



HAL
open science

Impact de l'eau dans la flexibilité des MOFs

Damien Foucher

► **To cite this version:**

Damien Foucher. Impact de l'eau dans la flexibilité des MOFs. Matériaux. Université Paris Saclay (COmUE), 2016. Français. NNT : 2016SACLV059 . tel-01493657

HAL Id: tel-01493657

<https://theses.hal.science/tel-01493657>

Submitted on 21 Mar 2017

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.

NNT : 2016SACLV059

THESE DE DOCTORAT
DE
L'UNIVERSITE PARIS-SACLAY
PREPAREE A
L'UNIVERSITE VERSAILLES SAINT-QUENTIN EN YVELINES

ECOLE DOCTORALE N° (571)
Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes

Spécialité de doctorat : Chimie

Par

M. Damien Foucher

Impact de l'eau sur la flexibilité des MOFs

Thèse présentée et soutenue à Versailles, le 27 septembre 2016:

Composition du Jury :

M. Maurin Guillaume, Professeur, Université de Montpellier 2, Président du Jury
M. Loiseau Thierry, Directeur de Recherche, Université de Lille, Rapporteur
M. Bellat Jean-Pierre, Professeur, Université de Bourgogne Franche-Comté, Rapporteur
M. Serre Christian, Directeur de Recherche, Université Versailles Saint-Quentin en Yvelines, Examineur
M. Toudic Bertrand, Directeur de Recherche, Université Rennes 1, Examineur
Mme. Porcher Florence, Directrice de Recherche, Université de Lorraine, Co-directrice de thèse
M. Elkaïm Erik, Scientifique de ligne synchrotron SOLEIL, Co-encadrant de thèse

Remerciements

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont été réalisés grâce à la collaboration et au financement de trois institutions, l'Institut Lavoisier de Versailles (ILV – UMR CNRS 8180, Fléché LabEx Charmmat), le Laboratoire Léon Brillouin (LLB – UMR 12 CEA-CNRS) et le synchrotron SOLEIL (Société Civile détenue par le CNRS et le CEA).

Je suis par conséquent reconnaissant envers les directeurs de ces trois centres de recherche, respectivement Arnaud Etcheberry, Christiane Alba-Simionesco et Jean Daillant, de m'avoir accueilli au sein de leurs infrastructures. Je remercie spécialement ces deux derniers qui ont permis la mise en place du programme de financement LLB-SOLEIL dont j'ai pu bénéficier durant ces quatre années et grâce auquel j'ai pu assister à différentes conférences et programmes de formation (le GERM 2013 à Cargèse, l'EPDIC 14 à Aarhus en 2014, et aux JDN 22 à l'île d'Oléron en 2014).

Durant ces quatre années j'ai eu la chance d'être co-encadré par Francis Taulelle à l'initiative de ce projet avec qui nous avons passé de longues discussions afin d'essayer de comprendre les subtilités du mécanisme de MIL-53(AI). Je remercie sincèrement ce chercheur expérimenté et doté d'une grande culture scientifique de m'avoir choisi et d'avoir contribué à la réussite de ces travaux de thèse.

Je remercie également ma co-encadrante, Florence Porcher pour sa patience et le dynamisme avec lequel elle m'a initié et formé à la diffraction des neutrons. Grâce à elle, j'ai pu bénéficier d'un accès privilégié au réacteur Orphée où j'ai eu la chance et le plaisir d'effectuer les expériences sur 3T-2, G6-1 et G4-4.

Je remercie enfin mon 3^e co-encadrant, Erik Elkaïm pour les nombreuses heures passées sur la ligne CRISTAL, de jour comme de nuit, à mener nos recherches et à essayer d'adapter les systèmes de pompage et de refroidissement, avec notamment ce système antigel qui nous a donné pas mal de fil à retordre. Merci pour ton implication, ta sympathie et ton optimisme constant durant ces quatre années.

Je remercie vivement Thierry Loiseau, directeur de recherche à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, et Jean-Pierre Bellat, professeur à l'Université de Bourgogne Franche-Comté de m'avoir fait l'honneur d'être rapporteurs de ce manuscrit, Bertrand Toudic, directeur de recherche à l'Université de Rennes I, Christian Serre, directeur de recherche à l'ILV, d'avoir participé au jury de soutenance de thèse et Guillaume Maurin, professeur à l'Université de Montpellier 2, de l'avoir présidé.

Travailler sur trois sites différents m'a permis de découvrir plusieurs univers, avec chacun leurs spécificités et m'a conduit à rencontrer de nombreux chercheurs et ingénieurs avec qui j'ai eu plaisir à travailler.

Tout d'abord au sein de mon équipe Tectospin à l'ILV, Charlotte Martineau m'a pris en main et initié à la RMN du Solide, m'a soutenu, a pris le temps de lire et corriger mon manuscrit et m'a aidé pour les répétitions. Je ne la remercierai jamais assez pour tout ça. Je remercie particulièrement Gerd Fink pour m'avoir régulièrement aidé pour les expériences RMN (notamment la WURSTQCPMG) et le traitement des données, ainsi que pour les nombreux déjeuners et cafés passés ensemble. Je remercie également Mohammed Haouass pour le modèle d'échanges chimiques et pour m'avoir prêté le système de pompage des rotors et enfin Boris, Fadila et Nicolas pour les bons moments passés ensemble au bureau.

J'ai eu la chance de travailler avec l'équipe SOPO connue et reconnue pour son expertise dans les matériaux poreux. Je tenais à remercier son directeur, Christian Serre, d'avoir suivi mes travaux avec intérêt. Thomas Devic pour sa disponibilité à échanger et à me conseiller scientifiquement, ce qui a notamment permis de débloquer certaines situations. Elsa pour m'avoir montré la synthèse du MIL-53(Al) et de m'en avoir donné des échantillons issus de ses propres synthèses. Farid Nouar pour avoir réalisé les clichés MEB. Paul Fabry pour la réparation de la pompe et ses différents coup de main (et cafés) au laboratoire. Les doctorants de l'ILV en général pour les soirées sur Versailles et Paris. Je remercie également Julie Cairou, Narymen Benbouriche, Catherine Boulanger et Sandra Jelbi pour les tâches administratives.

Au LLB, je remercie Xavier Guillou et Josselin Dupont pour leur temps passé à l'installation des systèmes de Cryofour et Displex pour les expériences en température, ainsi que Maxime Deutsch et Nicolas Martin qui ont partagé mon bureau alternativement pendant ces années. Mes remerciements également aux personnes de l'administration du laboratoire, Olivier Sineau, Aurore Verdier et Anne Touze.

A SOLEIL, Fabien Legrand, ingénieur sur la ligne CRISTAL, pour ses nombreuses interventions et la mise au point de la boîte antigel et du système de contrôle pression sur capillaire. Sylvain Ravy, Pierre Fertey, Claire Laulhé pour leur accueil et bienveillance sur la ligne CRISTAL. Je remercie aussi Pascale Roy, Jean-Blaise Brubach et Simona Dalla Bernardina de la ligne AILES pour m'avoir accueilli sur leurs installations et aidé pour l'utilisation du système de contrôle de pression d'eau pour les études Infrarouge.

Mes travaux n'auront pu voir le jour sans la contribution du professeur Dirk de Vos et Frederik Vermoortele de l'Université Catholique de Louvain (KUL) que je remercie pour m'avoir fourni la grande quantité de MIL-53 deutéré ayant permis les expériences neutron NPD. Je suis aussi reconnaissant envers Constantin Schalck de Bruker Biospin (Karlsruhe, Allemagne) pour avoir effectué les expériences de RMN statique à basse température.

Pour finir, mes plus profonds remerciements vont à mes parents pour m'avoir donné toutes les chances de réussir et d'avoir cru en mes capacités.

Damien Foucher

Sommaire.

Introduction générale.	1
Chapitre 1. Les MOFs, la flexibilité.	5
Introduction.	7
1. Les Metal-Organic Frameworks (MOFs).	7
1.1 Généralités sur les matériaux poreux.	7
1.2 Les zéolithe et analogues.	8
1.3 Les Metal-Organic Frameworks.	9
1.4 Construction des MOFs.	10
1.5 Chimie isoréticulaire et fonctionnalisation.	12
1.6 Propriétés.	14
1.7 Applications.	17
2. La flexibilité des MIL-53s.	20
2.1 La structure MIL-53.	20
2.2 Influence des SBUs.	22
2.3 Influence des espèces adsorbées.	26
2.4 Impact de l'eau sur MIL-53.	30
2.5 Hystérèse en température.	34
2.6 Dynamique des ligands.	35
2.7 Modélisations de la flexibilité de MIL-53(Al).	38
Conclusion.	40
Références.	42
Chapitre 2. Réinvestigation de la flexibilité de MIL-53(Al) avec la température.	53
Introduction.	55
1. Matériaux étudiés.	55
2. Etude par DRX synchrotron.	57
2.1 Développements instrumentaux.	57

2.2 Résultats.	59
3. Etude par RMN ²H statique.	69
3.1 Préparation de l'échantillon.	69
3.2 La séquence de corrélation orientationnelle WURST-QCPMG.	70
3.3 Résultats.	73
4. Etude par diffraction neutronique.	76
4.1 Développements instrumentaux.	76
4.2 Affinement de la phase Ip par NPD haute résolution.	77
Conclusion.	78
Références.	80
Chapitre 3. Flexibilité en température de MIL-53(Al) sous différentes atmosphères.	81
Introduction.	83
1. Développements instrumentaux.	83
2. Réversibilité sous air.	84
3. Suivi <i>in situ</i> à basse température de MIL-53(Al) sous pression de N₂, O₂ et d'Ar.	87
4. Discussion.	89
Conclusion.	94
Références.	96
Chapitre 4. MIL-53(Al) et eau : réinvestigation RMN.	97
Introduction.	99
1. Etude par RMN ¹H, ¹³C et ²⁷Al.	100
2. Suivi par RMN solide multidimensionnelle 2D.	102
2.1 Etude par ¹ H - ¹³ C CP-HETCOR.	104
2.2 Etude par ¹ H - ¹ H ROESY.	107
2.3 Etude par ¹ H - ¹ H EXSY.	110
Conclusion.	113
Références.	114

Chapitre 5. Adsorption et désorption de l'eau dans MIL-53(Al).	115
Introduction.	117
1. Etude de l'adsorption isotherme de l'eau : de la phase ouverte anhydre à la phase fermée hydratée.	118
1.1 Etude par DRX synchrotron de l'adsorption de l'eau dans MIL-53(Al)D.	118
1.2 Etude par RMN 1D ^1H , ^{13}C et ^{27}Al de l'adsorption de l'eau MIL-53(Al)D.	120
1.3 Etude <i>in situ</i> par spectroscopie infrarouge de l'adsorption de l'eau dans MIL-53(Al)H.	126
1.4 Affinement d'un diagramme NPD de la phase MIL-53(Al)D _{np} H ₂ O.	129
1.5 Suivi approfondi des spectres 1H RMN de MIL-53(Al)D pendant l'adsorption d'eau.	131
Conclusion.	135
2. Désorption à température ambiante.	136
2.1 Etude par DRX synchrotron de la désorption d'eau dans MIL-53(Al).	136
2.2 Etude par RMN 1D ^1H , ^{13}C et ^{27}Al de la désorption d'eau MIL-53(Al)D.	139
3. Mécanismes d'échange de protons au cours de l'adsorption et de la désorption.	145
3.1 Enoncé du problème et bilan des différents types de protons.	145
3.2 Réversibilité de la désorption-adsorption.	147
3.3 Etude par DQ-SQ.	148
Conclusion.	151
4. Conclusion sur les processus d'adsorption et de désorption.	152
4.1 L'adsorption.	152
4.2 La désorption.	153
Références.	154
Conclusion générale.	155
Perspectives	161
Références.	161
Annexe I. Instrumentation / Méthodologie.	163
Introduction.	165

1. La diffraction sur poudre.	165
1.1 Equations de base de la diffraction.	165
1.2 Les expériences DRX synchrotron – la ligne CRISTAL.	175
1.3 Les expériences NPD.	179
1.4 Affinement des diagrammes de diffraction.	181
2. La RMN du solide.	185
2.1 Principes de la RMN.	185
2.2 Interactions et MAS.	188
2.3 Expériences RMN du solide.	198
Références.	211
Annexe II. Suivi par RMN ^1H, ^{13}C de la solvataion de ZrCDC	215
Références.	219
'A Breathing Zirconium MOF with Reversible Loss of Crystallinity by Correlated Nanodomain Formation '	220
Annexe III.	225
Chapitre 2. Réinvestigation de la flexibilité de MIL-53(Al) avec la température.	227
Chapitre 3. Flexibilité en température de MIL-53(Al) sous différentes atmosphère.	234
Chapitre 4. MIL-53(Al) et eau : réinvestigation RMN.	238
Chapitre 5. Adsorption et désorption de l'eau dans MIL-53(Al).	238
Expériences additionnelles.	245
Références.	247

Glossaire.

Afin de simplifier la lecture de ce manuscrit, des abréviations et acronymes sont utilisés pour les noms de composés, les ligands organiques, les techniques d'analyse.

Acronymes

Abréviation	Définition
CAU	Christian Albrechts University
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
HKUST	Hong-Kong University of Sciences & Technology
IRMOF	Isorecticular MOF
MIL	Material of Institut Lavoisier
MOF	Metal-Organic Framework
PBU	Primary Building Unit
PCP	Porous Coordination Polymer
SBU	Secondary Building Unit
UiO	University of Oslo
ZIF	Zeolitic Imidazolate Framework

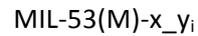
Techniques Expérimentales

Abréviation	Définition
ATG	Analyse Thermo-Gravimétrique
(Surface) BET	(Surface de) Brunner, Emmett et Teller
DFT	Density Functional Theory
DRX	Diffraction des Rayons-X
FTIR	InfraRouge à transformée de Fourier
NPD	Neutron Powder Diffraction
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
MEB	Microscope électronique à balayage
MD	Molecular Dynamics (simulation)
XRPD	Diffraction des Rayons-X sur Poudre

Ligands organiques

Abréviation	Définition
bdc	Acide téréphtalique ou 1,4-benzenedicarboxylique
bpdc	4,4'-biphenyldicarboxylate
btc	1,3,5-benzenetricarboxylate
cdc	1,4-cyclohexanedicarboxylate
FA	Acide fumarique
(2,6-)ndc	(2,6-)naphtalenedicarboxylate

Le MIL-53(Al) a été étudié dans des conditions expérimentales diverses. Comme la dénomination des phases ouvertes, fermées diverge selon les auteurs, une nomenclature inspirée de celle déjà existante a été définie pour cette thèse. La formule générale pour ces matériaux peut être définie par :



avec $x = \mathbf{lp}$, \mathbf{np} ou \mathbf{cp} pour déterminer la configuration à pores ouverts, étroits ou fermés et y_i permet de désigner la molécule adsorbée dans les pores (H_2O , et $\text{OH}\dots$); si rien n'est indiqué pour y_i , le matériau est à température ambiante et vide de toutes espèces hôtes.

Par exemple, la formule MIL-53(Al)**_np**_H₂O désigne la version aluminium dans sa configuration à pores fermés avec présence de molécules d'eau dans les pores, alors que MIL-53(Al)**_lp** désigne ce même matériau en configuration à pores ouverts.

Introduction générale.

L'objectif de cette thèse était de démontrer l'utilité de la caractérisation conjointe par utilisation des rayons X de source synchrotron, de la diffraction des neutrons et de la résonance magnétique nucléaire (RMN) pour analyser expérimentalement l'influence de l'eau sur la flexibilité de MOFs (metal-organic-frameworks), et d'en exposer leur mise en œuvre conjointe.

Les MOFs, constitués de deux types de briques de construction organiques et inorganiques, sont apparus dans la deuxième moitié des années 1990. En vingt ans cette famille de matériaux périodiques et présentant très souvent une nano-porosité s'est développée de façon spectaculaire. Par ailleurs une fraction de ces composés présente également une flexibilité d'ampleur inédite. Les propriétés qui peuvent émerger de ces composés sont multiples: la séparation de mélanges de gaz, la capture et le stockage de gaz stratégiques (combustible, à effet de serre), la catalyse, ou encore la biomédecine. De plus la possibilité d'introduire des propriétés supplémentaires (optiques, électromagnétiques, hydrophobie...) au sein même de ces composés, en élargit le champ d'application. La découverte de nouveaux MOFs et l'étude de leurs propriétés potentielles est aujourd'hui en expansion rapide.

Cette littérature très abondante, de l'ordre de 25000 références pour les MOFs, permet de classer les différents facteurs qui régissent la formation de leur réseau, de leur stabilité thermique ou chimique et d'étudier expérimentalement les processus d'adsorption et de désorption entre les structures hôtes et les molécules adsorbés.

Dans le premier chapitre de cette thèse un exposé bibliographique de ces matériaux et de leurs propriétés sera présenté. La flexibilité remarquable de la famille des MIL-53s sera abordée dans la deuxième partie du **Chapitre 1**. Cette singularité en elle-même justifie l'intérêt porté à la compréhension très fine des phénomènes associés aux variations de volume impliquées. Bien que des modèles calculés semblent décrire de manière cohérente les phénomènes de flexibilité, un contraste étonnant existe entre le nombre de contributions de modélisation et le faible nombre de descriptions expérimentales de grande précision de niveau atomique. Nous avons ainsi réalisé une étude de la flexibilité de la version aluminium de MIL-53 grâce aux méthodes complémentaires de diffraction et de RMN. L'instrumentation nécessaire aux conditions d'étude désirées, en température entre 50 et 400 K et en pression de gaz a dû être adaptée pour réaliser cette étude.

Les **chapitres 2 et 3** seront consacrés à la ré-investigation de la flexibilité de MIL-53(Al) en température, des changements de phases ayant été observés à basse température sur ce matériau vide. Nous verrons que ceux-ci sont plus complexes que ceux

présentés dans la littérature et qu'ils suivent une évolution particulière avec des variations continues et une discontinue. Ensuite nous verrons dans le **chapitre 3** l'importance de l'activation de l'échantillon lors de l'étude du MOF à basse température. En présence d'une atmosphère résiduelle de gaz, une évolution différente de celle du matériau correctement activé est observée et rend compte des difficultés de reproductibilité des phénomènes de transition en température.

Le comportement de ces matériaux vis-à-vis de l'eau est notamment un paramètre primordial pour la mise en application de ces composés. Les deux derniers **chapitres 4 & 5** sont dédiés à son influence dans MIL-53(Al). Le **chapitre 4** présente une série d'expériences de RMN portant sur le composé hydraté ou partiellement hydraté. Les résultats ont montré que les protons des molécules d'eau adsorbées étaient impliqués dans des mécanismes d'échange avec le proton du groupement hydroxyde. Ces mécanismes d'échange protonique lents sont ensuite étudiés de manière approfondie au **chapitre 5**. Un suivi de l'adsorption et de la désorption du matériau à température ambiante a été effectué et mesuré par diffraction et RMN et nous ont conduits à démontrer l'inéquivalence cristallographique des hydrogènes de la molécule d'eau ainsi qu'un échange lent entre les hydrogènes des groupements OH de la structure et ceux de l'eau. Cet échange ne prend pas place de la même façon durant l'adsorption et la désorption, ce qui rend compte, au niveau atomique, de l'hystérèse de l'hydratation/déshydratation de MIL-53(Al).

Les méthodes complémentaires utilisées lors de cette thèse pour étudier le MIL-53(Al) sont présentées dans la partie **Annexe I**. La complémentarité de ces méthodes sera illustrée dans l'**Annexe II** par l'étude de l'adsorption d'eau ou d'éthanol de ZrCDC. Ce MOF, cristallin lorsqu'il est imprégné de solvant, perd sa cristallinité lors de la désorption, et la retrouve de façon réversible à la ré-adsorption. L'influence de la conformation des ligands de la structure ainsi que du taux d'hydroxylation des entités métalliques a été révélé et a montré que la flexibilité était présente sur chaque composant de la structure. Un couplage existe entre les différentes entités de la structure qui ne peut pas se réduire à un effet "rotule" seul. Enfin, des données complémentaires dans la partie **Annexe III** viendront conclure ce manuscrit en appuyant les résultats présentés dans ces chapitres.

Chapitre 1.

Les MOFs, la flexibilité.

Introduction.

La première partie de ce chapitre bibliographique a pour but de donner une description des *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) et de leurs propriétés afin de situer ces composés au sein des matériaux poreux. La littérature de plus en plus riche, permet d'avoir une vision globale de l'influence des différents composants de leur structure sur les différents phénomènes pouvant se produire lors des processus d'adsorption de molécules de gaz. De nouvelles propriétés ont alors émergé des nombreuses expériences et simulations qui mobilisent la communauté scientifique depuis plus d'une vingtaine d'années.

Parmi elles, la flexibilité remarquable de la famille des MIL-53s sera abordée dans la seconde partie de ce chapitre. Cette singularité en elle-même justifie l'intérêt porté à la compréhension très fine des phénomènes associés aux variations de volume impliquées. Le comportement de ces MOFs vis-à-vis de l'eau est notamment un paramètre primordial pour la mise en application de ces composés, pour lesquels aucune approche descriptive ne semble pouvoir décrire de manière uniforme les phénomènes observés jusqu'à maintenant.

1 Les Metal-Organic Frameworks (MOFs).

1.1 Généralités sur les matériaux poreux.

Les matériaux poreux sont constitués de réseaux à une, deux ou trois dimensions formant des cavités, les pores, au sein desquelles d'autres molécules peuvent résider ou diffuser. Ils sont caractérisés entre autres par la valeur de leur surface spécifique, définie comme étant la surface interne accessible par unité de masse du matériau. L'*International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) distingue les matériaux poreux en trois catégories selon la taille de leurs cavités^[1] :

- les microporeux dont la taille des pores est inférieure à 2 nm ;
- les mésoporeux dont la taille des pores est comprises entre 2 et 50 nm ;
- les macroporeux dont la taille des pores est supérieure à 50 nm.

Les matériaux nanoporeux regroupent les micro- et mésoporeux dont la taille des pores est inférieure à 50 nm. Les MOFs font partie de la famille des microporeux, voire même mésoporeux avec des pores de diamètre pouvant atteindre 46 Å avec des fenêtres d'ouverture avoisinant les 20 Å^[2]. La classe des matériaux poreux est étendue et regroupe des matériaux de composition organique ou inorganique avec des tailles de pores différentes

et des régularités structurales variables. On y distingue des matériaux cristallins, tels que les zéolithes et les MOFs, présentant une organisation atomique tridimensionnelle, des matériaux poreux réguliers, comme les argiles ou les nanotubes de carbone dont les réseaux poreux sont réguliers mais non cristallins et des matériaux amorphes, comme les verres de silice, les charbons actifs, ou les aérogels de formes irrégulières et constitués de pores de tailles variables.

1.2 Les zéolithes et analogues.

Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins composés de l'assemblage régulier de tétraèdres de SiO_4 ou AlO_4 reliés entre eux par leurs sommets (Figure 1.1). Les réseaux créés et la forme des cavités dépendent de leurs agencements et offrent une grande variété structurale et topologique avec 40 zéolithes naturelles et 229 synthétiques [3]. Le rapport Si/Al est un paramètre important dans l'élaboration de ces composés et dans la définition de leurs propriétés. En effet chaque tétraèdre Al^{3+}O_4 conduit à une déficience en charge négative qui est compensée par la présence de cations (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) contribuant aux remarquables propriétés d'adsorption et de catalyse. Matériaux purement inorganiques, les zéolithes sont très stables thermiquement (jusqu'à 1000°).

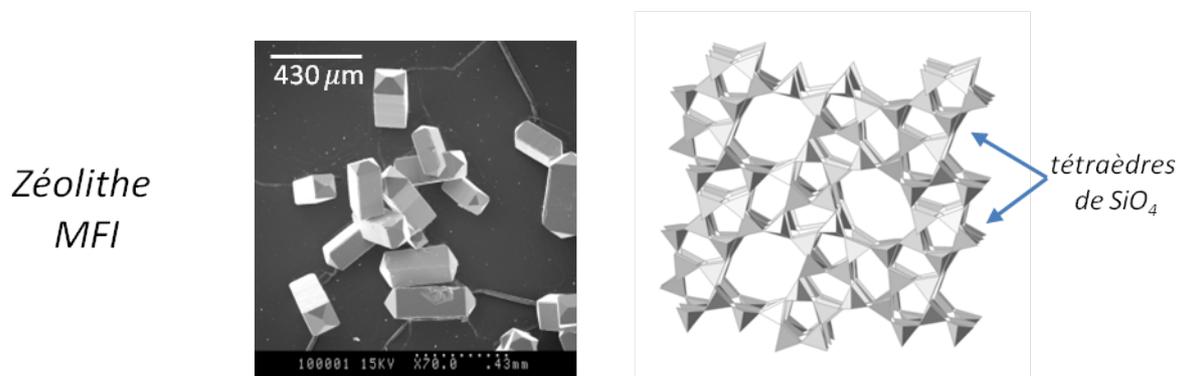


Figure 1.1. Image MEB et représentation des tétraèdres de SiO_4 de la structure de la zéolithe MFI (silicalite)^{[4][5]}.

La surface disponible et la taille régulière de leur pores permet une adsorption et une sélectivité des gaz très efficaces, si bien que les zéolithes sont amplement employées dans des secteurs majeurs de l'économie mondiale comme dans l'échange ionique en solution, le craquage du pétrole, les engrais, des opérations de déshydratation et purification de l'air... Les conditions de leur synthèse ont été mise en œuvre grâce à l'étude de zéolithes naturelles apparaissant dans des couches terrestres ayant été exposés à des conditions extrêmes de température et de pression (zones volcaniques) ^{[6][7]}. Les méthodes sol-gel,

hydrothermales sont les plus adaptées car elles permettent une cristallisation lente. Cependant le processus d'organisation des atomes menant à la création des cristaux n'est pas entièrement compris.

Les volumes accessibles sont néanmoins limités par la taille et l'agencement des tétraèdres, avec des diamètres de pore (tunnels, cavités) ne dépassant pas les 12 Å, ce qui limite la capacité de stockage de molécule de grandes tailles. De plus, les températures de régénération nécessaires au retrait des espèces adsorbées sont élevées (supérieures à 300°C) et conduisent parfois à la décomposition du matériau ^[8].

Les chimistes ont ainsi cherché à synthétiser des matériaux alternatifs similaires aux zéolithes et ont créé les aluminophosphates microporeux $\text{AlPO}_4\text{-n}$ ^[9]. Leurs propriétés de stabilité sont analogues et leur découverte a engendré celle des métalophosphates qui a permis d'élargir la gamme de composition chimique à d'autres cations métalliques (gallium, étain, fer, cobalt, vanadium...) ^[10].

1.3 Les Metal-Organic Frameworks (MOFs).

L'avènement des matériaux hybrides organique/inorganique de type *Metal-Organic Frameworks* (MOFs), parfois aussi appelés *Porous Coordination Polymers* (PCPs), a permis de franchir une étape supplémentaire dans la conception de matériaux poreux. Les MOFs résultent de l'assemblage d'entités inorganiques métalliques liées entre elles par des ligands organiques *via* des interactions iono-covalentes pour former des réseaux cristallins multidimensionnels (Figure 1.2) ^{[11]-[13]}.

Bien que leurs propriétés d'adsorption aient été remarquées dès la synthèse des premiers composés, elles n'ont pu être exploitées à cause d'une trop faible stabilité vis-à-vis de l'air ou de l'eau ^{[14][15]}. En effet, la présence de faibles liaisons (van der Waals, liaison hydrogène) implique l'effondrement de la structure lors de la désorption des molécules présentes au sein des pores lors de l'étape d'activation de ces matériaux poreux par exemple ^{[16][17]}. Le premier challenge fut donc d'améliorer la stabilité de ces matériaux. Des composés de référence, stables à température ambiante avec des valeurs de surface spécifique record vont alors être découverts comme le MOF-5 par O. Yaghi et al. ^{[18][19]} ou la famille des MIL-53s (MIL pour Matériau de l'Institut Lavoisier) aux propriétés de flexibilité inédites par G. Férey et al. ^{[20][21]}. Bien qu'inférieure à celle des zéolithes, la stabilité thermique de ces matériaux (jusqu'à 200°C pour le MOF-5 ^[19] et 500°C pour le MIL-53(Al) ^[22]) ouvre la voie à des applications industrielles potentielles. De plus contrairement aux

zéolithes l'activation de MOFs ne nécessite pas de température élevée ($\approx 40^\circ\text{C}$). Le nombre d'études de leurs propriétés et de leur synthèse atteint désormais plus de 1000 publications scientifiques annuelles ^[23]. Cependant leur stabilité vis-à-vis de l'eau n'est pas toujours optimale et constitue un enjeu majeur pour des applications industrielles ^{[8][24]}.

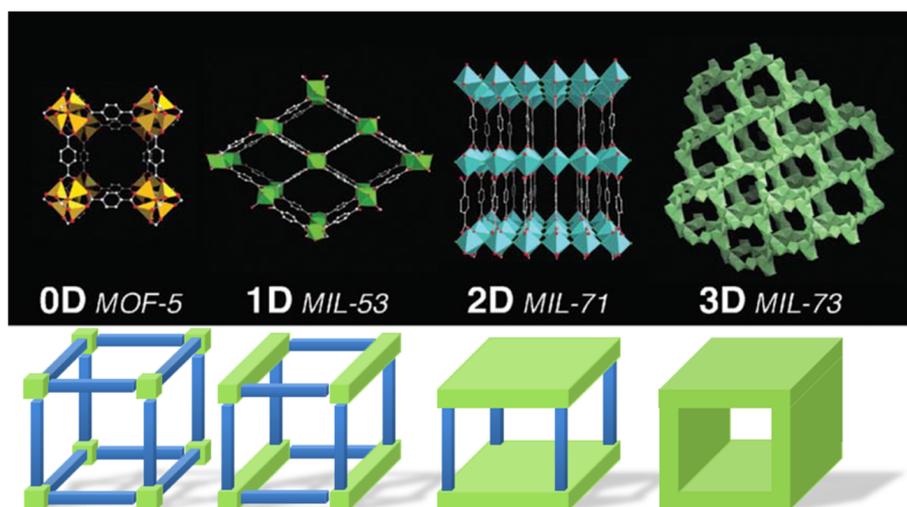


Figure 1.2. Exemples des différentes dimensionnalités des clusters inorganiques des MOFs selon Férey ^[23] : MOF-5 ^[19], MIL-53 ^[21], MIL-71 ^[25], MIL-73 ^[26] et leur représentation schématique ^[27] : en bleu sont représenté les ligands organique et en vert les entités inorganiques qui peuvent être de simples polyèdres métallique, des clusters (0D), des chaînes(1D), des plans (2D) ou des réseaux 3D.

1.4 Construction des MOFs.

1.4.1 Synthèse.

La synthèse des MOFs se fait le plus souvent par voie hydrothermale (ou solvothermale lorsque le solvant n'est pas l'eau) ^[28] : plusieurs précurseurs sont mis en réaction dans un liquide (aqueux, non-aqueux, ionique) au sein d'un milieu confiné (autoclave métallique avec réacteur en téflon) à une température plus élevée que la température d'ébullition et par conséquent à une pression supérieure à la pression atmosphérique (pression autogène). Des méthodes alternatives ont été développées comme la synthèse assistée par irradiation micro-onde ^{[29][30]}, les méthodes à ultrason ^[31], mécanique, électrochimique ^[32], liquide ionique ^[33], spray-drying ^[34]... et permettent une réduction du temps de synthèse ainsi qu'un meilleur contrôle de la taille des cristallites.

Les mécanismes aboutissant à la création de leur structure ne sont pas exactement connus. Cependant les matériaux synthétisés sont constitués d'un ensemble de réseaux

hétérogènes : des réseaux de liaisons fortes, constituant la structure rigide, le « squelette » du MOF, ainsi que des réseaux de liaisons plus faibles (van der Waals, liaisons hydrogène...), constitués d'éléments adsorbés lors de la synthèse. Bien que participant à l'élaboration et à une certaine stabilité de la structure, ces molécules adsorbées peuvent être retirées de la structure ou interconverties par d'autres espèces chimiques.

1.4.2 Constituants.

Le nombre de combinaisons entre les entités organiques et inorganiques est conséquent et a permis la synthèse de plus de 3500 structures (référencées par CSD ^{[35][36]}). En effet, tous les cations sont susceptibles de former des MOFs (alcalins, alcalino-terreux, métaux de transition, lanthanides...) et la richesse de la chimie organique offre de nombreux ligands synthétisables. Ils doivent posséder un « espaceur » souvent rigide (e.g. cycles benzéniques) et au moins deux fonctions complexantes pour permettre des liaisons avec les entités inorganiques et assurer une certaine stabilité ^{[37][38]}.

La synthèse des MOFs a notamment pris son essor avec l'utilisation de fonctions carboxylates comme le benzène dicarboxylique acide (*bdc*) qui bénéficient d'une facilité à former des liaisons ionocovalentes assez fortes favorisant la construction de structures bien ordonnées et cristallisées ^[39]. Cependant d'autres fonctions sont utilisées comme les phosphonates, sulfonates, N-donneurs (pyridine, tétrazolate)...^{[40][41]}. L'introduction de propriétés physiques supplémentaires aux MOFs (hydrophobicité, activité catalytique, activité optique, bioactivité ...) est alors possible à travers l'utilisation de ligands possédant intrinsèquement ces propriétés.

1.4.3 Rationalisation.

Différentes approches ont été abordées pour rationaliser et décrire cette grande variété chimique et topologique pour en apporter une nomenclature. G.Férey utilise le concept des *Secondary Building Units* (SBUs) défini initialement pour les zéolithes et décrit les MOFs comme étant l'assemblage de deux briques de construction, l'une décrivant les sous-réseaux inorganiques et l'autre les ligands organiques. Cette conception permet d'identifier des motifs de construction similaires avec d'autres matériaux poreux inorganiques, comme les zéolithes avec lesquelles les MOFs partagent une nomenclature de description topologique ^{[23][42]}. G.Férey propose une classification des MOFs selon la dimensionnalité de leur SBUs inorganique ^[23]. Quatre types de réseaux sont ainsi définis

(Figure 1.2), et sont à la base d'un modèle de prédiction de structure ^[43] dont l'efficacité sera validée quelques années plus tard avec la synthèse du MIL-100 ^[44].

Yaghi, O'Keeffe et al. définissent les SBUs comme un assemblage, discret ou infini, de cations métalliques présentant des points de coordination reliés par des entités organiques de façon successive et périodique ^{[12][45]}. Pour simplifier leurs modèles, ils ne considèrent que la topologie du matériau en représentant les SBUs (inorganiques et organiques) par des formes géométriques simples ^{[46]–[50]}. Ce concept est illustré Figure 1.3.

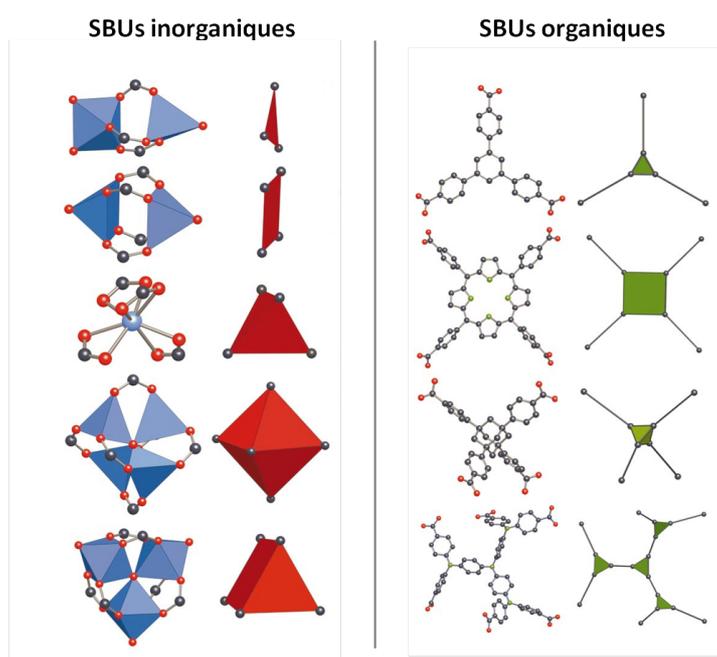


Figure 1.3. Exemples de SBUs inorganique (à gauche) et organique (à droite) avec leur représentation géométrique associée selon O'Keeffe ^[46].

