH	x
3	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	H_2O/MeOH (1 :1 – 5mL)	4,1	1	Et_3N	x
4	$Cu(OAc)_2.H_2O$	H_2O (22mL)	17,4	1	NaOH	Reflux 100°C 1h

Synthèse de $[Cu^{II}_3(ox)_2(apy)_2]_n$

Le complexe de coordination obtenu par voie solvothermale correspond à la dégradation du ligand en oxalate (ox) et en 4-aminopyridine (apy). Sa synthèse, correspondant à l'expérience 1 du tableau 5-6 et schématisée figure 5-17, a été réalisée de la manière suivante :

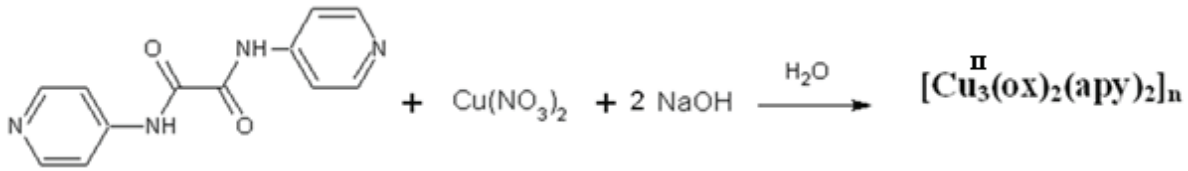


Figure 5-17 : Schéma réactionnel conduisant au $[Cu^{II}_3(ox)_2(apy)_2]_n$

2,5 mmol de $CuCl_2$ sont introduits dans un tube en verre de 12 mL contenant 6 mL d'eau, 2,5 mmol de H_2Oxam1 et 5 mmol de soude. Après dix minutes d'agitation, le tube est scellé et placé dans un bain d'huile chauffée une nuit à 70°C. Des cristaux verts se forment sur les parois, possédant la structure cristalline présentée figure 5-18. L'équivalent de cette expérience reproduite dans un four a permis de calculer le rendement de réaction qui est de 11%.

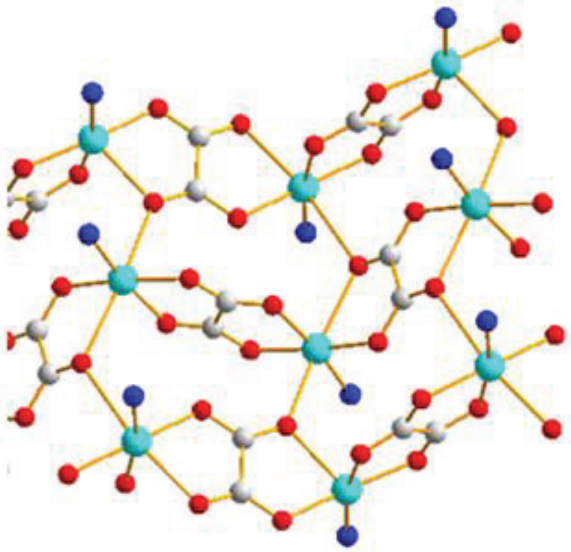


Figure 5-18 : Représentation selon l'axe a de $[Cu^{II}_3(ox)_2(apy)_2]_n$
(cuivre : cyan/oxygène : rouge/carbone : blanc/ azote : bleu)

Description structurale de $[Cu^{II}_3(ox)_2(apy)_2]_n$

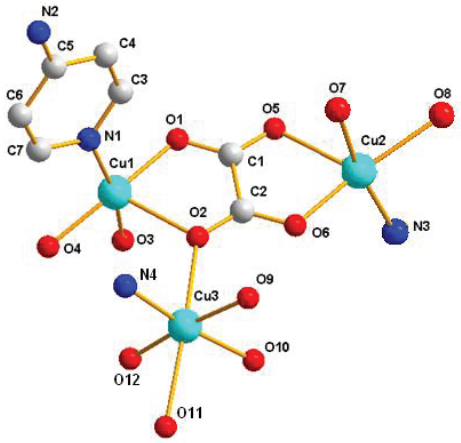
Les données cristallographiques sont indiquées dans le tableau 5-7. L'unité asymétrique est constituée de trois atomes de cuivre, de deux molécules de 4-aminopyridine et de deux ions oxalates. Le mode de coordination adopté par l'oxalate, dans lequel un oxygène est pontant, est relativement rare et n'a été que peu publié.[187]

Tableau 5-7: Données cristallographiques de $[Cu^{II}_3(ox)_2(apy)_2]_n$

	$[Cu^{II}_3(ox)_2(apy)_2]_n$
Couleur	bleu clair
Formule empirique	$C_{21}H_{18}Cu_3O_{12}N_6$
Masse molaire [g.mol^{-1}]	737,04
Système cristallin	triclinique
Groupe d'espace	P -1
a [Å]	9,2079 (6)
b [Å]	9,8779 (10)
c [Å]	13,8771 (11)
α [°]	104,527 (8)
β [°]	99,115 (6)
γ [°]	91,672 (6)
V [Å^3]	1203,26 (17)
Z	2
Taille [mm]	0,948x0,252x0,140
Completeness	99,86
R_{int}	0,0438
R1 et wR2	0,042644 / 0,04596

[187] Y.D. Kondrashev, V.S. Bodganov, S.N. Golubev, G.F. Pron, State Applied Chemistry Institute, **1985**, *26*, 90-93

Tableau 5-8 : Distances et angles interatomiques dans $[Cu^{II}_3(ox)_2(apy)_2]_n$
(cuivre : cyan/oxygène : rouge/carbone : blanc/ azote : bleu)



	d (Å)		θ (°)
Cu1-N1	1,9771 (2)	O1-Cu1-O2	78,276 (4)
Cu1-O1	1,9668 (1)	O1-Cu1-O3	88,807 (6)
Cu1-O2	2,2613 (2)	O1-Cu1-O4	170,125 (7)
Cu1-O3	2,0079 (2)	O1-Cu1-N1	95,302 (7)
Cu1-O4	1,9679 (1)	O2-Cu1-O3	88,877 (4)
		O2-Cu1-O4	106,919 (6)
		O2-Cu1-N1	104,842 (2)
		O3-Cu1-O4	82,980 (6)
		O3-Cu1-N3	166,207 (9)
		O4-Cu1-N1	91,477 (6)
Cu2-O5	2,3041 (2)	O5-Cu2-O6	77,915 (4)
Cu2-O6	1,9801 (1)	O5-Cu2-O7	85,872 (4)
Cu2-O7	1,9954 (2)	O5-Cu2-O8	103,774 (6)
Cu2-O8	1,9947 (1)	O5-Cu2-N3	103,362 (4)
Cu2-N3	1,9603 (2)	O6-Cu2-O7	90,479 (6)
		O6-Cu2-O8	173,352 (6)
		O6-Cu2-N3	96,337 (7)
		O7-Cu2-O8	83,267 (6)
		O7-Cu2-N3	169,477 (9)
		O8-Cu2-N3	89,550 (6)
		O2-Cu3-O9	88,610 (3)
Cu3-O2	2,3774 (2)	O2-Cu3-O10	88,561 (3)
Cu3-O9	2,0092 (1)	O2-Cu3-O11	165,779 (3)
Cu3-O10	1,9924 (2)	O2-Cu3-O12	91,835 (4)
Cu3-O11	2,4252 (2)	O2-Cu3-N4	89,511 (4)
Cu3-O12	1,9752 (1)	O9-Cu3-O10	83,185 (6)
Cu3-N4	1,9724 (2)	O9-Cu3-O11	103,484 (5)
		O9-Cu3-O12	173,171 (7)
		O9-Cu3-N4	88,680 (5)
		O10-Cu3-O11	85,534 (4)
		O10-Cu3-O12	90,013 (5)
		O10-Cu3-N4	171,681 (7)
		O11-Cu3-O12	75,264 (4)
		O11-Cu3-N4	98,102 (3)
		O12-Cu3-N4	98,137 (7)

Trois cuivres(II) sont compris dans l'unité asymétrique. Les cuivres Cu1 et Cu2 ont le même environnement, contrairement au cuivre Cu3. Leurs environnements respectifs sont présentés tableau 5-8.

L'environnement des atomes de cuivre(II) Cu1 et Cu2 est formé de quatre liaisons issues des atomes d'oxygène provenant de deux oxalates différents. La liaison Cu-N formée avec une molécule d'aminopyridine vient compléter la sphère de coordination du cuivre. Ces atomes étant pentacoordinés, le paramètre structural τ a pu être calculé, Les deux plus grands angles valant 170,125° et 166,207° pour le Cu1 et 173,352° et 169,477° pour le Cu2, permettent d'avoir les valeurs de τ_{Cu1} = 0,0653 et τ_{Cu2} = 0,0646. Leur géométrie structurale est donc celle d'une pyramide à base carrée.

L'environnement du cuivre(II) Cu3 est constitué de cinq oxygènes issus de trois oxalates différents ainsi que d'un azote issu de l'aminopyridine. Sa géométrie structurale correspond à un octaèdre.

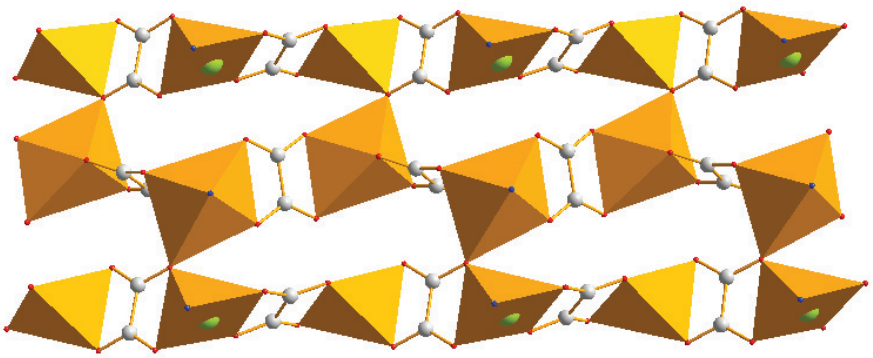


Figure 5-19 : Représentation des rubans chaînes dans $[Cu^{II}_3(ox)_2(apy)_2]_n$
(cuivre : vert/oxygène : rouge/carbone : blanc/ azote : bleu)

Comme représenté figure 5-19, il est possible de décrire la structure cristalline de ce composé comme un ensemble de rubans, parallèles et indépendants, contenant les atomes de cuivre et les ions oxalates, avec les molécules d'aminopyridine en position axiale de part et d'autres de ces rubans qu'ils isolent. La connexion de ces chaines, sous forme d'escalier, permet de remonter au plan présenté figure 5-18. Le réseau formé est donc un polymère bidimensionnel.

Magnétisme du $[Cu^{II}_3(ox)_2(apy)_2]_n$

Une étude des propriétés magnétiques a été réalisée sur le composé obtenu. Les résultats sont présentés figure 5-20, sous la forme de la variation thermique du produit (χT) de la susceptibilité magnétique (χ) par la température (T).

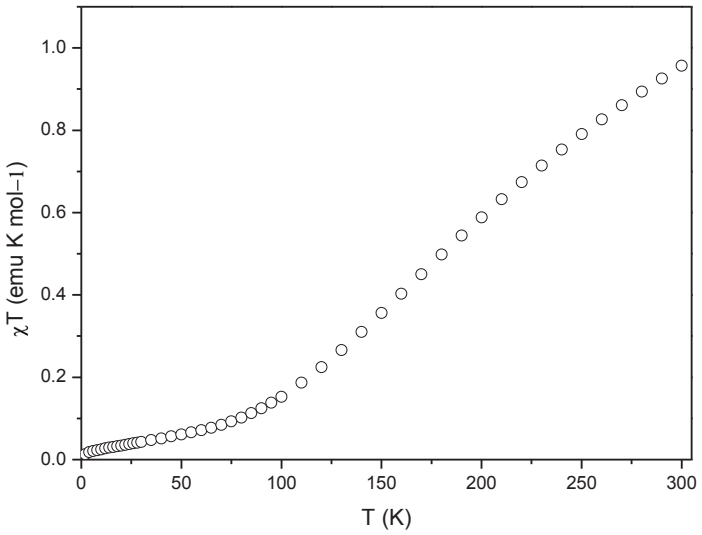


Figure 5-20 : Produit χT en fonction de T du $[Cu^{II}_3(ox)_2(apy)_2]_n$

A température ambiante, la valeur de χT est d'environ 0,92 $cm^3.K.mol^{-1}$. Une intéraction entre les trois cuivres (II) est observée puisque cette valeur est bien inférieure à celle attendue pour trois cuivres indépendants (χT = 1,125 $cm^3.K.mol^{-1}$). Lorsqu'on refroidit, χT décroit d'abord rapidement jusqu'à 100K puis plus lentement pour s'annuler à 2K. Cette variation thermique de χT est la signature d'intéractions antiférromagnétiques dominantes au sein du composé. Les tentatives pour simuler les données expérimentales avec différents modèles n'ont pas permis d'extraire la valeur des intéractions d'échange.

I.3.b. Ligand H_6Oxam2

Le ligand H_6Oxam2 est synthétisé à partir de chlorure d'oxalyl et d'acide 4-amino-3-hydroxybenzoïque, comme schématisé figure 5-21. Il forme une poudre beige avec un rendement de 78%.