1.5 Chimie isoréticulaire et fonctionnalisation.

Les SBUs ont permis de rationaliser et faciliter la comparaison des matériaux poreux entre eux. Elles ont abouti au concept de chimie isoréticulaire (Yagi) ou chimie d'échelle, Férey) ^{[46][51]}. Le principe est de remplacer les ligands organiques d'une structure existante avec des ligands de taille différente ou fonctionnalisés, tout en conservant la brique inorganique et la forme de la structure initiale. Des structures plus étendues sont obtenues avec des propriétés nouvelles introduites par les nouveaux groupes fonctionnels.

La série des IRMOFs (IsoReticular MOFs) représentée Figure 1.4 résulte de cette conception ^[52]. Les IRMOFs sont dérivés du MOF-5 (ou IRMOF-1) constitué de tétramères de zinc ($Zn_4(O)O_{12}C_6$) reliés par des ligands de *bdc* formant un réseau cubique simple. Dans

la série, le ligand *bdc* initial du MOF-5 est remplacé lors de la synthèse ^{[53][54]} (ou *via* des méthode d'échange post-synthétique ^{[55][56]}) par des ligands analogues dont les noyaux de benzène sont substitués par des groupes simples (e.g. Br- ou NH₂- qui forment les IRMOF-2 et IRMOF-3 respectivement) ou remplacé par des ligands plus grands (e.g. des IRMOFs- 8 à 16). Les fonctions sont orientées vers les pores et peuvent influencer leur taille et leur géométrie ainsi que les propriétés des MOFs (adsorption, hydrophobicité, polarité, flexibilité...).

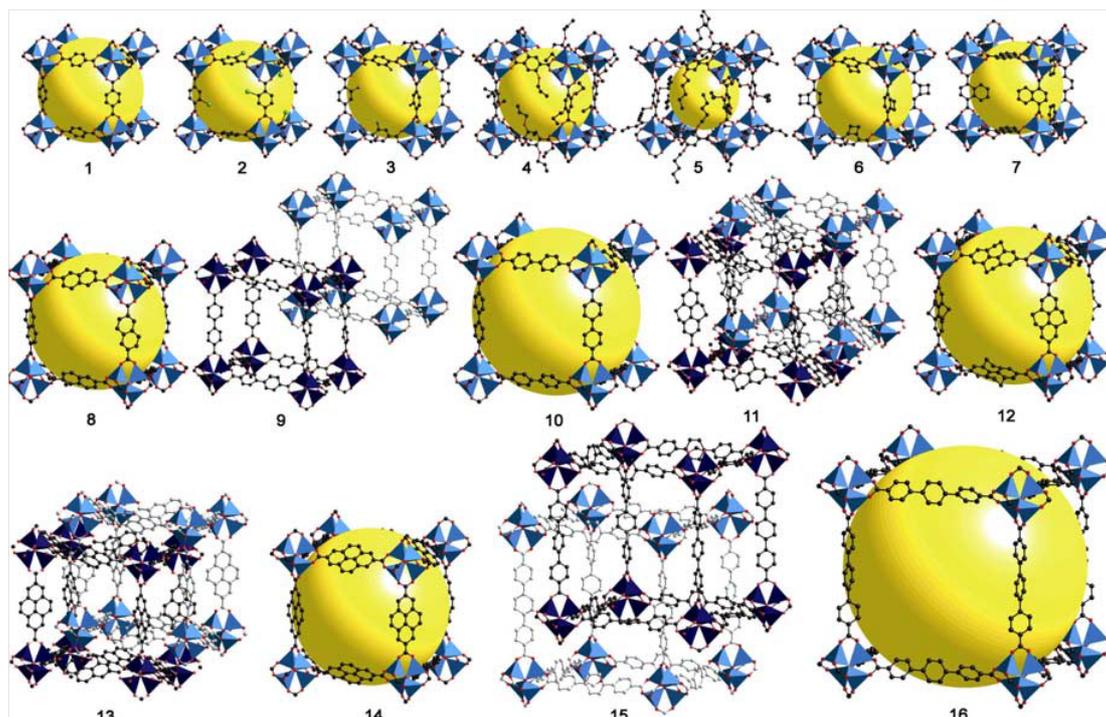


Figure 1.4. Représentation de la série des IRMOFs synthétisés à partir de l'IRMOF-1 avec variation de la fonctionnalisation (IRMOFs 2-7) ou de la longueur du ligand (IRMOFs 8-16). Le concept de réseaux interpénétrés est illustré par les IRMOFs 9-11-13-15.

Les structures de différents MOFs comme les MIL-100, MIL-101 ^[2], MIL-53 ^{[57][58]}, UiO-66 (UiO pour University of Oslo) ^[59] sont ainsi étendues jusqu'à obtenir des pores de taille avoisinant des dimensions mésoporeuses comme chez le MIL-101-ndc. L'agrandissement isoréticulaire des MOFs entraîne parfois la formation de réseaux interpénétrés (IRMOFs 9-11-13-15 sur la Figure 1.4). Deux réseaux identiques mais indépendants forment ainsi un solide aux propriétés différentes du réseau initial non-interpénétré. Bien qu'il soit parfois indésirable et considéré comme une limite à la chimie isoréticulaire, cet effet permet dans certains cas d'améliorer les propriétés d'adsorption ou de sélectivité de gaz simples (H₂, CO₂, CH₄) grâce à une diminution du volume des pores ^{[60]-[62]}, ou de rigidifier la structure parfois fragilisée lors du départ des molécules de solvant adsorbées ^[63].

1.6 Propriétés.

1.6.1 Les générations.

La richesse des structures synthétisées a fait émerger des comportements d'adsorption multiples et de nouvelles propriétés. S. Kitagawa décrit trois générations ^{[62][64]} de PCPs selon leur comportement vis-à-vis des processus d'adsorption et de désorption (Figure 1.5) :

- **1^{ère} génération** : porosité non permanente où la structure s'effondre de manière irréversible lors du départ de molécules adsorbées ;
- **2^{ème} génération** : solides microporeux rigides avec une bonne stabilité chimique et thermique dont la structure se maintient après des processus d'adsorption/désorption (e.g. MOF-5, HKUST-1, MIL-100, MIL-101, UiO-66) ;
- **3^{ème} génération** : matériaux poreux dit « flexibles » qui subissent des changements structuraux réversibles suite à un stimulus extérieur (e.g. MIL-53, MIL-88).

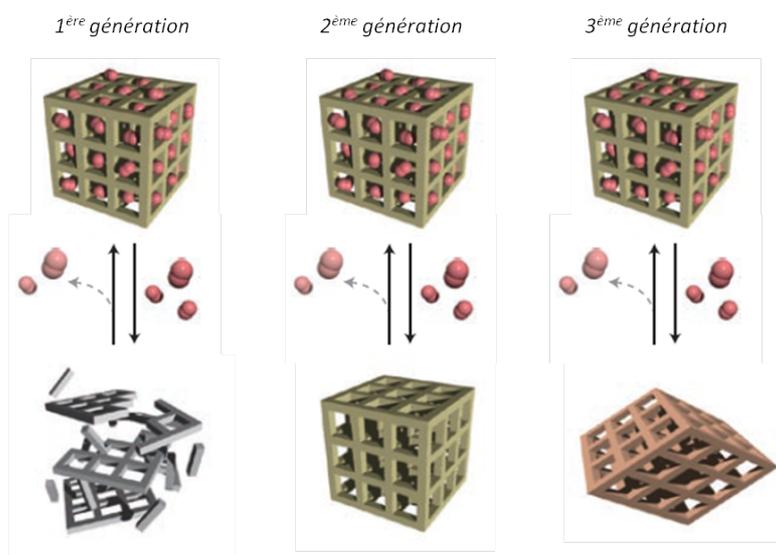


Figure 1.5. Les trois générations de PCPs selon Kitagawa et al.^[62].

1.6.2 La flexibilité.

La flexibilité se traduit par un changement de volume ou de structure du matériau généralement dû aux interactions entre les molécules hôtes, le MOF, et les molécules invitées (adsorbées), mais elle peut aussi avoir lieu sous l'action stimulus extérieur comme l'adsorption/désorption de gaz ou de liquide ^[65], la température ^[66] ou une pression mécanique ^[67]. La flexibilité résulte d'un effet coopératif de la partie inorganique et des ligands organiques. En effet contrairement aux zéolithes qui sont formées à partir de liaisons

covalentes Si-O fortes et ne présentant qu'une flexibilité limitée, les MOFs sont formés à la fois avec des liaisons iono-covalentes fortes et des liaisons plus faibles (π -stacking, liaisons hydrogène) plus ou moins directionnelles et responsables de leur flexibilité structurale intrinsèque [68]. La flexibilité est donc rendue possible grâce à des degrés de liberté comme des mouvements de torsion ou de flexion au sein des ligands organiques.

Ce phénomène est particulièrement spectaculaire dans les systèmes MIL-53s développés depuis 2002 par les équipes de G. Férey et C. Serre [20], [21]. Des déplacements atomiques et des changements de volume de maille inédits jusqu'alors (de l'ordre de 40%) ont été observés après évacuation des molécules adsorbées (ligands de synthèse résiduels, eau...). Les auteurs parlent alors de phénomène de respiration (ou *breathing effect*) qui se caractérise par des transitions réversibles entre des états métastables d'un même matériau.

Cette dernière génération de matériaux poreux, appelés aussi les *Soft Porous Crystals* (SPCs) forment une classe à part entière de matériaux. Kitagawa établit un premier recensement de phénomènes de flexibilité selon la dimensionnalité du matériau [69][70]. D'autres auteurs comme F.X Coudert et al en 2011 [68] et Fischer et al. en 2014 [71] s'intéressent particulièrement aux structures tridimensionnelles. Des modes de flexibilité ont été définis comme le *breathing* et le *swelling* qui impliquent des variations de volume, la rotation des ligands, le déplacement de sous-réseaux (Figure 1.6) ou encore le phénomène de *gate opening* qui caractérise une transition entre une structure initialement non poreuse vers une structure poreuse [61].

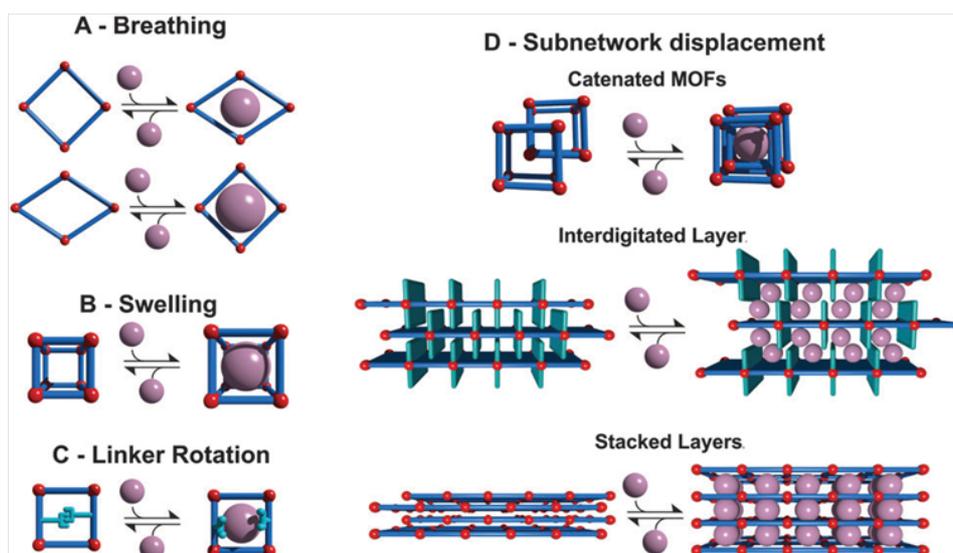


Figure 1.6. Classification des différents modes de flexibilité des MOFs, accompagnés par un changement du volume de maille ($\Delta V \neq 0$; A, B et D) ou sans variation de volume ($\Delta V = 0$; C et D). Image et concept issus de la revue de Fischer et al. [71].

1.6.3 Les MOFs et l'eau.

L'affinité de l'eau vis-à-vis des MOFs, *i.e.* leur caractère hydrophile ou hydrophobe, est un paramètre important pour l'application de ces matériaux dans les conditions atmosphériques standard. Une surface hydrophobe est une surface dont l'interaction est faible avec les molécules d'eau comparée à celle qui s'établit entre les molécules d'eau du "bulk" par liaisons hydrogène. De part sa capacité à former des liaisons polaires, hydrogène, ainsi que des liaisons van der Waals par ses doublets non-liants, la molécule d'eau forme des systèmes souvent complexes d'interactions avec la matière. Ceci est d'autant plus vrai dans le cadre des systèmes nanoporeux, où la matière est confinée dans des espaces de petites dimensions. Les premiers MOFs synthétisés présentaient une faible stabilité chimique par rapport à l'eau même à l'humidité ambiante. Cette instabilité peut néanmoins être améliorée avec la fonctionnalisation des ligands par des groupements méthyles hydrophobes comme dans le MOF-5 [72].

L'influence de l'eau sur la structure et la stabilité des MOFs est bien documentée dans la littérature [73][74]. Une carte comparative de la stabilité hydrothermale de certains MOFs en fonction de la température et du taux d'humidité a été dressée par Low et al. (Figure 1.7) [24]. Les auteurs remarquent que la stabilité est croissante lorsque la charge ou la coordinence du cation inorganique augmente : les MOFs à base de métaux hexa-coordonnés trivalents comme les MIL-53, MIL-101 présentent notamment une bonne stabilité hydrothermale.

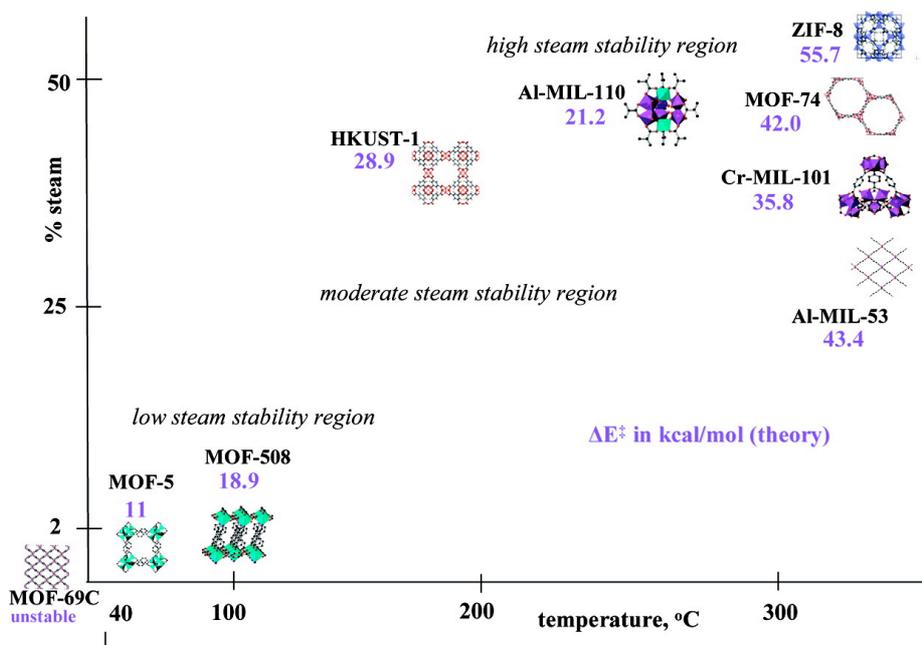


Figure 1.7. Carte de stabilité de plusieurs MOFs. Les énergies d'activation de déplacement des ligands par une molécule d'eau sont indiquées en violet (en kcal/mol) [24].

Une étape dans l'étude de l'adsorption de l'eau dans les MOFs consiste à définir le caractère hydrophile/hydrophobe des différentes composantes (ligands, SBUs inorganiques..) du matériau. Le tracé des isothermes d'adsorption a permis de définir les différences d'hydrophobicité rencontrées dans les MOFs [75]. Celle-ci est variable de par la nature de ces matériaux : les ligands organiques généralement peu polaire ont un caractère hydrophobe prononcé [76] alors que la partie inorganique peut être hydrophile, avec des sites métalliques accessibles, des atomes d'oxygènes ou des groupements OH [77]. Des phénomènes d'hystérésis peuvent aussi apparaître avec la formation de liaisons entre les molécules d'eau et l'adsorption peut avoir lieu par paliers. En effet, si le matériau comporte des zones de degré d'hydrophobicité diverses comme le HKUST-1, l'eau va remplir les cavités hydrophiles dans un premier temps et ensuite occuper les pores plus hydrophobes [78].

1.7 Applications [79].

1.7.1 Stockage.

La porosité intrinsèque des MOFs a naturellement orienté les recherches vers des applications pour la séparation et le stockage de gaz. La diversité des MOFs vient élargir le choix des matériaux déjà employés pour ce genre d'application comme les charbons actifs et les zéolithes. Le large panel de volume poreux accessible chez les MOFs et la modulation possible *via* la fonctionnalisation des ligands conduisent à orienter le stockage pour des gaz spécifiques comme le dihydrogène [80], ou le méthane [81][82], potentiels combustibles pour des technologies embarquées. Les MOFs ont aussi montré de bonnes capacités de stockage pour les gaz à enjeu écologique comme le CO₂ ou le NO avec des propriétés de sélectivité remarquable vis-à-vis du diazote, de l'eau ou de mélanges gazeux grâce notamment au greffage de fonction amine [83]–[89]. La capture de composé volatils dans les habitacles de voiture ont montrés des propriétés prometteuses par rapport au charbon actif actuellement employés dans l'industrie automobile [90].

1.7.2 Catalyse.

Les solides poreux constituent une classe de matériaux importante dans le domaine de la catalyse. Par exemple, les zéolithes dont la taille des pores (4 – 12 Å) est uniforme, sont exploitées par l'industrie pétrochimique à grande échelle [91]. Bien qu'ayant une moins bonne stabilité chimique et thermique, des applications ciblées sont envisagées pour les MOFs

pour trouver des alternatives aux méthodes de distillation souvent coûteuses et polluantes, comme pour la séparation du mélange propane/propylène^{[92]–[94]} ou des isomères du xylène^{[95]–[97]}. En effet la présence de sites métalliques, de centres acides ou basiques, aussi bien sur la partie inorganique du matériau que sur les groupements fonctionnels des ligands^{[98]–[101]} peut fournir de meilleures capacités d'adsorption et de sélectivité que les zéolithes. Leur efficacité des a déjà été démontrée sur des tests de décomposition ou de réduction de NO^[102] et CO₂^[103], d'oxydation d'hydrocarbures et alcools^[104], d'hydrogénation des oléfines^[105] ou encore sur des réactions de type Friedels-Craft^[106] et dans des processus de catalyse asymétrique^{[107][108]}.

1.7.3 Séparation – Détection.

La présence de cavités de tailles et de géométries différentes ainsi que le caractère flexible de certains MOFs, leur confèrent les propriétés adéquates pour des systèmes de séparation/sélection de gaz ou en tant que capteur et/ou détecteur chimique^[109]. Pour la détection de molécules ou d'ions, il est possible de faire appel à la modification des propriétés optiques et de luminescence des MOFs provenant de centres lanthanides ou de ligands fluorescents^{[110]–[113]} du fait de la déformation structurale.

1.7.4 Domaine biomédical.

Les propriétés de MOFs biologiquement compatibles, appelés BioMOFs dont les BioMILs (Bioactive Matériaux de l'Institut Lavoisier)^{[114], [115]} ont été explorées pour la libération contrôlée du principe actif. Stocké dans les pores ou faisant partie intégrante de la charpente du MOF, le principe actif peut être relargué suite à un stimulus externe^[116] ou dissout progressivement dans le milieu biologique), sur des durées pouvant s'étendre sur plusieurs jours.

Des applications pour des systèmes de pompe à chaleur^[117] et en tant qu'« absorbeurs de chocs » sont aussi à l'étude, où de l'énergie mécanique extérieure est absorbée grâce au changement de structure impliquée dans les phénomènes de flexibilité^[118]. Des recherches ont aussi été publiées pour des applications dans les domaines de la conductivité électronique^[119], le magnétisme^[120], la synthèse de nanoparticules^[121].

1.7.5 MOFs commercialisés.

Suite à ces applications prometteuses, les entreprises BASF et Sigma-Aldrich commercialisent à petite échelle des MOFs, parmi lesquels deux versions du MIL-53(Al) (la Basolite™ A100 avec des ligands *bdc* et la Basolite™ A520 avec des ligands Fumarate), le MOF-5 (Basolite™ Z100H), l'IRMOF-8 (Basolite™ Z200H), le HKUST-1 (Basolite™ C300) [32], [122], [123], [124]. Certains ont trouvé des applications industrielles comme la Basolite © A520 employée pour le stockage de méthane embarqué [123].

D'autres applications potentielles (stockage, mémoire, transport de chaleur..) et des conceptions autour des MOFs en tant que cristaux poreux flexibles ont notamment été discutées par S.Kitagawa et al (Figure 1.8) [62].

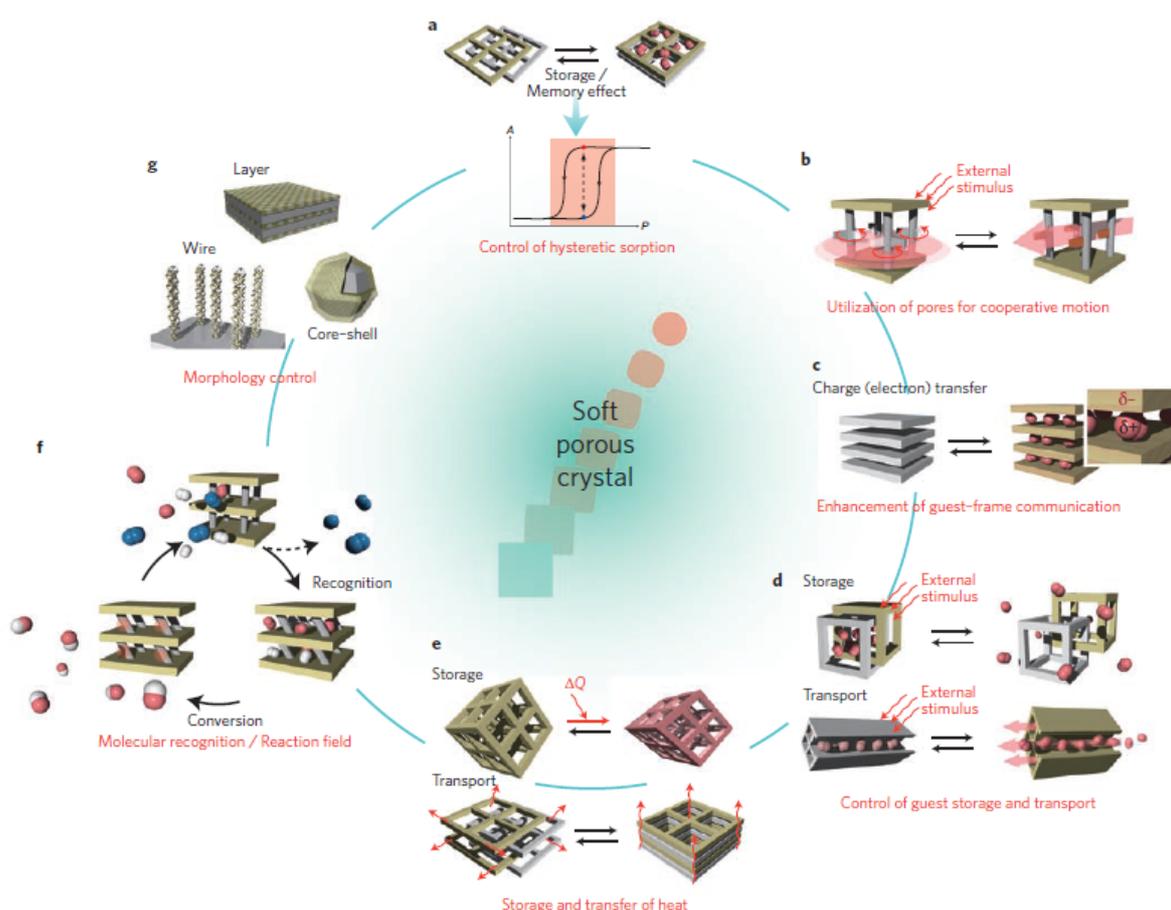


Figure 1.8. Applications potentielles des MOFs flexibles selon Kitagawa et al. [62]

2 La flexibilité des MIL-53s.

La bonne stabilité chimique et thermique de la famille des MIL-53s ainsi que les propriétés de flexibilité remarquables (variation de volume jusqu'à 40%) a suscité un intérêt particulier de la part de la communauté scientifique. Les concepts et les paramètres agissant sur les conditions de flexibilité de cette famille de MOF sont illustrés dans cette partie avec notamment l'exemple de la version aluminium. Nous aurons ainsi un aperçu de l'étendue des études nécessaires à la compréhension globale des phénomènes mis en jeu.

2.1 La structure MIL-53.

La structure MIL-53 est construite à partir de chaînes d'octaèdres métalliques constituant la SBU inorganique, reliées entre elles par des ligands d'acide carboxylique *bdc* pour former un réseau de canaux poreux unidimensionnels de section losangique (Figure 1.9.a).

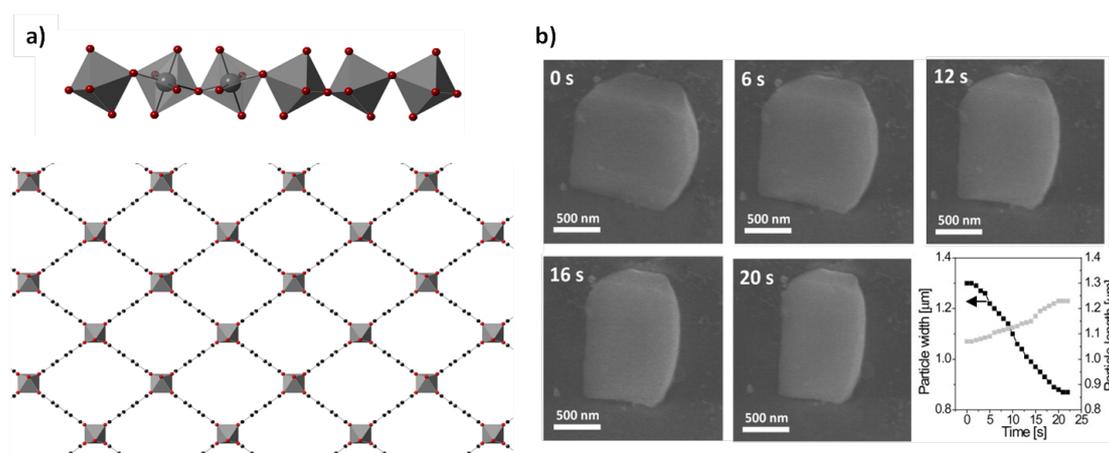


Figure 1.9. a) Chaîne d'octaèdres métallique et réseau poreux en forme de losanges du MIL-53. **(b)** Variation volumique d'un monocristal de MIL-53(Al) vue par MEB après 0, 6, 12, 16 et 20 s d'exposition au faisceau d'électron ; en bas à droite, largeur et longueur du cristal en fonction du temps d'exposition ^[125].

Des transitions entre phases métastables ont été observées dans un premier temps chez cette famille de MOFs lors du retrait de résidus de synthèse de leurs pores (activation)^{[20], [21]}. Elles sont caractérisées par des variations de volume de la structure et par conséquent des dimensions de leurs pores. Ces derniers peuvent être ouverts, dans la phase **lp** (pour *large pores*), ou fermés dans les phases **np** (*narrow pores*) et **cp** (*closed pores*) (Figure 1.10). Plusieurs groupes d'espace des configurations **lp** et **np** sont possibles selon le métal des chaînes et selon la nature et la taille des molécules adsorbées.

D'autres études ont par la suite montré l'influence de la taille et de la nature des espèces adsorbées sur l'amplitude des variations structurales et qu'il pouvait aussi être provoqué par d'autres facteurs externes comme la pression ou la température ^{[66][67]}. Ces stimuli permettent de franchir les barrières énergétiques autorisant les transitions de phase qui peuvent être observées à l'échelle d'un monocristal (Figure 1.9.b).

Pour être flexible, le MOF doit posséder des caractéristiques géométriques favorables et des liaisons entre les SBUs permettant la propagation des déformations à longue distance. G. Férey et C. Serre ont formulé des règles empiriques à partir de résultats expérimentaux pouvant décrire de manière satisfaisante les conditions nécessaires à la respiration du matériau ^[65] :

- la brique inorganique doit être située sur un plan miroir entre les carboxylates ordonnés symétriquement autour de lui ;
- le ratio entre le nombre d'atomes de carbone des groupes carboxyliques entourant l'entité métallique et le nombre d'atomes du métal au sein du cluster doit être supérieur à 2.

Cette condition est illustrée sur la Figure 1.10 par la comparaison avec le MIL-68 rigide ^{[65][126]}. Ce composé est constitué des mêmes chaînes d'octaèdres métalliques et de ligands *bdc*, qui forment également un réseau de canaux unidimensionnels. Cependant, contrairement au MIL-53 dont les pores sont de section losangique, le MIL-68 possède deux types de pores : l'un de section triangulaire et l'autre hexagonale. Le schéma Figure 1.10.b) montre qu'il est plus facile de déformer un système losangique que triangulaire sans le briser et que la structure du MIL-68 ne possède pas de plan miroir contrairement au MIL-53.

En considérant le *bdc* comme un ligand rigide, la flexibilité du solide peut s'expliquer principalement par des changements sur le nœud inorganique ou sur l'angle dièdre formé avec le ligand. Chez le MIL-53(Cr), la variation cet angle entre les plans O-Cr-Cr-O et O-C-O (de 139° et 180° pour les phases **np** et **lp** respectivement) est indicative de l'effet de respiration du réseau et du changement de volume de maille drastique (de 1012,6 Å³ à 1486,3 Å³).

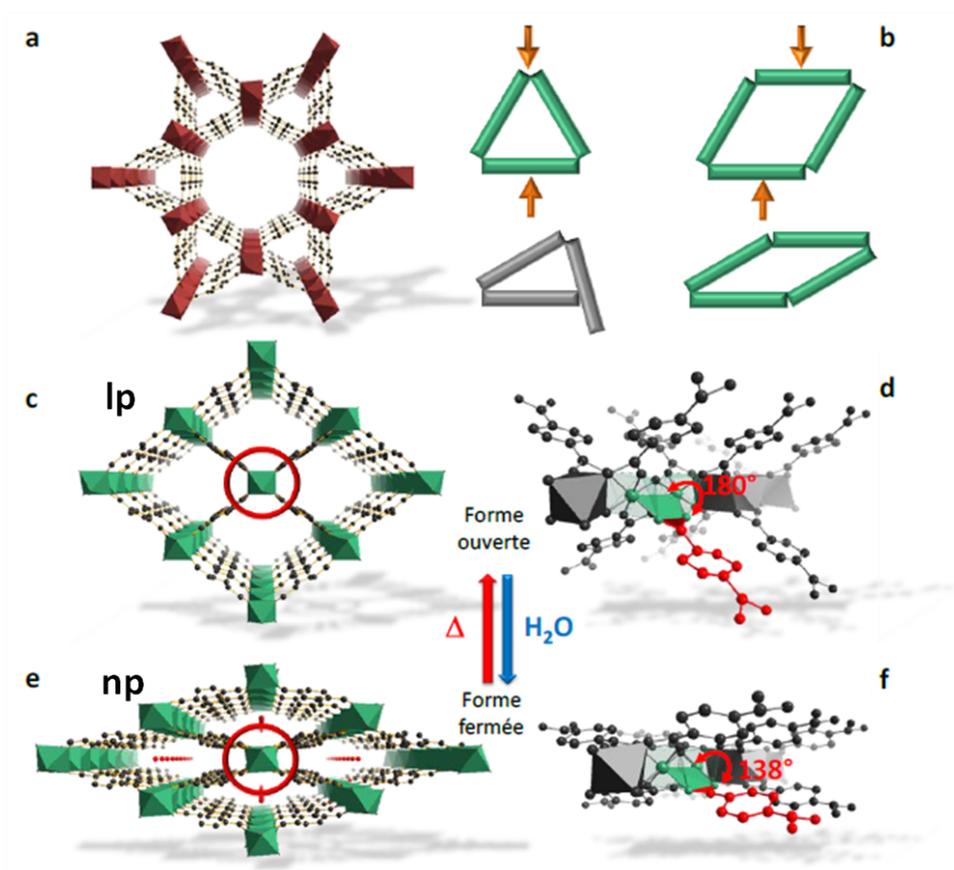


Figure 1.10. Illustration du concept de contraintes géométriques pour la flexibilité par V. Guillemin ^[27]. (a) Le réseau du MIL-68 ; (b) schémas représentatifs des pores à section triangulaire du MIL-68 et losangique du MIL-53 ; (c), (e) Réseau du MIL-53(Cr) en forme ouverte *Ip* et fermée *np*; (d), (f) représentation des angles de 180° et de 138° formés par la chaîne et la fonction carboxylate dans les formes *Ip* et *np* respectivement.

2.2 Influence des SBUs.

2.2.1 Cations métalliques.

Les métaux composants les chaînes inorganiques des MIL-53 peuvent être tétravalents (V^{IV} aussi nommé MIL-47(V) ^[127]), trivalents (Cr^{III} ^{[20], [21]}, Al^{III} ^{[128][22]}, Fe^{III} ^[129], In^{III} ^[130], Ga^{III} ^[131] ou Sc^{III} ^[132]) ou bivalent ^[133] (Co^{II} aussi nommé MOF-71 ^{[134], [135]}, Fe^{II} ^[129], Mn^{II} ^[136], ou Ni^{II} ^[137]) synthétisés dans ce cas avec des ligands pyridine-N-oxides (PNOs). Pour maintenir la neutralité électronique du réseau, la charge du cation dans les chaînes infinies $-M-O-M-O-$ doit être compensée non seulement par les groupes carboxyles des ligands, mais aussi par les groupes dits « pontants » entre les octaèdres métalliques (Figure 1.11).

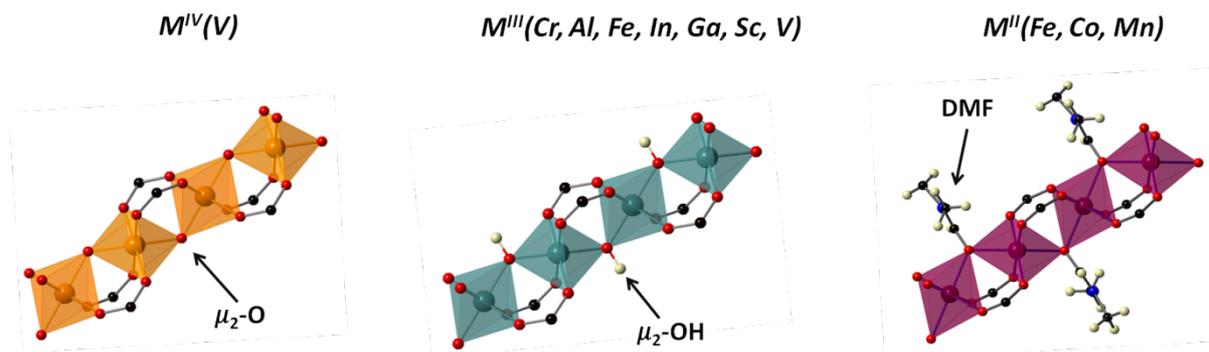


Figure 1.11. Représentation des différents groupements pontant les cations dans les chaînes métalliques du MIL-53 en fonction de la charge (tétravalent, trivalent, bivalent) du métal.

Une majorité des cations dans les composés MIL-53s ont une charge +III grâce à leur bonne affinité avec les groupes μ_2 -OH présents dans les synthèses hydro/solvothermales. Si le métal trivalent est remplacé par un métal tétravalent comme le vanadium V^{IV} , les espèces pontant sont alors des atomes d'oxygènes μ_2 -O permettant une double liaison. Si le groupe pontant est neutre (DMF, pyridine N-oxides PNOs), un cation bivalent doit être introduit.

Tableau 1.1. Les différents composés MIL-53, avec l'année de leur découverte, leur formule, leur stabilité thermique ($^{\circ}C$), la valeur de leur surface BET ($m^2.g^{-1}$), leur température d'ouverture ($^{\circ}C$) et leur pression de fermeture (MPa) lorsqu'elles ont lieu.