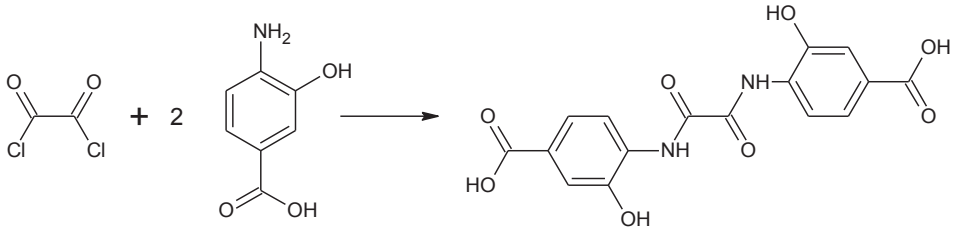
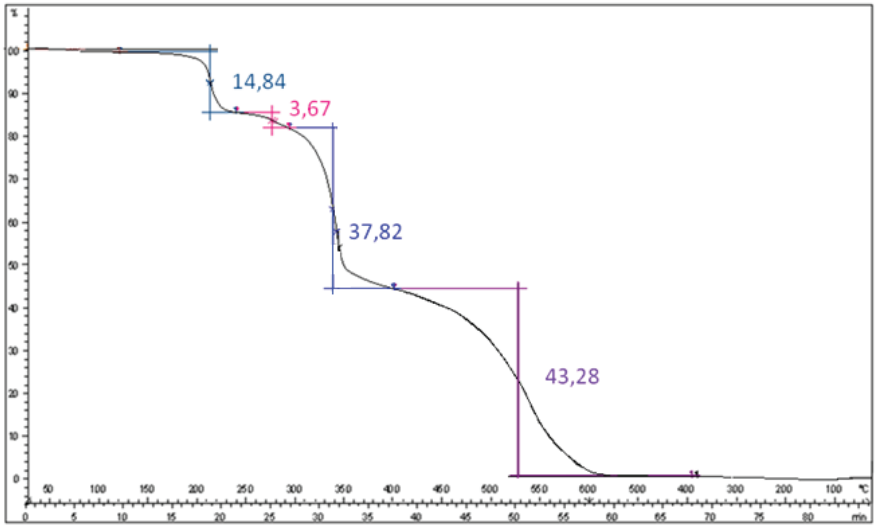


Figure 5-21 : Schéma réactionnel conduisant au H_6Oxam2

Caractérisation du ligand H_6Oxam2

L'analyse RMN a été effectuée sur ce ligand et est donnée en annexe 4.

L'analyse ATG, donnée figure 5-22, montre qu'il est stable jusqu'à des températures d'environ 200°C. La décomposition de ce ligand se réalise en trois temps significatifs : une première perte d'environ 19% pour des températures inférieurs à 300°C, puis 38% vers 348°C et enfin une perte de masse importante d'environ 43% pour les hautes températures.



Température (°C)	218	283	348	543
Perte de masse du H_6Oxam_2 (%)	14,84	3,67	37,82	43,28

Figure 5-22 : ATG de l'oxamate H_6Oxam_2, sous air à 10K/mn

En recristallisant le ligand H_6Oxam2 dans du DMF afin de purifier l'échantillon, des cristaux marrons sont obtenus, rendant accessible la détermination de la structure cristalline du composé organique par DRX, donnée figure 5-23.

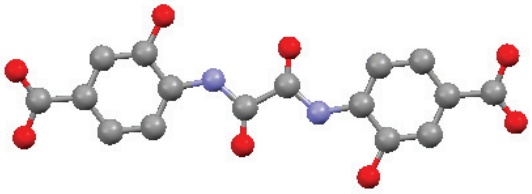


Figure 5-23: Représentation du ligand H_6Oxam2
(oxygène : rouge/carbone : gris/ azote : bleu)

Le ligand H_6Oxam2 cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique P-1 (n°2) avec les paramètres de maille suivants : a = 7,3134(11) Å, b = 8,0656(13) Å, c = 10,9967(16) Å, α = 100,408(13)°, β = 100,567(12)°, γ = 109,068(14)° et V = 582,12(15) $Å^3$. Les autres données cristallographiques sont en annexe 7.

L'unité asymétrique est constituée d'un ligand organique et deux molécules de DMF co-cristallisées. Dans le cas précédent, le cristal sélectionné présente une position trans, ne justifiant pas l'absence de molécules en position cis dans l'échantillon formé puisqu'à partir du spectre RMN donné en annexe 4, la présence des deux phases, cis et trans, est mise en évidence.

Complexation du H_6Oxam2

Plusieurs synthèses ont été réalisées dans le but de complexer ce ligand. En utilisant à chaque fois une base comme NaOH ou KOH, dans une stœchiométrie permettant une déprotonation complète du ligand (6 équivalents), plusieurs métaux de transition (Cu, Mn, Co, Fe, Ni) ont été essayés. En utilisant un sel de cuivre (II), la solution initialement orange et devenue verte conduit rapidement à une poudre verte. Ce changement de couleur laissant supposer qu'un complexe de cuivre se forme, une cristallisation mettant en jeu le ligand et des ions cuivre (II) et manganèse (II) a été entreprise. Des cristaux ont pu être obtenus à partir du protocole expérimental suivant, illustré figure 5-24 :

0,5 mmol de H_6Oxam2 et 0,5 mmol de $Cu(NO_3)_2$ sont placés dans 5 mL d'eau, 3 mmol de NaOH sont ajoutés sous agitation afin de solubiliser le ligand. Le mélange est placé au fond d'un tube à essai et une seconde couche de DMF est insérée lentement. La troisième couche est une solution aqueuse contenant 0,5 mmol de $MnCl_2$. Après une semaine, des cristaux verts foncés apparaissent au niveau de l'interface entre les deux premières couches de solvant.

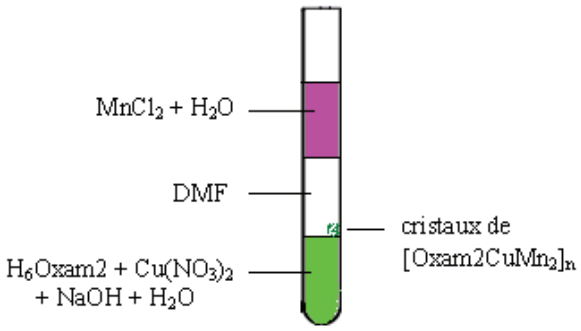


Figure 5-24 : Montage réactionnel du $[Oxam2CuMn_2]_n$

Description structurale du $[Oxam2Cu^{II}Mn_2]_n$

Les cristaux obtenus n'étant pas de grande qualité et la reproduction difficile de la cristallisation du complexe a seulement permis d'obtenir un modèle préliminaire de la structure du polymère formé, présenté figure 5-25. Ce composé cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique P -1 (n°2) avec les paramètres de maille suivants : a = 7,898(3) Å, b = 10,091(3) Å, c = 16,061(5) Å, α = 88,69(3)°, β = 88,42(3)°, γ = 82,62(3)° et V = 1268,7(8) $Å^3$. Les autres données sont en annexe 8.

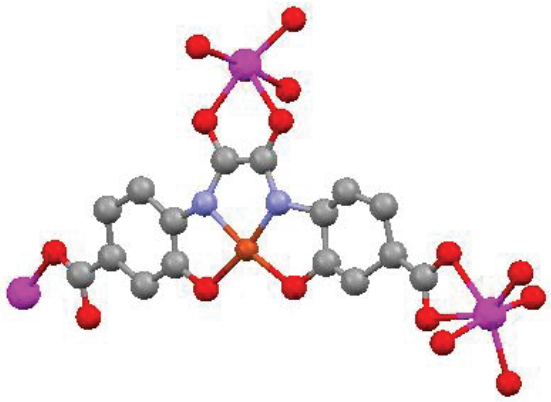


Figure 5-25 : Représentation du modèle du $[Oxam2Cu^{II}Mn_2]_n$
(cuivre : orange/ manganèse : rose/oxygène : rouge/carbone : gris/ azote : bleu)

Un atome de cuivre se lie au ligand organique dans sa partie centrale, avec deux azotes et deux oxygènes issus des fonctions phénoxo sur le cycle aromatique. Un ion manganèse est relié aux deux oxygènes du groupement oxalate du ligand, avec trois molécules, probablement

H_2O. Un second ion manganèse se lie à l'oxamate par les fonctions carboxylates, ainsi qu'à deux molécules, certainement H_2O, comme illustré figure 5-26. Dans le cas présent, il y a formation d'une chaine, c'est-à-dire d'un polymère unidimensionnel.

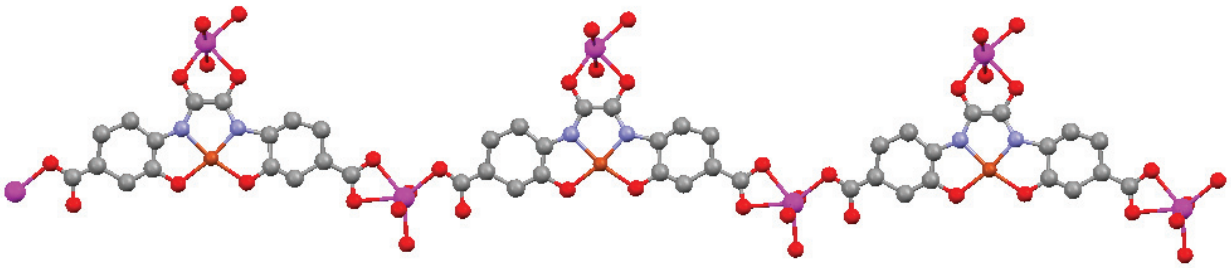


Figure 5-26 : Représentation d'une chaine de $[Oxam2Cu^{II}Mn_2]_n$
(cuivre : orange/ manganèse : rose/oxygène : rouge/carbone : gris/ azote : bleu)

I.3.c. Conclusion

La dégradation du ligand H_2Oxam1 en ses précurseurs permet de conclure qu'il est difficile d'utiliser ce ligand pour former des polymères de coordination en conditions solvothermales.

Dans le cas du ligand H_6Oxam2, la formation d'une partie centrale coordinante a permis de stabiliser la structure et d'éviter la dégradation du composé organique. Les autres fonctions chélatantes du composé ont pu être mises à contribution pour former une chaîne. Aucun réseau 3D n'a pu être formé mais la coordination des métaux au niveau des fonctions oxalates permet de penser qu'il n'est pas impossible de synthétiser des polymères de coordination tridimensionnels avec ce ligand.

I.4. Oximes

La diméthylglyoxime et la diphénylglyoxime font parties des oximes les plus étudiées. [188,189] Ce dernier est un ligand potentiellement intéressant pour synthétiser des polymères de coordination, du fait de ses atomes liants mais, en présence de métal, cette molécule se

[188] D. Luneau, H. Oshio, H. Okawa, S. Kida, Chem. Lett., **1989**, 443-444
[189] D. Luneau, H. Oshio, H. Okawa, S. Kida, Dalton Trans., **1990**, 2283-2286

dégrade en acide picolique et se monomérise avec l'ion métallique.[190] L'étude suivante a eu pour but d'étudier une oxime dérivée de ce ligand, synthétisée à partir de la 2,2'- pyridil.

I.4.a. Ligand Oxim1

Synthèse du ligand Oxim1

La synthèse de l'oxime est décrite sur la figure 5-27. 10 mL d'éthanol contenant 18 mmol de pyridil sont agités et chauffés à 60°C, 9 mmol d'hydroxylamine et 9 mmol de soude, tous deux dissous préalablement dans 10mL d'eau, sont ajoutés au mélange. Après deux heures de reflux, la solution est laissée à l'air ambiant afin que le solvant s'évapore lentement. Des cristaux transparents apparaissent en quelques jours. Les cristaux récoltés ont permis de résoudre la structure et de confirmer la pureté par analyse RMN, donnée en annexe 5.

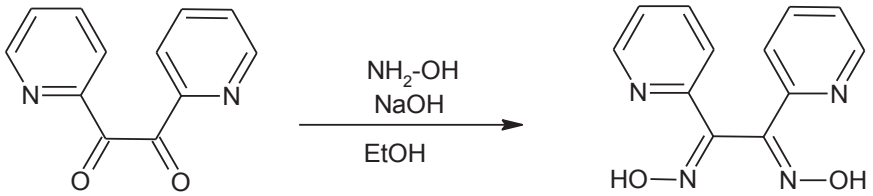


Figure 5-27: Synthèse de l'oxime Oxim1

Description structurale de l'oxime

Comme illustré figure 5-28, l'oxime cristallise en configuration trans dans le groupe d'espace centrosymétrique P 2_1/n (n°11) avec les paramètres de maille suivants : a = 6,2679 Å, b = 10,235 Å, c = 9,1770 Å, α = 90,0 °, β = 107,8°, γ = 90,0 ° et V = 560,4 Å^3.
Les autres données cristallographiques sont présentées en annexe 9.

[190] M. Barandika, Z. Serna, M. Urtiaga, J. de Larramendi, M. Arriortua, R. Cortes, Polyhedron, **1999**, *18*, 1311-1316

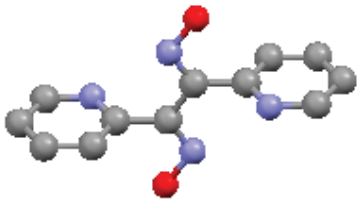
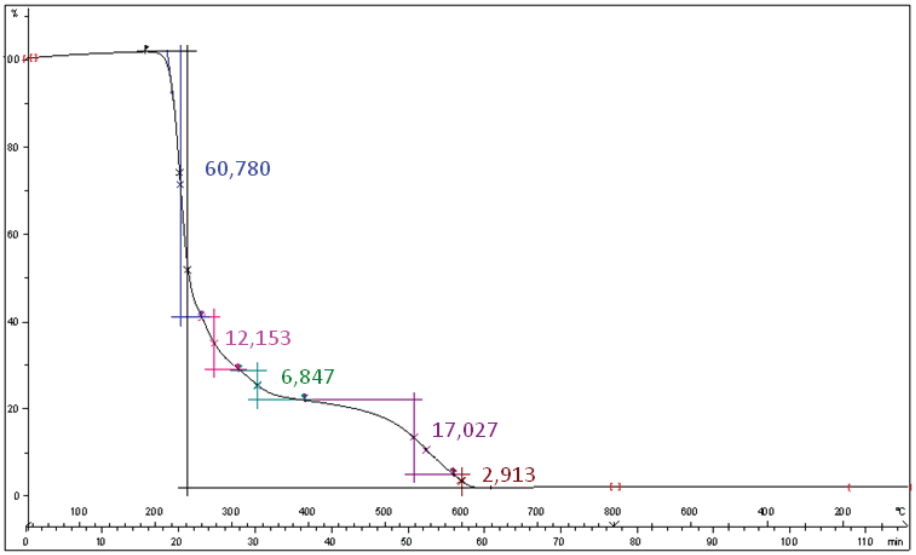


Figure 5-28 : Représentation de l'Oxim1
(oxygène : rouge/carbone : gris/ azote : bleu)

Analyse thermogravimétrique de l'oxime

L'analyse thermogravimétrique réalisée sur ce ligand, présentée figure 5-29, montre qu'il est plutôt fragile puisque la dégradation de ce complexe commence à environ 216°C. Une première perte de masse de l'ordre de 80% est constatée pour des températures comprises entre 200 et 400°C puis les 20% de masse restants seront perdus entre 400 et 600°C. A 620°C, le ligand sera complètement décomposé.