$^{\circ}ox$	Métal	Année	Formule	Stabilité thermique ($^{\circ}C$)	Surface BET ($m^2.g^{-1}$)	Température d'ouverture ($^{\circ}C$)	Pression de fermeture (MPa)	Ref
IV	V^{IV}	2002	$VO(BDC)$	400	930	ouvert	125	[127]
	Cr^{III}	2002	$Cr(OH)(BDC)$	350	1200	100	55	[20], [21]
III	Al^{III}	2003	$Al(OH)(BDC)$	500	1240	80	18	[128],[22]
	In^{III}	2005	$In(OH)BDC$	400	-	-	-	[130]
	Ga^{III}	2008	$Ga(OH)(BDC)$	380	1140	200	-	[131]
	Fe^{III}	2005	$Fe(OH)(BDC)$	340	0	non	-	[129]
	Sc^{III}	2011	$Sc(OH)(BDC)$	-	-	-	-	[132]
II	Fe^{II}	2005	$Fe(DMF)(BDC)$	-	-	-	-	[129]
	Co^{II}	2012	$Co(DMF)(BDC)$	-	-	-	-	[134], [135]
	Mn^{II}	2010	$Mn(L^n)(BDC)$	250	-	-	-	[136]
	Ni^{II}	2013	$Ni(PNO)(BDC)$	-	-	-	-	[137]

Le **Tableau 1.1** répertorie les différents composés MIL-53 et en présente quelques caractéristiques à titre de comparaison. Le MIL-47(V) constitué de chaînes unidimensionnelles d'octaèdres $V^{4+}O_6$, ne présente aucun signe de flexibilité et conserve une configuration à pores ouverts ^{[127], [138]–[141]}. La différence par rapport à la famille des MIL-53 réside dans la valence de l'atome métallique qui suggère la présence du μ_2 -O entre les cations dans le cas du MIL-47(V) et du groupe μ_2 -OH pour les MIL-53s. La présence de ce groupe est donc considéré comme nécessaire pour la formation d'interaction entre la molécule adsorbée et la structure, à l'origine des changements de phase ^[65].

Les versions indium, scandium et fer du MIL-53 ont un comportement différent de celui des espèces chrome, aluminium et gallium. Pour l'indium, aucune publication ne fait mention d'une phase activée à pores ouverts sans molécules adsorbées. Les MIL-53(Fe) et MIL-53(Sc) montrent une contraction des pores après activation contrairement aux MIL-53s(Al, Cr, Ga). Alors que ces derniers montrent une augmentation de volume de maille (**lp**), les versions fer et scandium présentent une configuration encore plus contractée (**cp**) que la forme **np**. Lorsqu'ils sont exposés à l'air ambiant, les Cr, Al et Ga adsorbent des molécules d'eau entraînant une transition **lp** → **np**. De plus une phase **cp** est observée pour le MIL-53(Ga) lors du départ de l'eau avant la réouverture en forme **lp**.

2.2.2 Les SBUs organiques.

Des MIL-53s (ou associés) ont aussi été obtenus avec des ligands différents ou fonctionnalisés. Ces MOFs présentent des propriétés d'adsorption et de flexibilité différentes des structures initiales et montrent l'influence de la nature du ligand organique sur la flexibilité. Un exemple est le CAU-13, version aliphatique du MIL-53(Al) avec des ligands de trans-1,4-cyclohexanedicarboxylate (*cdc*) (Figure 1.12). Ce composé présente des variations de volume de maille de plus faible amplitude que le MIL-53(Al) ^[142]. Ceci s'explique par un volume poreux plus faible en raison du ligand *cdc* qui peut se présenter sous sa conformation chaise ou bateau.

D'autres MOFs isoréticulaires au MIL-53 ne présente pas de phénomène flexibilité après adsorption/désorption de molécules d'eau, à cause de la « rigidité » de leur ligand comme les DUT-4 (Dresden University of Technology) ^[82] et les MIL-69s ^[143] synthétisés avec des ligands de 2,6-ndc ou la Basolite™ A520 (MIL-53(Al)_FA) aux ligands de fumarate ^[144]. Cependant des études sous haute pression (par intrusion au mercure, haute pression d'eau..) viennent nuancer les premières observations, où des changements de phase ont été observés chez certains de ces matériaux à priori rigide ^{[145][146]}.

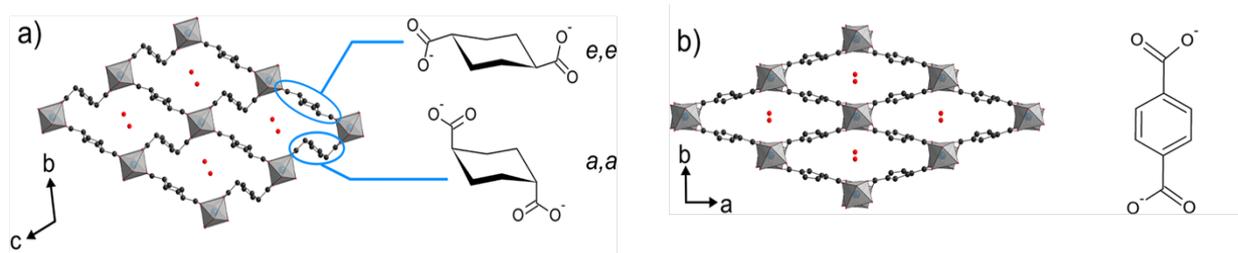


Figure 1.12. Représentations des structures du (a) CAU-13_H₂O et (b) MIL-53(Al)_H₂O et leur ligand associé (a) e,e-CHDC²⁻ et a,a-CHDC et (b) BDC²⁻. Les octaèdres AlO₆ sont représentés en gris, les atomes de carbone en noir et d'oxygène en rouge^[142].

L'impact de la fonctionnalisation des ligands sur la flexibilité a été étudié par Devic et al. en 2009^[147] puis par Biswas et al. en 2011^[148]. La greffe de fonctions sur les ligands *bdc* des MIL-53(Fe) et MIL-53(Al) a mis en évidence le rôle des groupes μ^2 -OH sur les changements de phase : en implémentant dans les MOFs des groupes fonctionnels (qui peuvent être considérés comme des molécules hôtes par extrapolation), les propriétés électroniques des μ^2 -OH pontant sont modulés et des interactions intra-réseau (entre les hydroxydes et les fonctions supplémentaires) peuvent prendre place.

Les groupes μ^2 -OH et les interactions dans lesquelles ils sont impliqués sont un des points clef lors des transitions observées sur le MIL-53. Citons aussi les travaux de Murdock et al. qui ont choisi une approche différente dans la compréhension du phénomène en analysant la mobilité de ligands (twisting / bending / tilting) rigides et flexibles^[149].

2.2.3 Les MIX-MOFs ou MTV-MOFs.

L'intégration de différents blocs de construction présentant la même géométrie de coordination et de connectivité peut mener à la synthèse de MOFs à composants mixtes (MIX-MOFs ou MTV-MOFs) contenu au sein d'une seule phase^[150]. Dans ces matériaux, sont présents au moins deux métaux ou bien deux ligands fonctionnalisés différents. Serre et al. ont étudié l'influence du mélange cationique (Cr³⁺/ Fe³⁺) sur la structure MIL-53. Les propriétés d'adsorption et de flexibilité obtenues sont différentes de celles des MOFs parents, et peuvent être ajustées en jouant sur le rapport Cr/Fe (Figure 1.13)^[151].

Ces MOFs ne sont généralement que peu ordonnés et se présentent sous forme de solides en solution. Néanmoins le concept de MIX-MOFs peut conduire à des matériaux avancés avec des fonctionnalités complexes et inédites et leur synthèse stable constitue un des challenges futurs dans les nanomatériaux poreux.

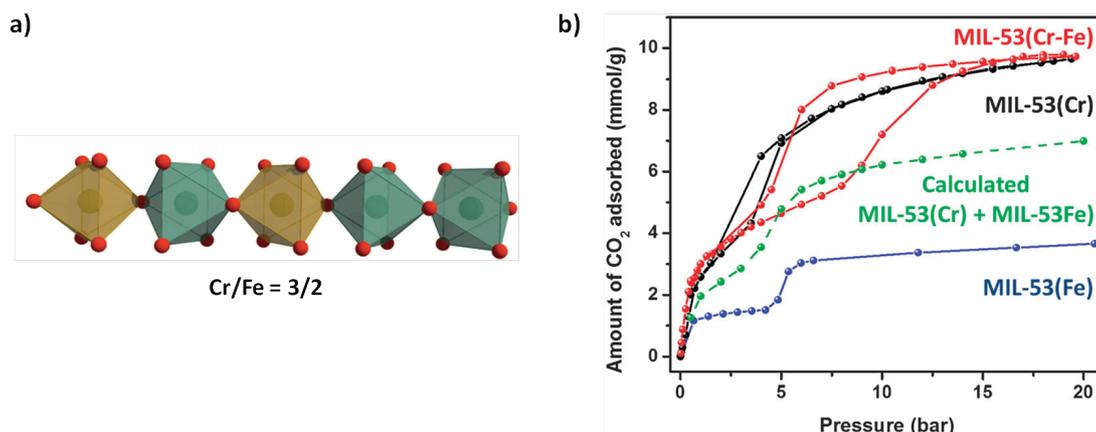


Figure 1.13. (a) Représentation du MIX-MOF MIL-53 ($M = \text{Cr}$ (vert) ; $M = \text{Fe}$ (marron) ; oxygène en rouge) ; (b) Comparaison des isothermes d'adsorption de CO_2 des MIL-53(Cr-Fe), MIL-53(Fe) et MIL-53(Cr) ^[151]

2.3 Influence des espèces adsorbées.

La capacité de certaines molécules adsorbées (*guest*) à former des liaisons avec la structure adsorbante (*host*) est la cause principale des phénomènes de flexibilité. Cependant toutes les molécules adsorbées n'entraînent pas de changement structural; en effet elles doivent posséder des propriétés de polarité, d'électronégativité ou d'hydrophobicité suffisantes pour pouvoir perturber l'état d'équilibre et enclencher des transitions.

2.3.1 Adsorption de gaz dans le MIL-53.

Les MIL-53s font partie des MOFs les plus stables et présentent d'excellentes valeurs de surfaces spécifiques qui s'étendent de 1000 à 1700 m²/g. Les capacités d'adsorption de nombreux gaz par cette famille de MOFs ont été largement étudiées depuis leur apparition en 2002 et ont montré des isothermes d'adsorption et des comportements de flexibilité multiples selon la nature et la pression des espèces adsorbées ^[152].

Les isothermes d'adsorption de H₂ à basse température par les MIL-53(Cr, Al) montrent un cycle d'hystérèse (Figure 1.14. a) ^[128]. Une étude comparative de l'adsorption de CO₂ et de CH₄ par le MIL-53(Al) a montré l'influence de la polarité de l'espèce adsorbée sur les changements structuraux et les capacités d'adsorption ^[138]. A température ambiante, le CO₂ est adsorbé en suivant un processus en deux étapes: aux faibles pressions les isothermes atteignent un premier plateau entre 1 et 4 bar, suivi par l'adsorption d'une plus grande quantité de CO₂ aux plus hautes pressions (Figure 1.14.b). Le CH₄ ne présente lui aucun plateau et une quantité plus faible de molécules adsorbées. La différence entre ces

deux isothermes est expliquée par un changement de phase réversible de la structure lors de l'adsorption du CO_2 lié à son moment quadripolaire significatif ($-1,4 \cdot 10^{-35}$ C.m).

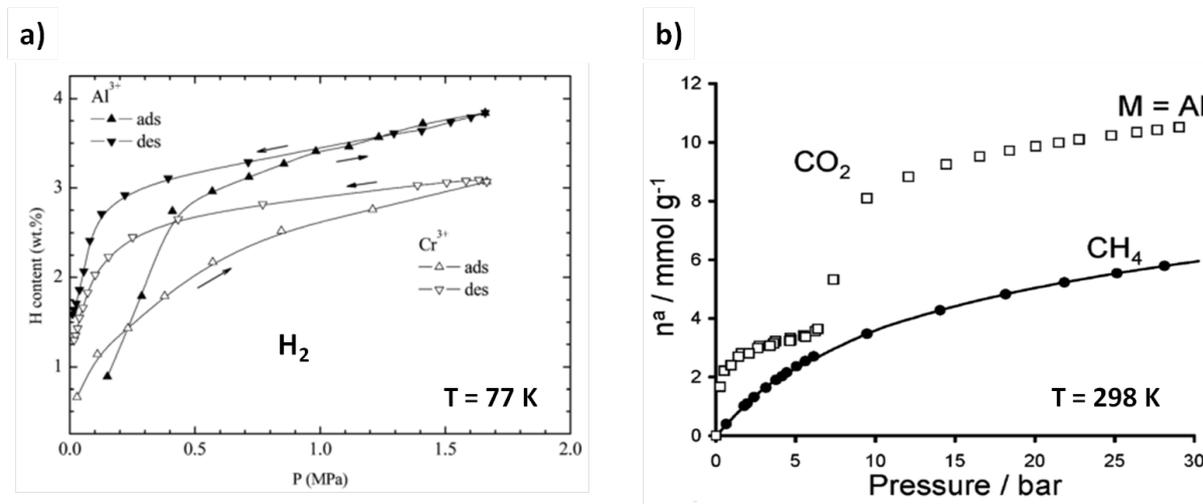


Figure 1.14. (a) Isothermes d'adsorption à 77 K du H_2 (\blacktriangle : adsorption ; \blacktriangledown : desorption) pour les MIL-53(Cr) (symboles vides) et MIL-53(Al) (symboles pleins)^[128]; (b) Isothermes d'adsorption du CO_2 et du CH_4 dans le MIL-53(Al) à 304K^[128].

En 2007, Serre et al. démontrent par DRX et IR que la mise en place d'interactions relativement forte entre les molécules de CO_2 adsorbées au sein des pores du MIL-53(Cr) agit comme une colonne vertébrale permettant la création d'interactions symétriques avec la structure conduisant au changement de phase^[153]. D'autres études plus exhaustive d'isotherme d'adsorption de gaz de nature différente (CO_2 , CH_4 , N_2 , CO , O_2 , Ar, alcanes C_1 - C_4) sont venues compléter les mesures préalables et ont confirmé l'importance de la polarisabilité de l'espèce adsorbée sur la flexibilité et les capacités d'adsorption^{[154][155]}. Il est de plus suggéré que les espèces apolaires comme le méthane ou les gaz nobles ne peuvent induire de changement de phase à cause d'une trop faible enthalpie d'adsorption dans les MIL-53s^[155].

2.3.2 Estimation des enthalpies d'adsorption.

Des modèles de simulation (DFT, Grand Canonical Monte Carlo, *osmotic thermodynamic...*^{[156][157]}) ont été développés par plusieurs équipes afin d'estimer les enthalpies d'adsorption pour ces gaz. Llewellyn et al^[155] suggèrent que la transition $l_p \rightarrow n_p$ chez le MIL-53(Cr) est permise lorsque l'énergie d'adsorption est supérieure au $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; les estimations expérimentales de Devautour-Vinot et al. réalisées par la suite à partir du suivi par TGA et DSC de la désorption de l'eau, sont en accord avec cette valeur^[158].

2.3.3 Etude RMN du xénon.

Des transitions de phases ont aussi été observées sur les isothermes d'adsorption de xénon dans la gamme de température 195 – 323 K ^[159]. La désorption de Xe présente des paliers et sont associés à des changements de phases et des phénomènes d'hystérèse par les auteurs. Il est ainsi conclu que l'adsorption d'un gaz noble pouvait engendrer l'effet de respiration grâce à une forte polarisabilité et un diagramme de phase a pu être calculé (Figure 1.15.a)). Les enthalpies de transition sont déterminées à partir des isothermes expérimentaux pour chaque température et sont du même ordre de grandeur ($\sim 20 \text{ kJ.mol}^{-1}$) que ceux déterminés par Devautour-Vinot ^[158]. La méthode analytique employée (*osmotic thermodynamic*) est utilisée sur les matériaux présentant des transitions structurales claires et discrètes (et non progressives et continues) entre deux états métastables ^{[160]–[162]}. Les auteurs en déduisent une température de transition à l'équilibre thermodynamique estimée à 200 K qui correspond à la température d'équilibre où les deux phases **lp** et **np** du MIL-53(Al) ont la même énergie libre en l'absence d'adsorbat. La phase la plus stable à $T > 200 \text{ K}$ est la phase ouverte **lp** et la phase fermée **np** pour $T < 200 \text{ K}$, ce qui est en accord avec les estimations de Walker et al. qui ont démontré que la phase fermée était plus stable à basse température ^[163]. Cependant d'autres calculs DFT prédisent la forme ouverte **lp** à 0 K ^[164].

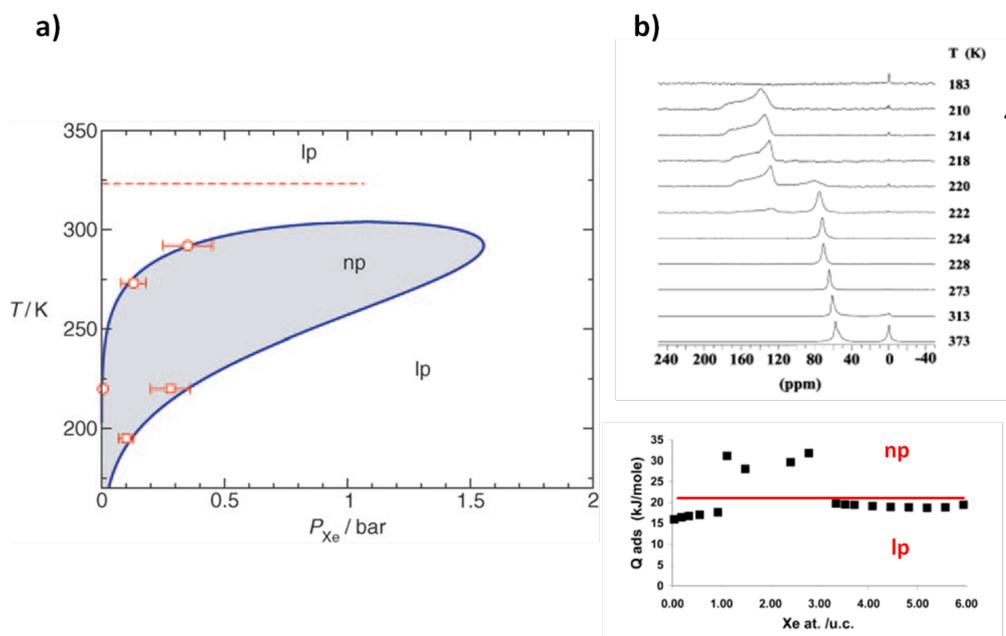


Figure 1.15. (a) Diagramme de phases température-pression de Xe du MIL-53(Al) ^[159]; (b) en haut : spectres ¹²⁹Xe RMN (¹²⁹Xe hyperpolarisé) du MIL-53(Al) sous une pression de 1,33 kPa pendant la baisse température jusqu'à 183 K ; en bas : enthalpie d'adsorption en fonction du nombre d'atome de xénon par maille. Le trait rouge représente la barrière énergétique (20 kJ.mol^{-1}) entre les phases ouvertes et fermées ^[165].

Les mêmes auteurs ont ensuite suivie par RMN ^{129}Xe la flexibilité en température du MIL-53(Al) ^[165]. La forme des raies des spectres ^{129}Xe est sensible à l'environnement des noyaux de Xe : les évolutions observées en fonction de la température sont ainsi associées aux changements structuraux du MIL-53(Al) (Figure 1.15.b), ce qui est vérifié par des modèles de simulation ^[166]. Ils prédisent que l'énergie d'adsorption varie selon la configuration des pores et que les atomes de Xe n'interagissent pas avec la structure ouverte, mais que des interactions sont possibles avec la phase fermée. L'existence potentielle d'un échange des atomes Xe entre les phases ouvertes et fermées est soulignée pour expliquer les hystérèses observées sur l'évolution des déplacements chimiques sur les spectres ^{129}Xe RMN.

2.3.4 Diffusion / dynamique des molécules adsorbées.

Des expériences QENS couplées à des calculs DFT ont permis d'analyser la diffusion de molécules de gaz (H_2 ^{[167][168]}, CH_4 ^[139], CO_2 ^[169], H_2O ^[170], benzene ^[171]) dans les pores du MIL-53(Cr). Dans le cas où la structure reste ouverte **lp** après adsorption (H_2 , CH_4), la diffusion des molécules le long de l'axe des canaux est mise en évidence. Dans le cas où la structure est fermée **np** (CO_2), les modèles décrivent des molécules de gaz qui résident à proximité des hydroxyles pontant et diffusent le long de l'axe des canaux avec parfois un processus de saut entre les sites d'hydroxyles (Figure 1.16).

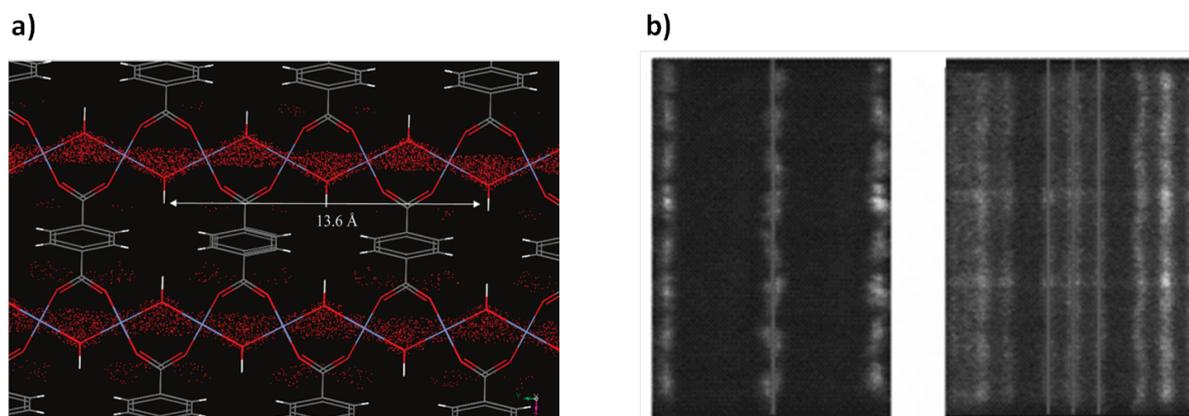


Figure 1.16. (a) Illustration du mécanisme de diffusion microscopique 1D du H_2 à partir des cartes de densité de probabilité 2D dans le MIL-53(Cr) ^[168]. (b) Illustration du mécanisme de diffusion microscopique 1D du CO_2 à partir des cartes de densité de probabilité 2D dans le plan xy. dans les formes np (4 CO_2 / u.c, à gauche) et lp (7 CO_2 / u.c, à droite) du MIL-53(Cr). Les régions noires et blanches correspondent aux régions de basses et de hautes énergies libres respectivement ^[169].

2.4 Impact de l'eau sur MIL-53.

La stabilité du MIL-53(Al) dans des solutions aqueuses a montré de bons résultats pour divers degrés d'acidité jusqu'à 100°C [172]. Dans le cas du MIL-53, les phénomènes observés sont accentués avec l'aspect flexible du matériau. Les processus mis en œuvre ont été étudiés dès la découverte du MOF de manière approfondie, notamment sur le composé à base d'aluminium où l'adsorption/désorption de molécules d'eau entraîne des transitions réversibles entre les phases **lp** et **np** [22].

2.4.1 Isotherme.

L'isotherme de l'eau du MIL-53(Al) présente un unique saut d'adsorption à une pression relative de 0,15. La désorption a lieu à des pressions plus basses faisant apparaître une boucle d'hystérèses attribuée au changement de phase du MOF (Figure 1. 17) [173]. Cette forme se retrouve sur des matériaux mésoporeux avec des interactions faibles entre l'adsorbant et la molécule adsorbée [174]. L'isotherme de son homologue aminé MIL-53(Al)_NH₂ moins flexible, présente quant à lui un processus d'adsorption/désorption réversible avec une forte adsorption à basse pression suivi par un plateau de saturation semblable à ceux observé dans les zéolithes hydrophiles [87][175]. Ceci illustre l'influence de la fonction NH₂ sur les propriétés d'adsorption et de flexibilité des MIL-53s.

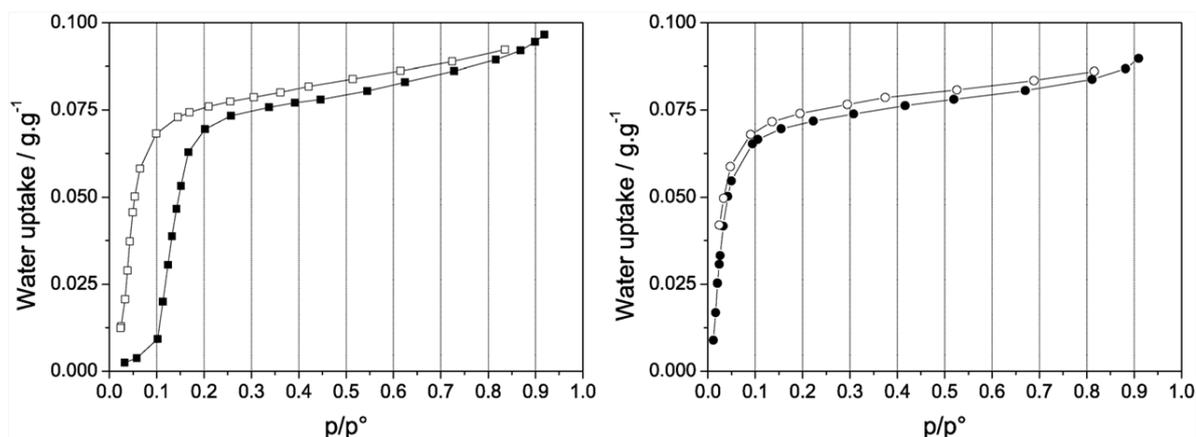


Figure 1. 17. Isothermes d'adsorption de l'eau à 298 K du MIL-53(Al) (à gauche) et du MIL-53(Al)_NH₂ (à droite). Les symboles pleins et vides correspondent aux processus d'adsorption et de désorption respectivement [173].

2.4.2 Etudes Spectroscopiques - DRX.

Les phénomènes dynamiques au sein des MIL-53 ont été étudiés par des méthodes spectroscopiques dont l'acquisition de données à des échelles de temps plus longues permet leur détection. En 2004, Loiseau et al.^[22] ont reporté une analyse du réseau de liaison hydrogène dans le MIL-53(Al) à partir de données de DRX sur poudre (où la position des atomes d'hydrogènes n'est pas affinée) et de RMN solide (^1H , ^{13}C et ^{27}Al) pour les phases ouvertes **lp** et hydratée **np_H₂O**. Une étude structurale complémentaire par méthodes d'analyse des charges partielles (logiciel PACHA) suggère que les hydrogènes des molécules d'eau interagissent avec les oxygènes des groupes carboxylates des ligands, plutôt qu'avec ceux des groupes $\mu_2\text{-OH}$ pontant. Pour le proton de ces derniers, deux possibilités sont envisagées : il est orienté soit en direction des molécules d'eau pour former une forte liaison hydrogène, soit vers les oxygènes des carboxylates.

En 2010, Lieder et al.^[176] ont aussi étudié par RMN MAS ^1H et ^{27}Al l'adsorption de plusieurs composés (eau, o-xylène, acétonitrile, ammoniac et pyridine) par le MIL-53(Al). Les rapports des intensités intégrées suggèrent l'existence de deux molécules d'eau inéquivalentes qui seraient en échange lent, bien que la structure cristallographique établie par Loiseau et al.^[22] montre un seul site pour les atomes d'oxygène de l'eau. Les auteurs suggèrent alors qu'une des deux molécules d'eau est en interaction avec l'oxygène du carboxylate des ligands et que l'autre interagit soit avec ces mêmes carboxylates soit avec l'atome oxygène d'une autre molécule d'eau voisine. Dans ce dernier cas, les distances impliquées sont plus grandes, et les liaisons hydrogènes sont plus faibles, ce qui peut expliquer la présence de deux signaux non-équivalents. Leurs résultats sont toutefois en accord avec ceux de l'étude de Loiseau et al.^[22], et confirment la préférence des hydrogènes des molécules d'eau à interagir avec les carboxylates plutôt qu'avec les hydroxydes pontant.

La même année, Devautour-Vinot et al.^[177] suivent par FTIR l'adsorption de molécules polaires (eau, alcools) dans le MIL-53(Cr) et soulignent l'importance de la présence de liaisons hydrogène relativement forte avec les groupes $\mu_2\text{-OH}$ (donneur de proton) sur la stabilité de la phase **np** du MOF. Les auteurs prévoient aussi par calculs DFT des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les groupes carboxylates, ainsi que des liaisons fortes entre les molécules d'eau dans les tunnels comme il a été observé avec le CO_2 ^[169].

En 2011, N.Guillou et al. montre par DRX haute résolution que le MIL-53(Cr) immergé dans de l'eau liquide, adsorbe jusqu'à 6 molécules d'eau par maille et se présente sous sa forme **lp**^[178] avec un volume plus grand que le matériau activé aux pores vides. Les molécules d'eau forment alors un réseau de tubes infinis parallèles aux chaînes

inorganiques (Figure 1.18). La déshydratation du matériau a lieu à température ambiante où un retour vers la forme **np_H₂O** est observé par étape avec des phases intermédiaires, similaires à celles observées sur le composé au fer MIL-53(Fe). Ceci montre l'influence des contraintes du réseau sur les modes de liaisons des molécules d'eau, moins stable dans la phase ouverte que dans la phase fermée.

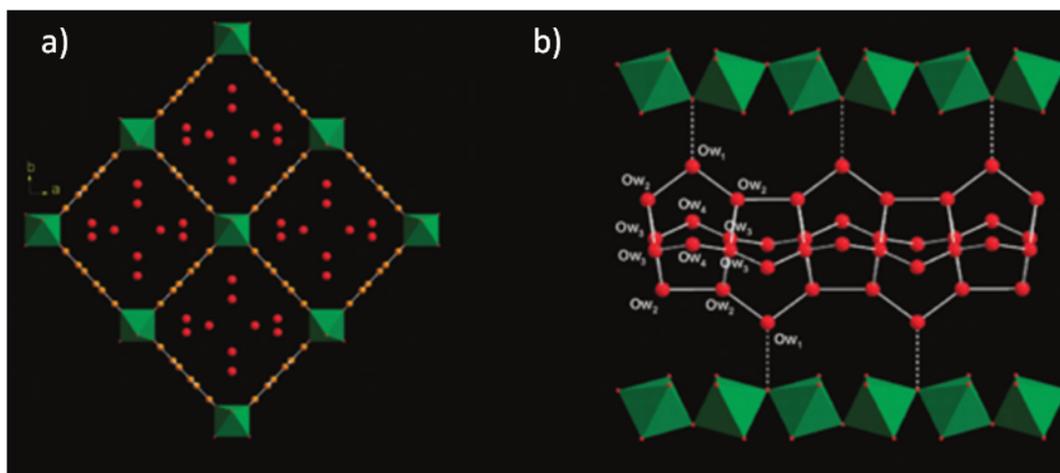


Figure 1.18. Vue de la structure superhydratée du MIL-53(Cr)(6.2H₂O) **(a)** parallèle aux canaux en forme de losange et **(b)** vue perpendiculaire d'un canal unique. Les liaisons hydrogène eau/eau sont représentées par des traits blancs et les liaisons eau/réseau en pointillés blancs^[178].

F. Salles & al.^[170] établissent des simulations (Molecular Dynamics, MD) à partir de données expérimentales QENS, afin d'étudier l'adsorption et la dynamique de diffusion des molécules d'eau dans les pores du MIL-53(Cr) sous ses formes **lp** (pores ouvert) et **np** (pores fermés). Il en résulte que le caractère hydrophile/hydrophobe du MOF et que les processus de diffusion sont modélisés différemment selon les phases :

- la forme **lp** est moyennement hydrophobe avec les molécules d'eau qui forment des 'clusters' et impose un mécanisme de diffusion 1D pour l'eau avec une séquence de saut entre les groupes μ_2 -OH (qui agissent comme barrières stériques) ;
- la forme **np** est hydrophile avec des interactions fortes entre l'eau et la structure (hydroxyles, carboxylates) et présente une diffusion plus lente des molécules d'eau à cause d'un plus haut degré de confinement de la structure.

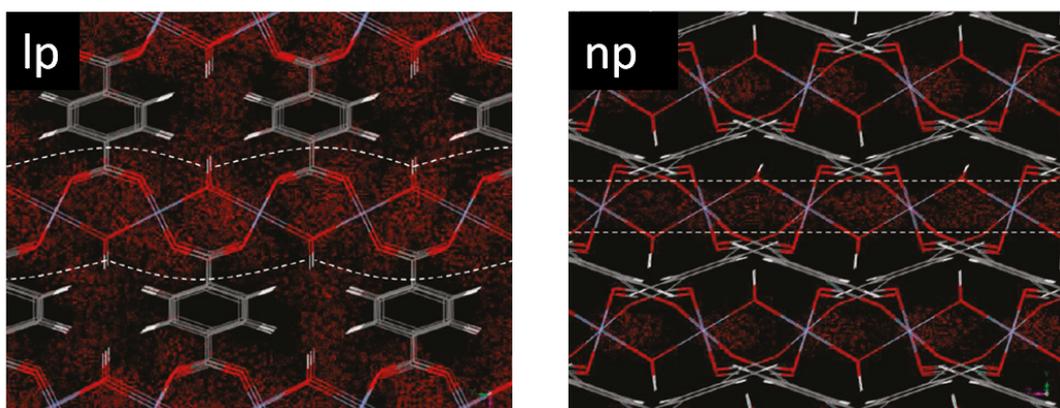


Figure 1.19. Illustration à partir des cartes de densité de probabilité calculé par simulation MD du mécanisme de diffusion de l'eau dans les phase *lp* et *np* dans les tunnels du MIL-53(Cr) pour de forte concentration ($4 \text{ H}_2\text{O} / \text{maille}$). La séquence de saut entre les groupes μ_2 -OH dans la phase ouverte *lp* est représentée par la ligne en pointillés blancs^[170].

Récemment en 2014, Ortiz et al.^[179] observent aussi par RMN l'existence de deux molécules d'eau inéquivalentes dans le MIL-53(Al)_{np}H₂O. Les auteurs en décrivent une interagissant fortement avec l'oxygène carboxylate du ligand et l'autre interagissant faiblement avec les hydroxyles pontant et/ou les molécules d'eau de même type. Les auteurs établissent une nouvelle structure avec deux réseaux de canaux poreux (type A et type B) différenciés par des orientations des cycles aromatiques différentes, comme il l'a été observé par Volklinger et al. chez le MIL-53(Ga)^[131]. Dans cette structure proposée, les molécules d'eau de type A et B occupent des sites cristallographiques différents expliquant ainsi la présence de deux molécules d'eau inéquivalente sur les spectres RMN.

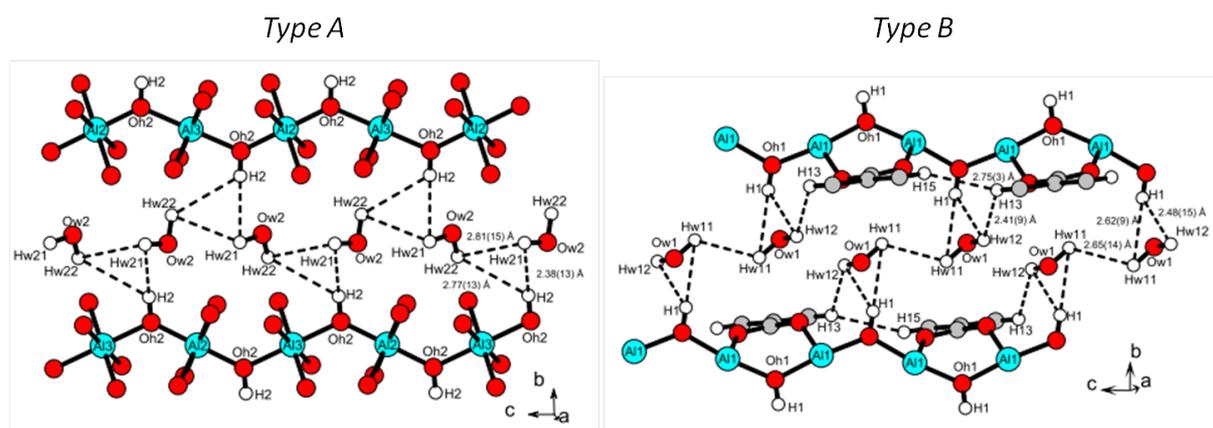


Figure 1.20. Réseaux de liaisons hydrogène dans le MIL-53(Al)_{NP}H₂O dans les canaux de type A et B, selon Ortiz et al.^[179].