Température (°C)	225	277	328	538	602
Perte de masse (%)	60,780	12,153	6,847	17,027	2,913

Figure 5-29 : ATG du ligand Oxim1sous air, à 10K/mn

I.4.b. Essais de coordination de métaux

Des complexations avec différents métaux dans diverses conditions de synthèse ont été entreprises. Les résultats obtenus sont des structures contenant l'acide picolique, cette fois sous forme de chaines, reliant les cuivres entre eux via des liaisons oxo. L'oxime se dégrade donc comme la diphénylglyoxime lorsqu'il est mis en présence d'un métal. Deux des structures obtenues seront présentées par la suite, les autres ne se différenciant que par la nature de l'ion métallique au sein de la structure, comme décrit dans le tableau 5-9.

Tableau 5-9 : Principales expériences réalisées avec l'oxim1

Expérience	Sel métallique	Solvant	Concentration (métal, en mmol.L^{-1})	Conditions expérimentales
1	$Cu(OAc)_2.H_2O$ Ratio L/M = 1	H_2O/MeOH	100,0	Evaporation lente de solvant
2	$Cu(OAc)_2.H_2O$ Ratio L/M = 1,5	EtOH	15,3	Solvothermale 150°C 3h Taux de remplissage : 50% Base : Et_3N
3	$CuCl_2$ Ratio L/M = 1	EtOH	5,2	Evaporation lente de solvant Base : Et_3N
4	$CuCl_2$ Ratio L/M = 1,5	H_2O	136,4	Solvothermale 150°C 3h Taux de remplissage : 50%
5	$CoCl_2$ Ratio L/M = 1	H_2O/EtOH	100,0	Evaporation lente de solvant Base : pyridine
6	$Mn(OAc)_2.4H_2O$ Ratio L/M = 1	MeOH	6,1	Solvothermale 165°C 3 j Taux de remplissage : 50%

Synthèse de $[[Cu^{II}(ap)_2].H_2O]_n$

Ce complexe est associé aux expériences 1 et 2 du tableau 5-9 selon les modes opératoires suivants : 2,0 mmol de $Cu(OAc)_2.H_2O$ solubilisé dans 10 mL d'eau est ajoutée lentement dans 10 mL de méthanol contenant 2,0 mmol d'oxime. Le mélange est laissé dans un pilulier afin de s'évaporer. Des cristaux verts foncés apparaissent après une semaine avec un rendement de 60%. Ces cristallites, dont la structure est représentée figure 5-30, sont alors nettoyés à l'acétone et séchés à l'air. Le même résultat est obtenu en plaçant 2,0 mmol de l'oxime et 3,0 mmol de $CuCl_2$ dans une bombe solvothermale contenant 22 mL d'eau, pour le chauffer à 150°C pendant 3 jours, avec un rendement de 68%.

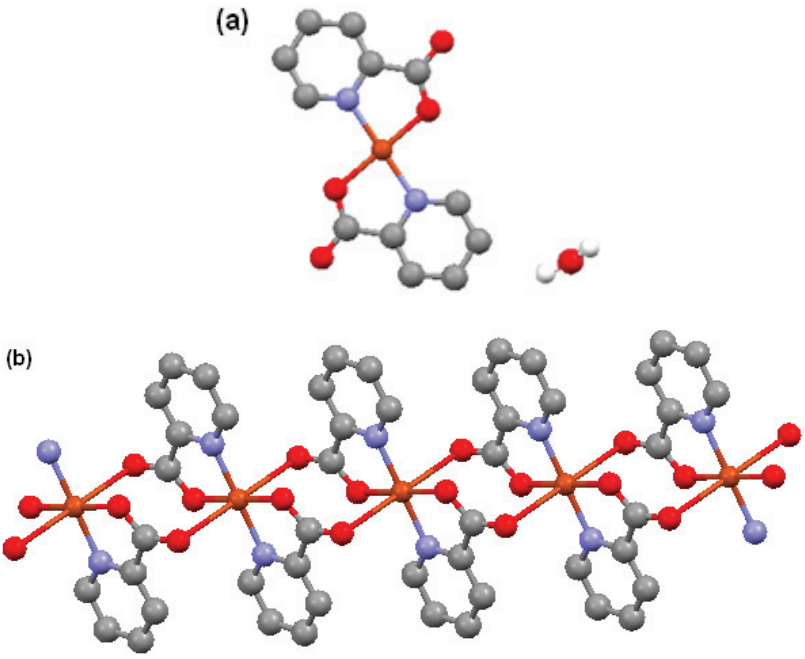


Figure 5-30 : Représentations de : (a) l'unité asymétrique de $[[Cu^{II}(ap)_2],2H_2O]_n$ et (b) la chaîne formée (cuivre : orange/oxygène : rouge/carbone : gris/ azote : bleu/ hydrogène : blanc)

Description structurale de $[[Cu^{II}(ap)_2].H_2O]_n$

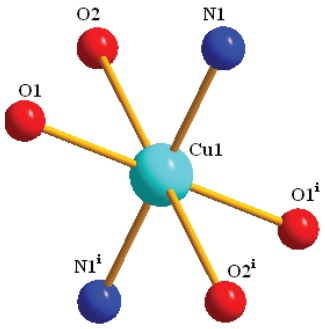
Les données cristallographiques sont indiquées dans le tableau 5-10. Le complexe obtenu est une chaîne de cuivre hexacoordiné, relié par les groupements carboxylates et l'azote du cycle aromatique. Une molécule d'eau co-cristallise dans la maille.

Tableau 5-10: Données cristallographiques de $[[Cu^{II}(ap)_2].H_2O]_n$

	$[[Cu^{II}(ap)_2].H_2O]_n$
Couleur	Bleu
Formule empirique	$C_{12}H_8CuN_2O_4{\cdot}H_2O$
Masse molaire [g,mol^{-1}]	325,78
Système cristallin	triclinique
Groupe d'espace	P -1
a [Å]	5,1114 (5)
b [Å]	7,6524 (7)
c [Å]	9,2272 (8)
α [°]	74,774 (8)
β [°]	84,501 (8)
γ [°]	71,346 (9)
V [Å^3]	329,93 (6)
Z	1
Densité [g,m^{-3}]	1,73
Taille [mm]	0,42x0,19x0,12
Completeness	99,82
R_{int}	0,018
R1 et wR2	0,08212 / 0,15599

L'environnement de l'atome de cuivre (II), représenté tableau 5-11, est composé de quatre liaisons avec des atomes d'oxygène issus de quatre acides picolinique différents. Deux atomes d'azote provenant de deux acides picolique viennent compléter la sphère de coordination du cuivre, Les fonctions carboxylates sont coordinées en mode syn-trans.

Tableau 5-11 : Représentation de l'environnement du cuivre et ses distances/angles dans $[[Cu^{II}(ap)_2],H_2O]_n$ (cuivre : cyan/oxygène : rouge/ azote : bleu)



	d (Å)		θ (°)		Symétrie
Cu1-O1	1,9526 (8)	O1-Cu1- O2	83,370 (11)	$O1^i$	2-x ; -y ; 2-z
Cu1-$O1^i$	2,8102 (20)	O1-Cu1- $O1^i$	180,000	$O2^i$	1+x ; y ; z
Cu1-O2	1,9526 (8)	O1-Cu1- $O2^i$	96,630 (12)	$N1^i$	2-x ; -y ; 2-z
Cu1-$O2^i$	2,8102 (20)	O1-Cu1- N1	83,135 (14)		
Cu1-N1	1,9441 (8)	O1-Cu1- $N1^i$	96,865 (13)		
Cu1-$N1^i$	1,9441 (8)	O2-Cu1- $O1^i$	96,630 (12)		
		O2-Cu1- $O2^i$	180,000		
		O2-Cu1- N1	91,925 (11)		
		O2-Cu1- $N1^i$	88,075 (12)		
		$O1^i$ -Cu1- $O2^i$	83,370 (11)		
		$O1^i$ -Cu1- N1	96,865 (13)		
		$O1^i$ -Cu1- $N1^i$	83,135 (14)		
		$O2^i$ -Cu1- N1	88,075 (12)		
		$O2^i$ -Cu1- $N1^i$	91,925 (11)		
		$O1^{iii}$ -Cu1- $N1^i$	180,000		

Synthèse de $[Co^{II}(ap)_2(py)(H_2O)].H_2O$

Ce complexe, associé à l'expérience 5 du tableau 5-9, a été synthétisé selon les conditions expérimentales suivantes : 1 mmol de $CoCl_2$ solubilisé dans 5mL d'eau sont ajoutés lentement à 5 mL d'éthanol contenant 1 mmol d'oxime de pyridil. Sous agitation, de la pyridine est ensuite incorporée goutte à goutte à la solution jusqu'à l'obtention d'une solution verte foncée persistante. Le mélange est laissé dans un pilulier afin de s'évaporer. Des cristallites violettes

apparaissent après 10 jours avec un rendement de 52%. Ces cristaux, dont la structure est représentée figure 5-31, sont alors nettoyés à l'acétone et séchés à l'air.

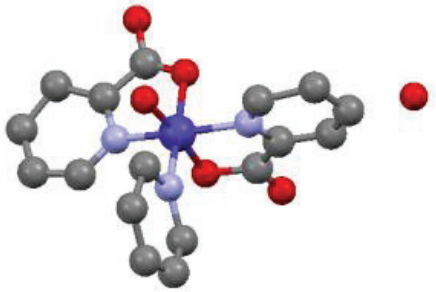


Figure 5-31 : Représentation de $[Co^{II}(ap)_2(py)(H_2O)]H_2O$
(cobal : violet/oxygène : rouge/carbone : gris/ azote : bleu)

Description structurale de $[Co^{II}(ap)_2(py)(H_2O)].H_2O$

Les données cristallographiques sont indiquées dans le tableau 5-12. L'unité asymétrique est constituée d'un atome de cobalt, de deux acides picolinique, d'une pyridine et de deux molécules d'eau, dont l'une est co-cristallisée dans la maille élémentaire.

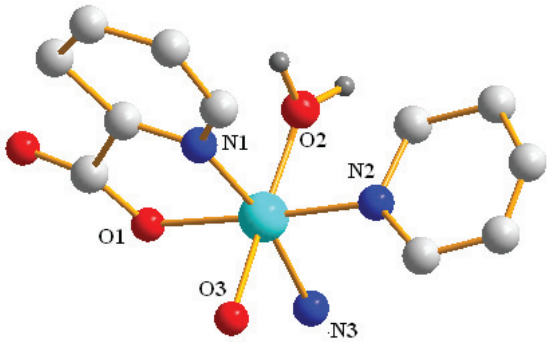
Tableau 5-12 : Données cristallographiques de $[Co^{II}(ap)_2(py)(H_2O)]H_2O$

	$[Co^{II}(ap)_2(py)(H_2O)]H_2O$
Couleur	Violet Rose
Formule empirique	$C_{17}H_{15}CoN_3O_5,(H_2O)$
Masse molaire [g,mol^{-1}]	418,27
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	C c
a [Å]	29,810 (4)
b [Å]	8,5615 (13)
c [Å	13,828 (2)
β [°]	95,834 (12)
V [Å^3]	3510,8 (9)
Z	4
Completeness	99,82
R_{int}	0,149
R1 et wR2	0,09120 / 0,10733

L'environnement de l'atome de cobalt (II), présenté tableau 5-13, est formé de quatre liaisons avec deux atomes d'oxygène et deux atomes d'azote issus de deux acides picolique différents.

Les liaisons avec l'azote de la pyridine et avec une molécule d'eau viennent compléter la sphère de coordination.

Tableau 5-13 : Représentation de l'environnement du cobalt dans $[Co^{II}(ap)_2(py)(H_2O)]H_2O$
(cobalt : cyan/oxygène : rouge / azote : bleu/ carbone : blanc/ hydrogène : gris)



	d (Å)		θ (°)
Co-O1	1,8714 (6)	O1-Co-N1	87,841 (8)
Co-O2	1,8886 (2)	O1-Co-N2	80,603 (7)
Co-O3	1,9687 (3)	O1-Co-N3	100,002 (10)
Co-N1	1,8521 (5)	O1-Co-O2	173,220 (10)
Co-N2	1,8700 (3)	O1-Co-O3	94,985 (7)
Co-N3	1,9836 (2)	O2-Co-N1	88,576 (9)
		O2-Co-N2	94,091 (7)
		O2-Co-N3	84,363 (8)
		O2-Co-O3	90,381 (7)
		O3-Co-N1	84,275 (7)
		O3-Co-N2	175,480 (8)
		O3-Co-N3	87,282 (7)
		N1-Co-N2	96,478 (8)
		N1-Co-N3	168,954 (11)
		N2-Co-N3	92,498 (8)

Conclusion

La fonction oxime a été envisagée pour synthétiser de nouveaux ligands pour obtenir des polymères de coordination poreux. Le ligand étudié présente cependant une grande fragilité qui n'a pas permis d'obtenir des complexes contenant le composé organique initial. Suite à sa dégradation, des monomères ou des chaines sont formés, que les synthèses soient réalisées par voie douce ou par voie solvothermale.

I.4.c. Condensation de l'oxime : Oxim1Cd

La condensation de cette oxime est un phénomène non contrôlé, observé suite à la synthèse de l'oxime, lorsque les cristaux sont laissés dans la solution mère. Des amas cristallins roses apparaissent après plusieurs jours. Ce ligand, représenté figure 5-32, possède plusieurs sites de coordination mais se formant de manière aléatoire et incontrôlé, il n'a pas été possible de l'isoler afin de l'utiliser pour faire des complexations.

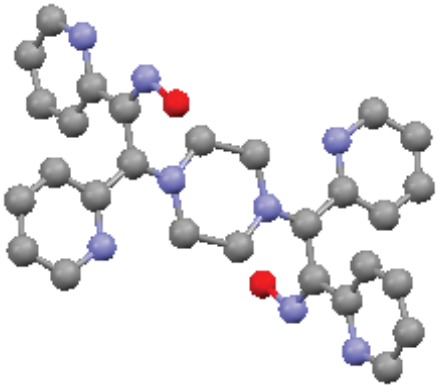


Figure 5-32 : Représentation de l'oxime condensée Oxim1
(oxygène : rouge/carbone : gris/ azote : bleu)

Description structurale de l'oxime condensée

Ce composé, en configuration trans-, cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique P 2_1/n (n°11) avec les paramètres de maille suivants : a = 8,3915 (4) Å, b = 8,4074 (4) Å, c = 16,1661 (4) Å, α = 90,0 °, β = 96,567 (4) ° et V = 1133,04 (10) $Å^3$. Les autres données cristallographiques sont présentées en annexe 10.