En 2015, Salazar et al.^[180] établissent un modèle à partir de données FTIR avec quatre types de molécules d'eau adsorbées. Dans ce modèle les hydrogènes des molécules d'eau sont en interactions avec les oxygènes des carboxylates et les oxygènes des

molécules d'eau peuvent interagir avec les hydrogènes des groupes μ_2 -OH pontant ou les hydrogènes des benzènes du ligand. Le mode de vibration δ CH(18a) de ces derniers est en outre utilisé comme marqueur de la transition entre les phases **lp** et **np_H₂O** qui serait influencée par les modes *wagging* et *scissoring* des carboxylates liants les benzènes aux octaèdres métalliques.

Plusieurs modèles de calculs ont estimé l'emplacement des molécules d'eau dans les structures MIL-53(Al) et MIL-53(Cr) et déterminé des distances H $_{\mu_2\text{-OH}}$ - O $_{\text{water}}$ comprises entre 1,8 et 2,0 Å et O $_{\text{water}}$ - O $_{\text{water}}$ entre 2,8 et 3,2 Å ^{[157]. [180]–[182]}.

Dans une étude alliant diffraction et spectroscopie infrarouge, menée sur le MIL-53(Ga) en 2016 ^[183], Weber et al. obtiennent l'isotherme d'adsorption de l'eau du matériau en phase **lp** et celui du matériau en phase **np** séparément : les courbes sont similaires, bien que les structures soient différentes, et présentent un phénomène d'adsorption réversible sans hystérèse, se faisant par étapes. De plus, les auteurs ont observé qu'une faible quantité d'eau (0,05 mol. mol⁻¹) engendrait une transition de 50 % de la structure initialement en phase **lp** vers une phase **int**. La fermeture complète de la structure est obtenue à des pressions plus élevées. Ce phénomène peut avoir des conséquences importantes dans un contexte d'application. En effet, le fait que même des traces d'eau (<0,2 hPa) puisse provoquer la fermeture des pores de MIL-53(Ga) implique que toute application potentielle nécessitant l'utilisation de la forme **lp** doit être réalisée dans des conditions anhydres.

Ces observations laissent entendre que la phase **int** forme un bouclier autour de la phase **lp** et retient les molécules d'eau dans ses pores, entravant ainsi l'accès aux pores vides de phase **lp** située au centre du cristallite.

2.5 Hystérèse en température.

Le phénomène de flexibilité chez les MIL-53s fut découvert dans un premier temps par la désorption et l'adsorption d'espèces hôtes et s'expliquaient par la mise en place ou le retrait de liaisons hydrogènes ou de Van der Waals entre la structure et la molécule hôte ^{[20]–[22]. [128]}. Cependant en 2008, Liu et al. observe un changement de phase à basse température sur un MIL-53(Al) vide lors d'un suivi par diffusion élastique et inélastique de neutrons (INS et QENS) ^[66]. D'autres mesures spectroscopiques (RPE, RMN) ont ensuite confirmées ce changement de phase ^{[184][185][186]}.

Le rapport entre les quantités de MIL-53(Al) en phase ouverte **lp** et phase fermée **cp** est déterminé en fonction de la température. Le fait marquant est l'hystérèse, la réouverture

du MOF de l'état **np** à **lp**, ayant lieu à une température supérieure (~ 330 K) à celle de la fermeture (~ 170 K) ^[66] (Figure 1.21). Les températures de transitions obtenues par RPE et INS sont similaires, et des différences dans les proportions relatives de chaque phase peuvent apparaître. Notons que pour les mesures RPE, Mendt et al. ont utilisé un échantillon MIL-53(Al) dopé au chrome (1%) afin d'introduire une espèce ionique active en RPE ^[184]. Dans les deux expériences, la fermeture de l'échantillon n'est pas complète, avec une proportion d'environ 20% de phase ouverte restante à 4 K, qui peut s'expliquer par la présence d'air résiduel dans les pores. La transition **lp** \rightarrow **np** est décrite par les auteurs comme une transition de premier ordre avec apparition d'une phase pendant la disparition de l'autre. Un modèle structural de la phase fermée **cp** à basse température a été reporté par Liu et al.

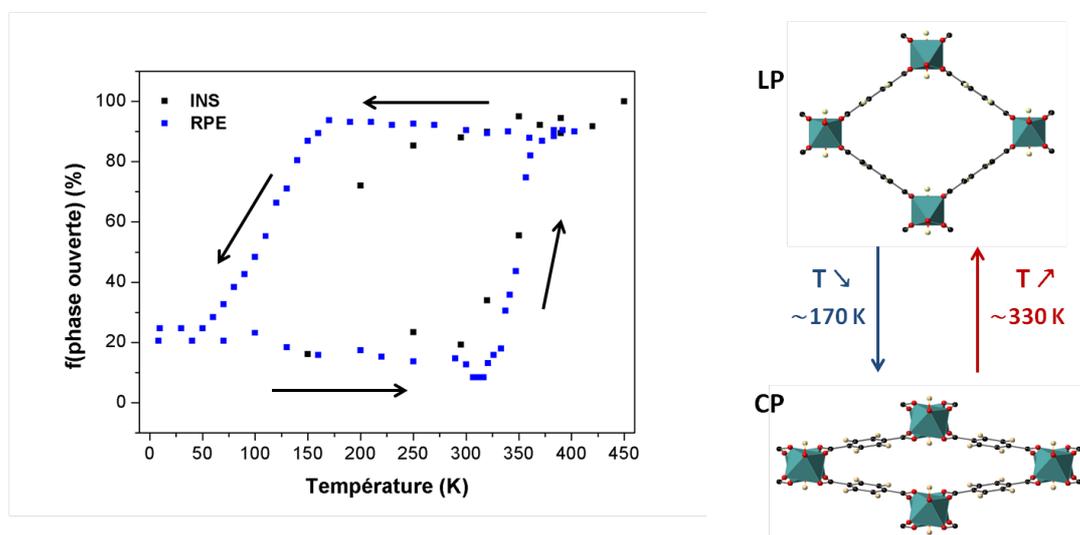


Figure 1.21. A gauche, Hystérèse en température des changements de phase du MIL-53(Al) vide d'après Liu ^[66] par INS et Mendt. par RPE ^[184]; les flèches indiquent le sens de la variation de température A droite, représentations des phases **lp** et **cp**

La flexibilité en température observée chez le MIL-53(Al) doit donc avoir une origine différente de celle observée lors de processus d'adsorption/désorption, ses canaux poreux étant vides. Liu et al. ont suggéré que les transitions structurales étaient liées aux modes de libration des noyaux aromatiques des ligands ^[66].

2.6 Dynamique des ligands.

Les méthodes de spectroscopie QENS et la RMN ²H sont sensibles aux mouvements locaux des atomes de deutérium. Des expériences ont été réalisées sur des MOFs avec des ligands deutérés pour étudier les énergies des modes de libration des noyaux aromatiques autour de l'axe défini par les carboxylates dans des MOFs composés de ligands *bdc*.

Chez le MOF-5, aucune rotation des benzènes n'a été observée par diffusion quasi-élastique des neutrons (QENS) ^[187] dont l'échelle de temps des interactions est comprise entre 10^{-13} et 10^{-8} s ^[188]. La RMN ²H permet des mesures avec une échelle de temps plus longue ($>10^{-7}$ s) ; Gonzales et al. ont observé grâce à cette technique que les noyaux de benzène sont statiques à des températures inférieures à 298 K ^[189]. Un changement de la forme des raies spectrales a été observé lors de la montée en température à partir de 323 K. Des simulations de la forme des spectres ont montré que cette évolution correspondait à des sauts discrets de 180° (π -flip) des cycles benzéniques autour de l'axe C₂ défini par les carboxylates au sein du ligand (Figure 1.22). La fréquence de ces π -flips augmente avec la température et une énergie d'activation de $47,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ est nécessaire pour la rotation des benzènes du MOF-5 ^[190].

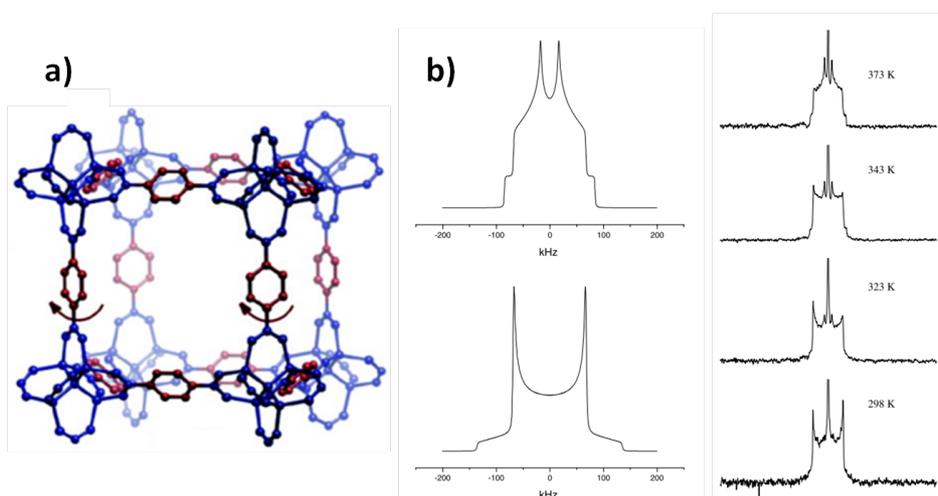


Figure 1.22. a) Rotation des noyaux aromatiques autour de l'axe C-C des ligands sur le IRMOF-3 ; (b) Forme des spectres ²H-RMN [190].

Chez le UiO-66(Zr), une barrière énergétique de rotation plus faible a été déterminée avec une énergie d'activation de 30 kJ.mol^{-1} ^[191]. Une distribution continue des fréquences et des angles de sauts autour de l'axe C₂, probablement due à un désordre local dans la structure, a été observée (Figure 1.23). Là aussi, l'augmentation de la température entraîne une mobilité plus élevée des noyaux aromatiques.

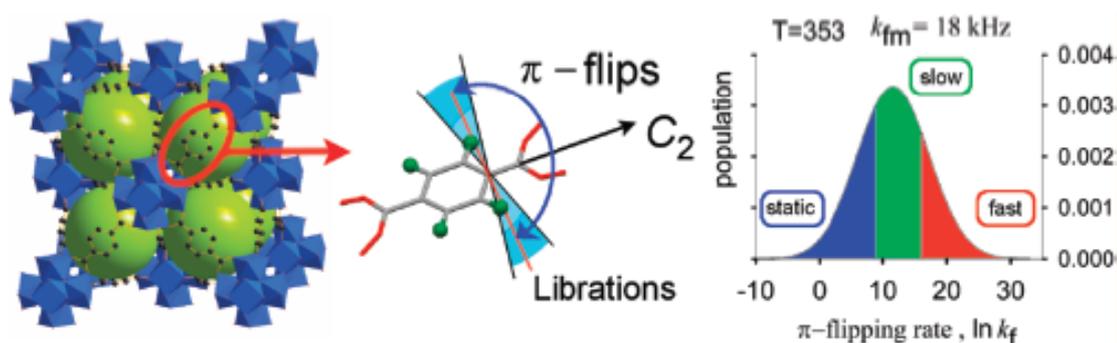


Figure 1.23. Structure du UiO-66(Zr) (à gauche), saut et oscillation des cycles aromatiques (au centre), distribution des fréquences de saut (à droite) ^[191].

Cette dynamique a aussi été étudiée sur le MIL-53(Cr) et MIL-47(V) afin de déterminer son éventuelle influence sur la rigidité de la structure du MIL-47(V) ^[192]. Des sauts de 180° avec une fréquence dépendante de la température ont là aussi été observés sur les deux espèces chimiques. La différence entre les énergies d'activation déterminée à partir de courbe d'Arrhénius, $E_V = 45 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $E_{Cr} = 41 \text{ kJ.mol}^{-1}$, met en avant l'influence des géométries et structures électroniques autour des deux ions métalliques. Elles sont supérieures à celle obtenue pour le MOF-5 ^[190], mais leur fréquence de saut est au moins dix fois plus lente à chaque température, ce qui peut être expliqué par le fait que les cycles aromatiques ont un environnement local plus restreint dans un système de pores unidimensionnels, comparé au réseau à trois dimensions du MOF-5.

La mobilité des benzènes est encore plus grande chez le UiO-66 avec une fréquence de saut cent fois plus élevée que celle des MIL-53s aux mêmes températures. En effet cette rotation a même pu être observée sur des MOFs par QENS ^[191].

Une autre étude RMN ^2H statique d'un MIL-53(Al)D en température dans la gamme 300 – 492 K, a été réalisée par Kolokov et al. ^[186]. Les spectres reportés Figure 1.24 indiquent que la mobilité des ligands téréphtaliques est nulle à température ambiante. Une évolution progressive de la forme du spectre avec la température à partir de 350 K, peut là encore être décrite par des π -flips entre deux sites autour de l'axe de symétrie C_2 des benzènes. Une énergie d'activation des mouvements de rotation a été déterminée à $E_{Al} = 37 \pm 1 \text{ kJ.mol}^{-1}$, proche de celle du MIL-53(Cr) mais différente d'environ 4 kJ.mol^{-1} . Ces deux MIL-53s connus pour avoir la même structure et le même comportement de flexibilité, ont des restrictions stériques dues aux interactions intramoléculaires des noyaux aromatiques voisins, qui sont similaires. La différence observée confirme donc l'effet de la contribution électronique liée à la nature de l'ion métallique.

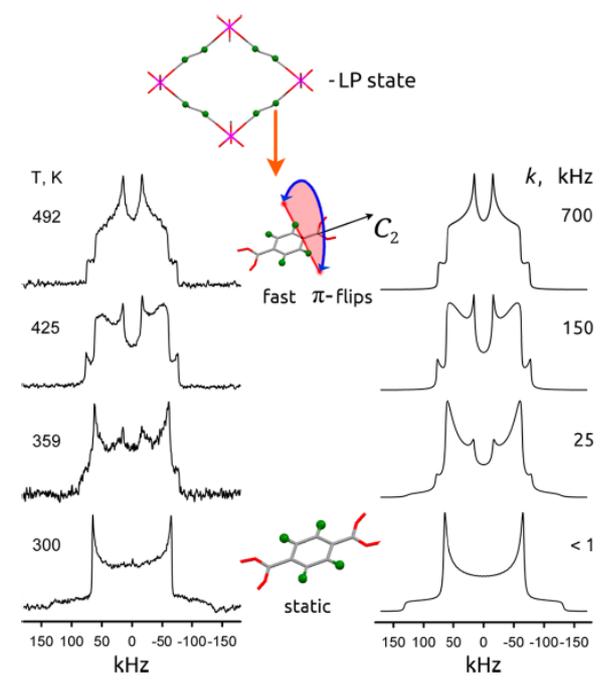


Figure 1.24. Spectres RMN ^2H expérimentaux (à gauche) et simulés (à droite) du MIL-53(Al)_D vide en température. La forme des spectres dépend de la fréquence de saut de 180° (k, kHz) des cycles tétréphaliques^[186].

Cependant cette dynamique n'a pas été étudiée à basses températures sur le MIL-53(Al), ses noyaux aromatiques ayant été observés statique à 300 K ; la corrélation entre la dynamique des ligands et le changement de phase observé sous 170 K n'a donc pas pu être établie.

2.7 Modélisations de la flexibilité MIL-53(Al).

Des thèses et articles se sont intéressés à la modélisation des contraintes dans la structure afin de déterminer les mécanismes de déformation et les valeurs thermodynamiques mis en jeu lors des changements de phase^{[193]–[197]}.

A.Ortiz et al. déterminent par calcul *ab initio*, le module d'Young de la phase MIL-53(Al)_{lp}^{[198][199]} représentatif de la déformation du matériau dans la direction d'une contrainte mécanique et montre la forte anisotropie de ce module élastique. Les lobes sur la Figure 1.25 correspondent aux directions selon lesquelles il est difficile de déformer le matériau (fort module d'Young). Selon y les lobes indique la forte rigidité de la chaîne inorganique, alors que les lobes dans le plan xz correspondent aux ligands, moins rigides. Ce module indique ainsi que les déformations structurales pour le MIL-53(Al) sont issues de contraintes orientées dans les autres directions, *i.e.* selon x et z , les diagonales du losange formé par les ligands.

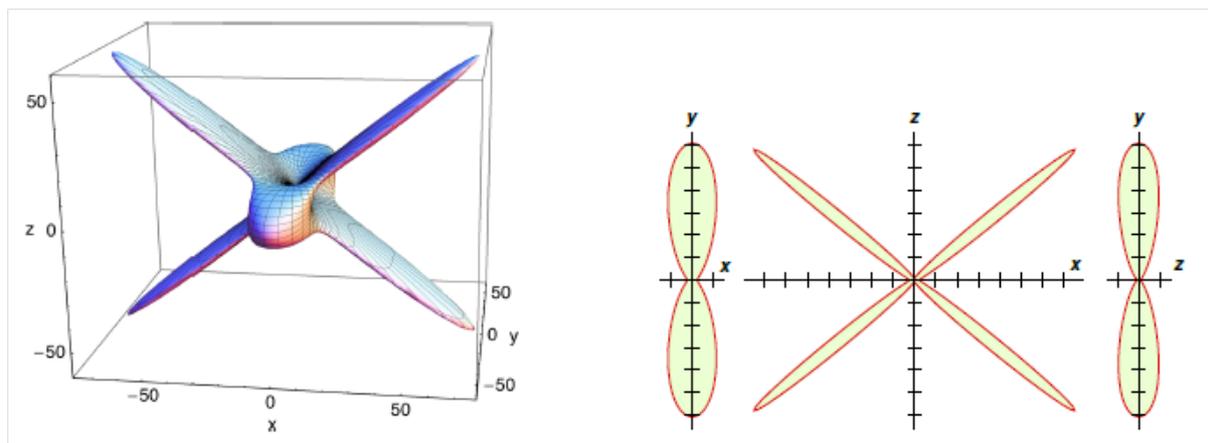


Figure 1.25. À gauche : représentation 3D du module de Young de la MIL-53(Al)-lp (unités en GPa). À droite : schéma de la projection du module de Young sur les plans xy , xz , yz (une graduation correspond à 10 GPa)^[198].

L'étude du module de cisaillement par les mêmes auteurs est en accord avec le mécanisme de déformation couche par couche proposé par C. Triguero et al. qui implique la transition d'un plan entier de mailles du monocristal par cisaillement, entraînant ensuite le basculement des autres plans cristallins (Figure 1.26)^[193]. Ce modèle qui considère les chaînes métalliques et les ligands rigides, implique que seul l'angle d'ouverture du pore varie au cours de la transition et que les deux phases métastables du matériau coexistent au sein d'un même cristal. Ceci a déjà été proposé par simulation moléculaire par Ghoufi et al. en 2010^[200] et est en accord avec l'étude MEB^[125] présenté Figure 1.9.

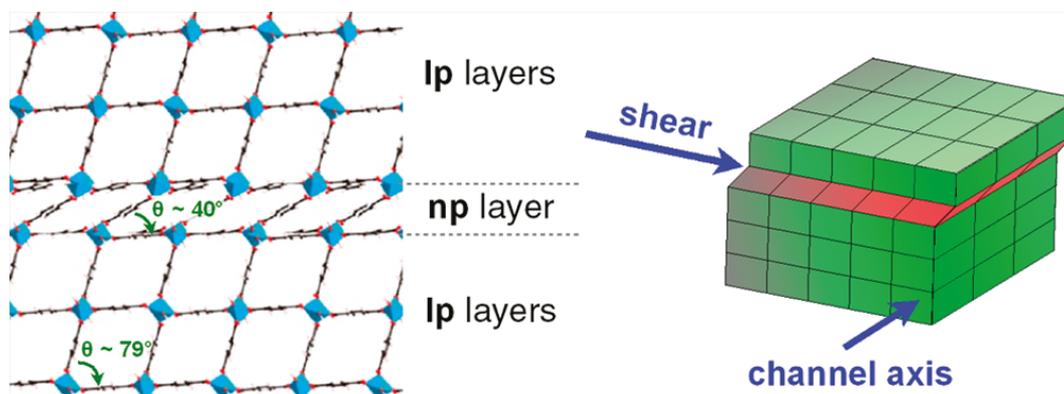


Figure 1.26. Représentations du mécanisme de déformation des MIL-53s et de la transition structurale d'un plan entier de mailles vers une phase np alors que le cristal est en phase lp. Image issue de la référence^[193].

L'anisotropie de la structure implique aussi des valeurs de compressibilité linéaire positives dans certaines directions et négative dans d'autres (NLC pour *Negative Linear Compressibility*) selon Ogborn et al.^[201]. Pour le MIL-53-(Al)_lp, le mode de déformation caractérisé par les modules précédents, implique une contraction selon l'axe z , avec une

valeur positive de compressibilité linéaire et une expansion simultanée selon l'axe x où la valeur de compressibilité linéaire doit être négative.

Conclusion.

En raison de la diversité des structures engendrées par un large choix de métaux et de ligand, l'influence des différentes unités de construction sur la flexibilité des réseaux MIL-53s a largement été étudiée expérimentalement (thermogravimétries, IR, RMN, DRX, QENS...) et théoriquement (calculs DFT, modélisation..). avec de l'ordre de 800 références sur le Portail documentaire SciFinder au 08.03.2016)^[202]. Celles-ci montre que la compréhension des phénomènes d'adsorption, de désorption et de diffusion des molécules d'eau dans le MIL-53 doit passer par une combinaison de techniques reposant sur des interactions avec la matière variées impliquant différentes échelles de temps. En effet les modèles structuraux établis ont montré que la détermination de l'emplacement des molécules d'eau au sein de la structure n'était pas triviale et qu'elle est encore ouverte à discussion.

Dans le cas du MIL-53, calculs et simulations ont tenté d'établir un modèle théorique permettant de décrire au mieux les phénomènes de flexibilité. Les modèles proposés jusqu'à maintenant montrent une limite majeure dans leur définition du tenseur d'élasticité car le ligand est souvent considéré comme entièrement rigide alors que les modèles structuraux déterminées notamment par Ortiz et al. montrent que les carboxylates doivent être considérés plus libres^[179].

De plus, les preuves expérimentales ne sont pas toujours présentes ou ne permettent pas de confirmer clairement les modèles établis notamment sur l'aspect dynamique des phénomènes d'adsorption/désorption et des changements de phase. Les modèles structuraux actuels présentent par ailleurs des paramètres d'agitation thermique anormalement élevés. Dans les études QENS, bien que les simulations semblent en accord avec les données expérimentales, elles prennent en compte les déformations globales de la structure, sans nette distinction avec la dynamique des espèces adsorbées (gaz, molécules d'eau...).

La RMN permet d'avoir une étude plus locale des phénomènes avec une flexibilité temporelle adaptée. Cependant les expériences réalisées jusqu'à maintenant ne semblent pas en accord avec les résultats issus d'autres techniques. Les expériences RMN montrent deux résonances inéquivalentes pour les molécules d'eau ainsi que leur influence sur les groupes carboxylates, mais la liaison avec les OH pontant ne semble pas détectée. Cette

dernière a pourtant été observée lors d'expériences FTIR et montre des interactions fortes entre les molécules d'eau et les groupes OH de la chaîne inorganique, voire même avec les $\delta\text{CH}(18a)$ des ligands. En outre, dans les structures cristallographiques proposés, les molécules d'eau dans la phase MIL-53(Al)_{np}H₂O ne peuvent expliquer convenablement la présence de résonances non-équivalentes sur les spectres ¹H.

Un modèle permettant de recouper les informations obtenues ou calculées par cet important jeu de données reste à établir. L'expérience de Liu et al.^[66] a de plus montré que le processus d'ouverture / fermeture pouvait se faire sur le squelette en lui-même ; il est donc important de distinguer la contribution des espèces adsorbées de celle provenant de l'élasticité du réseau dans la stabilité de la structure. Les chapitres suivants présentent des résultats expérimentaux obtenus d'une part lors d'une réinvestigation du MIL-53(Al) en température (**Chapitres 2 et 3**), et lors de processus d'adsorption / désorption d'autre part (**Chapitres 4 et 5**). Ces nouvelles données vont ainsi permettre de valider et préciser certains modèles proposés parmi ceux dans la littérature.

Références.

- [1] J. Rouquerol, D. Avnie, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, and K. Unger, "Recommendations for the characterization of porous solids," *Pure Appl. Chem.*, **1994**, 66, 1739–1758.
- [2] A. Sonnauer, F. Hoffmann, M. Fröba, L. Kienle, V. Duppel, M. Thommes, C. Serre, G. Férey, and N. Stock, "Giant Pores in a Chromium 2, 6-Naphthalenedicarboxylate Open-Framework Structure with MIL-101 Topology," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 3791–3794.
- [3] "Database of Zeolite Structures." [Online]. Available: <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [4] E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner, and J. V Smith, "Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve," *Nature*, **Feb. 1978**, 271, 512–516.
- [5] E. Aubert, "Thèse Docteur de l' Université Henri Poincaré , Nancy-I en Sciences Physiques," **2003**.
- [6] C. S. Cundy and P. A. Cox, "The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time," *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 663–702.
- [7] H. S.-C. Deville, "No Title," *C.R. Acad. Sci.*, **1862**, 54, 524.
- [8] F. Jeremias, D. Frohlich, C. Janiak, and S. K. Henninger, "Water and methanol adsorption on MOFs for cycling heat transformation processes," *New J. Chem.*, **2014**, 38, 1846–1852.
- [9] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan, and E. M. Flanigen, "Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids," *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 1146–1147.
- [10] A. K. Cheetham, G. Férey, and T. Loiseau, "Open-Framework Inorganic Materials," *Angew. Chemie Int. Ed.*, **1999**, 38, 3268–3292.
- [11] C. Janiak, "Engineering coordination polymers towards applications," *Dalt. Trans.*, **2003**, 2781–2804.
- [12] G. Férey, "Les nouveaux solides poreux ou les miracles des trous," *Actual. Chim.*, **2007**, 304.
- [13] J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, "Metal – organic frameworks: a new class of porous materials," *Micropo.*, **2004**, 73, 3–14.
- [14] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, and A. Ludi, "The crystal structure of Prussian Blue: $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot xH_2O$," *Inorg. Chem.*, **1977**, 16, 2704–2710.
- [15] K. A. Hofmann and F. Höchtlen, "Thiocarbonate von Schwermetallen," *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, **1903**, 36, 1146–1149.
- [16] T. Miyoshi, T. Iwamoto, and Y. Sasaki, "The crystal structure and {ESR} studies of diamminecopper(II) tetracyanonickelate(II) dibenzene clathrate: $Cu(NH_3)_2Ni(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$," *Inorganica Chim. Acta*, **1973**, 7, 97–101.
- [17] C. Robl, "Water clustering in the zeolite-like channel structure of $Na_2Zn[C_6H_2(COO)_4] \cdot 9H_2O$," *Mater. Res. Bull.*, **1992**, 27, 99–107.
- [18] O. M. Yaghi, G. Li, and H. Li, "Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework," *Nature*, **1995**, 378, 703–706.
- [19] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, "Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework," *Nature*, **Nov. 1999**, 402, 276–279.
- [20] F. Millange, C. Serre, and G. Férey, "Synthesis, structure determination and properties of MIL-53as and MIL-53ht: the first Cr III hybrid inorganic-organic microporous solids: $CrIII(OH)_2(O_2C-C_6H_4CO_2)_x \cdot HO_2C-C_6H_4-CO_2H$," *Chem Commun*, **2002**, 822–823.
- [21] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, and G. Férey, "Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or $Cr III (OH)_2(O_2C-C_6H_4-CO_2H)_x \cdot H_2O$," *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 13519–13526.

- [22] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, and G. Férey, "A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration.," *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 1373–1382.
- [23] G. Férey, "Hybrid porous solids: past, present, future," *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, 191–214.
- [24] J. J. Low, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem, and R. R. Willis, "Virtual High Throughput Screening Confirmed Experimentally: Porous Coordination Polymer Hydration," *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 15834–15842.
- [25] K. Barthelet, K. Adil, F. Millange, C. Serre, D. Riou, and G. Férey, "Synthesis, structure determination and magnetic behaviour of the first porous hybrid oxyfluorinated vanado(iii)carboxylate: MIL-71 or $V_{III}(OH)2F_2(O_2C-C_6H_4-CO_2).H_2O$," *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, 2208–2212.
- [26] N. Guillou, C. Livage, M. Drillon, and G. Férey, "The Chirality, Porosity, and Ferromagnetism of a 3D Nickel Glutarate with Intersecting 20-Membered Ring Channels," *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2003**, *42*, 5314–5317.
- [27] V. Guillerm, "Thèse de Doctorat: Synthèse, Fonctionnalisation et Propriétés d'Adsorption de Nouveaux Solides Hybrides Poreux," 2011.
- [28] N. Stock and S. Biswas, "Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various Topologies , Morphologies and Composites," *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 933–969.
- [29] S. H. Jung, J. Lee, and J. Chang, "Microwave Synthesis of a Nanoporous Hybrid Material , Chromium Trimesate," *Bull.Korean.Chem.Soc.*, **2005**, *26*, 880–881.
- [30] J. Klinowski, F. A. Almeida Paz, P. Silva, and J. Rocha, "Microwave-Assisted Synthesis of Metal-Organic Frameworks," *Dalt. Trans.*, **2011**, *40*, 321–330.
- [31] L.-G. Qiu, Z.-Q. Li, Y. Wu, W. Wang, T. Xu, and X. Jiang, "Facile synthesis of nanocrystals of a microporous metal-organic framework by an ultrasonic method and selective sensing of organoamines," *Chem. Commun.*, **2008**, 3642–3644.
- [32] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, and J. Pastre, "Metal-organic frameworks-prospective industrial applications," *J. Mater. Chem.*, **2006**, *16*, 626–636.
- [33] Z. Lin, D. S. Wragg, and R. E. Morris, "Microwave-assisted synthesis of anionic metal-organic frameworks under ionothermal conditions," *Chem. Commun.*, **2006**, 2021–2023.
- [34] A. Carne-Sanchez, I. Imaz, M. Cano-sarabia, and D. Maspoch, "A spray-drying strategy for synthesis of nanoscale metal – organic frameworks and their assembly into hollow superstructures," *Nat. Chem.*, **2013**, *5*, 203–211.
- [35] J. R. Long and O. M. Yaghi, "The pervasive chemistry of metal – organic frameworks w," *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1213–1214.
- [36] "Cambridge Structural Database." [Online]. Available: <http://www.ccdc.cam.ac.uk/>.
- [37] M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, and K. Ogura, "Self-assembly of ten molecules into nanometre-sized organic host frameworks," *Nature*, **Nov. 1995**, *378*, 469–471.
- [38] S. R. Batten, B. F. Hoskins, and R. Robson, "2,4,6-Tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazine as a 3-Connecting Building Block for Infinite Nets," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1995**, *34*, 820–822.
- [39] M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, M. Fehr, and D. Kelley, "Design and synthesis of metal-carboxylate frameworks with permanent microporosity," *Top. Catal.*, **1999**, *9*, 105–111.
- [40] K. J. Gagnon, H. P. Perry, and A. Clearfield, "Conventional and Unconventional Metal–Organic Frameworks Based on Phosphonate Ligands: MOFs and UMOFs," *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 1034–1054.
- [41] G. K. H. Shimizu, R. Vaidhyanathan, and J. M. Taylor, "Phosphonate and sulfonate metal organic frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1430–1449.
- [42] S. Alvarez, "Polyhedra in (inorganic) chemistry," *Dalt. Trans.*, **2005**, 2209–2233.
- [43] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, and T. Loiseau, "Real, virtual and not yet discovered porous structures

- using scale chemistry and/or simulation. A tribute to Sten Andersson,* *Solid State Sci.*, **2003**, 5, 79–94.
- [44] G. Férey, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, S. Surblé, J. Dutour, and I. Margiolaki, “A Hybrid Solid with Giant Pores Prepared by a Combination of Targeted Chemistry, Simulation, and Powder Diffraction,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2004**, 43, 6296–6301.
- [45] G. Férey, “Building Units Design and Scale Chemistry,” *J. Solid State Chem.*, **2000**, 152, 37–48.
- [46] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, Nathan W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, and J. Kim, “Reticular synthesis and the design of new materials,” *Nature*, **2003**, 423, 705–714.
- [47] M. O’Keeffe, M. Eddaoudi, H. Li, T. Reineke, and O. M. Yaghi, “Frameworks for Extended Solids: Geometrical Design Principles,” *J. Solid State Chem.*, **2000**, 152, 3–20.
- [48] † Nathan W. Ockwig, ‡ Olaf Delgado-Friedrichs, ‡ Michael O’Keeffe *, and † and Omar M. Yaghi*, “Reticular Chemistry: Occurrence and Taxonomy of Nets and Grammar for the Design of Frameworks,” *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 176–182.
- [49] M. O’Keeffe, “Design of MOFs and intellectual content in reticular chemistry: a personal view,” *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1215–1217.
- [50] N. L. Rosi, J. Kim, M. Eddaoudi, B. Chen, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, “Rod Packings and Metal–Organic Frameworks Constructed from Rod-Shaped Secondary Building Units,” *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 1504–1518.
- [51] J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, “Metal–organic frameworks: a new class of porous materials,” *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, 73, 3–14.
- [52] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, “Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage,” *Science (80-.)*, **2002**, 295, 469–472.
- [53] S. Biswas and P. Van Der Voort, “A General Strategy for the Synthesis of Functionalised UiO-66 Frameworks: Characterisation, Stability and CO₂ Adsorption Properties,” **2013**, 2154–2160.
- [54] M. Kim, J. A. Boissonnault, P. V. Dau, and S. M. Cohen, “Metal–Organic Framework Regioisomers Based on Bifunctional Ligands,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2011**, 50, 12193–12196.
- [55] S. M. Cohen, “Modifying MOFs: new chemistry{,} new materials,” *Chem. Sci.*, **2010**, 1, 32–36.
- [56] M. Kim, J. F. Cahill, Y. Su, K. A. Prather, and S. M. Cohen, “Postsynthetic ligand exchange as a route to functionalization of ‘inert’ metal-organic frameworks,” *Chem. Sci.*, **2012**, 3, 126–130.
- [57] T. Devic, P. Horcajada, C. Serre, F. Salles, G. Maurin, B. Moulin, D. Heurtaux, G. Clet, A. Vimont, J. M. Grenéche, B. Le Ouay, F. Moreau, E. Magnier, Y. Filinchuk, J. Marrot, J. C. Lavalley, M. Daturi, and G. Férey, “Functionalization in flexible porous solids: Effects on the pore opening and the host-guest interactions,” *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 1127–1136.
- [58] S. Biswas, T. Ahnfeldt, and N. Stock, “Solids: Syntheses, Characterization, Sorption, and Breathing Behavior,” *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 9518–9526.
- [59] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, and K. P. Lillerud, “A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability,” *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 13850–13851.
- [60] J. L. C. Rowsell and O. M. Yaghi, “Strategies for Hydrogen Storage in Metal–Organic Frameworks,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2005**, 44, 4670–4679.
- [61] R. Kitaura, K. Seki, G. Akiyama, and S. Kitagawa, “Porous Coordination-Polymer Crystals with Gated Channels Specific for Supercritical Gases,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2003**, 42, 428–431.
- [62] S. Horike, S. Shimomura, and S. Kitagawa, “Soft porous crystals,” *Nat Chem*, **Dec. 2009**, 1, 695–704.
- [63] L. Ma and W. Lin, “Unusual Interlocking and Interpenetration Lead to Highly Porous and Robust Metal – Organic Frameworks **,” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 3637–3640.
- [64] S. Kitagawa and M. Kondo, “Functional Micropore Chemistry of Crystalline Metal Complex-Assembled