Cette condensation s'effectue a priori via la cyclisation de deux groupements –NH-OH de deux oximes différentes avec deux molécules d'éthanol, comme schématisé figure 5-33.

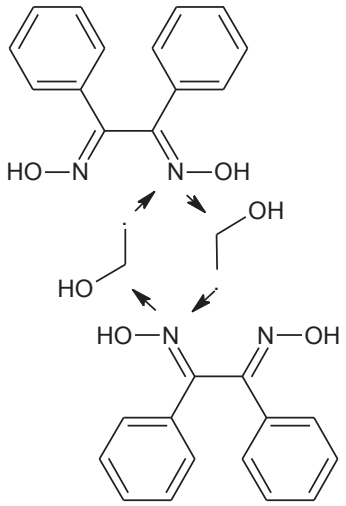


Figure 5-33: Schéma réactionnel proposé de la formation de l'oxime condensée Oxim1

I.5. Conclusion

Au vue des différents résultats observés, il peut être conclu que la complexation de ligands formés par condensation de type base de Schiff et oximes conduit difficilement à la formation de polymères de coordination. De ce fait, une autre approche a été entreprise afin de faciliter la complexation des ligands avec les ions métalliques.

II. Complexation des précurseurs

Suite aux difficultés rencontrées pour obtenir des polymères de coordination à partir des nouveaux ligands formés, une autre approche a été envisagée : Réaliser la complexation des précurseurs dans un premier temps puis condenser les fonctions carbonyles et amines lors d'une seconde étape expérimentale.

II.1. Acide 4-formylbenzoïque ou AFB

L'acide 4-formylbenzoïque, de formule brute $C_8H_6O_3$ et schématisé figure 5-34, est aussi appelé 4-carboxybenzaldéhyde, acide benzaldéhyde-4-carboxylique ou acide térephthalaldéhydique.

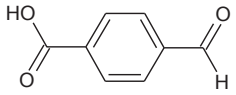


Figure 5-34 : Représentation de l'acide 4-formylbenzoïque

L'intérêt de la formation de complexes fonctionnalisés à partir de ce composé organique est la disponibilité de la fonction aldéhyde qui peut se condenser avec des ligands amines. Suite aux différentes expériences réalisées, dont les plus significatives sont regroupées dans le tableau 5-14, des complexes et des chaines ont été obtenus.

Les expériences 1, 2 et 3 ont conduit à la formation de cristaux tandis que les autres n'ont formé que des poudres.

Tableau 5-14 : Exemples d'expériences réalisées avec l'acide 4-formylbenzoïque

Expérience	Sel métallique	Solvant	Concentration (métal, en mmol.L^{-1})	Conditions expérimentales
1	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	H_2O	33,3	Solvothermale - 70°C 12h Taux de remplissage 50% Base : Pyrazine
2	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	H_2O/DMF	33,3	Solvothermale - 70°C 12h Taux de remplissage 50% Base : Pyrazine
3	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	H_2O	100,0	Diffusion de vapeur de MeOH
4	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	EtOH	33,3	Solvothermale - 70°C 12h Taux de remplissage 50% Base : Pyrazine
5	$CuCl_2$	H_2O	27,7	Solvothermale - 70°C 12h Taux de remplissage 50% Base : Pyrazine
6	$CuCl_2$	EtOH	27,8	Solvothermale - 70°C 12h Taux de remplissage 50% Base : Pyrazine

II.1.a. Chaines de cuivre : $[Cu^{II}(afb)_2(pyr)(H_2O)]_n$ et $[Cu^{II}(afb)_2(pyr)(H_2O)_2]_n$

La réaction du nitrate de cuivre avec l'acide 4-formylbenzoïque en condition solvothermale a permis d'isoler deux chaines de cuivre. Elles se distinguent de part le nombre de molécules d'eau dans la sphère de coordination du cuivre, complétée dans les deux cas par les oxygènes des groupes carboxylates et les azotes des pyrazines.

Synthèses solvothermales des chaines $[Cu^{II}(afb)_2(pyr)(H_2O)]_n$ et $[Cu^{II}(afb)_2(pyr)(H_2O)_2]_n$

Les protocoles expérimentaux, illustrés figure 5-35 conduisant à la formation de deux chaines de cuivre ne diffèrent que par le solvant utilisé :

0,5 mmol d'acide 4-formylbenzoique sont ajoutés dans 15 mL de solvant sous agitation. Puis 1 mmol de $Cu(NO_3)_2.3H_2O$ et 1 mmol de pyrazine préalablement solubilisés dans 15 mL d'eau sont intégrés lentement à la solution d'acide. Le mélange est placé dans une enceinte solvothermale qui sera chauffée 12h à 70°C.

Dans le cas de la synthèse du $[Cu^{II}(afb)_2(pyr)(H_2O)_2]_n$, associée à l'expérience 1 du tableau 5-14, le solvant utilisé est l'eau. Les cristaux bleus formés sont obtenus avec un rendement de 34%. Pour la chaine $[Cu^{II}(afb)_2(pyr)(H_2O)]_n$, correspondant à l'expérience 2 du tableau 5-14, le solvant utilisé est le DMF et les cristaux verts sont obtenus avec un rendement de 29%.

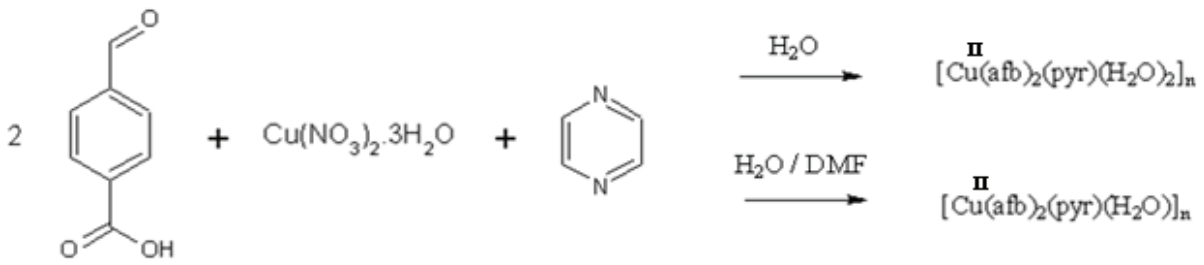


Figure 5-35 : Schémas réactionnels des chaînes $[Cu^{II}(afb)_2(pyr)(H_2O)]_n$ et $[Cu^{II}(afb)_2(pyr)(H_2O)_2]_n$

Description structurale de $[Cu^{II}(afb)_2(pyr)(H_2O)_2]_n$

La chaîne $[Cu^{II}(afb)_2(pyr)(H_2O)_2]_n$ est représentée figure 5-36 et ses données cristallographiques sont présentées dans le tableau 5-15.

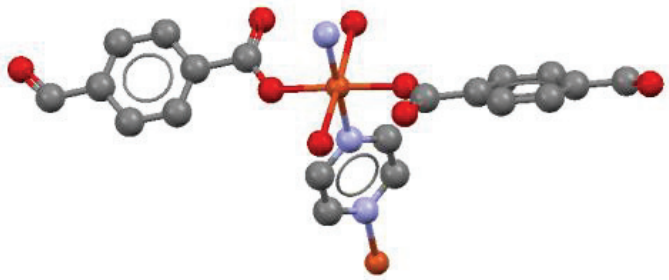


Figure 5-36 : Représentation de $[Cu^{II}(afb)_2(pyr)(H_2O)_2]_n$
(cuivre : orange/oxygène : rouge/carbone : gris/ azote : bleu)

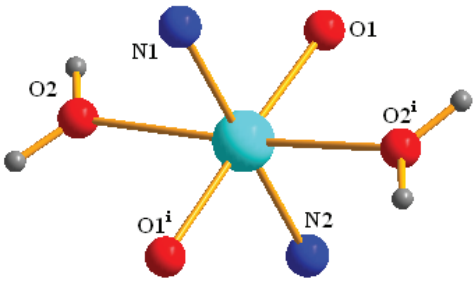
Une unité asymétrique du $[Cu^{II}(afb)_2(pyr)(H_2O)_2]$ est constituée d'un atome de cuivre, d'une molécule de pyrazine, de deux acides 4-formylbenzoïque et de deux molécules H_2O.

Tableau 5-15: Données cristallographiques de $[Cu^{II}(afb)_2(pyr)(H_2O)_2]$ et de $[Cu^{II}(afb)_2(pyr)(H_2O)]_n$

	$[Cu^{II}(afb)_2(pyr)(H_2O)_2]_n$	**$[Cu^{II}(afb)_2(pyr)(H_2O)]_n$**
Couleur	bleu clair	vert
Formule empirique	$C_{20}H_{16}CuN_2O_8$	$C_{20}H_{13}CuN_2O_7$
Masse molaire [g,mol^{-1}]	475,9	512,19
Système cristallin	monoclinique	monoclinique
Groupe d'espace	C 2/c	C 2/c
a [Å]	21,7490 (16)	22,849 (2)
b [Å]	6,8834 (5)	6,3215 (6)
c [Å]	12,9089 (13)	13,6926 (9)
β [°]	93,639 (8)	97,895 (9)
V [Å^3]	1928,7 (3)	1959,1 (3)
Z	6	4
Completeness	99,81	99,82
R_{int}	0,0361	0,0287
R1 et wR2	0,04051 / 0,04879	0,03805 / 0,04904

L'atome de cuivre (II), présenté tableau 5-16, est dans un environnement octaédrique, formé de quatre liaisons avec deux oxygènes de deux acides différents et deux azotes issus de deux pyrazines différentes.

Tableau 5-16 : Représentation de l'environnement du cuivre dans $[Cu^{II}(afb)_2(pyr)(H_2O)_2]_n$
(cuivre : cyan/oxygène : rouge/ azote : bleu/ hydrogène : gris)



	d (Å)		θ (°)		Symétrie
Cu1-O1	1,9627 (2)	O1-Cu1- O2	93,848 (4)	$O1^i$	-x ; y ; 1,5-z
Cu1-$O1^i$	1,9627 (2)	O1-Cu1- $O1^i$	177,424 (4)	$O2^i$	-x ; y ; 1,5-z
Cu1-O2	2,4810 (4)	O1-Cu1- $O2^i$	86,294 (3)		
Cu1-$O2^i$	2,4810 (4)	O1-Cu1- N1	91,288 (2)		
Cu1-N1	2,0557 (1)	O1-Cu1- N2	88,712 (2)		
Cu1-N2	2,0619 (1)	O2-Cu1- $O1^i$	86,294 (3)		
		O2-Cu1- $O2^i$	173,692 (4)		
		O2-Cu1- N1	86,846 (3)		
		O2-Cu1- N2	93,154 (3)		
		$O1^i$ -Cu1- $O2^i$	93,848 (4)		
		$O1^i$ -Cu1- N1	91,288 (2)		
		$O1^i$ -Cu1- N2	88,712 (2)		
		$O2^i$ -Cu1- N1	86,846 (3)		
		$O2^i$ -Cu1- N2	93,154 (3)		
		$O1^{iii}$ -Cu1- N2	180,000		

La pyrazine étant coordiné par ses deux atomes d'azote à des ions métalliques, des chaines sont formées, dans l'axe Cu-N, avec les molécules d'acide placées en position axiale. Ces acides sont orientés à des angles opposés de part et d'autre de la chaine, comme illustré figure 5-37.

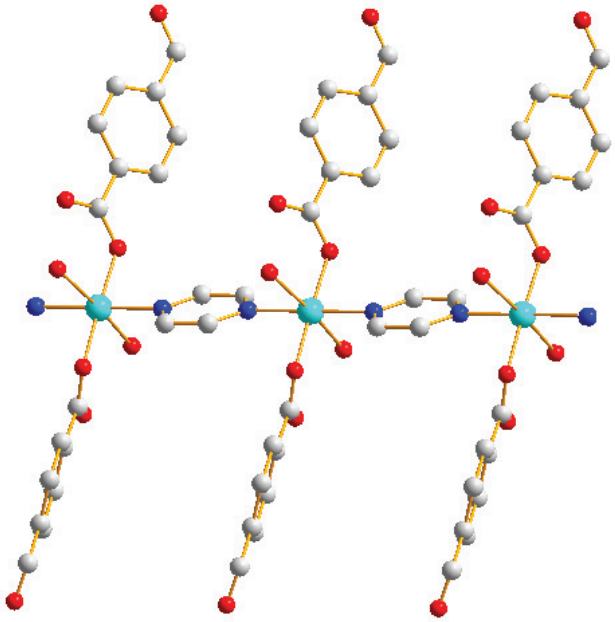


Figure 5-37 : Représentation $[Cu^{II}(afb)_2(pyr)(H_2O)_2]_n$ selon sa chaine de cuivre
(cuivre : cyan/oxygène : rouge/carbone : blanc/ azote : bleu)

Description structurale de $[Cu^{II}(afb)_2(pyr)(H_2O)]_n$

La chaîne $[Cu^{II}(afb)_2(pyr)(H_2O)]_n$ est représentée figure 5-38 et ses données cristallographiques sont présentées dans le tableau 5-17.