- Compounds," *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1998**, *71*, 1739.
- [65] G. Férey and C. Serre, "Large breathing effects in three-dimensional porous hybrid matter: facts, analyses, rules and consequences," *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1380–1399.
- [66] Y. Liu, J. H. Her, A. Dailly, A. J. Ramirez-Cuesta, D. a. Neumann, and C. M. Brown, "Reversible structural transition in MIL-53 with large temperature hysteresis," *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 11813–11818.
- [67] I. Beurroies, M. Boulhout, P. L. Llewellyn, B. Kuchta, G. Férey, C. Serre, and R. Denoyel, "Using Pressure to Provoke the Structural Transition of Metal–Organic Frameworks," *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2010**, *49*, 7526–7529.
- [68] F. Coudert, A. Boutin, M. Jeffroy, C. Mellot-draznieks, and A. H. Fuchs, "Thermodynamic Methods and Models to Study Flexible Metal – Organic Frameworks," *Chem. Phys. Chem*, **2011**, *12*, 247–258.
- [69] S. Kitagawa and K. Uemura, "Dynamic porous properties of coordination polymers inspired by hydrogen bonds," *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, *34*, 109–119.
- [70] K. Uemura, R. Matsuda, and S. Kitagawa, "Flexible microporous coordination polymers," **2005**, *178*, 2420–2429.
- [71] A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkovska, S. Kaskel, and R. A. Fischer, "Flexible metal-organic frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 6062–6096.
- [72] J. Yang, A. Grzech, M. Mulder, and T. J. Dingemans, "ChemComm Methyl modified MOF-5: a water stable hydrogen storage material w," *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 5244–5246.
- [73] N. C. Burtch, H. Jasuja, and K. S. Walton, "Water Stability and Adsorption in Metal–Organic Frameworks," *Chem. Rev.*, **2014**, *114*, 10575–10612.
- [74] J. Canivet, A. Fateeva, Y. Guo, B. Coasne, and D. Farrusseng, "Water adsorption in MOFs: fundamentals and applications," *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 5594–5617.
- [75] E.-P. Ng and S. Mintova, "Nanoporous materials with enhanced hydrophilicity and high water sorption capacity," *Microporous Mesoporous Mater.*, **2008**, *114*, 1–26.
- [76] N. C. Burtch, H. Jasuja, and K. S. Walton, "Water Stability and Adsorption in Metal – Organic Frameworks," **2014**.
- [77] H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, and O. M. Yaghi, "Water Adsorption in Porous Metal–Organic Frameworks and Related Materials," *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, *136*, 4369–4381.
- [78] P. Küsgens, M. Rose, I. Senkovska, H. Fröde, A. Henschel, S. Siegle, and S. Kaskel, "Microporous and Mesoporous Materials Characterization of metal-organic frameworks by water adsorption," *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**, *120*, 325–330.
- [79] Z. Chang, D.-H. Yang, J. Xu, T.-L. Hu, and X.-H. Bu, "Flexible Metal–Organic Frameworks: Recent Advances and Potential Applications," *Adv. Mater.*, **2015**, *27*, 5432–5441.
- [80] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, and D. Lim, "Hydrogen Storage in Metal À Organic Frameworks," **2017**, 782–835.
- [81] Y. He, W. Zhou, G. Qian, and B. Chen, "Methane storage in metal-organic frameworks," *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 5657–5678.
- [82] I. Senkovska, F. Hoffmann, M. Fröba, J. Getzschmann, W. Böhlmann, and S. Kaskel, "New highly porous aluminium based metal-organic frameworks: Al(OH)(ndc) (ndc = 2,6-naphthalene dicarboxylate) and Al(OH)(bpdc) (bpdc = 4,4'-biphenyl dicarboxylate)," *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**, *122*, 93–98.
- [83] A. F. P. Ferreira, A. M. Ribeiro, S. Kulaç, and A. E. Rodrigues, "Methane purification by adsorptive processes on MIL-53(Al)," *Chem. Eng. Sci.*, **2015**, *124*, 79–95.
- [84] P. Serra-Crespo, R. Berger, W. Yang, J. Gascon, and F. Kapteijn, "Separation of CO₂/CH₄ mixtures over NH₂-MIL-53—An experimental and modelling study," *Chem. Eng. Sci.*, **2015**, *124*, 96–108.
- [85] B. C. R. Camacho, R. P. P. L. Ribeiro, I. A. A. C. Esteves, and J. P. B. Mota, "Adsorption equilibrium of

- carbon dioxide and nitrogen on the MIL-53(Al) metal organic framework," *Sep. Purif. Technol.*, **2015**, *141*, 150–159.
- [86] G. Férey, C. Serre, T. Devic, G. Maurin, H. Jobic, P. L. Llewellyn, G. De Weireld, A. Vimont, M. Daturi, and J.-S. Chang, "Why hybrid porous solids capture greenhouse gases?," *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, *40*, 550–562.
- [87] E. Stavitski, E. a Pidko, S. Couck, T. Remy, E. J. M. Hensen, B. M. Weckhuysen, J. Denayer, J. Gascon, and F. Kapteijn, "Complexity behind CO₂ capture on NH₂-MIL-53(Al).," *Langmuir*, **2011**, *27*, 3970–3976.
- [88] T. M. McDonald, J. A. Mason, X. Kong, E. D. Bloch, D. Gygi, A. Dani, V. Crocella, F. Giordanino, S. O. Odoh, W. S. Drisdell, B. Vlasisavljevich, A. L. Dzubak, R. Poloni, S. K. Schnell, N. Planas, K. Lee, T. Pascal, L. F. Wan, D. Prendergast, and J. B. Neaton, "Cooperative insertion of CO₂ in diamine-appended metal-organic frameworks," *Nature*, **1950**, *519*, 303–308.
- [89] Z. Zhang, Z. Li, and J. Li, "Computational Study of Adsorption and Separation of CO₂, CH₄, and N₂ by an rht-Type Metal–Organic Framework," *Langmuir*, **2012**, *28*, 12122–12133.
- [90] E. Alvarez, "Traitement de l'air par des matériaux hybrides de type MOFs," 2016.
- [91] M. E. Davis, "New vistas in zeolite and molecular sieve catalysis," *Acc. Chem. Res.*, **1993**, *26*, 111–115.
- [92] N. Lamia, M. Jorge, M. A. Granato, F. A. A. Paz, H. Chevreau, and A. E. Rodrigues, "Adsorption of propane, propylene and isobutane on a metal–organic framework: Molecular simulation and experiment," *Chem. Eng. Sci.*, **2009**, *64*, 3246–3259.
- [93] J. W. Yoon, Y.-K. Seo, Y. K. Hwang, J.-S. Chang, H. Leclerc, S. Wuttke, P. Bazin, A. Vimont, M. Daturi, E. Bloch, P. L. Llewellyn, C. Serre, P. Horcajada, J.-M. Grenèche, A. E. Rodrigues, and G. Férey, "Controlled Reducibility of a Metal–Organic Framework with Coordinatively Unsaturated Sites for Preferential Gas Sorption," *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2010**, *49*, 5949–5952.
- [94] E. D. Bloch, W. L. Queen, R. Krishna, J. M. Zadrozny, C. M. Brown, and J. R. Long, "Hydrocarbon Separations in a Metal–Organic Framework with Open Iron(II) Coordination Sites," *Science (80-)*, **2012**, *335*, 1606–1610.
- [95] L. Alaerts, C. E. A. Kirschhock, M. Maes, M. A. van der Veen, V. Finsy, A. Depla, J. A. Martens, G. V Baron, P. A. Jacobs, J. F. M. Denayer, and D. E. De Vos, "Selective Adsorption and Separation of Xylene Isomers and Ethylbenzene with the Microporous Vanadium(IV) Terephthalate MIL-47," *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2007**, *46*, 4293–4297.
- [96] L. Huang, H. Wang, J. Chen, Z. Wang, J. Sun, D. Zhao, and Y. Yan, "Synthesis, morphology control, and properties of porous metal–organic coordination polymers," *Microporous Mesoporous Mater.*, **2003**, *58*, 105–114.
- [97] T. Selectivity, F. Vermoortele, M. Maes, P. Z. Moghadam, M. J. Lennox, F. Ragon, M. Boulhout, S. Biswas, K. G. M. Laurier, I. Beurroies, R. Denoyel, M. Roe, N. Stock, D. Tina, C. Serre, and D. E. De Vos, "p-Xylene-Selective Metal–Organic Frameworks: A Case of Topology-Directed Selectivity," *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 18526–18529.
- [98] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, and J. T. Hupp, "Metal-organic framework materials as catalysts," *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, *38*, 1450–1459.
- [99] J. Gascon, A. Corma, F. Kapteijn, and F. X. Llabres i Xamena, "Metal Organic Framework Catalysis : Quo vadis ?," *ACS Catal.*, **2014**, *4*, 361–378.
- [100] S. Kitagawa, S. Noro, and T. Nakamura, "Pore surface engineering of microporous coordination polymers," *Chem. Commun.*, **2006**, 701–707.
- [101] X. Qian, Z. Zhong, B. Yadian, J. Wu, K. Zhou, and M.- Al, "ScienceDirect Loading MIL-53 (Al) with Ag nanoparticles : Synthesis , structural stability and catalytic properties," *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, *39*, 14496–14502.
- [102] A. N. Parvulescu, G. Marin, K. Suwinska, V. C. Kravtsov, M. Andruh, V. Parvulescu, and V. I. Parvulescu, "A polynuclear complex, {[Cu(bpe)₂(NO₃)₂]}_n with interpenetrated diamondoid networks: synthesis, properties and catalytic behavior," *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 4234–4240.
- [103] Y. Fu, D. Sun, Y. Chen, R. Huang, Z. Ding, X. Fu, and Z. Li, "An Amine-Functionalized Titanium Metal–

- Organic Framework Photocatalyst with Visible-Light-Induced Activity for CO₂ Reduction*,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2012**, *51*, 3364–3367.
- [104] C. N. Kato and W. Mori, “Oxidation catalysis of microporous metal carboxylate complexes,” *Comptes Rendus Chim.*, **2007**, *10*, 284–294.
- [105] W. Mori, T. Sato, T. Ohmura, C. N. Kato, and T. Takei, “Functional microporous materials of metal carboxylate: Gas-occlusion properties and catalytic activities,” *J. Solid State Chem.*, **2005**, *178*, 2555–2573.
- [106] N. T. S. Phan, K. K. A. Le, and T. D. Phan, “MOF-5 as an efficient heterogeneous catalyst for Friedel–Crafts alkylation reactions,” *Appl. Catal. A Gen.*, **2010**, *382*, 246–253.
- [107] J. M. Falkowski, C. Wang, S. Liu, and W. Lin, “Actuation of Asymmetric Cyclopropanation Catalysts: Reversible Single-Crystal to Single-Crystal Reduction of Metal–Organic Frameworks,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2011**, *50*, 8674–8678.
- [108] L. Ma, J. M. Falkowski, C. Abney, and W. Lin, “A series of isoreticular chiral metal-organic frameworks as a tunable platform for asymmetric catalysis,” *Nat. Chem.*, **2010**, *2*, 838–846.
- [109] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, and J. T. Hupp, “Metal-Organic Framework Materials as Chemical Sensors,” *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 1105–1125.
- [110] J. Heine and K. Müller-Buschbaum, “Engineering metal-based luminescence in coordination polymers and metal-organic frameworks,” *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 9232–9242.
- [111] F. Serpaggi and G. Férey, “Hybrid open frameworks (MIL-*n*). Part 4 Synthesis and crystal structure of MIL-8_t, a series of lanthanide glutarates with an open framework, [Ln(H₂O)]₂[O₂C(CH₂)₃CO₂]₃[middle dot]4H₂O,” *J. Mater. Chem.*, **1998**, *8*, 2737–2741.
- [112] T. Devic, C. Serre, N. Audebrand, J. Marrot, and F. Gérard, “MIL-103, A 3-D Lanthanide-Based Metal Organic Framework with Large One-Dimensional Tunnels and A High Surface Area,” *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 12788–12789.
- [113] F. Pellé, S. Surblé, C. Serre, F. Millange, and G. Férey, “Enhanced Eu³⁺ luminescence in a new hybrid material with an open-framework structure,” *J. Lumin.*, **2007**, *122–123*, 492–495.
- [114] P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin, N. A. Ramsahye, F. Balas, M. Sebban, F. Taulelle, and G. Férey, “Flexible Porous Metal-Organic Frameworks for a Controlled Drug Delivery,” *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 6774–6780.
- [115] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regí, M. Sebban, F. Taulelle, and G. Férey, “Metal–Organic Frameworks as Efficient Materials for Drug Delivery,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2006**, *45*, 5974–5978.
- [116] M. R. Lohe, K. Gedrich, T. Freudenberg, E. Kockrick, T. Dellmann, and S. Kaskel, “Heating and separation using nanomagnet-functionalized metal-organic frameworks,” *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 3075–3077.
- [117] F. Jeremias, A. Khutia, S. K. Henninger, and C. Janiak, “MIL-100(Al, Fe) as water adsorbents for heat transformation purposes—a promising application,” *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 10148–10151.
- [118] P. G. Yot, Z. Boudene, J. Macia, D. Granier, L. Vanduyfhuys, T. Verstraelen, V. Van Speybroeck, T. Devic, C. Serre, G. Férey, N. Stock, and G. Maurin, “Metal-organic frameworks as potential shock absorbers: the case of the highly flexible MIL-53(Al).” *Chem. Commun. (Camb)*, **2014**, *50*, 9462–4.
- [119] G. Férey, F. Millange, M. Morcrette, C. Serre, M.-L. Doublet, J.-M. Grenèche, and J.-M. Tarascon, “Mixed-Valence Li/Fe-Based Metal–Organic Frameworks with Both Reversible Redox and Sorption Properties,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2007**, *46*, 3259–3263.
- [120] D. Maspoch, D. Ruiz-Molina, and J. Veciana, “Old materials with new tricks: multifunctional open-framework materials,” *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, *36*, 770–818.
- [121] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, and I. Margiolaki, “A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area,” *Science (80-.)*, **Sep. 2005**, *309*, 2040–2042.
- [122] A. U. Czaja, N. Trukhan, and U. Müller, “Industrial applications of metal-organic frameworks,” *Chem. Soc.*

- Rev., **2009**, 38, 1284–1293.
- [123] M. Gaab, N. Trukhan, S. Maurer, R. Gummaraju, and U. Müller, “The progression of Al-based metal-organic frameworks – From academic research to industrial production and applications,” *Microporous Mesoporous Mater.*, **2012**, 157, 131–136.
- [124] F. Jeremias, D. Frohlich, C. Janiak, and S. K. Henninger, “Advancement of sorption-based heat transformation by a metal coating of highly-stable hydrophilic aluminium fumarate MOF,” *RSC Adv.*, **2014**, 4, 24073–24082.
- [125] B. Seoane, S. Sorribas, Á. Mayoral, C. Téllez, and J. Coronas, “Microporous and Mesoporous Materials Real-time monitoring of breathing of MIL-53 (Al) by environmental SEM,” *MICROPOROUS MESOPOROUS Mater.*, **2015**, 203, 17–23.
- [126] K. Barthelet, J. Marrot, G. Férey, and D. Riou, “ $VIII(OH)\{O_2C-C_6H_4-CO_2\}_x(HO_2C-C_6H_4-CO_2H)_y(DMF)_z(H_2O)_z$ (or MIL-68), a new vanadocarboxylate with a large pore hybrid topology: reticular synthesis with infinite inorganic building blocks?,” *Chem. Commun.*, **2004**, 520–521.
- [127] K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, and G. Férey, “A Breathing Hybrid Organic–Inorganic Solid with Very Large Pores and High Magnetic Characteristics,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2002**, 41, 281–284.
- [128] G. Férey, M. Latroche, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, and A. Percheron-Guégan, “Hydrogen adsorption in the nanoporous metal-benzenedicarboxylate $M(OH)(O_2C-C_6H_4-CO_2)$ ($M = Al^{3+}$, Cr^{3+}), MIL-53,” *Chem. Commun. (Camb.)*, **2003**, 2976–2977.
- [129] T. R. Whitfield, X. Wang, L. Liu, and A. J. Jacobson, “Metal-organic frameworks based on iron oxide octahedral chains connected by benzenedicarboxylate dianions,” *Solid State Sci.*, **Sep. 2005**, 7, 1096–1103.
- [130] E. V Anokhina, M. Vougo-zanda, X. Wang, and A. J. Jacobson, “ $In(OH)BDC$, $0.75BDCH_2$ (BDC) Benzenedicarboxylate), a Hybrid Inorganic - Organic Vernier Structure,” *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 15000–15001.
- [131] C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, E. Elkaïm, and A. Vimont, “XRD and IR structural investigations of a particular breathing effect in the MOF-type gallium terephthalate MIL-53(Ga).,” *Dalton Trans.*, **2009**, 53, 2241–2249.
- [132] J. P. S. Mowat, S. R. Miller, A. M. Z. Slawin, V. R. Seymour, S. E. Ashbrook, and P. A. Wright, “Microporous and Mesoporous Materials Synthesis, characterisation and adsorption properties of microporous scandium carboxylates with rigid and flexible frameworks,” *Microporous Mesoporous Mater.*, **2011**, 142, 322–333.
- [133] Y. Liu, D. Liu, and C. Wang, “Journal of Solid State Chemistry Bivalent metal-based MIL-53 analogues: Synthesis, properties and application,” *J. Solid State Chem.*, **2015**, 223, 84–94.
- [134] D. Liu, Y. Liu, G. Xu, G. Li, Y. Yu, and C. Wang, “Two 3D Supramolecular Isomeric Mixed-Ligand Coll Frameworks – Guest-Induced Structural Variation, Magnetism, and Selective Gas Adsorption,” *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 2012, 4413–4417.
- [135] Y. Liu, D. Liu, Y. Yu, J. Xu, X. Han, and C. Wang, “Structural and magnetic investigation of Coll/MnII-based MIL-53 analogues with mixed ligands of neutral N-oxides and organic carboxylates,” *CrystEngComm*, **2013**, 15, 10611–10617.
- [136] G. Xu, X. Zhang, P. Guo, C. Pan, H. Zhang, and C. Wang, “MnII-based MIL-53 Analogues: Synthesis Using Neutral Bridging μ_2 -Ligands and Application in Liquid-Phase Adsorption and Separation of C6–C8 Aromatics,” *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 3656–3657.
- [137] A. S. Munn, G. J. Clarkson, F. Millange, Y. Dumont, and R. I. Walton, “ $M(ii)$ ($M = Mn\{,\} Co\{,\} Ni$) variants of the MIL-53-type structure with pyridine-N-oxide as a co-ligand,” *CrystEngComm*, **2013**, 15, 9679–9687.
- [138] S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Serre, F. Millange, T. Loiseau, and G. Férey, “Different adsorption behaviors of methane and carbon dioxide in the isotypic nanoporous metal terephthalates MIL-53 and MIL-47,” *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 13519–13521.
- [139] N. Rosenbach, H. Jovic, A. Ghoufi, F. Salles, G. Maurin, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, T. Devic, C. Serre, and G. Férey, “Quasi-elastic neutron scattering and molecular dynamics study of methane diffusion in metal organic frameworks MIL-47(V) and MIL-53(Cr),” *Angew. Chemie Int. Ed.*, **2008**, 47, 6611–6615.

- [140] D. I. Kolokolov, H. Jobic, a G. Stepanov, M. Plazanet, M. Zbiri, J. Ollivier, V. Guillerm, T. Devic, C. Serre, and G. Férey, "Comparison of the dynamics of MIL-53(Cr) and MIL-47(V) frameworks using neutron scattering and DFT methods," *Eur. Phys. Journal-Special Top.*, **2010**, 189, 263–271.
- [141] S. Biswas, S. Couck, D. Denysenko, A. Bhunia, M. Grzywa, J. F. M. Denayer, D. Volkmer, C. Janiak, and P. Van Der Voort, "Sorpton and breathing properties of difluorinated MIL-47 and Al-MIL-53 frameworks," *Microporous Mesoporous Mater.*, **2013**, 181, 175–181.
- [142] F. Niekief, J. Lannoeye, H. Reinsch, A. S. Munn, A. Heerwig, I. Zizak, S. Kaskel, R. I. Walton, D. de Vos, P. Llewellyn, A. Lieb, G. Maurin, and N. Stock, "Conformation-Controlled Sorpton Properties and Breathing of the Aliphatic Al-MOF [Al(OH)(CDC)]," *Inorg. Chem.*, **2014**, 53, 4610–4620.
- [143] T. Loiseau, C. Mellot-Draznieks, H. Muguerra, G. Férey, M. Haouas, and F. Taulelle, "Hydrothermal synthesis and crystal structure of a new three-dimensional aluminum-organic framework MIL-69 with 2,6-naphthalenedicarboxylate (ndc), Al(OH)(ndc)·H₂O," *Comptes Rendus Chim.*, **2005**, 8, 765–772.
- [144] E. Alvarez, N. Guillou, C. Martineau, B. Bueken, B. Van De Voorde, C. Le Guillouzer, P. Fabry, F. Nouar, F. Taulelle, D. De Vos, J. Chang, K. H. Cho, N. Ramsahye, T. Devic, M. Daturi, G. Maurin, and C. Serre, "The Structure of the Aluminum Fumarate Metal–Organic Framework A520," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 3664–3668.
- [145] P. G. Yot, L. Vanduyfhuys, E. Alvarez, J. Rodriguez, J.-P. Itie, P. Fabry, N. Guillou, T. Devic, I. Beurroies, P. L. Llewellyn, V. Van Speybroeck, C. Serre, and G. Maurin, "Mechanical energy storage performance of an aluminum fumarate metal-organic framework," *Chem. Sci.*, **2016**, 7, 446–450.
- [146] P. G. Yot, Q. Ma, J. Haines, Q. Yang, A. Ghoufi, T. Devic, C. Serre, V. Dmitriev, G. Férey, C. Zhong, and G. Maurin, "Large breathing of the MOF MIL-47(VIV) under mechanical pressure: a joint experimental-modelling exploration," *Chem. Sci.*, **2012**, 3, 1100–1104.
- [147] T. Devic, P. Horcajada, C. Serre, F. Salles, G. Maurin, D. Heurtaux, G. Clet, A. Vimont, J. Grene, B. Le Ouay, F. Moreau, E. Magnier, Y. Filinchuk, J. Lavalley, M. Daturi, and G. Férey, "Functionalization in Flexible Porous Solids: Effects on the Pore Opening and the Host - Guest Interactions," *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 1127–1136.
- [148] S. Biswas, T. Ahnfeldt, and N. Stock, "New Functionalized Flexible Al-MIL-53-X (X = -Cl, -Br, -CH₃, -NO₂, -(OH)₂) Solids: Syntheses, Characterization, Sorpton, and Breathing Behavior," *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 9518–9526.
- [149] C. R. Murdock, B. C. Hughes, Z. Lu, and D. M. Jenkins, "Approaches for synthesizing breathing MOFs by exploiting dimensional rigidity," *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, 258–259, 119–136.
- [150] A. D. Burrows, "CrystEngComm Mixed-component metal – organic frameworks (MC-MOFs): enhancing functionality through solid solution formation and surface modifications," *CrystEngComm*, **2011**, 13, 3623–3642.
- [151] F. Nouar, T. Devic, H. Chevreau, N. Guillou, E. Gibson, G. Clet, M. Daturi, A. Vimont, M. Grene, M. I. Breeze, R. I. Walton, P. L. Llewellyn, and C. Serre, "Tuning the breathing behaviour of MIL-53 by cation mixing w," *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 10237–10239.
- [152] M. Alhamami, H. Doan, and C. Cheng, "A Review on Breathing Behaviors of Metal-Organic-Frameworks (MOFs) for Gas Adsorption," **2014**, 3198–3250.
- [153] C. Serre, S. Bourrelly, A. Vimont, N. a. Ramsahye, G. Maurin, P. L. Llewellyn, M. Daturi, Y. Filinchuk, O. Leynaud, P. Barnes, and G. Férey, "An explanation for the very large breathing effect of a metal-organic framework during CO₂ adsorption," *Adv. Mater.*, **2007**, 19, 2246–2251.
- [154] P. Rallapalli and K. P. P. Dinesh, "Sorpton studies of CO₂, CH₄, N₂, CO, O₂ and Ar on nanoporous aluminum terephthalate [MIL-53 (Al)]," *J. Porous Mater.*, **2011**, 18, 205–210.
- [155] P. L. Llewellyn, G. Maurin, T. Devic, S. Loera-Serna, N. Rosenbach, C. Serre, S. Bourrelly, P. Horcajada, Y. Filinchuk, and G. Férey, "Prediction of the conditions for breathing of metal organic framework materials using a combination of X-ray powder diffraction, microcalorimetry, and molecular simulation," *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 12808–12814.
- [156] a. Ghoufi, a. Subercaze, Q. Ma, P. G. Yot, Y. Ke, I. Puente-Orench, T. Devic, V. Guillerm, C. Zhong, C. Serre, G. Férey, and G. Maurin, "Comparative guest, thermal, and mechanical breathing of the porous metal organic framework MIL-53(Cr): A computational exploration supported by experiments," *J. Phys.*

- Chem. C*, **2012**, *116*, 13289–13295.
- [157] V. Haigis, F.-X. Coudert, R. Vuilleumier, and A. Boutin, "Investigation of structure and dynamics of the hydrated metal–organic framework MIL-53(Cr) using first-principles molecular dynamics," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*, 19049–19056.
- [158] S. Devautour-Vinot, G. Maurin, F. Henn, C. Serre, T. Devic, and G. Férey, "Estimation of the breathing energy of flexible MOFs by combining TGA and DSC techniques.," *Chem. Commun.*, **2009**, 2733–2735.
- [159] A. Boutin, M.-A. Springuel-Huet, A. Nossov, A. Gédéon, T. Loiseau, C. Volkringer, G. Férey, F. Coudert, and A. H. Fuchs, "Breathing Transitions in MIL-53 (Al) Metal – Organic Framework Upon Xenon Adsorption," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*, 8314–8317.
- [160] X. Coudert, "The osmotic framework adsorbed solution theory: predicting mixture coadsorption in flexible nanoporous materials," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*, 10904–10913.
- [161] M. Jeffroy, A. H. Fuchs, and A. Boutin, "Structural changes in nanoporous solids due to fluid adsorption: thermodynamic analysis and Monte Carlo simulations," *Chem. Commun.*, **2008**, 3275–3277.
- [162] F.-X. Coudert, M. Jeffroy, A. H. Fuchs, A. Boutin, and C. Mellot-draznieks, "Thermodynamics of Guest-Induced Structural Transitions in Hybrid Organic - Inorganic Frameworks," *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 14294–14302.
- [163] A. M. Walker, B. Civalleri, B. Slater, C. Mellot-draznieks, F. Corà, C. M. Zicovich-wilson, G. Romàn-pérez, J. M. Soler, and J. D. Gale, "Flexibility in a Metal–Organic Framework Material Controlled by Weak Dispersion Forces: The Bistability of MIL-53(Al)," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, *49*, 7501–7503.
- [164] D. S. Coombes, F. Cora, C. Mellot-Draznieks, and R. G. Bell, "Sorption-Induced Breathing in the Flexible Metal Organic Framework CrMIL-53: Force-Field Simulations and Electronic Structure Analysis," *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *131*, 544–552.
- [165] M.-A. Springuel-Huet, A. Nossov, Z. Adem, F. Guenneau, C. Volkringer, T. Loiseau, G. Férey, and A. Gédéon, "129 Xe NMR Study of the Framework Flexibility of the Porous Hybrid MIL-53(Al)," *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 11599–11607.
- [166] A. V Neimark, F.-X. Coudert, A. Boutin, and A. H. Fuchs, "Stress-Based Model for the Breathing of Metal - Organic Frameworks," *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 445–449.
- [167] F. Salles, H. Jobic, G. Maurin, M. M. Koza, P. L. Llewellyn, T. Devic, C. Serre, and G. Férey, "Experimental Evidence Supported by Simulations of a Very High H₂ Diffusion in Metal Organic Framework Materials," *Phys. Rev. Lett.*, **2008**, *100*, 245901.
- [168] F. Salles, D. I. Kolokolov, G. Maurin, P. L. Llewellyn, T. Devic, C. Serre, and F. Gérard, "Adsorption and Diffusion of H₂ in the MOF Type Systems MIL-47 (V) and MIL-53 (Cr): A Combination of Microcalorimetry and QENS Experiments with Molecular Simulations," *J. Phys. Chem. C*, **2009**, *113*, 7802–7812.
- [169] F. Salles, H. Jobic, A. Ghoufi, P. L. Llewellyn, C. Serre, S. Bourrelly, G. Férey, and G. Maurin, "Transport diffusivity of CO₂ in the highly flexible metal-organic framework MIL-53(Cr)," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2009**, *48*, 8335–8339.
- [170] F. Salles, S. Bourrelly, T. Devic, V. Guillermin, P. Llewellyn, C. Serre, and G. Maurin, "Molecular Insight into the Adsorption and Diffusion of Water in the Versatile Hydrophilic / Hydrophobic Flexible MIL-53 (Cr) MOF," *J. Phys. Chem. C*, **2011**, *115*, 10764–10776.
- [171] D. I. Kolokolov, H. Jobic, S. Rives, P. G. Yot, J. Ollivier, P. Trens, A. G. Stepanov, and G. Maurin, "Diffusion of Benzene in the Breathing Metal-Organic Framework MIL-53 (Cr): A Joint Experimental-Computational Investigation," *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 8217–8225.
- [172] X. Qian, B. Yadian, R. Wu, Y. Long, and K. Zhou, "Structure stability of metal-organic framework MIL-53 (Al) in aqueous solutions," *Int. J. Hydrogen Energy*, **2013**, *38*, 16710–16715.
- [173] J. Bonnefoy, A. Legrand, B. Coasne, and D. Farrusseng, "Structure – property relationships of water adsorption in metal – organic frameworks," *New J. Chem.*, **2014**, 3102–3111.
- [174] F. Rouquerol, J. Rouquerol, and S. Kenneth, "Adsorption by Powders and Porous Solids," *Acad. Press*, **1999**, 1–26.

- [175] J. M. Chem, T. Lescouet, E. Kockrick, M. Pera-titus, S. Aguado, and D. Farrusseng, "Homogeneity of flexible metal–organic frameworks containing mixed linkers," *J. Mater. Chem.*, **2012**, 10287–10293.
- [176] C. Lieder, S. Opelt, M. Dyballa, H. Henning, E. Klemm, and M. Hunger, "Adsorbate Effect on AlO 4 (OH) 2 Centers in the Metal–Organic Framework MIL-53 Investigated by Solid-State NMR Spectroscopy," *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 16596–16602.
- [177] S. Bourrelly, B. Moulin, A. Rivera, G. Maurin, S. Devautour-vinot, C. Serre, T. Devic, P. Horcajada, A. Vimont, G. Clet, M. Daturi, J. Lavalley, R. Denoyel, P. L. Llewellyn, and G. Férey, "Explanation of the Adsorption of Polar Vapours in the Highly Flexible Metal Organic Framework MIL-53 (Cr)," *Powder Diffr.*, **2009**, 53, 16926–16932.
- [178] N. Guillou, F. Millange, and R. I. Walton, "Rapid and reversible formation of a crystalline hydrate of a metal-organic framework containing a tube of hydrogen-bonded water," *Chem. Commun.*, **2011**, 47, 713–715.
- [179] G. Ortiz, G. Chaplais, J.-L. Paillaud, H. Nouali, J. Patarin, J. Raya, and C. Marichal, "New Insights into the Hydrogen Bond Network in Al-MIL-53 and Ga-MIL-53," *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 22021–22029.
- [180] J. M. Salazar, G. Weber, J. M. Simon, I. Bezverkhyy, J. P. Bellat, J. M. Salazar, G. Weber, J. M. Simon, I. Bezverkhyy, and J. P. Bellat, "Characterization of adsorbed water in MIL-53 (Al) by FTIR spectroscopy and ab-initio calculations Characterization of adsorbed water in MIL-53 (Al) by FTIR spectroscopy and ab-initio calculations," *J. Chem. Phys.*, **2015**, 142, 124702.
- [181] J. Cirera, J. C. Sung, P. B. Howland, and F. Paesani, "The effects of electronic polarization on water adsorption in metal-organic frameworks: H2O in MIL-53(Cr)," *J. Chem. Phys.*, **2012**, 137.
- [182] G. R. Medders and F. Paesani, "Water Dynamics in Metal–Organic Frameworks: Effects of Heterogeneous Confinement Predicted by Computational Spectroscopy," *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, 5, 2897–2902.
- [183] G. Weber, I. Bezverkhyy, J. P. Bellat, A. Ballandras, G. Ortiz, G. Chaplais, J. Patarin, F. X. Coudert, A. H. Fuchs, and A. Boutin, "Mechanism of water adsorption in the large pore form of the gallium-based MIL-53 metal-organic framework," *Microporous Mesoporous Mater.*, **2016**, 222, 145–152.
- [184] M. Mendt, B. Jee, N. Stock, T. Ahnfeldt, M. Hartmann, D. Himsl, and A. Pöpl, "Structural phase transitions and thermal hysteresis in the metal-organic framework compound MIL-53 as studied by electron spin resonance spectroscopy," *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 19443–19451.
- [185] A. M. Sheveleva, D. I. Kolokolov, A. a. Gabrienko, A. G. Stepanov, S. a. Gromilov, I. K. Shundrina, R. Z. Sagdeev, M. V. Fedin, and E. G. Bagryanskaya, "Structural Dynamics in a 'Breathing' Metal–Organic Framework Studied by Electron Paramagnetic Resonance of Nitroxide Spin Probes," *J. Phys. Chem. Lett.*, **2014**, 5, 20–24.
- [186] D. I. Kolokolov, A. G. Stepanov, and H. Jobic, "Guest Controlled Rotational Dynamics of Terephthalate Phenylenes in Metal–Organic Framework MIL-53(Al): Effect of Different Xylene Loadings," *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 15978–15984.
- [187] W. Zhou and T. Yildirim, "Lattice dynamics of metal-organic frameworks: Neutron inelastic scattering and first-principles calculations," *Phys. Rev. B*, **2006**, 74, 180301(R).
- [188] H. Jobic and D. N. Theodorou, "Quasi-elastic neutron scattering and molecular dynamics simulation as complementary techniques for studying diffusion in zeolites," *Microporous Mesoporous Mater.*, **2007**, 102, 21–50.
- [189] J. Gonzalez, R. N. Devi, D. P. Tunstall, P. A. Cox, and P. A. Wright, "Deuterium {NMR} studies of framework and guest mobility in the metal–organic framework compound MOF-5, Zn4O(O2CC6H4CO2)3," *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**, 84, 97–104.
- [190] S. L. Gould, D. Tranchemontagne, O. M. Yaghi, and M. A. Garcia-garibay, "Amphidynamic Character of Crystalline MOF-5: Rotational Dynamics of Terephthalate Phenylenes in a Free-Volume , Sterically Unhindered Environment," *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 3246–3247.
- [191] D. I. Kolokolov, A. G. Stepanov, V. Guillermin, C. Serre, B. Frick, and H. Jobic, "Probing the Dynamics of the Porous Zr Terephthalate UiO-66 Framework Using 2H NMR and Neutron Scattering," *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 116, 12131–12136.

- [192] D. I. Kolokolov, H. Jovic, A. G. Stepanov, V. Guillerm, T. Devic, C. Serre, and G. Férey, "Dynamics of benzene rings in MIL-53(Cr) and MIL-47(V) frameworks studied by ^2H NMR spectroscopy," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2010**, 49, 4791–4794.
- [193] C. Triguero, F.-X. Coudert, A. Boutin, A. H. Fuchs, and A. V Neimark, "Mechanism of Breathing Transitions in Metal–Organic Frameworks," *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, 2, 2033–2037.
- [194] C. Triguero, F.-X. Coudert, A. Boutin, A. H. Fuchs, and A. V Neimark, "Understanding adsorption-induced structural transitions in metal-organic frameworks: From the unit cell to the crystal," *J. Chem. Phys.*, **2012**, 137.
- [195] A. Boutin, A. H. Fuchs, and A. V Neimark, "Adsorption Deformation and Structural Transitions in Metal – Organic Frameworks: From the Unit Cell to the Crystal," **2013**.
- [196] F.-X. Coudert and A. H. Fuchs, "Computational characterization and prediction of metal–organic framework properties," *Coord. Chem. Rev.*, **2016**, 307, Part , 211–236.
- [197] A. Ghysels, L. Vanduyfhuys, M. Vandichel, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, and B. Smit, "On the Thermodynamics of Framework Breathing: A Free Energy Model for Gas Adsorption in MIL-53," *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 11540–11554.
- [198] A. U. Ortiz, "Etude par simulation moléculaire de la flexibilité des matériaux nanoporeux: propriétés structurales, mécaniques et thermodynamiques," 2014.
- [199] A. U. Ortiz, A. Boutin, A. H. Fuchs, and F.-X. Coudert, "Anisotropic Elastic Properties of Flexible Metal–Organic Frameworks: How Soft are Soft Porous Crystals?," *Phys. Rev. Lett.*, **Nov. 2012**, 109, 195502.
- [200] A. Ghoufi, G. Maurin, and G. Férey, "Physics Behind the Guest-Assisted Structural Transitions of a Porous Metal–Organic Framework Material," *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1, 2810–2815.
- [201] J. M. Ogborn, I. E. Collings, S. A. Moggach, A. L. Thompson, and A. L. Goodwin, "Supramolecular mechanics in a metal-organic framework," *Chem. Sci.*, **2012**, 3, 3011–3017.
- [202] "scifinder." [Online]. Available: <http://www.cas.org/products/scifinder>.