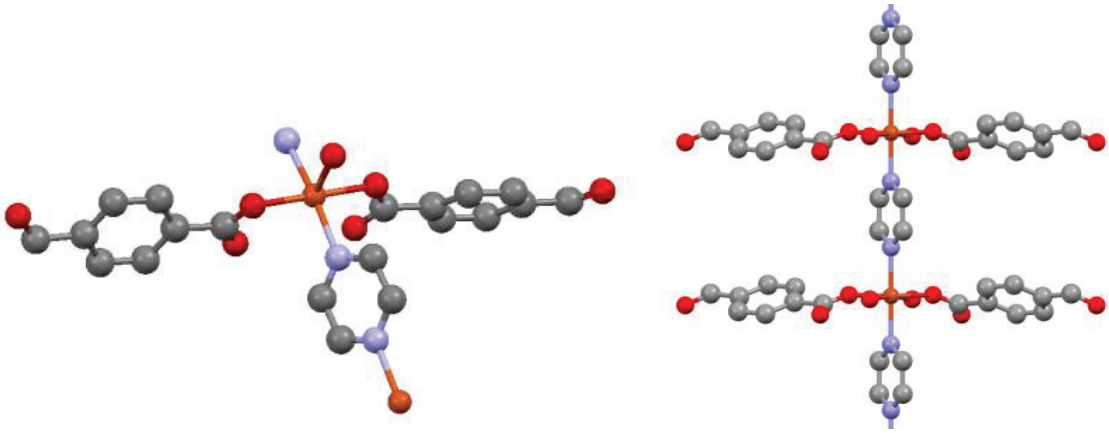
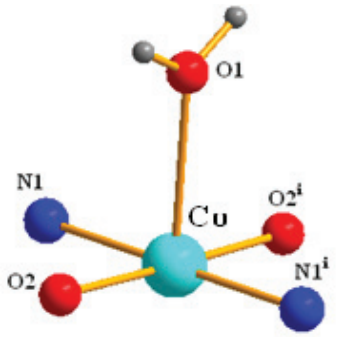


Figure 5-38: Représentation de $[Cu^{II}(afb)_2(pyr)(H_2O)]_n$
(cuivre : orange/oxygène : rouge/carbone : gris/ azote : bleu)

L'unité asymétrique du complexe $[Cu^{II}(afb)_2(pyr)(H_2O)]_n$, représentée tableau 5-17, est constituée d'un atome de cuivre, d'une molécule de pyrazine, de deux acides 4-formylbenzoïque et d'une molécule d'eau. L'environnement de l'atome de cuivre (II) est

formé de quatre liaisons avec deux oxygènes de deux acides différents et deux azotes issus de deux pyrazines différentes. Une molécule d'eau vient compléter la sphère de coordination du cuivre. Comme dans le cas précédent, la chaine moléculaire se propage selon l'axe Cu-N.

Tableau 5-17 : Représentation de l'environnement du cuivre dans $[Cu^{II}(afb)_2(pyr)(H_2O)_2]_n$
(cuivre : cyan/oxygène : rouge/ azote : bleu/ hydrogène : gris)



	d (Å)		θ (°)		Symétrie
Cu-N1	2,0537 (10)	O1-Cu-N1	95,311 (34)	$N1^i$	1-x ; y ; 1,5-z
Cu-$N1^i$	2,0537 (10)	O1-Cu- $N1^i$	95,311 (34)	$O2^i$	1-x ; y ; 1,5-z
Cu-O1	2,1888 (13)	O1-Cu-O2	89,996 (36)		
Cu-O2	1,9563 (9)	O1-Cu- $O2^i$	89,996 (36)		
Cu-$O2^i$	1,9563 (9)	O2-Cu-N1	87,457 (42)		
		O2-Cu- $N1^i$	92,544 (42)		
		O2-Cu- $O2^i$	179,993 (39)		
		$O2^i$ -Cu-N1	92,544 (42)		
		$O2^i$ -Cu- $N1^i$	87,457 (42)		
		N1-Cu- $N1^i$	169,378 (38)		

L'atome de cuivre étant pentacoordiné, le paramètre structural τ a pu être calculé, Les deux plus grands angles, valant 179,993° et 169,378°, permettent d'obtenir τ_{Cu} = 0,177. La géométrie structurale du métal est donc proche d'une pyramide à base carrée.

Comparaison des chaînes

Deux structures polymorphes sont obtenues. En ajoutant du DMF dans le milieu réactionnel, les cuivres du polymère formé vont se coordiner à une seule molécule d'eau et être pentacoordinés.

On peut constater qu'en présence de deux molécules d'eau, la liaison Cu-O(H_2O) est de 2,4810 Å alors qu'avec une seule molécule d'eau, cette liaison est plus courte, soit 2,1888 Å.

II.1.b. Complexes de cuivre isolés

Deux complexes isolés de cuivre constitués d'acides 4-formylbenzoique ont été synthétisés, par voies douce de cristallisation et solvothermale, faisant dans les deux cas, intervenir une base (triéthylamine ou pyrazine).

Synthèse du composé $[Cu^{II}_2(dmb)_4(H_2O)_2]$

Le protocole expérimental, associé à l'expérience 3 du tableau 5-18 et schématisé figure 5-39 est le suivant :

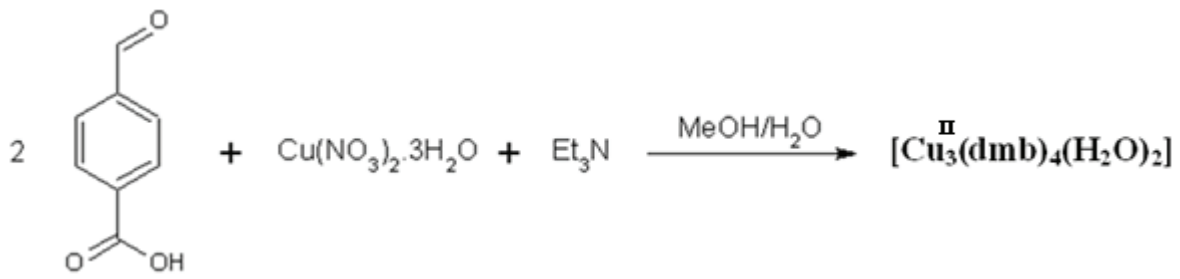


Figure 5-39 : Schéma réactionnel du $[Cu^{II}_2(dmb)_4(H_2O)_2]$

0,5 mmol d'acide 4-formylbenzoique et de $Cu(NO_3)_2$ sont solubilisés dans 5 mL d'eau et placés dans un pilulier. De la triéthylamine est mélangé à 10 mL de méthanol et mis dans un bécher, contenant le pilulier. La diffusion de vapeur d'alcool dans la solution aqueuse conduit après plusieurs jours à la formation des cristaux bleus, dont la structure est présentée figure 5-40. Le rendement calculé après séchage est de 69%.

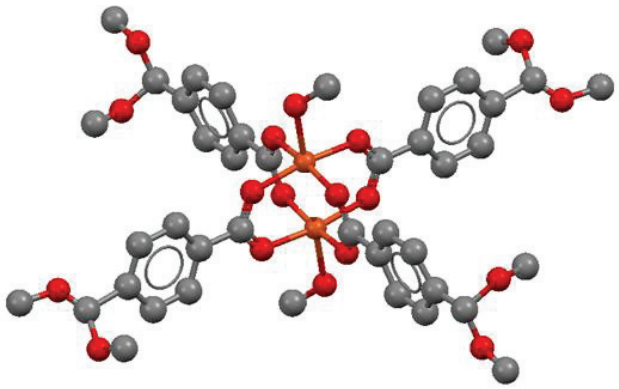


Figure 5-40 : Représentation de $[Cu^{II}_2(dmb)_4(H_2O)_2]$
(cuivre : orange/oxygène : rouge/carbone : gris)

Description structurale du complexe $[Cu^{II}_2(dmb)_4(H_2O)_2]$

Les données cristallographiques sont indiquées dans le tableau 5-18. L'unité asymétrique est constituée de deux atomes de cuivre, de deux molécules de méthanol et de quatre acides 4-formylbenzoïque, dont les fonctions aldéhydes sont protégées par du méthanol, formant un hémiacétal nommé 4-diméthoxyméthyl benzoate (dmb). Le complexe formé est un dinucléaire de cuivre de type paddlewheel (lanterne).

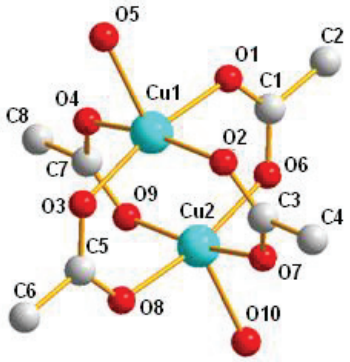
Tableau 5-18: Données cristallographiques du $[Cu^{II}_2(dmb)_4(H_2O)_2]$

	$Cu^{II}_2(dmb)_4(H_2O)_2$
Couleur	Bleu
Formule empirique	$C_{21}H_{25}Cu_2O_9$
Masse molaire [g,mol^{-1}]	484,97
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	P 2/m
a [Å]	6,6474 (5)
b [Å]	26,552 (2)
c [Å]	12,8732 (13)
β [°]	96,284 (8)
V [Å^3]	2258,5 (3)
Z	4
Completeness	99,87
R_{int}	0,127
R1 et wR2	0,09246 / 0,08769

L'environnement des atomes de cuivre (II), présenté tableau 5-19, est formé de quatre liaisons avec des oxygènes issus de quatre acides différents, correspondant à une configuration ambidentate, comme illustré figure 5-1. Un atome d'oxygène d'une molécule de méthanol vient compléter la sphère de coordination du cuivre. Les fonctions carboxylates sont coordinées en mode syn-syn et les atomes Cu1, Cu2, O5 et O10 sont alignés.

L'atome de cuivre Cu1 étant pentacoordiné, le paramètre structural τ a pu être calculé, Les deux plus grands angles, valant 170,147° et 169,422°, permettent d'obtenir τ_{Cu1} = 0,0012. La géométrie structurale du métal est donc celle d'une pyramide à base carrée.

Tableau 5-19 : Représentation de l'environnement du cuivre dans $[Cu^{II}_2(dmb)_4(H_2O)_2]$
(cuivre : cyan/oxygène : rouge/carbone : blanc)



	d (Å)		θ (°)
Cu1-O1	1,9257 (2)	O1-Cu1-O2	89,630 (6)
Cu1-O2	1,9524 (2)	O1-Cu1-O3	169,422 (7)
Cu1-O3	1,9422 (2)	O1-Cu1-O4	90,014 (6)
Cu1-O4	1,9514 (2)	O1-Cu1-O5	94,472 (5)
Cu1-O5	2,1767 (2)	O2-Cu1-O3	88,836 (6)
Cu1-Cu2	2,5773 (2)	O2-Cu1-O4	170,147 (6)
		O2-Cu1-O5	95,021 (5)
		O3-Cu1-O4	89,711 (6)
		O3-Cu1-O5	96,089 (6)
		O4-Cu1-O5	94,823 (5)

Les valeurs de distances sont comparables à celles obtenues pour des configurations similaires de MOF tels que le HKUST-1. Suite à l'obtention de ce composé, l'idée fut de remplacer les molécules d'eau par une base coordinante de type pyrazine afin d'envisager la formation de chaines, c'est-à-dire de réseaux bidimensionnels. Le composé $[Cu^{II}_2(dmb)_4(pyr)_2]$, présenté par la suite, a ainsi été obtenu.

Synthèse du composé $[Cu^{II}_2(dmb)_4(pyr)_2]$

Le protocole suivant est associé à l'expérience 4 du tableau 5-14. 0,5 mmol d'acide 4-formylbenzoique sont ajoutés dans 15 mL d'éthanol sous agitation. Puis 1 mmol de $Cu(NO_3)_2$ et 1 mmol de pyrazine préalablement solubilisés dans 15 mL d'éthanol sont intégrés lentement à la solution d'acide. Le mélange est placé dans un autoclave et est chauffée une nuit à 70°C. Des cristaux bleus sont obtenus avec un rendement de 52%. Une nouvelle fois, la protection du groupement aldéhyde est constaté et la structure correspond à un agencement de type $Cu_2(CO_2)_4$, comme présenté figure 5-41.

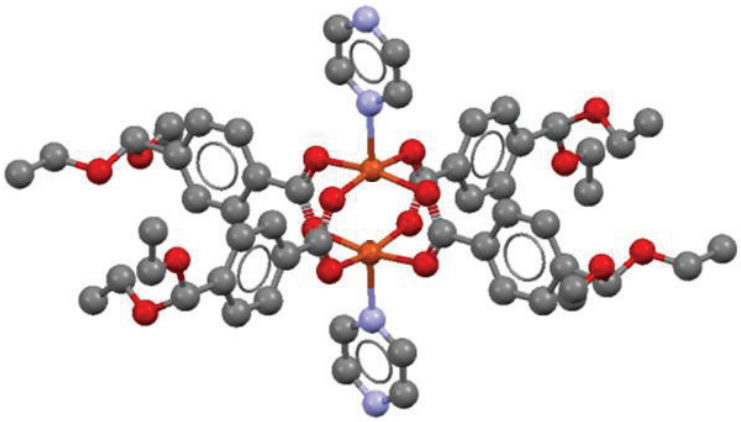


Figure 5-41 : Représentation de $[Cu^{II}_2(dmb)_4(pyr)_2]$
(cuivre : orange/oxygène : rouge/carbone : gris/ azote : bleu)

Description structurale du composé $[Cu^{II}_2(dmb)_4(pyr)_2]$

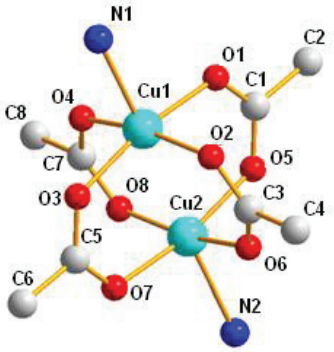
Les données cristallographiques sont présentées dans le tableau 5-20. L'unité est constituée de deux atomes de cuivre, de deux molécules de pyrazine et de quatre acides 4-formylbenzoïque, dont les fonctions aldéhydes sont protégées par de l'éthanol.

Tableau 5-20: Données cristallographiques de $[Cu^{II}_2(dmb)_4(pyr)_2]$

	$[Cu^{II}_2(dmb)_4(pyr)_2]$
Couleur	Bleu
Formule empirique	$C_{28}H_{33}CuN_2O_8$
Masse molaire [g,mol^{-1}]	589,12
Système cristallin	triclinique
Groupe d'espace	P -1
a [Å]	8,3570 (5)
b [Å]	12,6159 (9)
c [Å]	14,3251 (10)
α [°]	100,238 (6)
β [°]	99,203 (8)
γ [°]	90,517 (5)
V [Å^3]	1466,04 (17)
Z	2
Completeness	97,73
R_{int}	0,034
R1 et wR2	0,05900 / 0,06744

L'environnement de l'atome de cuivre(II), illustré tableau 5-21, est formé de quatre liaisons avec des oxygènes issus de quatre acides différents. Deux atomes d'azote de deux molécules de pyrazine viennent compléter la sphère de coordination du cuivre.

Tableau 5-21 : Représentation de l'environnement du cuivre et ses distances et angles dans $[Cu^{II}_2(dmb)_4(pyr)_2]$ (cuivre : cyan/oxygène : rouge/carbone : blanc/ azote : bleu)



	d (Å)		θ (°)
Cu1-O1	1,9559 (2)	O1-Cu1-O2	90,089 (8)
Cu1-O2	1,9667 (2)	O1-Cu1-O3	168,166 (10)
Cu1-O3	1,9527 (2)	O1-Cu1-O4	89,170 (8)
Cu1-O4	1,9519 (2)	O1-Cu1-N1	95,981 (7)
Cu1-N1	2,1775 (2)	O2-Cu1-O3	88,557 (8)
Cu1-Cu2	2,6271 (2)	O2-Cu1-O4	168,194 (10)
		O2-Cu1-N1	99,196 (9)
		O3-Cu1-O4	89,757 (8)
		O3-Cu1-N1	95,840 (10)
		O4-Cu1-N1	92,599 (7)

Les fonctions carboxylates sont coordinées en mode syn-syn et, une nouvelle fois, les atomes Cu1, Cu2, N1 et N2 sont alignés. L'atome de cuivre Cu1 étant pentacoordiné, le paramètre structural τ a pu être calculé, Les deux plus grands angles, valant 168,194° et 168,166°, permettent d'obtenir τ_{Cu1} = 0,0014. La géométrie structurale du métal est donc celle d'une pyramide à base carrée.

Comparaison des composés

Au cours de la réaction, le groupement aldéhyde forme un hémiacétal, à partir du méthanol ou de l'éthanol. Cependant, la géométrie autour des quatre atomes de cuivre est identique. Chaque atome de cuivre est hexacoordiné, entouré par quatre acides et, pour compléter la sphère de coordination, d'une molécule de méthanol pour $[Cu^{II}_2(dmb)_4(H_2O)_2]$ et d'une pyrazine pour $[Cu^{II}_2(dmb)_4(pyr)_2]$. La configuration obtenue est de nouveau celle du HKUST1.

La déprotonation de la fonction carboxylate du ligand, à l'aide d'une base coordinante ou non, est indispensable dans la synthèse de ces composés. En remplaçant la triéthylamine par la pyrazine, la formation d'une chaine, composée de lanternes de cuivre reliées par la pyrazine, était attendue mais une nouvelle fois, un composé isolé cristallise. La dimensionnalité du composé formé n'est donc pas modifiée en changeant la base.

II.1.c. Conclusion

La formation de complexe métallique à partir de l'afb dans les conditions normales, dans l'éthanol ou le méthanol, s'accompagne de la formation d'hémiacétal. Cette fonction constitue une protection de la fonction aldéhyde et empêche sa condensation avec des amines afin de former une liaison imine. Le changement de solvant a conduit à la formation de chaine de cuivre, dans lesquelles les groupements carbonyles ne se protègent pas, laissant envisager la possibilité d'une condensation lors d'une seconde étape.

II.2. 4-aminopyridine (4AP)

La 4-aminopyridine, de formule brute $C_5H_6N_2$ et schématisée figure 5-41, est aussi appelée 4-pyridinamine, 4-pyridylamine, 4AP et Fampridine.

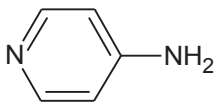


Figure 5-41 : Représentation de la 4-aminopyridine

La formation de complexes à partir de ce composé organique a été explorée avec l'idée de les condenser, dans un second temps, avec des ligands possédant des fonctions carbonyles.

Le tableau 5-22 présente les principales expériences réalisées afin de complexer ce ligand. Le changement des paramètres de synthèse n'a conduit qu'à la formation d'un monomère métallique, brièvement décrite par la suite.

Tableau 5-22 : Principales expériences réalisées avec la 4-aminopyridine

Expérience	Sel métallique	Solvant	Ratio ligand/métal	Concentration (métal, en mmol.L^{-1})	Conditions expérimentales
1	$CuCl_2$	DMF (10mL)	1	20,0	Diffusion lente de vapeur de THF
2	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	H_2O (22mL)	1	33,3	Solvothermale 70°C 12h Taux de remplissage 50%
3	$Cu(ClO_4)_2.6H_2O$	EtOH (5mL)	2	15,8	Evaporation de solvant
4	$Cu(ClO_4)_2.6H_2O$	EtOH (5mL)	4	15,8	Evaporation de solvant
5	$Cu(ClO_4)_2.6H_2O$	H_2O (5mL)	4	15,8	Evaporation de solvant

Synthèse de $[Cu^{II}(apy)_2Cl_2]H_2O$

Le protocole, associé à l'expérience 1 du tableau 5-22 est le suivant : 0,2 mmol de 4-aminopyridine et 0,2 mmol de $CuCl_2$ sont solubilisés dans un pilulier contenant 10 mL de DMF. Le tube est introduit dans un erlenmeyer fermé de 100 mL contenant 30 mL de THF. Après une diffusion de vapeur de quelques jours, des cristaux verts se forment avec un rendement de 33%,

Description structurale de $[Cu^{II}(apy)_2Cl_2]H_2O$

Le composé $[Cu^{II}(apy)_2Cl_2]H_2O$, présenté figure 5-42, cristallise dans le groupe d'espace centrosymétrique C mca (n°64) avec les paramètres de maille suivants : a = 30,1722 (15) Å, b = 20,2728 (11) Å, c = 3,9686 (3) Å, et V = 2427,49 Å^3. Les autres données cristallographiques sont indiquées en annexe 11.

L'unité asymétrique est constituée d'un atome de cuivre, de deux molécules de 4-aminopyridine et de deux anions chlorures Cl^-. Une molécule d'eau co-cristallise avec le complexe.

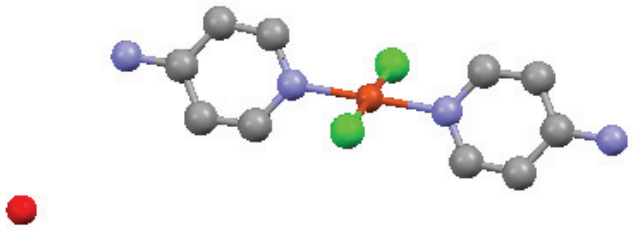


Figure 5-42 : Représentation de $[Cu^{II}(apy)_2Cl_2]H_2O$
(cuivre : orange/oxygène : rouge/carbone : gris/ azote : bleu/ chlore : vert)

Conclusion

Malgré la modification de nombreux paramètres comme le type de solvant, les ions métalliques et contre-ions, aucun composé polymérique n'a été obtenu. Avec ce ligand organique, la formation de polymères de coordination ne parait pas envisageable car utilisé seul, l'apy est un ligand bloquant, empêchant de former des composés étendus.

II.3. Acide 4-aminobenzoique ou PABA

L'acide 4-aminobenzoique, de formule brute $C_7H_7NO_2$ et représenté figure 5-43, est aussi appelé PABA ou encore vitamine H1.

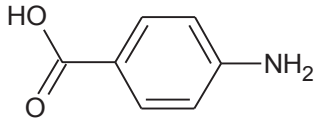


Figure 5-43 : Représentation de l'acide 4-aminobenzoique

Le tableau 5-23 regroupe les expériences réalisées avec ce ligand avec les différents paramètres. L'expérience 1 a conduit à la formation de cristaux tandis que les autres n'ont formé que des poudres.

Tableau 5-23 : Exemples d'expériences réalisées avec l'acide 4-aminobenzoique

Expérience	Sel métallique	Solvant	Concentration (métal, en mmol.L^{-1})	Ratio ligand/métal	Base
1	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	DMF/H_2O (1 :1- 10mL)	33,3	2	x
2	$CuCl_2$	H_2O (5mL)	100	2	x
3	$CuCl_2$	H_2O (5mL)	100	1	NaOH
4	$MnCl_2$	DMF/H_2O (1 :1- 10mL)	100	2	x
5	$Cu(NO_3)_2.3H_2O$	H_2O (5mL)	20,2	2	pyrazine
6	$Ni(NO_3)_2.3H_2O$	H_2O (5mL)	20,2	2	pyrazine

Synthèse du composé $[Cu^{II}_2(paba)_4(DMF)_2](DMF)$

Le protocole expérimentale, illustré figure 5-44, est le suivant : 1 mmol de PABA sont ajoutés dans 5 mL de DMF sous agitation, Puis 0,5 mmol de $Cu(NO_3)_2$ préalablement solubilisés dans 5 mL d'eau sont intégrés lentement à la solution d'acide.

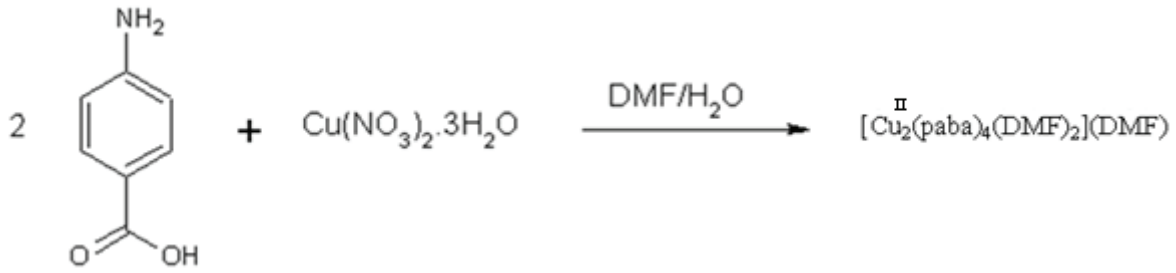


Figure 5-44 : Schéma réactionnel de la synthèse du $[Cu^{II}_2(paba)_4(DMF)_2](DMF)$

Une évaporation lente est réalisée en laissant la solution à l'air ambiant et après plusieurs jours, des cristaux verts sont obtenus avec un rendement de 35%. Sa structure est présentée figure 5-45.

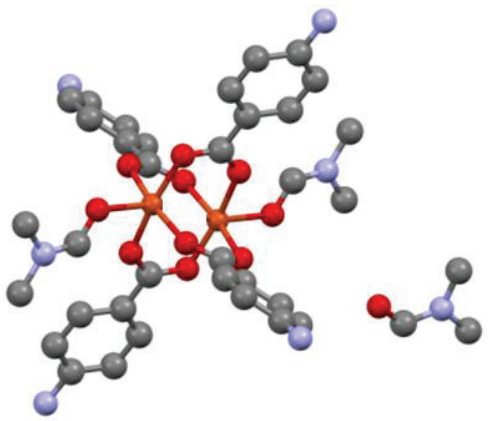


Figure 5-45 : Représentation de $[Cu^{II}_2(paba)_4(DMF)_2](DMF)$
(cuivre : orange/oxygène : rouge/carbone : gris/ azote : bleu)

Description structurale de $[Cu^{II}_2(paba)_4(DMF)_2](DMF)$

Les données cristallographiques sont indiquées dans le tableau 5-24. L'unité asymétrique est constituée de deux atomes de cuivre, de deux molécules de DMF et de quatre acides PABA. Une molécule de DMF co-cristallise dans la maille.

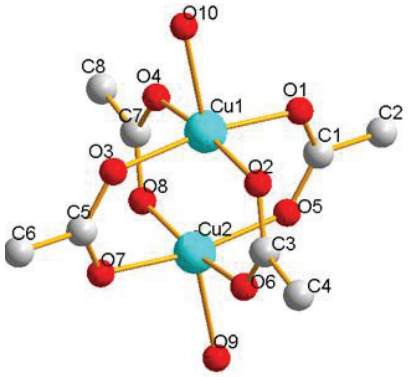
L'environnement de l'atome de cuivre (II), présenté tableau 5-25, est formé de six liaisons avec des oxygènes. Quatre d'entre eux sont issus de quatre groupes carboxylates différents, coordinées en mode syn-syn. Les deux autres oxygènes proviennent des molécules de DMF. De nouveau, on obtient une structure de type lanterne, comme pour le HKUST-1.

Tableau 5-24: Données cristallographiques de $[Cu^{II}_2(paba)_4(DMF)_2](DMF)$

	$[Cu^{II}_2(paba)_4(DMF)_2](DMF)$
Couleur	vert
Formule empirique	$C_{20}H_{26}CuN_4O_6$
Masse molaire [g,mol^{-1}]	482,0
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	P 2_1/c
a [Å]	12,4991 (8)
b [Å]	15,8710 (7)
c [Å]	12,0586 (7)
β [°]	115,226 (8)
V [Å^3]	2164,0 (2)
Z	4
Completeness	99,83
R_{int}	0,0255
R1 et wR2	0,03515 / 0,04047

Un atome d'oxygène d'une molécule de DMF vient compléter la sphère de coordination de chaque cuivre. Dans le cas présent, les atomes Cu1, Cu2, O9 et O10 ne sont pas alignés. En effet, un décalage d'environ 15° est constaté pour chacun des deux atomes d'oxygène. Cette différence par rapport aux clusters précédents est due aux molécules de DMF présentes dans la sphère de coordination.

Tableau 5-25 : Représentation de l'environnement du cuivre dans $[Cu^{II}_2(paba)_4(DMF)_2](DMF)$
(cuivre : cyan/oxygène : rouge/carbone : blanc)



	d (Å)		θ (°)
Cu1-O1	1,9621 (4)	O1-Cu1-O2	88,953 (18)
Cu1-O2	1,9582 (4)	O1-Cu1-O3	168,524 (16)
Cu1-O3	1,9610 (4)	O1-Cu1-O4	91,211 (11)
Cu1-O4	1,9708 (5)	O1-Cu1-O10	90,463 (16)
Cu1-O10	2,1989 (7)	O2-Cu1-O3	89,451 (11)
Cu1-Cu2	2,6166 (8)	O2-Cu1-O4	168,543 (14)
		O2-Cu1-O10	100,362 (15)
		O3-Cu1-O4	88,104 (18)
		O3-Cu1-O10	101,003 (19)
		O4-Cu1-O10	91,092 (17)

L'atome de cuivre Cu1 étant pentacoordiné, le paramètre structural τ a pu être calculé, Les deux plus grands angles, valant 168,543° et 168,524°, permettent d'obtenir τ_{Cu1} = 0,003. La géométrie structurale du métal est donc celle d'une pyramide à base carrée.

Conclusion

Le complexe synthétisé à partir du PABA et d'ions cuivre (II) donne accès à des fonctions amine pouvant normalement se condenser avec un ligand de type cétone ou aldéhyde. Même si aucun résultat n'a été encore obtenu pour l'affirmer, la condensation des composés formés parait envisageable.