Chapitre 2.

**Réinvestigation de la flexibilité de
MIL-53(AI) avec la température.**

Introduction.

Dans ce chapitre, nous nous sommes concentrés sur l'investigation des modifications structurales du MIL-53(Al) se produisant lors d'une descente ou d'une montée en température, avec comme perspective la compréhension plus fine des phénomènes locaux, permettant de répondre aux questions pré-citées dans le **Chapitre 1**. Pour se faire, des données de XRPD synchrotron (structure moyenne à longue distance) ont été mesurées et complétées par des mesures de NPD pour les informations sur la position des hydrogènes et des mesures de RMN en ce qui concerne la dynamique locale des cycles téraphtaliques (RMN du ^2H). Les développements instrumentaux nécessaires pour permettre ces mesures à des températures non standard (50 K et en dessous) seront illustrés pour chacune des techniques. L'ensemble des améliorations techniques réalisées au cours de cette thèse a permis l'enregistrement de données dont l'analyse a révélé l'existence d'une nouvelle phase de MIL-53(Al), et a fournit des détails plus fins sur la structure et la dynamique des cycles téraphtaliques.

1 Matériaux étudiés.

Deux échantillons de MIL-53(Al) ont été synthétisés pour les besoins de notre étude. Le premier, nommé par la suite MIL-53(Al)H, a été synthétisée à l'Institut Lavoisier de Versailles par le Dr. Elsa Alvarez suivant la méthode sous conditions hydrothermales décrite par T. Loiseau et al.^[1] avec des précurseurs de nitrate d'aluminium monohydrate et de l'acide 1,4-benzenedicarboxylique. L'échantillon est ensuite chauffé pour éliminer toute trace d'acide résiduel dans les pores. Lors du retour à température ambiante, des molécules d'eau sont adsorbées par la structure dans les canaux poreux. Le diffractogramme de cette poudre microcristalline blanche (Figure 2.1) confirme la présence de MIL-53(Al)H \cdot H $_2$ O comme phase majoritaire.

Le second échantillon, nommé MIL-53(Al)D dans la suite, a été synthétisé par l'équipe du Prof. D. de Vos de l'Université Catholique de Louvain (KUL) suivant la même méthode, mais en utilisant un précurseur deutéré d'acide 1,4-benzene- d_4 -dicarboxylique. La poudre blanche/jaunâtre microcristalline obtenue est également monophasique (Figure 2.1).

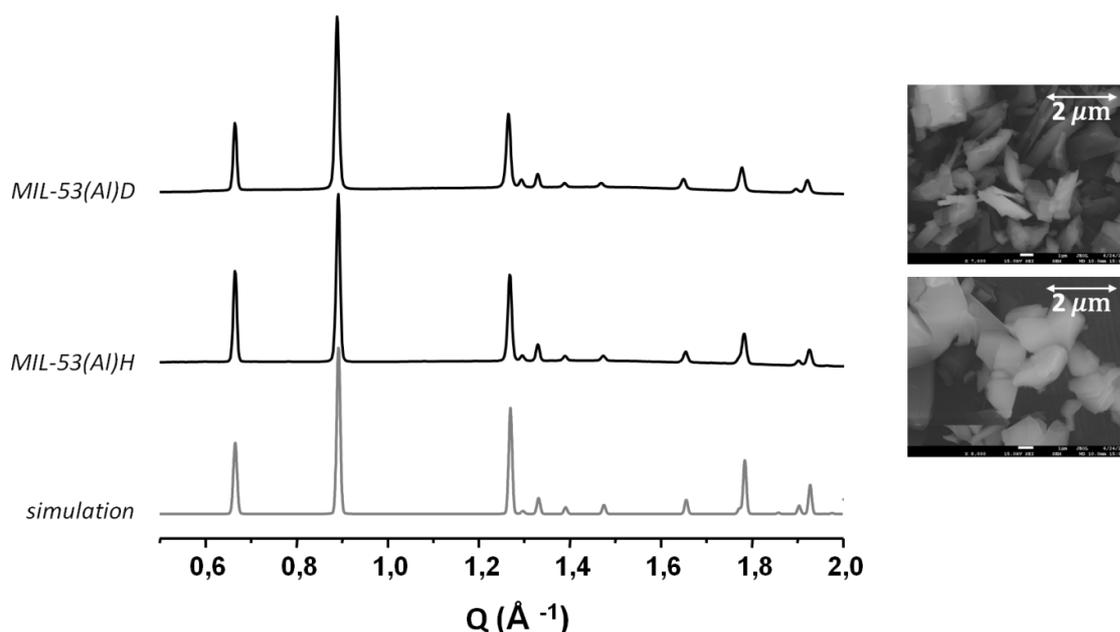


Figure 2.1. Diffractogramme expérimentaux des MIL-53(Al)H et MIL-53(Al)D acquis sur la ligne CRISTAL ($\lambda = 0,66973 \text{ \AA}$) et diffractogramme calculé avec le logiciel Fullprof à partir de la structure du MIL-53(Al)H \cdot H $_2$ O établie par Boutin et al. [2] (groupe d'espace Cc avec $a = 19,49 \text{ \AA}$, $b = 7,59 \text{ \AA}$, $c = 6,56 \text{ \AA}$ et $\beta = 104,2^\circ$). A droite, clichés MEB des échantillons de MIL-53(Al)H et MIL-53(Al)D.

Intérêts de la deutération.

Le remplacement des atomes d'hydrogènes par des atomes de deutérium sur le cycle téréphtalique de MIL-53(Al) présente plusieurs intérêts :

- En RMN du solide, les noyaux ^1H et ^2H ont des fréquences de Larmor différentes et peuvent donc être sélectivement observés. Le ^1H de spin $\frac{1}{2}$ est très sensible grâce à sa forte abondance naturelle (99,9885%). Le ^2H , peu abondant naturellement (0,0115%), est un noyau quadripolaire de spin 1, dont la forme du spectre statique est affectée par les mouvements moléculaires. Ces deux noyaux sont donc tout à fait complémentaires pour une étude fine des phénomènes.

- En diffraction des neutrons : la diffusion incohérente des atomes d'hydrogène engendre un bruit de fond continu important, rendant les mesures souvent peu exploitables mais que la substitution isotopique permet d'éliminer.

2 Etude par DRX synchrotron.

2.1 Développements instrumentaux.

Lors des expériences de DRX sur la ligne CRISTAL, une soufflette à gaz (N_2 / He) de l'entreprise *Cryo Industries of America* a été utilisée pour le contrôle de la température entre 60 et 450 K. Le premier cycle de mesures à basse température a rapidement montré la formation de glace à l'extérieur du capillaire se traduisant par l'apparition de pics de Bragg supplémentaires sur les diffractogrammes (Figure 2.2), gênant pour l'exploitation ultérieure des données de MIL-53(Al).

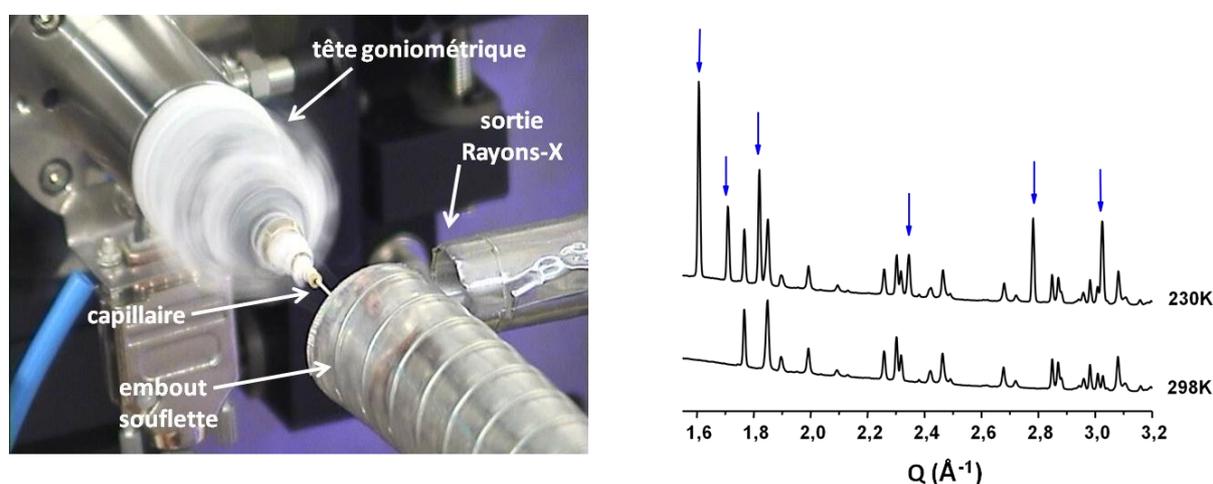


Figure 2.2. Photo d'un capillaire à 105 K avec le montage soufflette standard et diagrammes de DRX de MIL-53(Al)H enregistrés à 298 K et à 230 K ($\lambda = 0,7252 \text{ \AA}$), montrant l'apparition des pics de Bragg de la glace (flèches bleues).

Ce problème a été résolu par la construction d'une boîte en Plexiglas® entourant l'échantillon inspirée de celle installée la ligne BW7B à l'EMBL-Hamburg ^[3] (détails de la boîte Figure A.2.1 dans l'Annexe III). La légère surpression d'azote dans la boîte réduit la pénétration d'air humide et donc la formation de glace autour de l'échantillon. Une fenêtre en Kapton®, transparente aux rayons X, permet le passage du faisceau à travers la boîte tout en la maintenant fermée. Sans cette fenêtre et avec une boîte entièrement en Plexiglas®, il y aurait eu une forte absorption et beaucoup de diffusion du faisceau (Figure 2.3).

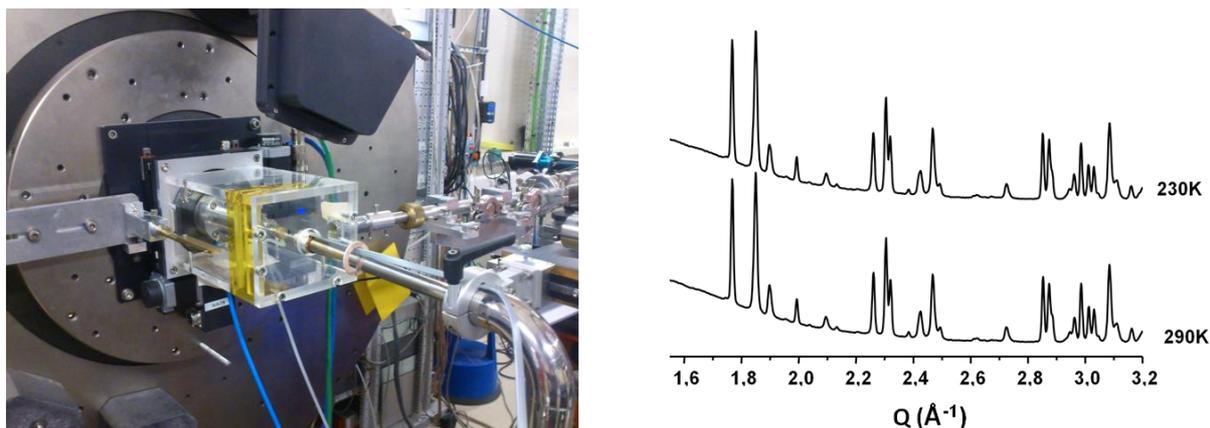


Figure 2.3. Photo de l'environnement échantillon avec la boîte Plexiglas® et diagrammes de DRX du MIL-53(Al)H enregistrés à 290 K et 230 K montrant l'absence des pics de Bragg de la glace.

Un second problème, récurrent dans tout ce travail de thèse, a été la qualité de l'activation des échantillons, c'est-à-dire le retrait de toutes les espèces contenues dans leurs pores (gaz, eau, solvant, ligand résiduels). Cet aspect général mais absolument critique dans tous les composés poreux pour une bonne reproductibilité des mesures est malheureusement trop peu souvent détaillé dans la littérature. Nous nous sommes rendus compte qu'une activation 'classique' (130°C sous vide primaire et scellé à pression atmosphérique) ne permettait pas une fermeture complète du MIL-53(Al) à basse température (ce phénomène sera détaillé Chapitre 3). Cette tendance a été également observée par Liu et al.^[4] et Mendt et al.^[5] avec environ 20% du composé restant sous forme ouverte **lp** à basse température.

Une première procédure d'activation efficace et reproductible a donc été mise en place grâce à une ligne de vide de l'ILV Figure 2.4 : elle consiste à chauffer l'échantillon préalablement placé dans un capillaire de 0,7 mm de diamètre à 160°C sous vide primaire à l'aide d'une pompe sèche (turbomoléculaire) pendant au moins douze heures. Le capillaire est ensuite scellé sous vide, ce qui assure une étanchéité parfaite du système. Une activation toute aussi efficace a pu être obtenue directement sur la ligne CRISTAL à l'aide de la soufflette et d'une table de pompage spécialement développée pour cet effet (voir Chapitre 3) où l'échantillon a été chauffé à 140°C et maintenu sous vide primaire pendant l'expérience.

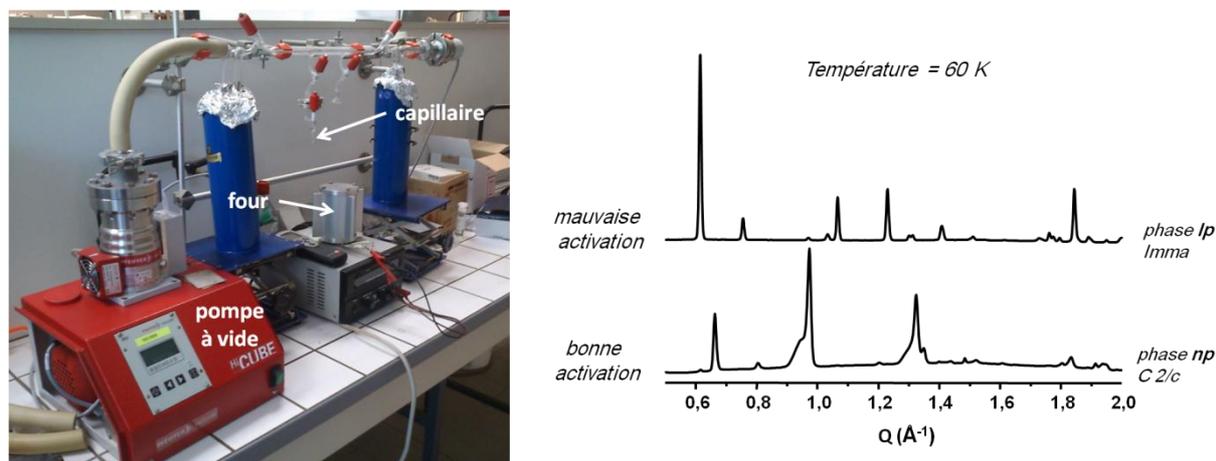


Figure 2.4. A gauche, système de pompage de l'ILV, adaptable aux capillaires pour les expériences de diffraction et les rotors RMN ; à droite, diagrammes DRX (CRISTAL), enregistrés à 60 K de MIL-53(Al) correctement (bas) et mal (haut) activés.

Les diagrammes mesurés à 60 K sur la ligne CRISTAL de deux échantillons ayant subi une activation différente sont présentés Figure 2.4. L'échantillon activé dans l'étuve sous vide primaire et scellé à pression ambiante, a conservé le groupe d'espace initial de la phase ouverte **Ip Imma** (diagramme du haut) alors que l'échantillon activé sur le système de pompage de l'ILV et scellé sous vide, montre le changement caractéristique de symétrie (*Imma* → *C 2/c*, qui correspond à une fermeture des pores de la structure dans la forme **np**).

2.2 Résultats.

2.2.1 Cycle en température : hystérèses.

Des diagrammes ont été acquis sur la ligne CRISTAL, pendant un cycle de température 400 K - 60 K – 400 K avec une vitesse de rampe de 1°/ min. L'utilisation du détecteur MAR a permis d'enregistrer un diagramme tout les 10° K en moyenne. L'échantillon de MIL-53(Al)H a été préalablement activé (440 K) et scellé sous vide grâce au système de pompage de l'ILV ; il est alors sous sa forme ouverte **Ip (Imma)** au début de l'expérience comme le montre l'affinement Rietveld (Figure 2.5) effectué à partir des données cristallographiques déterminées par Liu et al^[4].

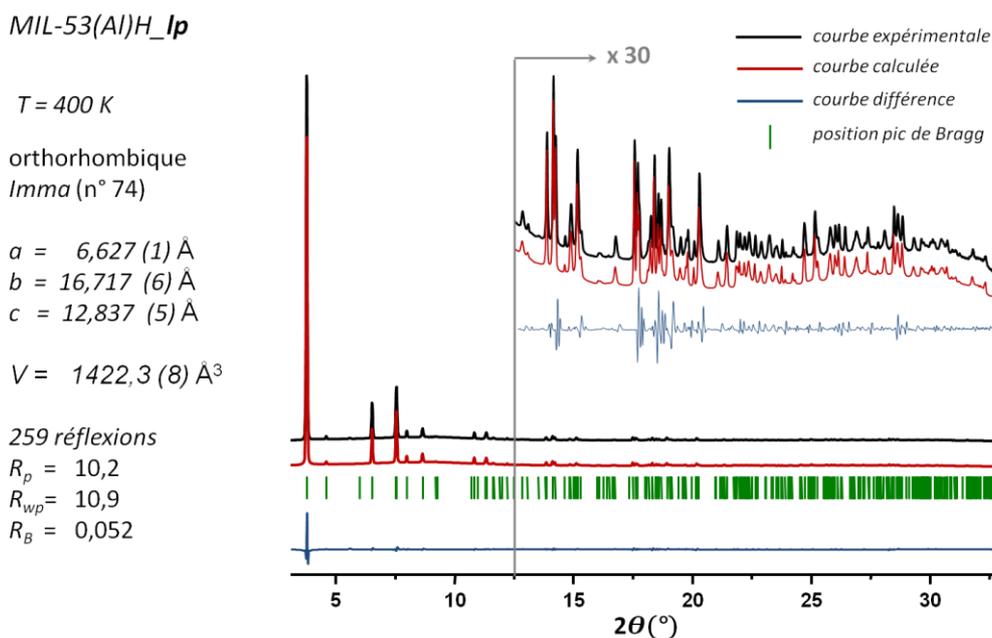


Figure 2.5. Affinement Rietveld du diagramme de MIL-53(Al)_{lp} acquis à 400 K sur la ligne CRISTAL ($\lambda = 0,66973\ \text{\AA}$) à partir de la structure déterminée par Liu et al.^[4].

Les diagrammes DRX obtenus pendant le cycle en température 400 K – 60 K – 400 K sont présentés sur la Figure 2.6.

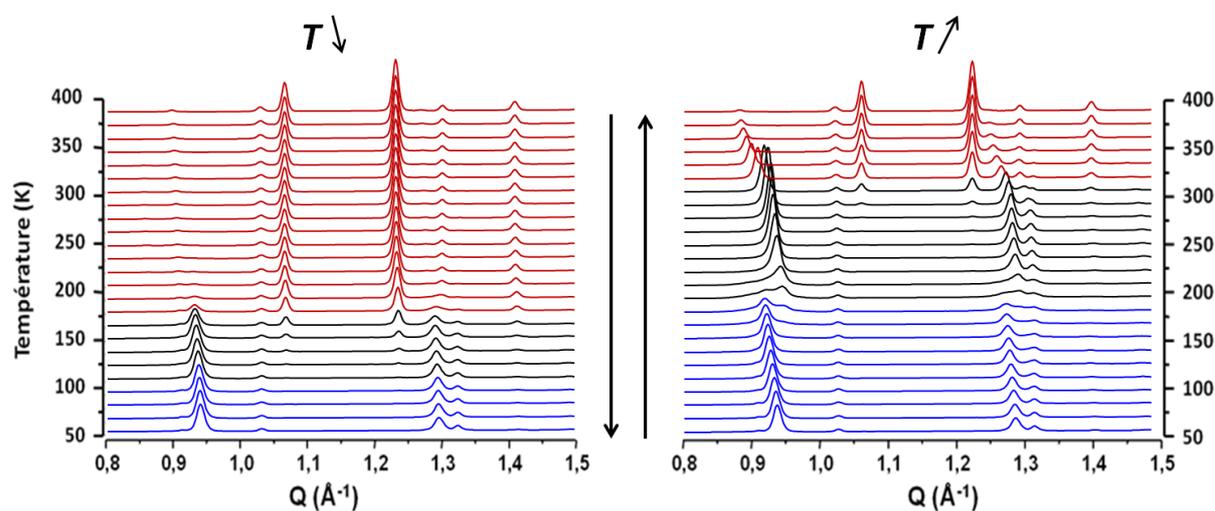


Figure 2.6. Thermodiffractogrammes DRX du MIL-53(Al) acquis sur la ligne CRISTAL (novembre 2014). A gauche : descente en température de 400 à 50 K ; à droite : montée en température de 50 à 400 K. En rouge : phase ouverte **lp** majoritaire ; en noir : phase fermée **np** majoritaire ; en bleu : phase fermée indéterminée **und** majoritaire.

Un changement de phase est observée aux alentours de 160 K, en accord avec les études précédemment reportées ^{[4][5]}. La phase qui apparait est la phase **np** (de groupe d'espace C 2/c) observée par Liu et al. ^[4] comme le montre l'affinement Rietveld Figure 2.7. Jusqu'à 100 K, les phases **lp** et **np** coexistent avec une augmentation progressive de la quantité de phase **np** aux dépens de la phase **lp** qui diminue jusqu'à disparition complète sous 100 K. C'est la première fois qu'une fermeture complète du matériau est observée par variation de température sur un matériau vide, confirmant ainsi l'intérêt et l'importance d'une bonne activation.

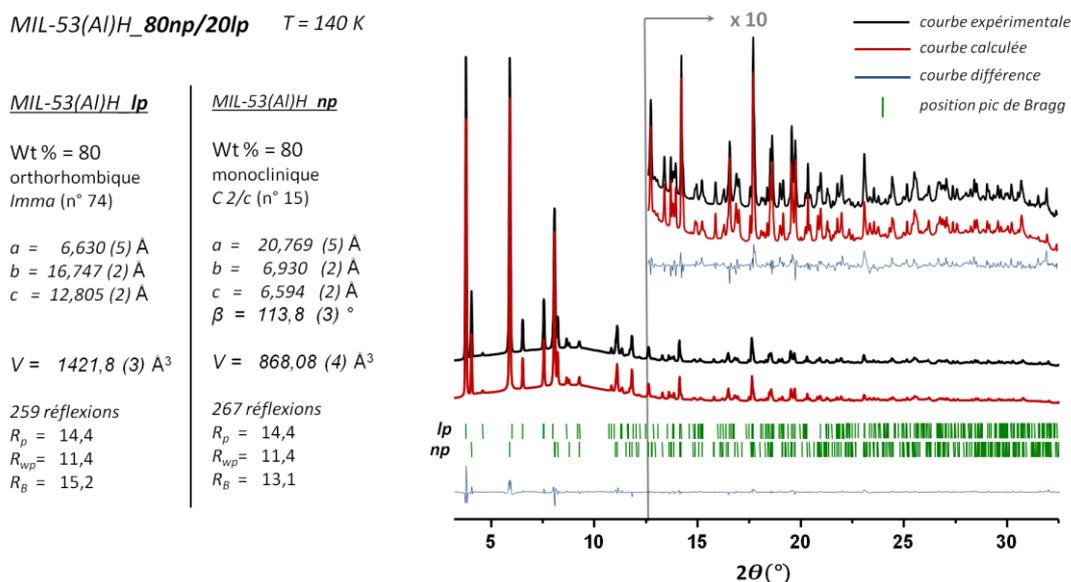


Figure 2.7. Affinement Rietveld du diagramme du diagramme MIL-53(Al)H composé de 80 % de phase **np** et 20 % de phase ouverte **lp**, acquis sur la ligne CRISTAL ($\lambda = 0,66973\text{ \AA}$) à 140 K lors de la descente en température à partir des structures déterminées par Liu et al. ^[4].

Aux températures inférieures à 100 K, les diagrammes de la phase **np** évoluent progressivement vers une configuration qui nous a été difficile de déterminer et qui sera noté MIL-53(Al)H_und (Figure 2.8). En effet, la présence de nouveaux pics, dont certains se recouvrent avec ceux de la phase **np**, rend compliquée l'identification de la phase (Figure 2.8). Des tentatives d'indexation de pics ont été réalisées, notamment à partir de structures ayant déjà été observées pour les composés MIL-53s, comme la structure MIL-53(Fe)_int (de groupe d'espace *P*-1) déterminée par Millange et al. ^[6] sur le composé au fer, ou les structures **cp**, **vnp**, **int** du MIL-53(Sc) calculé par Mowat et al. ^[7] mais aucune ne correspond raisonnablement aux diagrammes. Pour les température comprises entre 100 et 60 K, il est donc difficile de définir la configuration MIL-53(Al)H_und qui peut être soit un mélange de deux phases, soit une phase unique proche des configurations **np** ou **cp** avec des déformations anisotropes selon certaines directions.

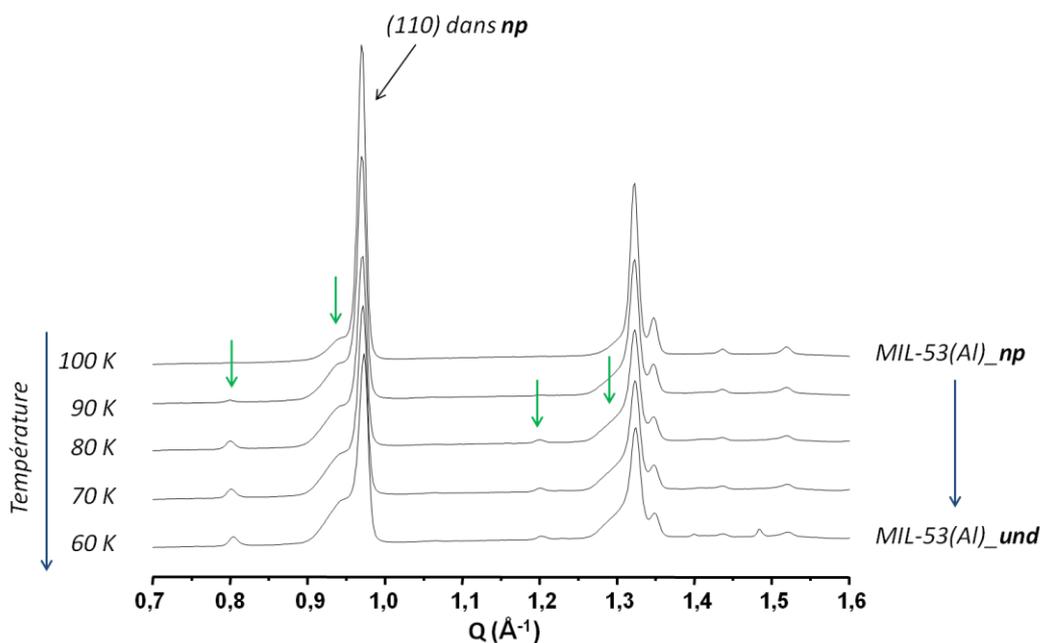


Figure 2.8. Diagrammes expérimentaux acquis entre à 100 et 60 K sur la ligne CRISTAL ($\lambda = 0,66973 \text{ \AA}$). Les flèches vertes indiquent la position de pics de la phase indéterminée MIL-53(Al)_{und}.

Lors de la remontée en température, le MIL-53(Al)H conserve la configuration **und** entre 60 et 170 K. Une première transition de phase **und** \rightarrow **np** a lieu entre 170 et 240 K où le matériau se présente exclusivement sous sa forme **np** comme l'indique l'affinement Rietveld présenté ci-dessous Figure 2.9.

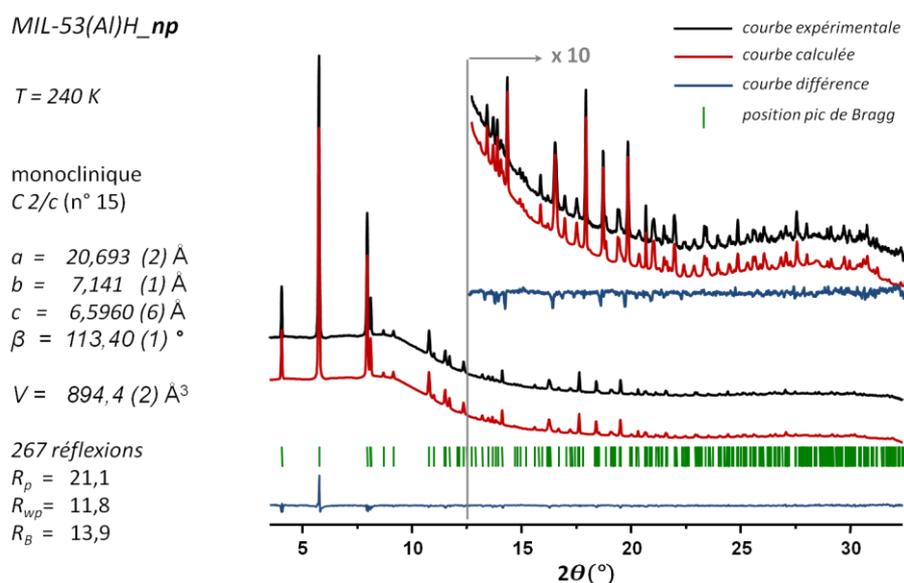


Figure 2.9. Affinement Rietveld du diagramme du MIL-53(Al)_{np} acquis sur la ligne CRISTAL ($\lambda = 0,66973 \text{ \AA}$) à 240 K lors de la remontée en température à partir de la structure déterminée par Liu et al.^[41].

Les transitions **np** -> **und** lors de la descente en température, et la transition **und** -> **np** lors de la remontée n'ont pas été reportées dans la littérature pour le composé aluminium. Sa détection a été possible grâce au flux et à la résolution fournie par le rayonnement synchrotron, les pics caractéristiques des deux phases étant très proches et pouvant être confondus. De plus la rapidité d'acquisition offerte par le détecteur MAR (3 min) a pu permettre la détection d'une transition dont la cinétique a pu échapper à Liu et al. qui ont étudié la phase fermée par diffraction neutronique (acquisition durant typiquement entre 12 et 24h).

La réouverture de la structure, *i.e.* la transition de l'état **np** vers **lp**, a lieu à partir de 280 K. Si la présence d'une hystérèse a déjà été reportée dans la littérature pour le MIL-53(Al), la température de réouverture est nettement plus basse dans notre expérience (280 K contre 320-330 K ^{[4][5]}) et l'ouverture est complète vers 380 K. Ceci est en bon accord avec la qualité d'activation de l'échantillon apportée ici, l'énergie d'activation nécessaire à la réouverture étant plus faible lorsque les pores sont complètement vides.

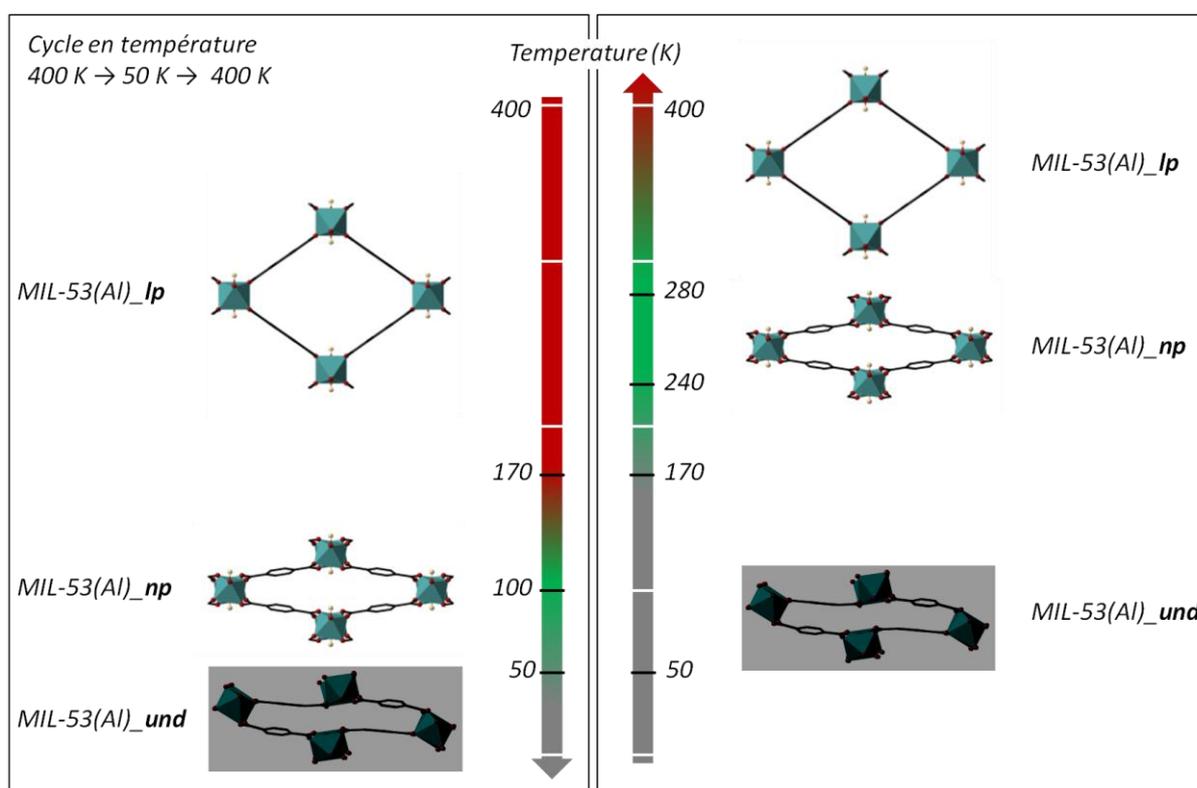


Figure 2.10. Phases du MIL-53(Al)H préalablement activé sous vide lors d'un cycle en température 400 – 50 – 400 K. La température est reportée sur les flèches colorées en rouge lorsque la phase majoritaire est **lp**, en vert pour la phase **np** et en gris pour la phase **und**.

2.2.2 Répétabilité du processus ouverture/fermeture.

La répétabilité de notre procédé d'activation a été vérifiée en enregistrant plusieurs cycles en température sur des échantillons activés à l'ILV et directement sur la ligne CRISTAL. Un cycle en température similaire a également été effectué sur l'échantillon deutéré (utilisé ultérieurement pour les mesures de NPD). Afin de comparer nos différents cycles d'hystérèse avec ceux de la littérature, nous avons déterminé la quantité de phase ouverte l_p / phase fermée n_p en fonction de la température par affinement Rietveld (Figure 2.7).

Les cycles d'hystérèse sont reportés sur la Figure 4.11. Les échantillons montrent tous une fermeture complète pour $T < 100$ K (quantités de phase ouverte l_p inférieure à 1%) avec des températures de transition similaires pour les trois échantillons (fermeture à partir de 160 K, ouverture à partir de 280 K). La fermeture/ouverture des pores de l'échantillon deutéré suit un processus similaire avec un léger décalage de la température de fermeture.