II.4. Condensation des complexes

Après avoir synthétisé les complexes de cuivre, on a essayé de former des réseaux 3D en condensant la fonction carbonyle des chaines $[Cu^{II}(afb)_2(pyr)(H_2O)_2]_n$ et

$[Cu^{II}(afb)_2(pyr)(H_2O)]_n$ avec des amines, provenant de l'eda ou encore du $[Cu^{II}_2(paba)_4(DMF)_2](DMF)$.

La seule structure obtenue résulte de la synthèse solvothermale entre $[Cu^{II}_3(dmb)_4(H_2O)_2]$ et l'eda dans 10 mL de méthanol, en chauffant le mélange réactionnel à 160°C pendant 24h. Dans ce cas, un monomère de cuivre, représenté figure 5-46, composé de deux molécules d'eda et de deux acétates, probablement formés suite à la dégradation du cluster de cuivre au cours de la synthèse.

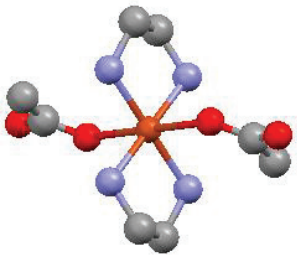


Figure 5-46 : Représentation du monomère de cuivre formé
(cuivre : orange/oxygène : rouge/carbone : gris/ azote : bleu)

Par manque de temps et de produits, le nombre d'essai de condensation a été limité. Aucun composé n'a précipité dans chacun des cas, laissant supposer que, dans le cas d'une réaction, le produit formé resterait solubilisé.

II.5. Conclusion

En complexant les précurseurs avant de former les polymères de coordination, des clusters métalliques sont obtenus, comparables à ceux présents au sein de structures de type MOF, comme le présente le tableau 5-26.

Tableau 5-26: Comparaison des distances atomiques entre le HKUST-1 et les clusters synthétisés (X = O ou N)

	Cu-Cu	Cu-OCO	Cu-X
HKUST-1	2,628	1,952	2,165
$[Cu^{II}_2(dmb)_4(H_2O)_2]$	2,577	1,951	2,177
$[Cu^{II}_2(dmb)_4(pyr)_2]$	2,627	1,952	2,178
$[Cu^{II}_2(paba)_4(DMF)_2](DMF)$	2,617	1,958	2,199

Les chaines de cuivre $[Cu^{II}(afb)_2(pyr)(H_2O)_2]_n$ et $[Cu^{II}(afb)_2(pyr)(H_2O)]_n$ ainsi que le complexe $[Cu^{II}_2(paba)_4(DMF)_2](DMF)$, ont la particularité de laisser accessible les fonctions carbonyles et amines des précurseurs, contrairement aux complexes $[Cu^{II}_2(dmb)_4(H_2O)_2]$ et $[Cu^{II}_2(dmb)_4(H_2O)_2]$ qui, de part leurs conditions expérimentales, entrainent la formation d'hémiacétals. Grâce aux fonctions amine ou aldéhyde disponibles de ces complexes, il sera possible de former des ligands plus étendus par condensation lors d'une seconde étape, ce qui pourrait conduire à la formation de polymères de coordination. La formation de réseaux 3D constitués de clusters reliés par des ligands diamines peut donc être envisagée.

Différentes expériences ont été réalisées afin de condenser les fonctions carbonyles des chaines $[Cu^{II}(afb)_2(pyr)(H_2O)_2]_n$ et $[Cu^{II}(afb)_2(pyr)(H_2O)]_n$ avec de l'eda ou le $[Cu^{II}_2(paba)_4(DMF)_2](DMF)$ mais la fragilité de la fonction imine pourrait constituer une difficulté puisque les structures formées peuvent en être instable, ce qui pourrait justifier qu'aucun polymère de coordination n'a été obtenu.

III. Conclusion

Dans le but de découvrir de nouveaux MOFs, plusieurs approches ont été entreprises. Tout d'abord, la synthèse de ligands organiques mettant en jeu des fonctions de type imine, oxime et oxamate a été entreprise pour obtenir des ligands avec plusieurs fonctions coordinantes. Dans les conditions de synthèse employées, ces composés se sont dégradés, illustrant la fragilité de ces liaisons.

Enfin, des complexes métalliques ont été préalablement synthétisés afin de former dans un second temps des réseaux 3D en les connectant par condensation avec d'autres ligands organiques. Aucun cristal d'un nouveau polymère de coordination de type MOFs n'a pu être obtenu du fait de la grande insolubilité des composés intermédiaires synthétisés.

Conclusions et Perspectives

Conclusions et Perspectives

La compréhension des phénomènes régissant la synthèse solvothermale des MOFs (Metal-Organic Frameworks) est essentielle si on souhaite envisager de meilleurs développements applicatifs pour ces composés aux potentialités prometteuses. Quelques études ex-situ et in-situ ont été réalisées ces dernières années mais aucune n'a permis de combiner un équipement expérimental simple et l'apport d'informations essentielles à la compréhension des processus ayant lieu au cours de la synthèse. Notre travail de thèse a eu comme objectif de suivre les flux thermiques au cours de la synthèse et les relier aux différents phénomènes physico-chimiques pouvant intervenir, comme la solubilisation des précurseurs, la formation du composé et sa cristallisation. Ce suivi calorimétrique apporterait des informations complémentaires aux autres suivis in-situ. Pour ce faire, un calorimètre Calvet C80 a été utilisé afin de travailler dans des conditions semblables à la synthèse solvothermale, c'est-à-dire sous pression autogène.

Pour réaliser cette étude, nous avons choisi de synthétiser un MOF très connu dans la littérature, le HKUST-1, issu de l'acide trimésique et de nitrate de cuivre (II). Un suivi calorimétrique a d'abord été fait sur les précurseurs pris indépendamment afin d'en étudier la stabilité. Dans le cas du ligand seul, aucun phénomène thermique n'est enregistré, signifiant que celui-ci se solubilise avant le début de l'analyse, i.e. rapidement, et qu'il ne se décompose pas au cours de la synthèse. Pour le nitrate de cuivre seul, la formation d'oxyde de cuivre a pu être constatée. Une étude de la synthèse complète du HKUST-1 a ensuite été faite, en faisant varier différents paramètres expérimentaux comme la concentration et les vitesses de chauffage/refroidissement afin d'en constater l'influence. Nous avons pu conclure dans un premier temps que pour un chauffage à 180°C, la réalisation d'une isotherme n'est pas nécessaire puisque la cristallisation du MOF est complète avant que la température maximale soit atteinte. Un refroidissement rapide peut également être réalisé puisqu'aucun phénomène n'est observé durant cette phase. Sur les thermogrammes, deux phénomènes exothermiques très proches sont observés pendant la phase de chauffage. A partir des différentes expériences, nous avons pu mettre en évidence un lien entre les températures caractéristiques des phénomènes exothermiques observés et la vitesse de chauffage qui montre que les deux phénomènes correspondent à la formation du MOF et à sa cristallisation.

Parallèlement à ce travail, nous avons cherché à synthétiser de nouveaux MOFs. Pour cela, deux voies ont été suivies. La première a consisté à rechercher de nouveaux ligands organiques de type base de Schiff, oxamates et oximes puis a former les composés de coordination. Par la deuxième voie, nous avons entrepris de former tout d'abord des complexes métalliques à partir des précurseurs organiques puis de les condenser dans un second temps. Plusieurs dimères de cuivre, ainsi que des chaines ont ainsi été formés mais l'étape de condensation entre ces briques moléculaires reste à faire. Il faut toutefois noter que les fonctions imines sont fragiles dans les conditions de synthèse solvothermale, rendant la formation de composé étendu stable difficile.

A partir d'un ligand porphyrinique, de pyrazine et de fer (III), deux phases sont formés, la première étant constituée de dimères de fer de type paddle wheel et la seconde étant à valence mixte. N'ayant pas pu isoler chacune de ces phases, nous avons entrepris de remplacer la pyrazine par de la 4,4'-bipyridine. Un nouveau PPF (Porphyrin Paddle-Wheel Framework) a pu être isolé, le $[Fe^{II}_3(TCPP)(bipy)_2]$, avec un volume de pores calculé de l'ordre de 64%. Une étude calorimétrique de ce composé a pu être réalisée, mettant en évidence l'importance des phases de chauffage et de refroidissement. L'isotherme, quant à elle, dépendra de la vitesse de chauffage appliquée et pourra être raccourcie. Ce travail a permis de démontrer que ce type de suivi peut être réalisé pour d'autres systèmes même si une limitation est constatée, ce qui rend difficile l'attribution des phénomènes physico-chimique aux fluctuations thermiques. Les thermogrammes donnent cependant accès à des informations sur les étapes importantes de la synthèse.

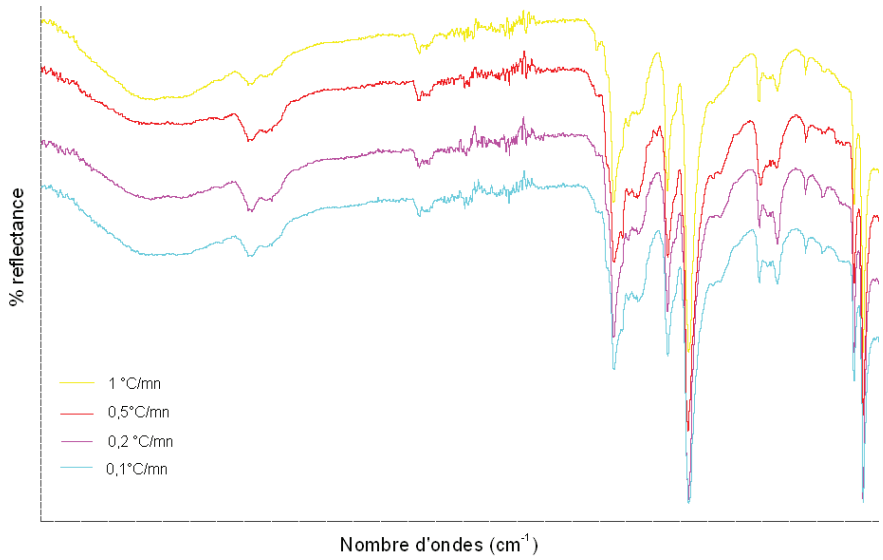
Les perspectives de travail envisagées seraient d'appliquer ce suivi calorimétrique à d'autres synthèses de composé. Il serait possible d'utiliser cette méthode afin de comprendre la synthèse de polymères de coordination déjà reportés pour, par exemple, améliorer les rendements, mais aussi afin de déterminer les conditions expérimentales adaptées à la formation de nouveaux composés.

Il serait aussi intéressant de suivre la synthèse de MOFs qui cristallisent via la formation d'une phase intermédiaire comme le MIL-53. Ce polymorphisme laisse cependant présager une superposition des phénomènes thermiques liés à la solubilisation de la phase intermédiaire et de la formation de la phase attendue, rendant donc difficile toute quantification énergétique.

Annexes

ANNEXES Chapitre 3 .

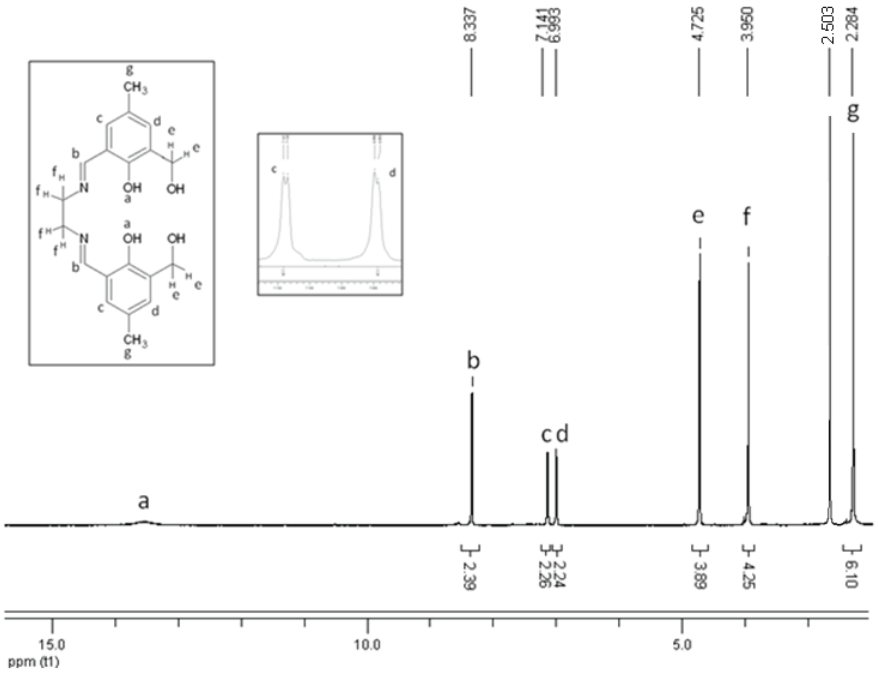
Annexe 1_ IR des échantillons HKUST-1 en fonction de la vitesse de chauffage



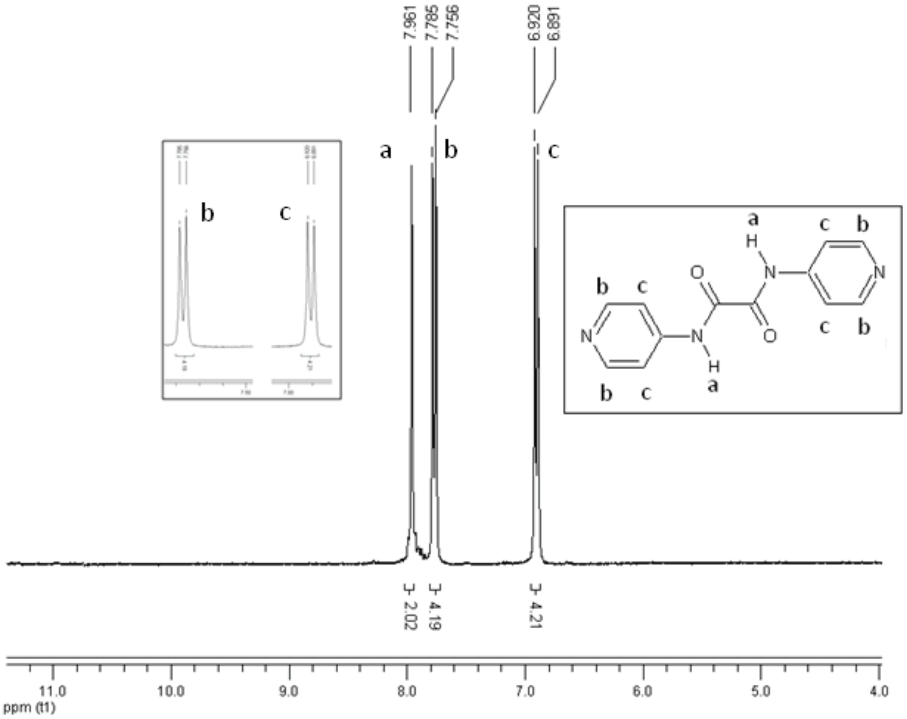
ANNEXES Chapitre 5 .