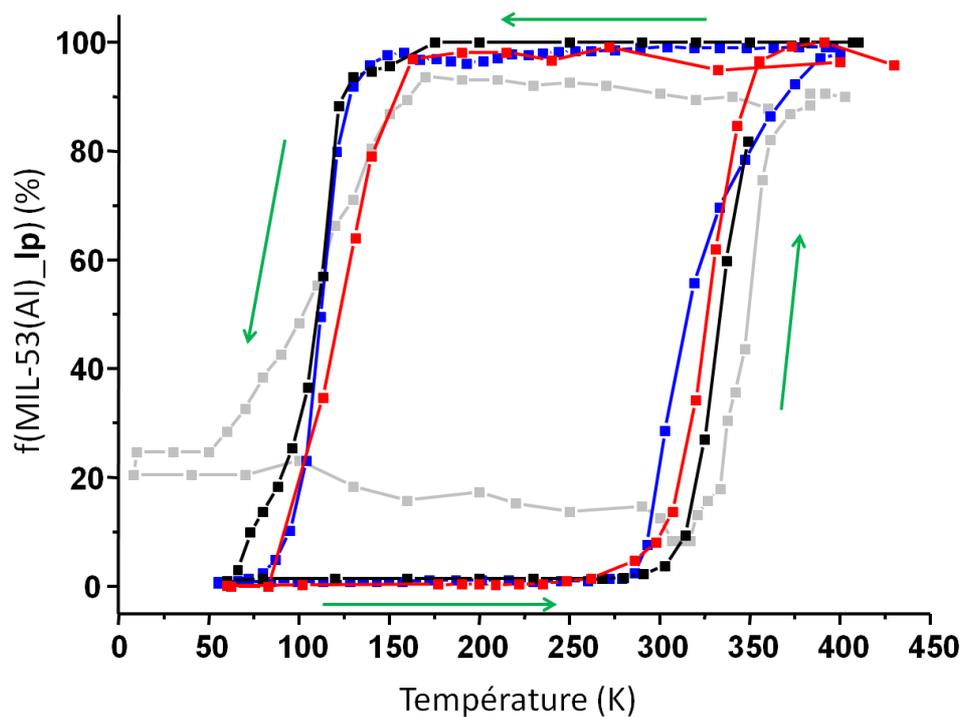


Figure 4.11. Hystérèses de la proportion de phase ouverte (l_p) acquises lors des différentes séries de mesures sur la ligne CRISTAL sur les échantillons MIL-53(Al)H en fonction de la température. En bleu : MIL-53(Al)H activé avec le système de pompage de l'ILV (novembre 2014); en noir MIL-53(Al)H activé sur la ligne CRISTAL (mars 2015); en rouge MIL-53(Al)D activé sur la ligne CRISTAL (mars 2015); en gris clair sont reportés les résultats obtenus par Mendt et al.^[5].

2.2.3 Répétition des cycles en température.

Des cycles thermiques successifs sur un même échantillon ont montré un comportement en température imparfaitement reproductible pour MIL-53(Al). Ceci est observable sur les diagrammes de la structure fermée à basse température (100 K) (Figure 2.12). En effet lors de la deuxième descente en température, les diagrammes de la phase fermée **np** obtenus sur le MIL-53(Al)H et MIL-53(Al)D présentent une structure mieux cristallisée avec des pics moins larges et mieux définis, notamment les raies 110 et -111.

La vitesse de descente en température étant la même entre deux cycles consécutifs, la cinétique du phénomène de fermeture ne peut justifier l'amélioration apparente de la cristallinité. Une hypothèse possible pourrait être que le premier cycle de température a ôté des molécules de gaz résiduelles à l'intérieur des pores de la structure, qui perturbaient la fermeture initiale et limitaient la cristallinité de l'échantillon. Le second cycle, sans molécules résiduelles, aurait engendré un changement de phase plus 'organisé'. La quantité de molécules résiduelles au premier cycle est nécessairement faible car lors de ces expériences, le matériau était soit scellé sous vide (MIL-53(Al)H) soit sous pompage constant durant l'expérience (MIL-53(Al)D), ce qui va dans le sens de défauts ponctuels.

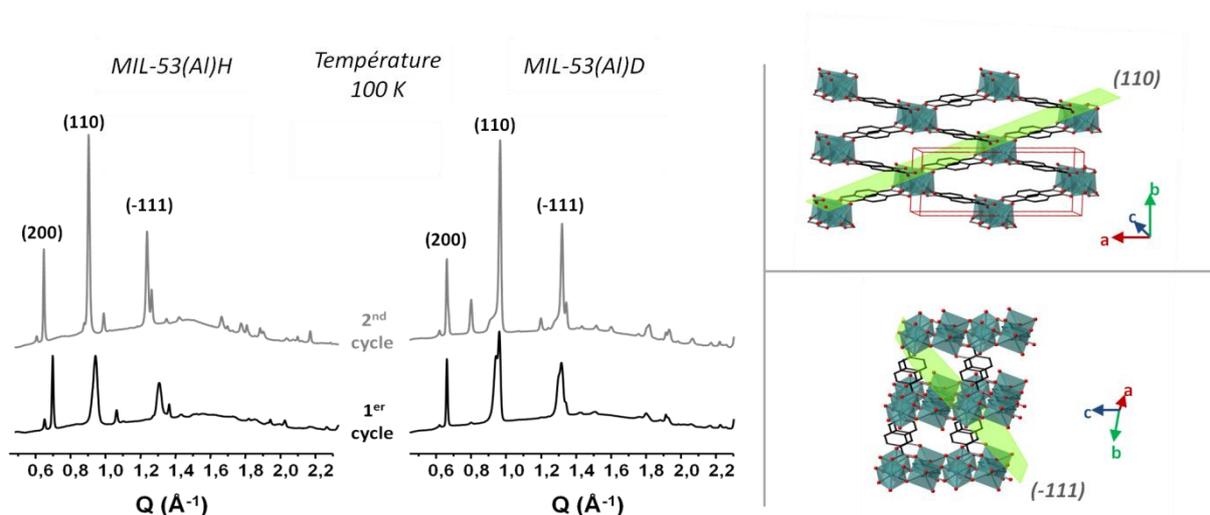


Figure 2.12. A gauche, diagrammes DRX du MIL-53(Al)H et du MIL-53(Al)D obtenus à 100 K lors d'une première descente en température (en bas, diagrammes noirs) puis lors d'une seconde (en haut, diagrammes gris) sur la ligne CRISTAL. A droite, représentation de la structure MIL-53(Al)_{np} traversée par les plans (110) et (-111).

Remarquons que les zones particulièrement affectées par ces modifications sont propices à l'induction de la flexibilité (Figure 2.12). En effet les plans contenant les oxygènes des carboxylates, impliqués dans les liaisons entre les ligands de *bdc* et les octaèdres d'aluminium sont parallèles à (110), tandis que les oxygènes des hydroxydes pontant les

cations d'aluminium sont parallèles au plan (-111). L'élargissement des pics de diffraction pourrait donc provenir de défauts dans l'alignement des octaèdres métalliques qui sont corrigés après le premier cycle en température, en relation avec les propriétés d'élasticité du matériau. Il est à noter que les pics concernés sont les mêmes que ceux touchés lors de la transition de phase **np** → **lp**.

2.2.4 Suivi des paramètres de maille.

Les paramètres de maille des phases **lp** et **np** ont été obtenus après l'affinement des diagrammes avec le logiciel FullProf pour chaque température. Sur la Figure 2.13 (a,b) est représenté la configuration d'un pore dans chacune des phases et les vecteurs définissant les paramètres de maille. Les pores ont la forme d'un losange dont chaque sommet est un cation d'aluminium. Sur la phase **lp** (respectivement **np**), le paramètre *a* (respectivement *c*) est colinéaire à la chaîne des aluminiums, le paramètre *b* (respectivement *a*) correspond à la grande diagonale du losange et le paramètre *c* (respectivement *b*) à la petite diagonale. Pour faciliter le suivi des paramètres structuraux des phases, un angle d'ouverture φ du pore a été défini pour chacune des phases (les suivis de chaque paramètre de maille et le détail des calculs de φ , sont présentés dans l'annexe Figures A.2.2-3 et Equations A.2.1-2).

L'angle φ de la phase **lp** diminue faiblement (de 75,08 à 74,90°) de manière continue entre 400 et 160 K. Après la transition et l'apparition de la phase **np** à 170 K, la diminution est plus forte jusqu'à 100 K, même si elle reste faible (de 74,90 à 74,74°). Lors de la remontée en température l'angle passe de 74,96 à 75,02° entre 280 et 330 K et reste constant jusqu' 400 K. L'angle φ de la phase **np** subit quant à lui des évolutions plus importantes. Il passe de 37,24 à 36,67° entre les deux transitions se produisant lors de la descente en température, *i.e.* entre 170 et 100 K. L'angle augmente ensuite progressivement de 37,88 à 39,02° avec la montée en température.

Un suivi hypothétique de l'évolution de φ dans la phase **und** est présenté Figure 2.13 c). Celui-ci est basé sur l'évolution du pic caractéristique du plan (110) (avec $5,09 < 2 \cdot \theta < 5,23^\circ$) de la phase MIL-53(Al)_**np** qui est conservé dans la phase **und** (voir Figure 2.8).

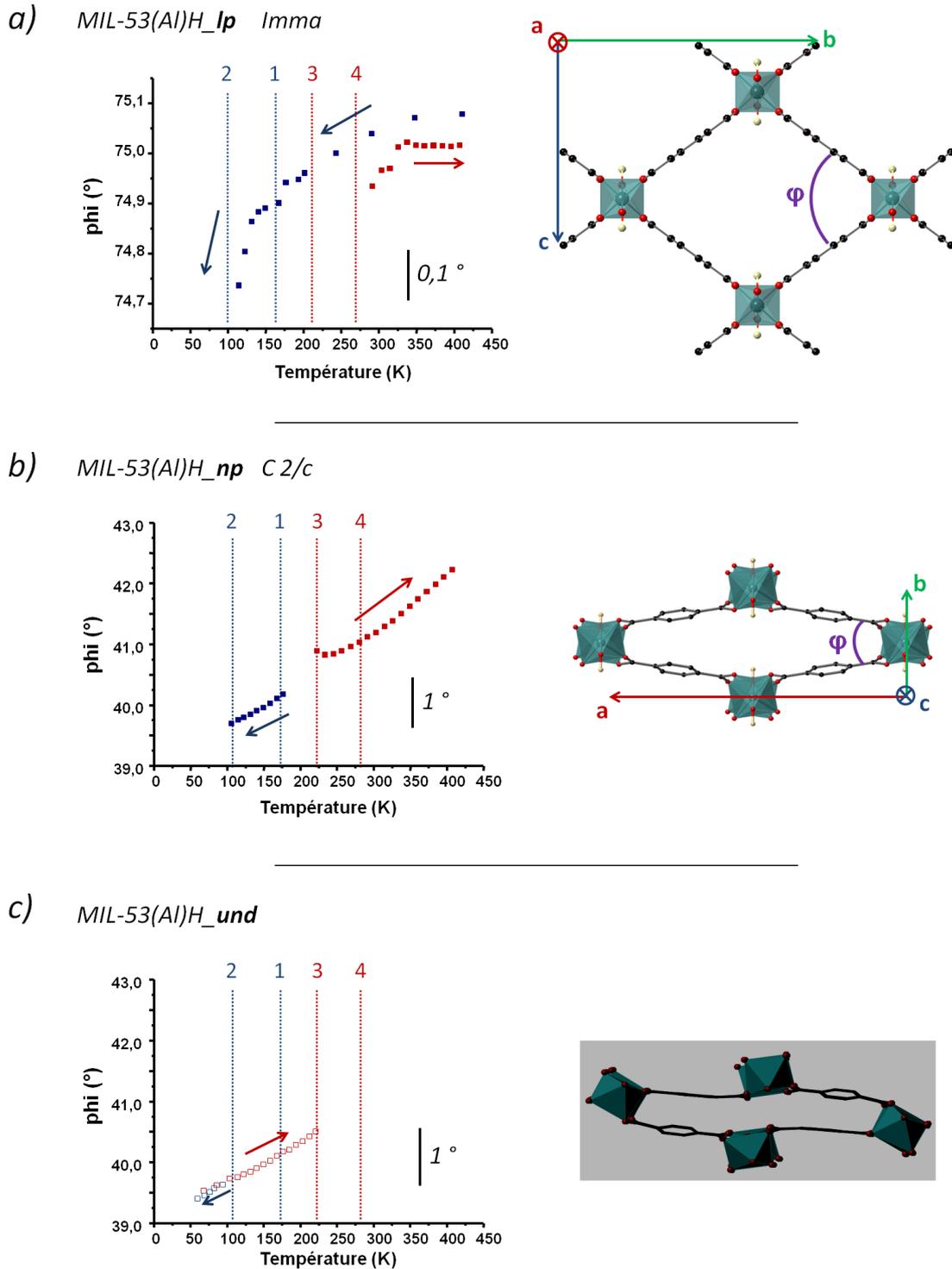


Figure 2.13. Evolutions de l'angle d'ouverture ϕ du losange poreux des phases **lp** (a) et **np** (b) du MIL-53(Al)H pendant le cycle en température. **c)** représente l'évolution hypothétique de ϕ dans la phase **und**. Les points bleus ont été obtenus lors de la descente en température (indiquée par les flèches bleues) et les points rouges lors de la remontée (indiquée par les flèches rouges). Les températures des transitions de phases observées lors de la descente en température (en bleu) et lors de la remontée (rouge) sont reportées sur les graphiques: 1 = **lp** \rightarrow **np** (170 K); 2 = **np** \rightarrow **und** (100 K); 3 = **und** \rightarrow **np** (220 K); 4 = **np** \rightarrow **lp** (280 K).

Dans la phase **np**, l'angle φ est fortement corrélé aux paramètres de maille a et b (c.f. équation A.4.2 dans la partie annexe), et par conséquent à la valeur en 2θ de la raie 110. L'évolution en 2θ de cette raie permet ainsi d'avoir une idée sur le comportement de l'angle (ouverture/fermeture) dans la phase **und**. La Figure 2.14 montre que la raie 110, une fois apparue, se déplace vers la droite pendant toute la descente. Hors l'angle φ de la phase **np** diminue également pendant la descente (Figure 2.13.b): un déplacement vers la droite de la raie 110 peut ainsi être associé à une diminution de l'angle φ pour la phase **und** entre 100 et 50 K. Lors du chauffage, l'angle évolue réversiblement vers la gauche, indiquant une réouverture progressive de φ entre 50 et 220 K.

La présence de nouveaux pics pour la phase **und** est en accord avec un déplacement atomique au sein du MOF. Comme φ semble diminuer, nous pensons qu'une réorientation des cycles aromatiques se produit lors de la contraction de la structure, ce qui pourrait expliquer la présence des nouveaux pics et la difficulté que nous avons rencontré à l'indexer.

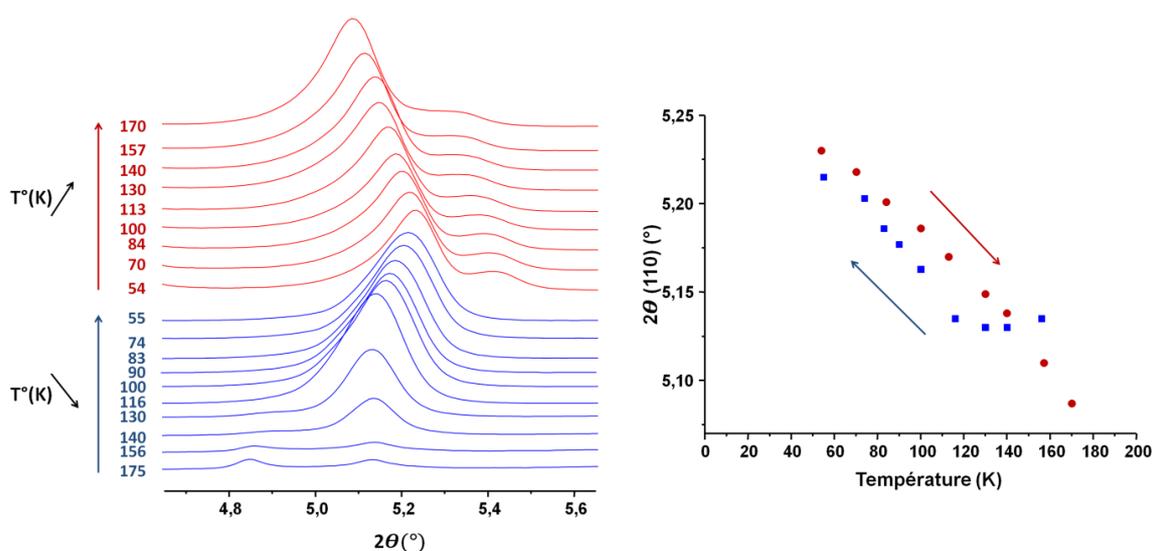


Figure 2.14. Evolution du pic correspondant au plan (110) de la phase MIL-53(Al)_{np} pendant le cycle ent température (dans la gamme 170 – 50 -170 K).

Les résultats indiquent que le passage d'une phase grands pores à une phase petits pores ne se fait pas en une seule étape, mais de manière continue (transition second ordre) avec des évolutions discontinues (transition premier ordre) lorsque les phases coexistent. Ceci montre qu'une corrélation/interaction existe entre les structures dont le passage de l'une à l'autre ne peut pas se réduire à un simple changement de phase avec un système ouvert ou fermé. En effet les angles d'ouverture des pores des trois configurations évoluent de manière continue avec la température.

3 Etude par RMN ^2H statique.

La mobilité des cycles aromatiques dans les structures MOFs a été observée par RMN ^2H du solide [8]-[11]. Dans l'étude du MIL-53(Al) à basse température, Liu et al. considère notamment cette mobilité comme un facteur probable à la mise en place du phénomène de flexibilité [4]. Kolokolov et al. ont observé par RMN ^2H que les cycles aromatiques du MIL-53(Al)_D étaient stables à 300 K [11]. Les auteurs n'ont ainsi pas jugé nécessaire de continuer leurs investigations à des températures inférieures. Il leur a donc été difficile de faire un lien entre la fermeture des pores à 170 K et la dynamique des ligands. En revanche, une autre étude RMN ^2H menée sur le composé MIL-53(Sc) par et Mowat et al. [7] mentionne qu'une rotation de 180° des cycles aromatiques des ligands est possible à 298 K et pourrait être à l'origine de la forme de 'bruitée' de leur spectre RMN.

Les expériences de diffraction ont mis en évidence l'importance de l'activation de l'échantillon sur la flexibilité, où une fermeture complète des pores a été observée à basse température. Nous avons donc choisi de reprendre l'étude de la mobilité des cycles aromatiques des ligands par RMN ^2H à basse température sur un échantillon activé sur la ligne de vide de l'ILV qui a montré son efficacité lors des expériences de DRX.

3.1 Préparation de l'échantillon.

Pour l'activation, la poudre de MIL-53(Al) a été placée dans une capsule cylindrique ($30 \times 5\pi \text{ mm}^3$) de verre borosilicate, elle-même soudée sur une cellule permettant de se relier à la ligne de pompage de l'ILV (Figure 2.15). L'échantillon a ensuite été chauffé à 140°C grâce à un bain d'huile et pompé sous vide secondaire pendant 12 h, avant d'être scellé sous vide après retour à température ambiante. Lors de la scellée, la capsule était placée dans un bain d'azote liquide pour éviter toute calcination de la poudre ce qui aurait pu entraîner la fermeture des pores du matériau. L'échantillon a donc été réchauffé à 130°C afin de s'assurer d'être en configuration **Ip**. Cette étape technique de soudure et scellée sur verre a été réalisée par Mr. Fabrice Zuccarelli, verrier à l'UVSQ.

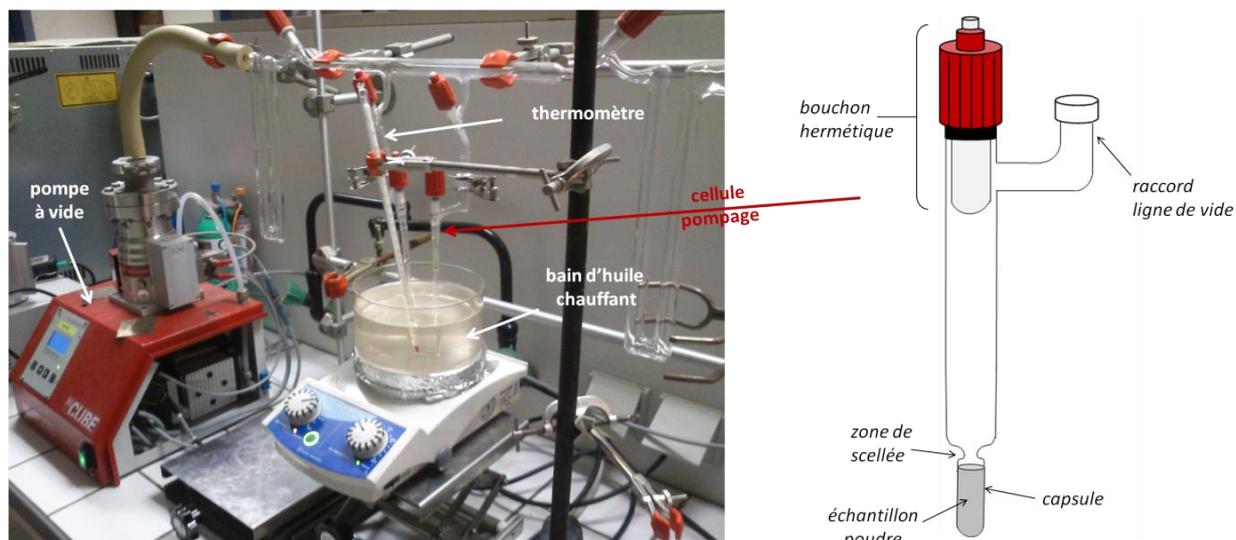


Figure 2.15. Montage et cellule de pompage pour activation des échantillons RMN.

Les spectres RMN ont été enregistrés avec une sonde statique à tête froide (gamme de température RT – 83 K) à Bruker Biospin (Karslsruhe, Allemagne) sur un spectromètre 600 MHz ($B_0 = 14$ T) avec une bobine 5 mm par Constantin Schalck.

3.2 La séquence de corrélation orientationnelle WURST-CPMG.

L'originalité de cette étude repose sur la séquence de pulses utilisée ici, la WURST-CPMG décrite dans le Chapitre 2 ^[12]. Un traitement des données a été spécialement mis au point par le Dr. Gerhard Fink de l'ILV afin de convertir les *spikelets* générés par le train d'écho de la séquence QCPMG par une forme de raie classique. Les échos sont sélectionnés séparément dans un premier temps (Figure 2.16.1) et subissent une transformée de Fourier (Figure 2.16.2) Ensuite les magnitudes de chaque transformée de Fourier sont sommées pour obtenir la forme du spectre quadripolaire classique sans *spikelet* (Figure 2.16.3). L'ensemble des données traitées est donné dans la partie annexe.

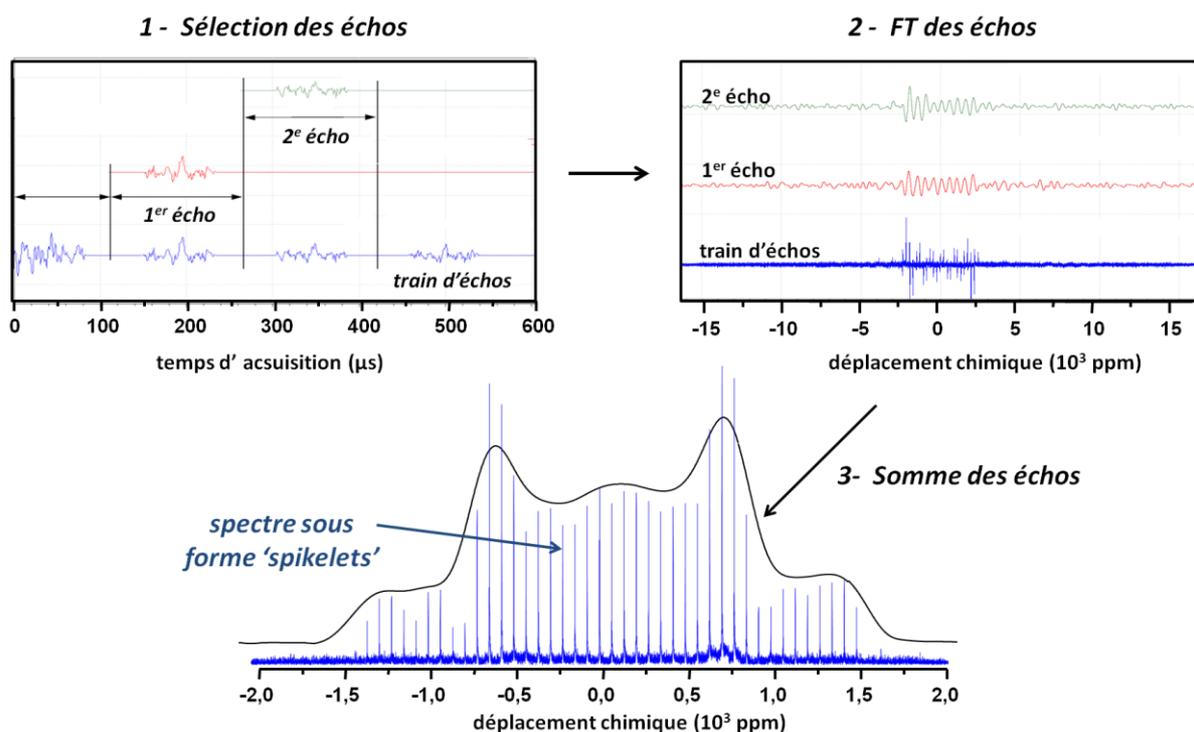


Figure 2.16. Procédure du traitement des données WURST-CPMG : 1- Les échos de la séquence WURST-QCPMG sont sélectionnés séparément ; 2 - Une transformée de Fourier (FT) est exécutée pour chaque écho; 3- La somme des magnitudes des FT (ligne noire) donne une forme correspondant au spectre original composé de spikelets sur le spectre ^2H du MIL-53(Al)_D.

Après l'acquisition des données, la méthode consiste ensuite à simuler la forme de raie et de la comparer quantitativement avec celle du spectre expérimental. Des informations en sont extraites sur le mécanisme de mouvement des cycles aromatique des ligands et sur d'autres paramètres cinétiques comme la constante de rotation k , la constante quadripolaire C_Q et le paramètre d'asymétrie η_Q . Les spectres ont été simulés avec l'outil de simulation NMR-WEBLAB développé par l'équipe du Dr. Spiess et accessible sur internet ^[13]. Ce programme conçu pour décrire la dynamique moléculaire dans des solides ou liquides anisotropes, permet l'interprétation de spectres RMN unidimensionnel (1D) dans le cas de mouvements définie autour d'un cône (Figure 2.17).

Ces mouvements correspondent soit à des sauts discrets d'ordre 2-, 3-, 4-, 6- ou à une rotation continue (dans le cas limite de mouvements rapides) autour de l'axe du cône. Les sauts entre chaque site sont supposés instantanés et distribués de manière égale sur le cône (à l'exception des sauts entre 2- et 3- sites). Chaque site i est caractérisé par le même angle polaire θ et un angle azimutal ϕ_i , par rapport à un système de coordonnées propre au cône (CF), où l'axe $z^{(CF)}$ pointe vers de l'axe du cône et $x^{(CF)}$ est placé symétriquement entre les deux sites.

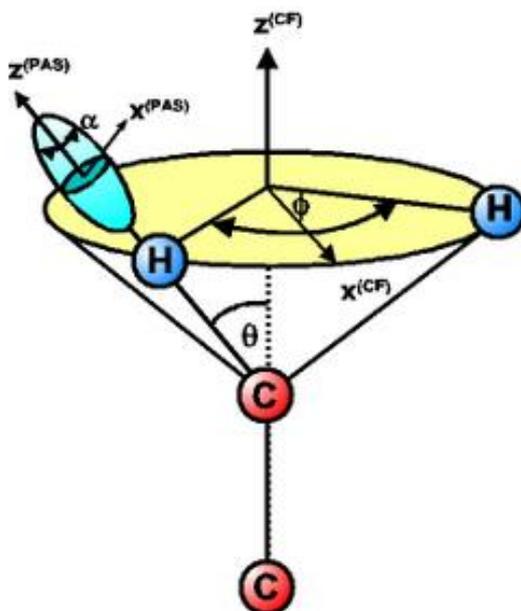


Figure 2.17. Modèle de cône utilisé par le programme NMR-WEBLAB^[13] pour les simulations de spectres 1-D. Le saut entre différents sites de la liaison C²H (sphères rouge et bleue respectivement) est décrit par l'angle azimutal ϕ autour de l'axe du cône. L'angle d'ouverture du cône est de 2θ . Un repère de coordonnées CF est défini où l'axe $z^{(CF)}$ est le long de l'axe du cône et où $x^{(CF)}$ est placé symétriquement entre les deux sites. L'ellipsoïde (en bleu ciel) représente le tenseur d'interactions. Si le tenseur d'interaction n'a pas de symétrie axiale, l'angle α est nécessaire pour définir des axes $x^{(PAS)}$ et $z^{(PAS)}$ pour en définir l'orientation par rapport au repère du cône. Dans le cas contraire, il n'y a pas d'orientation à définir et α peut être supprimé.

Un repère de coordonnées propre au système étudié (PAS) est aussi défini. Dans le cas où l'axe $z^{(PAS)}$ coïncide avec l'axe de la liaison formé par l'élément étudié (liaison $-C^2H$ dans notre cas), la dynamique peut être complètement décrite par le cône et l'angle de saut, ainsi que la fréquence des sauts et un régime des populations. Dans le cas contraire, d'autres paramètres concernant l'orientation de la molécule mobile doivent être pris en compte (c.f. Figure 2.17).

La forme finale des spectres est obtenue après la transformée de Fourier de l'équation :

$$H_Q^{(1)} = \frac{e^2 q Q}{8I(2I - 1)\hbar} [3\cos^2\beta_Q - 1 + \eta_Q \sin^2\beta_Q \cos 2\alpha_Q]$$

La puissance de cette méthode réside dans sa fenêtre cinétique : l'analyse de la forme de raie permet une évaluation quantitative des mouvements de rotation dans les solides, avec des fréquences de saut comprises entre 10^{-4} Hz et 10^{-8} Hz. Les énergies d'activation de ces sauts peuvent ensuite être déduites à partir du tracé d'une courbe d'Arrhénius.

3.3 Résultats.

Les spectres ont été acquis entre 298 et 83 K. Après une première acquisition à 298 K, l'échantillon de MIL-53(Al)D vide a été refroidi à 83 K. Des spectres ont été obtenus lors de la remontée en température à 83 – 170 – 200 – 230 – 270 – 298 K. La forme des spectres est représentative des noyaux quadripolaires avec une constante d'interaction quadripolaire de 135 kHz typique d'une liaison C-D dans un noyau aromatique.

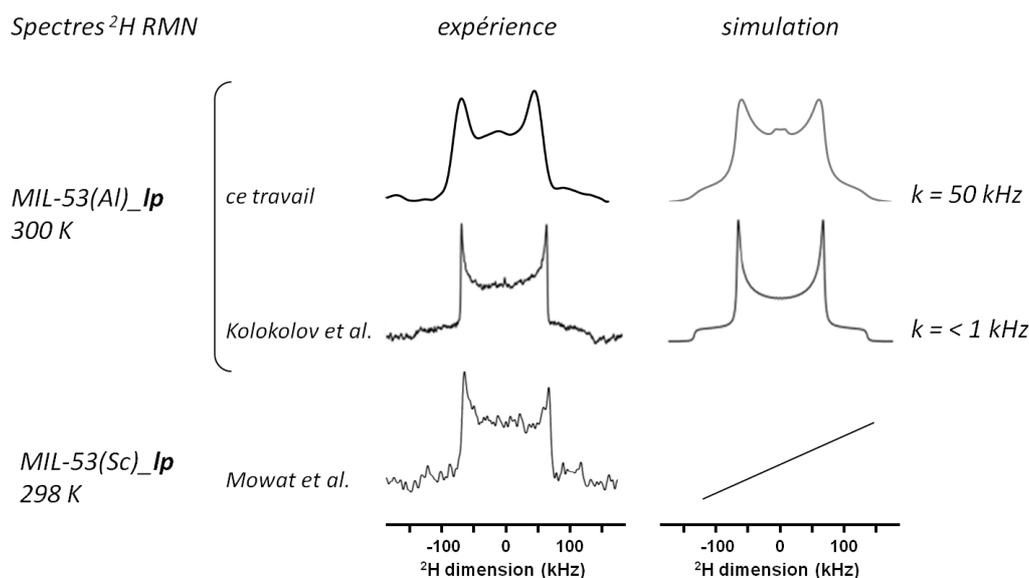


Figure 2.18. Comparaison des spectres ^2H RMN statique expérimentaux (à gauche) et simulés (à droite) avec ceux obtenus par Kolokolov et al.^[11] sur le MIL-53(Al)_D à 300 K et ceux du MIL-53(Sc) par Mowat et al.^[7].

Le spectre à 298 K, avant refroidissement, est différent de celui de Kolokolov et al. (Figure 2.18). Les bandes satellites sont plus faibles et un signal central entre les deux raies quadripolaires apparaît. Alors que le spectre de la littérature est décrit avec des ligands statiques, il peut être décrit ici par un saut entre deux sites avec une oscillation maximale de 45° autour de leur axe de symétrie C_2 . Le spectre a été simulé avec l'outil NMR-WEBLAB^[13] avec un angle $\theta = 60^\circ$, un paramètre d'asymétrie $\eta_0 = 0,03(1)$, une contribution lorentzienne de l'élargissement de 6 kHz, un délai de pulsation de $\tau = 5 \mu\text{s}$ et un angle de saut $\phi = 90^\circ$ entre les deux positions (soit un angle de 45° de part et d'autre de l'axe C_2) équivalent à un $\pi/2$ -flip (Figure 2.19). Les mouvements observés jusqu'à maintenant pour les MIL-53 à des températures plus élevées, correspondaient à des sauts de 180° entre deux sites autour de la liaison $C_{\text{phenyl}} - C_{\text{COO}}$ du ligand, ce qui se traduit par l'apparition de deux 'pics' supplémentaires sur la forme des raies^[11]. Ici un seul 'pic' supplémentaire est observé, ce qui correspond à des mouvements des cycles de plus faible amplitude. Pour atteindre un

saut complet entre les deux positions, il faut traverser une barrière énergétique permettant d'avoir des oscillations autour de l'axe supérieure à 90° .

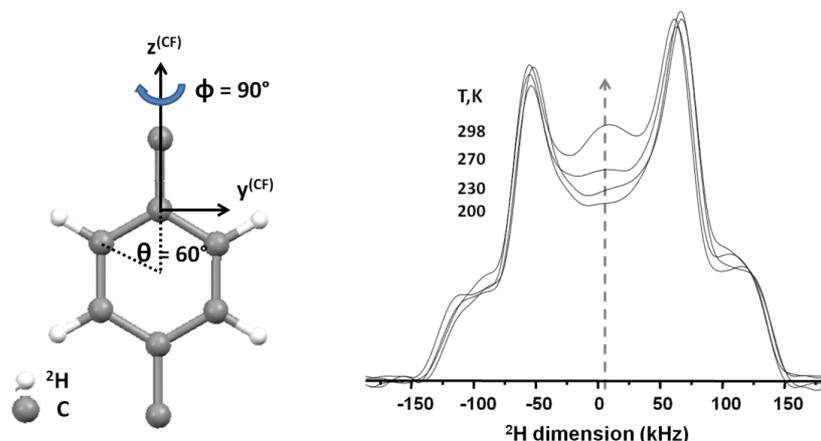


Figure 2.19. A gauche, ligand bdc et son cycle aromatique avec les axes et angles du cône utilisé pour les simulations de spectres avec NMR-WEPLAB. A droite, spectre ^2H RMN WURST-QCPMG du Mil-53(Al)D en fonction de la température; la flèche en pointillés gris montre la forme caractéristique de l'oscillation des cycles aromatiques s'amplifiant avec la température.

Entre 83 et 200 K les cycles aromatiques sont statiques. Le signal résultant d'une oscillation des cycles aromatiques apparaît faiblement sur le spectre à 230 K. Il va s'intensifier progressivement jusqu'à 298 K (Figure 2.19). L'ensemble des spectres acquis à partir de 83 K et l'estimation de la fréquence de saut k_f , entre chaque site sont représentés Figure 2.20.

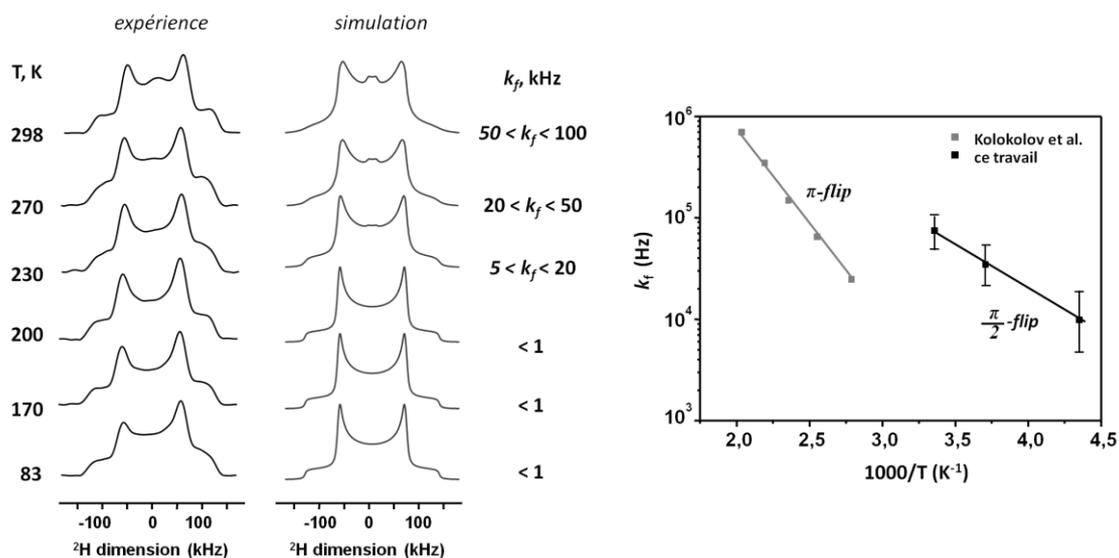


Figure 2.20. A gauche, spectres expérimentaux et simulés en fonction de la température du MIL-53(Al)D. k est la constante de saut des cycles téraphtaliques. A droite, courbe d'Arrhenius de la constante de saut k_f en fonction de la température. Les données déterminées par Kolokolov et al. (en rouge) ont été obtenues en simulant un saut de 180° , alors qu'un saut de 90° a été appliqué pour les données de ce travail (en noir).