Spectres RMN [^{1}H]

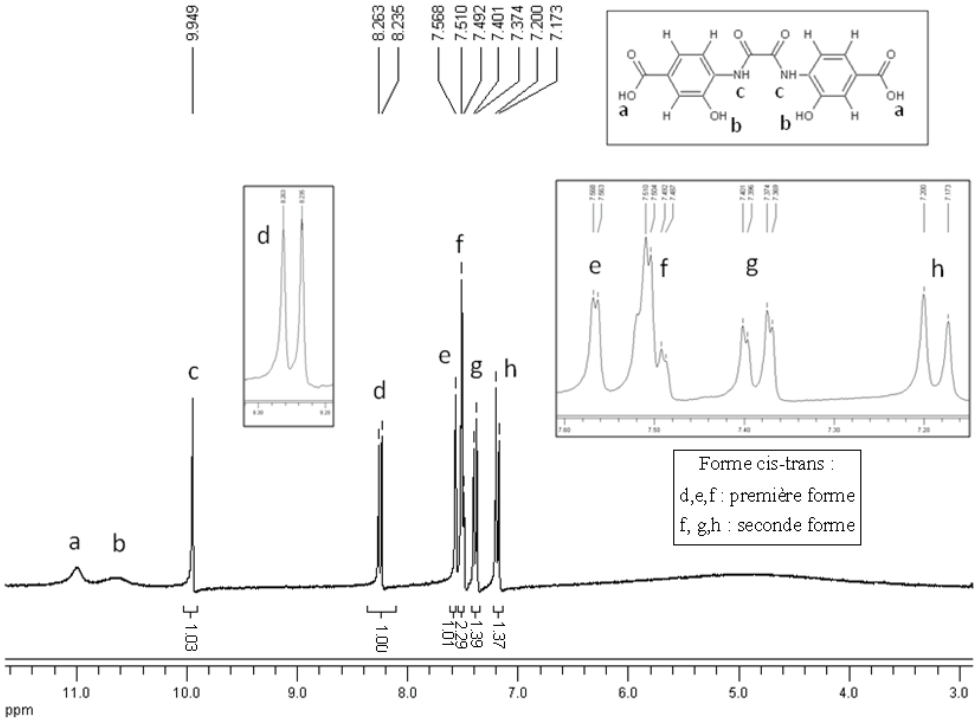
Annexe 2 _ Spectre RMN [^{1}H] dans DMSO-d6 du BS1



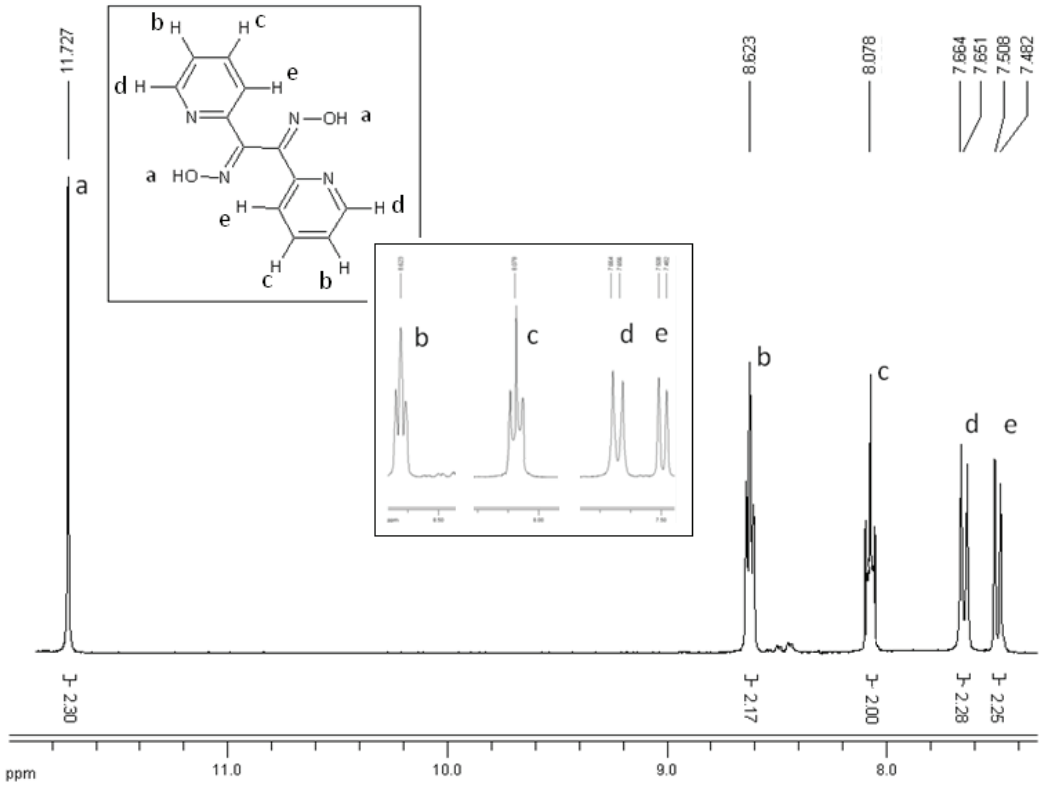
Annexe 3 _ Spectre RMN [^{1}H] dans DMSO-d6 de l'oxamate H_2Oxam1



Annexe 4 _ Spectre RMN [^{1}H] dans DMSO-d6 de l'oxamate H_6Oxam2

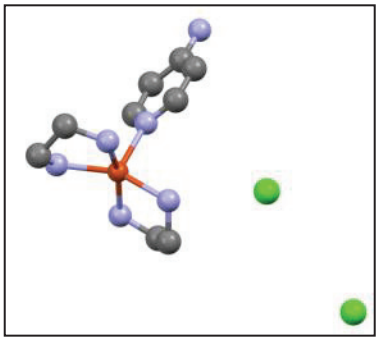


Annexe 5_ Spectre RMN [^{1}H] dans DMSO-d6 de l'oxime Oxim1



Données cristallographiques

Annexe 6 _ Données cristallographiques de $[Cu^{II}(eda)_2(apy)]Cl_2$

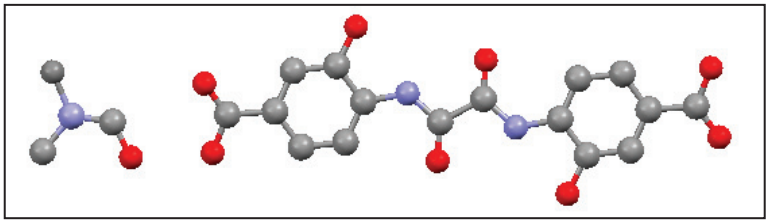


	$[Cu^{II}(eda)_2(apy)]Cl_2$
Couleur	bleu
Formule empirique	$C_9H_{22}CuN_6$
Masse molaire [g.mol^{-1}]	277,86
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	P 2_1/n
a [Å]	11,3773 (5)
b [Å]	11,6218 (5)
c [Å	12,2534 (6)
β [°]	107,579 (5)
V [Å^3]	1544,54 (11)
Z	5
Completeness	99,79
R_{int}	0,0234
R1 et wR2	0,03004 / 0,04268

Distances inter-atomiques et angles du $[Cu^{II}(eda)_2(apy)]Cl_2$

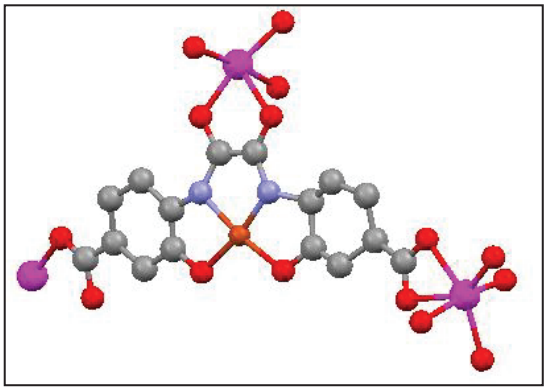
	d (Å)		θ (°)
Cu-N1	2,1791 (1)	N1-Cu-N2	99,093 (2)
Cu-N2	2,0326 (1)	N1-Cu-N3	105,845 (2)
Cu-N3	2,0526 (1)	N1-Cu-N4	98,236 (1)
Cu-N4	2,0194 (1)	N1-Cu-N5	100,759 (1)
Cu-N5	2,0520 (1)	N2-Cu-N3	83,082 (1)
		N2-Cu-N4	162,664 (2)
		N2-Cu-N5	93,614 (1)
		N3-Cu-N4	91,769 (1)
		N3-Cu-N5	153,383 (2)
		N4-Cu-N5	83,578 (1)

Annexe 7_ Données cristallographiques de l'oxamate H_6Oxam2



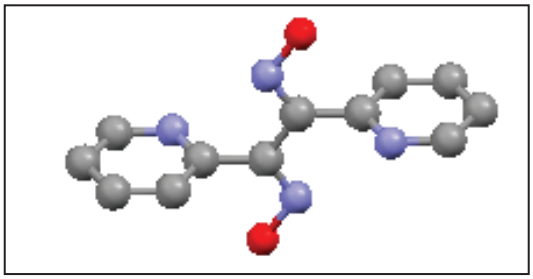
	H_6Oxam2
Couleur	marron
Formule empirique	$C_{22}H_{22}N_4O_{10}$
Masse molaire [g.mol^{-1}]	502,4
Système cristallin	triclinique
Groupe d'espace	P -1
a [Å]	7,3134 (11)
b [Å]	8,0656 (13)
c [Å]	10,9967 (16)
α [°]	100,408 (13)
β [°]	100,567 (12)
γ [°]	109,068 (14)
V [Å^3]	582,12 (15)
Z	1
Completeness	99,83
R_{int}	0,0276
R1 et wR2	0,06035 / 0,07794

Annexe 8 _ Données cristallographiques de $[Oxam2Cu^{II}Mn_2]_n$



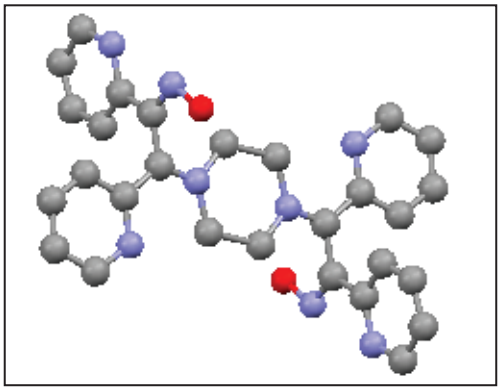
	$[Oxam2Cu^{II}Mn_2]_n$
Couleur	vert
Formule empirique	$C_{16}H_XCuMn_2N_2O_{14}$
Masse molaire [g.mol^{-1}]	635,74
Système cristallin	triclinique
Groupe d'espace	P -1
a [Å]	7,898 (3)
b [Å]	10,091 (3)
c [Å]	16,061(5)
α [°]	88,69 (3)
β [°]	88,42 (3)
γ [°]	82,62 (3)
V [Å^3]	1268,7 (8)
Z	2
Completeness	89,78
R_{int}	0,251
R1 et wR2	0,18548 / 0,20325

Annexe 9 _ Données cristallographiques de l'oxime Oxim1



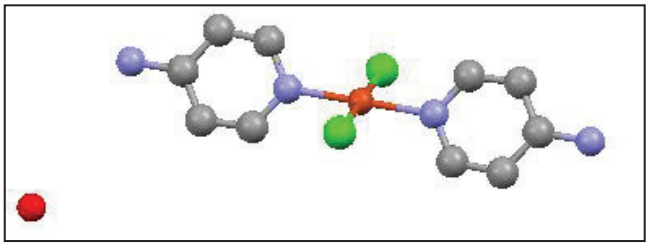
	Oxim1
Couleur	Transparent
Formule empirique	$C_{12}H_{10}N_2O$
Masse molaire [g.mol^{-1}]	198,2
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	P 2_1/n
a [Å]	6,2679 (12)
b [Å]	10,235 (2)
c [Å]	9,1770 (18)
β [°]	107,84 (2)
V [Å^3]	560,41 (20)
Z	3
Completeness	99,28
R_{int}	0,0673
R1 et wR2	0,07611/0,12907

Annexe 10 _ Données cristallographiques de l'oxime condensée OximCd



	Oxim1Cd
Couleur	Rose
Formule empirique	$C_{28}H_{30}N_8O_2$
Masse molaire [g.mol^{-1}]	510,59
Système cristallin	monoclinique
Groupe d'espace	P 2/m
a [Å]	8,3915 (4)
b [Å]	8,4074 (4)
c [Å	16,1661 (8)
β [°]	96,567 (5)
V [Å^3]	1133,04 (10)
Z	3
Completeness	99,76
R_{int}	0,029
R1 et wR2	0,10283 / 0,09393

Annexe 11 _ Données cristallographiques de $[Cu^{II}(apy)_2Cl_2]H_2O$



	$[Cu^{II}(apy)_2Cl_2]H_2O$
Couleur	bleu
Formule empirique	$C_{10}H_8Cl_2CuN_4,H_2O$
Masse molaire [g.mol^{-1}]	336,7
Système cristallin	orthorhombique
Groupe d'espace	C mca
a [Å]	30,1722 (15)
b [Å]	20,2728 (11)
c [Å]	3,9686 (3)
V [Å^3]	2427,49
Z	4
Densité [g.m^{-3}]	0,959
Completeness	99,26
R_{int}	0,123
R1 et wR2	0,13677/0,18389

Distances inter-atomiques et angles du $[Cu^{II}(apy)_2Cl_2]H_2O$

	d (Å)		θ (°)
Cu-N1	1,9698 (3)	N1-Cu- N1^i	180,000
Cu-N1^i	1,9698 (3)	N1-Cu-Cl1	90,000 (3)
Cu-Cl1	2,3512 (3)	N1-Cu- Cl1^i	90,000 (3)
Cu-Cl1^i	2,3512 (3)		