Une courbe d'Arrhénius (Figure 2.20) représentant la constante de saut k_f en fonction de la température a été tracée afin de déterminer l'énergie d'activation des oscillations $E_{Al_BT} = 15 \pm 4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ainsi que la constante d'oscillation à l'origine $k_{0Al_BT} = (1,0 \pm 0,9) \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. L'incertitude est importante, elle provient du faible nombre de points de mesure où la mobilité apparaît et de la qualité des spectres obtenus après la procédure de traitement des données décrite dans le paragraphe 3.2. Les valeurs déterminées par Kolokolov et al.^[11] à haute température sont représentées à titre de comparaison. Les énergies d'activation et les constantes de saut à l'origine déterminées pour d'autres MOFs vides sont répertoriées dans le Tableau 2.1 :

Tableau 2.1. Energie d'activation, facteur pré-exponentiel et angle de saut de la rotation des groupes phényles autour de la liaison $C_{Phenyl}-COO-$ des ligands téréphtaliques pour différents types de MOF.

MOF	$E_{act} \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	$k_0 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	angle de saut (°)	Référence
MOF-5(Zn)	47 ± 8	$0,2 \times 10^{12}$	π	[14]
UiO-66(Zr)	30 ± 2	$(0,5 \pm 0,8) \times 10^{12}$	π	[10]
MIL-47(V)	45 ± 1	$(1,4 \pm 0,3) \times 10^{10}$	π	[9]
MIL-53(Cr)	41 ± 1	$(2,0 \text{ } 0,3) \times 10^{10}$	π	[9]
MIL-53(Al)	37 ± 1	$0,6 \text{ } 0,2 \times 10^{10}$	π	[11]
MIL-53(Al)	15 ± 4	$1,0 \text{ } 0,9 \times 10^7$	$\pi/2$	ce travail

L'énergie d'activation déterminée dans le cadre de cette thèse est environ la moitié de celles trouvées dans les travaux précédents. La différence entre les propriétés de mobilité (oscillation/rotation) observée, peut trouver plusieurs explications :

- **La procédure d'activation des matériaux étudiés :**

La présence de gaz dans les pores perturbe le processus de fermeture de la structure (paragraphe 3.1); l'encombrement stérique autour des ligands étant différent dans ce cas, leur mobilité en sera donc affectée. Une meilleure activation de notre part peut expliquer la présence de la mobilité à 298 K.

- **L'histoire thermique de l'échantillon :**

Il a été vu dans les paragraphes précédents que des changements de phase se produisaient à basse température. En effet, la structure est en configuration **und** à 83 K

selon les expériences de diffraction. De plus, deux changements de phases sont observés lors de la montée en température entre 170 – 240 K (**und** → **np**), et entre 280 – 400 (**np** → **lp**). La mobilité observée peut être due à de la phase **lp** apparaissant dans cette gamme de température.

4 Etude par diffraction neutronique.

4.1 Développements instrumentaux.

Le MIL-53(Al)D dont les ligands sont deutérés a été utilisé pour les études de NPD afin de limiter le bruit de fond issu de la diffusion incohérente des atomes ^1H . Pour les différentes expériences des cryofours (de type « Displex » sur G6.1 ou « Orange » sur G4.4) où la thermalisation est assurée par une atmosphère d'hélium ($\approx 10^{-2}$ mbar) ont été utilisés, avec comme avantage de limiter le risque de piégeage de gaz externe (O_2 , N_2 , H_2O) grâce au phénomène de cryopompage.

Par contre, l'utilisation d'un porte-échantillon en vanadium pose de nouveau le problème de l'activation préalable de l'échantillon avant fermeture hermétique du conteneur en vanadium. Un porte échantillon standard ne permet pas une activation optimum (Figure 2.21). Le protocole mis en place consiste donc en l'utilisation d'un porte échantillon en vanadium ($100 \times 10\pi \text{ mm}^3$) muni d'un système en cuivre relié à une pompe fournissant un vide secondaire. Le porte échantillon est ensuite placé dans un bain d'huile à 140°C pour activation pendant 24 heures. L'échantillon est ensuite scellé grâce à une pince à sertir sectionnant le tuyau de cuivre du système, tout en maintenant la poudre sous vide.

La bonne étanchéité de notre système est attestée par la fermeture quasi complète des pores du MIL-53(Al)D (Figure 2.21), et la transition du groupe d'espace *Imma* vers *C2/c*, alors que la structure conserve le même groupe *Imma* lorsque l'échantillon n'est pas scellé sous vide. Environ 10% de phase ouverte est encore présent à cette température. Un chauffage prolongé aurait peut-être permis une fermeture complète, mais la grande quantité de poudre (10 cm^3) semble difficile à désorber totalement comme il fut probablement le cas pour Liu & al.^[4].

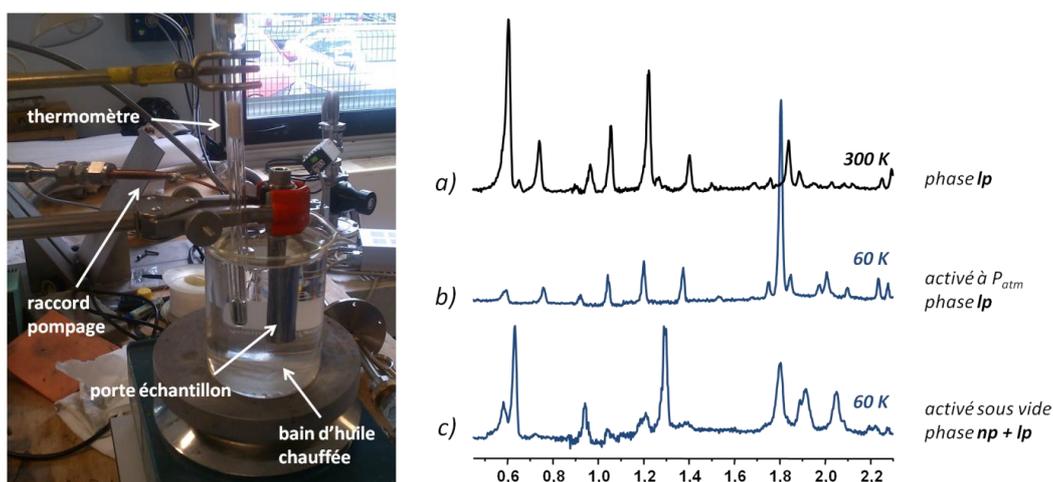


Figure 2.21. Photo du montage d'activation du porte échantillon G4.4 permettant le pompage et scellage sous vide. A droites diagrammes de NPD de MIL-53(Al) enregistrés à 300 K (a) et à 50 K sur un échantillon activé et scellé à pression atmosphérique (b) et activé et scellé sous vide (c). L'échantillon sous vide se ferme en *np* alors que l'échantillon à pression ambiante reste ouvert en *Ip*.

4.2 Affinement de la phase *Ip* par NPD haute résolution.

L'étude RMN a révélé la mobilité des cycles aromatiques à température ambiante. Cette mobilité affecte notamment les atomes d'hydrogène/deutérium des ligands, non détectés par DRX. Nous allons maintenant proposer un modèle structural amélioré à partir de l'affinement d'un diagramme de haute résolution NPD de l'échantillon MIL-53(Al)_D deutéré à 400 K enregistré sur le diffractomètre G4.4 du LLB (Figure 2.22). Les données cristallographiques déterminées par Liu et al ^[4] ont servi de point de départ à l'affinement (Tableau A.2.1 dans l'Annexe III).

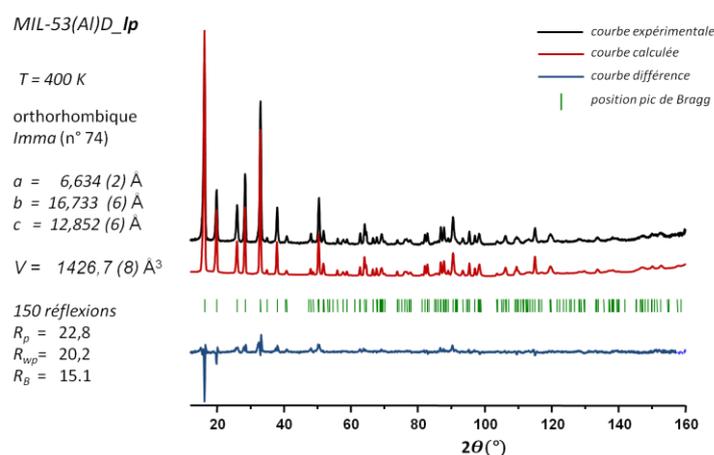


Figure 2.22. Affinement Rietveld du diagramme du MIL-53(Al)_D *Ip* acquis à 400 K avec le diffractomètre G44 du LLB ($\lambda = 2,895$ Å).

Des paramètres d'agitation thermique anisotrope (B_{aniso}) ont été utilisés pour l'affinement. Les ellipsoïdes représentatifs des déplacements atomiques moyens des atomes de deutériums et carbones aromatiques sont orientés perpendiculairement à l'axe défini par les carboxylates (Figure 4.23). A noter aussi que les atomes des carbones carboxylates présentent une agitation thermique orientée de manière identique, i.e. orthogonale à l'axe défini par les oxygènes carboxylates (Oc). Il ressort aussi de cet affinement que la position de l'hydrogène des hydroxydes pontant est définie par un ellipsoïde orienté perpendiculairement à la direction des chaînes d'octaèdres d'aluminium.

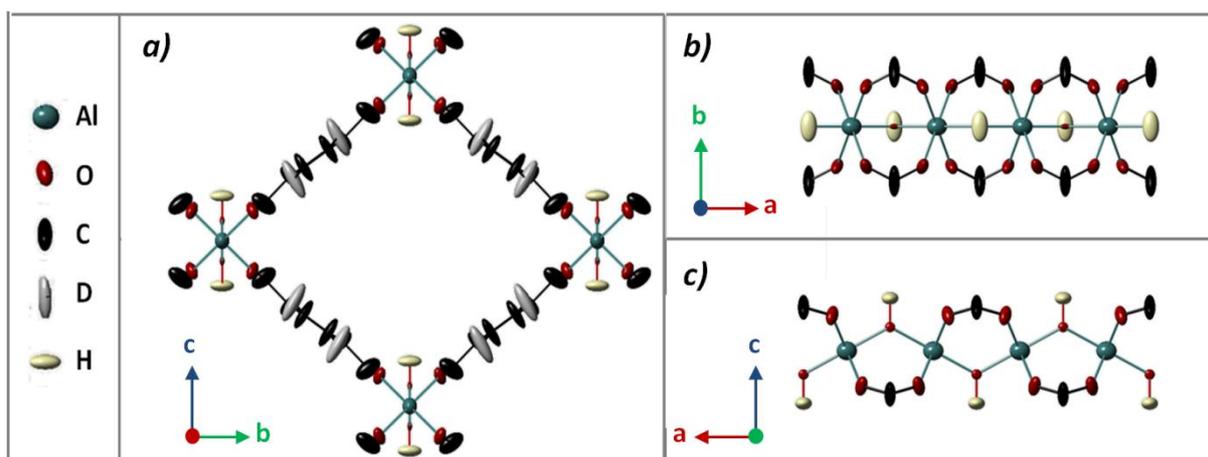


Figure 4.23. Modélisation de la structure du MIL-53(Al)D_Ip à 400 K après affinements des paramètres d'agitation thermique anisotrope.

Conclusion.

Lors de ces études à basse température nous avons pu voir que les changements de phases en température étaient plus complexes qu'un simple passage de phase ouverte à phase fermée. Ceci a été rendu possible grâce à une bonne activation sous vide de l'échantillon, qui est une étape assez difficile à réaliser expérimentalement, raison pour laquelle plusieurs expériences ont été réalisées avant l'obtention de résultats exploitables.

Les expériences de XRPD synchrotron ont montré que la fermeture du MIL-53(Al) débute entre 170 et 160 K lors d'un refroidissement en température confirmant ainsi les résultats obtenus par Liu et al en 2008 ^[4] et par Mendt et al. en 2010 ^[5]. Cependant les auteurs précédemment cités ne sont pas parvenus à fermer complètement la structure contenant encore 10 - 20 % de phase **Ip** à 77 K. Une fermeture totale du matériau alors en phase **np**, a eu lieu à une température de 100 K lors de nos expériences, où un nouveau changement s'est produit progressivement jusqu'à 50 K. Lors de la remontée en température

l'échantillon conserve une phase **und** indéterminée jusqu'à 170 K où le MIL-53(Al) reprend progressivement sa configuration **np** jusqu'à 220 K. La réouverture des pores a commencé à 280 K, valeur inférieure aux 320 - 330 K présenté dans la littérature, pour s'achever vers 380 K. Le suivi de l'angle d'ouverture a montré que les transitions de phase étaient induites par une évolution continue des paramètres de maille.

Le tracé des courbes d'hystérèse de la quantité de phase **lp** par Liu et Mendt ont été réalisés par des méthodes spectroscopiques (INS et RPE respectivement) où des modes vibratoires caractéristiques ont été attribués à chacune des phases. Les changements structuraux observés sous $T = 100$ K lors de notre étude par diffraction, ont ainsi pu ne pas être détecté par les auteurs des études précédentes.

La qualité de l'activation des échantillons peut aussi expliquer les divergences obtenues. En effet, l'étude RMN du solide a montré une mobilité des cycles aromatiques aux environs de 200 K sur un MIL-53(Al) ayant préalablement subi une trempe rapide à 100 K, alors que l'étude de Kolokolov et al. en 2014 ^[11] présente des ligands statiques à 300 K. L'étude en diffraction a montré que des changements de phase ont lieu à des températures similaires, ce qui laisse penser que la dynamique des ligands contribue de façon importante aux transitions structurales.

La dynamique est cependant définie ici par une énergie d'activation E_{act} de 15 kJ.mol^{-1} et des oscillations de 90° , qui sont deux fois plus faibles que celle précédemment décrite ($E_{act} = 37 \text{ kJ.mol}^{-1}$, et saut de 180° ou *flip-flop*). Une description structurale améliorée a aussi pu être établie grâce à l'utilisation de paramètres d'agitation thermique anisotrope lors de l'affinement Rietveld d'un diagramme NPD.

Les résultats présentés dans ce Chapitre 2 ont permis non seulement d'améliorer la compréhension du comportement de la structure à basse température par la découverte d'une nouvelle transition structurale et d'une activité des ligands à partir de 200 K, mais aussi de mettre en valeur l'importance d'une bonne activation du matériau étudié. De plus la variation continue de l'angle d'ouverture entre les transitions de phase de premier ordre, montre qu'un processus de second ordre doit être employé dans les calculs de modélisation des changements structuraux des systèmes MIL-53s. La notion d'ordre dans les transitions structurales fait cependant appel à des notions complexes de thermodynamiques qui dépassent le cadre de cette thèse

Ce Chapitre illustre en outre parfaitement la nécessité d'employer différentes méthodes de caractérisation et le soin qu'il faut apporter à l'interprétation des résultats complémentaires entre eux.

Références.

- [1] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, and G. Férey, "A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration.," *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 1373–1382.
- [2] A. Boutin, D. Bousquet, C. Paristech, A. Ballandras, G. Weber, I. Bezverkhyy, J. Bellat, D. Cedex, G. Ortiz, J. Paillaud, C. Marichal, H. Nouali, and J. Patarin, "Temperature-Induced Structural Transitions in the Gallium-Based MIL-53 Metal – Organic Framework," *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 8180–8188.
- [3] E. F. Garman and T. R. Schneider, "Macromolecular Cryocrystallography," *J. Appl. Crystallogr.*, **1997**, *30*, 211–237.
- [4] Y. Liu, J. H. Her, A. Dailly, A. J. Ramirez-Cuesta, D. a. Neumann, and C. M. Brown, "Reversible structural transition in MIL-53 with large temperature hysteresis," *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 11813–11818.
- [5] M. Mendt, B. Jee, N. Stock, T. Ahnfeldt, M. Hartmann, D. Himsl, and A. Pöpl, "Structural phase transitions and thermal hysteresis in the metal-organic framework compound MIL-53 as studied by electron spin resonance spectroscopy," *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 19443–19451.
- [6] F. Millange, N. Guillou, R. I. Walton, J.-M. Grenèche, I. Margiolaki, and G. Férey, "Effect of the nature of the metal on the breathing steps in MOFs with dynamic frameworks," *Chem. Commun.*, **2008**, 4732.
- [7] J. P. S. Mowat, V. R. Seymour, J. M. Griffin, S. P. Thompson, A. M. Z. Slawin, D. Fairen-Jimenez, T. Duren, S. E. Ashbrook, and P. A. Wright, "A novel structural form of MIL-53 observed for the scandium analogue and its response to temperature variation and CO₂ adsorption," *Dalt. Trans.*, **2012**, *41*, 3937–3941.
- [8] S. L. Gould, D. Tranchemontagne, O. M. Yaghi, and M. A. Garcia-garibay, "Amphidynamic Character of Crystalline MOF-5: Rotational Dynamics of Terephthalate Phenylenes in a Free-Volume, Sterically Unhindered Environment," *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 3246–3247.
- [9] D. I. Kolokolov, H. Jobic, A. G. Stepanov, V. Guillerm, T. Devic, C. Serre, and G. Férey, "Dynamics of benzene rings in MIL-53(Cr) and MIL-47(V) frameworks studied by ²H NMR spectroscopy," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2010**, *49*, 4791–4794.
- [10] D. I. Kolokolov, A. G. Stepanov, V. Guillerm, C. Serre, B. Frick, and H. Jobic, "Probing the Dynamics of the Porous Zr Terephthalate UiO-66 Framework Using ²H NMR and Neutron Scattering," *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *116*, 12131–12136.
- [11] D. I. Kolokolov, A. G. Stepanov, and H. Jobic, "Guest Controlled Rotational Dynamics of Terephthalate Phenylenes in Metal–Organic Framework MIL-53(Al): Effect of Different Xylene Loadings," *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 15978–15984.
- [12] L. A. O. Dell, A. J. Rossini, and R. W. Schurko, "Acquisition of ultra-wideline NMR spectra from quadrupolar nuclei by frequency stepped WURST – QCPMG," *Chem. Phys. Lett.*, **2009**, *468*, 330–335.
- [13] V. Macho, L. Brombacher, and H. W. Spiess, "The NMR-WEBLAB: an Internet Approach to NMR Lineshape Analysis," **2001**, *432*, 405–432.
- [14] J. Gonzalez, R. N. Devi, D. P. Tunstall, P. A. Cox, and P. A. Wright, "Deuterium NMR studies of framework and guest mobility in the Metal–Organic Framework compound MOF-5," *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**, *84*, 97–104.

Chapitre 3.

**Flexibilité en température de
MIL-53(AI) sous différentes atmosphères.**

Introduction.

Le chapitre précédent a permis de mieux comprendre le mécanisme d'ouverture/fermeture du MIL-53(Al) vide avec la température. Lors des expériences à basse température sur la ligne CRISTAL, les échantillons non scellés sous vide ne présentaient pas de changement de phase et conservaient une configuration à pores ouverts $1p$ alors qu'ils étaient déshydratés. La présence d'air dans l'échantillon semble donc jouer un rôle important dans la stabilité de la structure de ce matériau poreux. L'étude à basse température d'un MIL-53(Al) placé sous atmosphère contrôlée de diazote (N_2), dioxygène (O_2) et d'argon (Ar) est présentée dans ce Chapitre 3. Un système de contrôle de gaz a été installé et mis au point sur la ligne CRISTAL pour permettre un suivi *in situ* du comportement du MOF. Différentes variations structurales ont été observées non seulement par rapport au matériau vidé, mais aussi suivant le gaz utilisé.

1 Développements instrumentaux.

L'étude du MIL-53(Al) en température sous influence de gaz a été réalisée grâce à la table de contrôle de gaz installée sur la ligne CRISTAL grâce au financement de Rennes Métropole et la collaboration de l'équipe du Dr. Thierry Bataille de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (UMR CNRS 6226).

Le contrôle atmosphérique d'une poudre contenue en capillaire nécessite une instrumentation particulière devant s'adapter à l'environnement de la ligne synchrotron. Plusieurs systèmes ont été décrits dans la littérature permettant l'étude des propriétés d'adsorption et variations structurales de matériaux poreux et notamment des MIL-53s^{[1][2]}. En effet l'utilisation ici de capillaire de 0,7 mm de diamètre requiert un outillage de petite dimension devant rester hermétique. Comme l'étude porte sur l'influence de la basse température sous atmosphère contrôlée, l'installation d'une soufflette ainsi que de la boîte antigivre en Plexiglas® est aussi nécessaire.

Nous avons donc opté pour une cellule (Figure 3.1) de petite taille développée par le Dr. Thierry Bataille et al. permettant l'utilisation simultanée des différents composants. Elle est composée d'une pièce Swagelok® (5) sur laquelle a été soudé un tuyau en aluminium fileté permettant le branchement par écrou (E) au tuyau d'arrivée de gaz (C). Le capillaire contenant l'échantillon (4) est fixé grâce à un écrou (3), et maintenu hermétiquement avec un joint torique (1) et une tête métallique (2). L'utilisation du joint torique permet la jonction

verre/métal du capillaire à la cellule métallique en limitant le risque de cassure. Le tuyau métallique 0,8 mm Swagelok® est ensuite relié à la table permettant le contrôle du gaz et le pompage de la poudre. Une pompe permettant un vide primaire a été utilisée pour le pompage de l'échantillon.

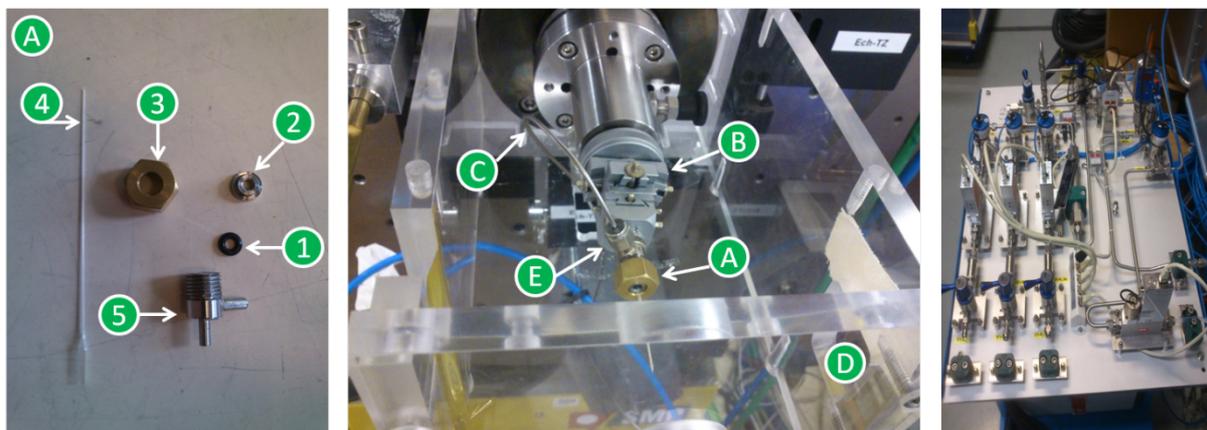


Figure 3.1. A gauche, cellule de gaz et ses composants (A) ; joint torique (1), tête de serrage (2), écrou (3), capillaire $\varnothing = 0,7\text{mm}$ (4), pièce soudée (5). Au milieu, installation de la cellule sur la ligne CRISTAL : (B) tête goniométrique ; (C) tuyau d'arrivée de gaz ; (D) boîte antigel ; (E) écrou. A droite, photo de la table de contrôle de gaz et de pompage

2 Réversibilité sous air.

Un premier suivi en température a été réalisé sur la ligne CRISTAL sur un échantillon déshydraté, mais scellé sous air. Celui se présente sous sa forme ouverte orthorhombique (*Imma*) MIL-53(Al)H_{1p} (c.f. Figure A.3.1 dans l'annexe) au début du cycle en température 300 – 50 – 300 K. Des diagrammes ont été acquis tous les 10 K avec un temps de stabilisation de 5 min à chaque température. Ceux-ci sont représentés ci-dessous sur la Figure 3.2.

Lors de la baisse en température, un changement structural se produit entre 180 et 170 K, avec un passage en monoclinique C2/c, suivi d'un décrochement et d'une variation significative des paramètres de maille entre 110 K et 50 K (voir les affinements de Le Bail des Figures A.3.2 et A.3.3 dans l'annexe). Contrairement aux résultats présentés dans le Chapitre 2, ces évolutions ne sont assimilées ni à une diminution du volume de maille, ni à une fermeture des pores.

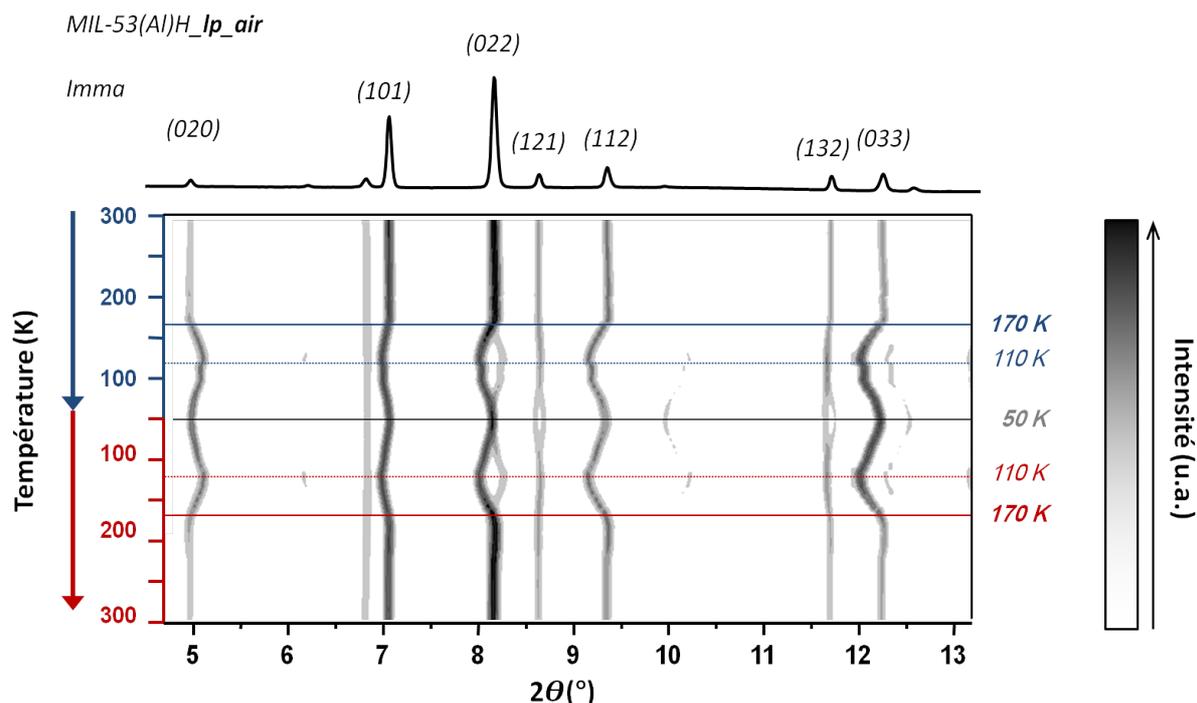


Figure 3.2. Thermodiffractogrammes en représentation 2D contour du MIL-53(Al)H déshydraté et scellé sous air lors d'un cycle en température 300 – 50 – 300 K obtenu sur la ligne CRISTAL ($\lambda = 0,7252 \text{ \AA}$). Les températures « critiques » (décrochements/transitions de phase) sont indiquées à droite en bleu lorsque $T \searrow$ et en rouge lorsque $T \nearrow$; en haut : projection du diagramme du MIL-53(Al) acquis à 300 K ; à droite : échelle des intensités des pics de Bragg.

Le suivi du paramètre colinéaire à l'axe des chaînes des cations d'aluminium (nommé $a-c$ car il correspond au paramètre de maille a dans le groupe $Imma$ et à c dans le groupe $C2/c$) et de l'angle d'ouverture φ du pore (Figure 3.3) montre cependant une certaine flexibilité structurale de type effet de grossissement (*swelling*) :

- le paramètre $a-c$ reste constant jusqu'à 110 K, puis diminue de $0,018 \text{ \AA}$ jusqu'à 50 K;
- φ restent constant entre 300 et 180 K. L'angle augmente ensuite de $4,4^\circ$ jusqu'à 110 K, avant de diminuer lui aussi de $3,9^\circ$ jusqu'à 50 K.

La baisse de température n'affecte donc pas les paramètres de maille de manière homogène ; elle entraîne l'ouverture des pores et une augmentation du volume de maille quand T décroît jusqu'à 110 K ($+ 27 \text{ \AA}^3$), puis une contraction de la chaîne des AlO_6 qui conduit à une diminution du volume de maille ($- 31 \text{ \AA}^3$) pour les températures plus basses. Le second fait marquant de cette expérience est la bonne réversibilité de l'évolution des paramètres de maille lors du retour à température ambiante. Aucun signe d'hystérèse n'est observé.

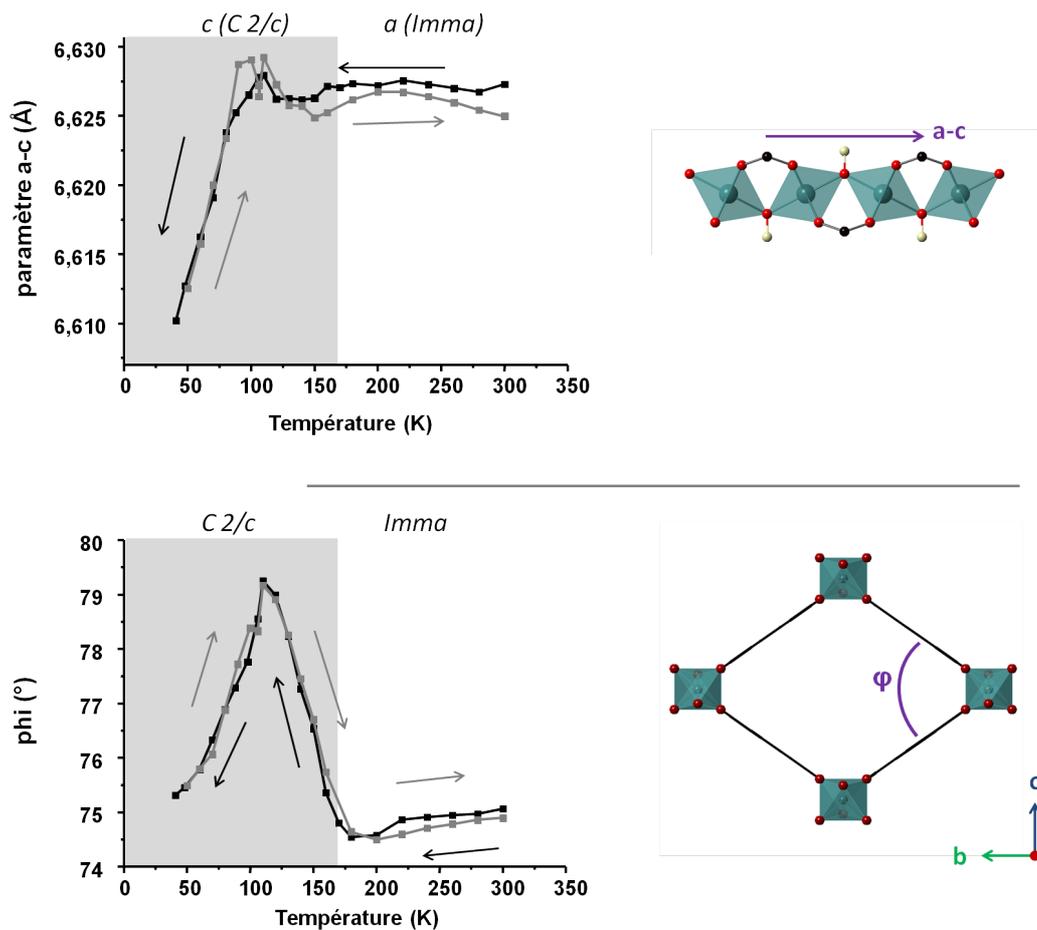


Figure 3.3. Evolution du paramètre de maille a/c et de l'angle d'ouverture φ du MIL-53(Al)H scellé sous air lors du cycle en température 300-90-300 K. A droite sont représentés la chaîne d'octaèdre d'aluminium et un pore de la structure MIL-53(Al)H_{1p} dans le groupe d'espace $Imma$. Les flèches et carrés noirs indiquent les évolutions et les valeurs obtenues lors de la baisse en température (300 – 50 K) et les flèches grises obtenues lors de la remontée à température ambiante (50 – 300 K).

La différence par rapport au suivi du matériau scellé sous vide, est la présence d'air dans le capillaire (diazote N_2 , dioxygène O_2 ...) et donc au sein de la structure. Nous avons ainsi réitéré cette étude du réseau MIL-53(Al) sous atmosphères de N_2 , O_2 et d'Ar afin de déterminer les rôles différents gaz de l'air sur les phénomènes observés.

3 Suivi *in situ* à basse température de MIL-53(Al) sous pression de N₂, O₂ et d'Ar.

Des diffractogrammes des échantillons de MIL-53(Al)H sous atmosphère de N₂, O₂ et d'Ar (1 atm à température ambiante) ont été enregistrés tous les 10 K sur une gamme de température 300 - 100 K sur la ligne CRISTAL ($\lambda = 0,66973 \text{ \AA}$) avec le détecteur MAR. Le N₂, et l'O₂ ont été choisis en tant que composants principaux de l'air et l'Ar comme gaz neutre pour mieux comprendre l'implication de chacun d'entre eux sur la stabilité de la structure. Les isothermes d'adsorption de ces trois gaz dans MIL-53(Al)H ont été obtenues à 303 et 285 K par Rallapalli et al.^{[3][4]}. Les capacités d'adsorption sont proches avec une meilleure affinité pour le N₂ à 300 K ($N_2/O_2 = 1,6$; $N_2/Ar = 1,3$, $Ar/O_2 = 1,3$), les divergences observées ayant été attribuées à l'influence de la polarisabilité des molécules hôtes ^[4]. Des différences de comportement structural sont donc attendues entre l'adsorption de N₂, O₂ et Ar dont les principales propriétés sont reportées dans le Tableau 3.1 ci-dessous.

Tableau 3.1. Masse molaire, diamètre moléculaire/atomique, capacité d'adsorption dans MIL-53(Al)^[4], moment quadripolaire, polarisabilité et température d'ébullition du diazote, du dioxygène et de l'argon.

Gaz adsorbé	Masse molaire (g/mol)	Diamètre moléculaire (nm)	Volume adsorbé (cc/g)		Moment quadripolaire ($\times 10^{40} \text{ cm}^2$)	Polarisabilité ($\times 10^{-25} \text{ cm}^3$)	Température d'ébullition (K)
			288 K	303 K			
N₂	28,0134 ± 0,0004	0,315	7,1	5,1	- 4,91	17,4	77,352
O₂	31,998 ± 0,0006	0,292	5,5	3,1	- 1,33	15,8	90,20
Ar	39,948 ± 0,001	0,071	5,8	3,9	0,00	16,4	87,3

Les diagrammes limites acquis à 300 et 100 K sont présentés Figure 3.4 et les affinements de Le Bail se trouvent dans l'annexe (Figure A.3.4-6). Ils ont été indexés dans le groupe d'espace Imma à 300 K et en C 2/c à 100 K. Les volumes de maille initiaux à 300 K sont équivalents alors qu'ils divergent faiblement à 100 K.

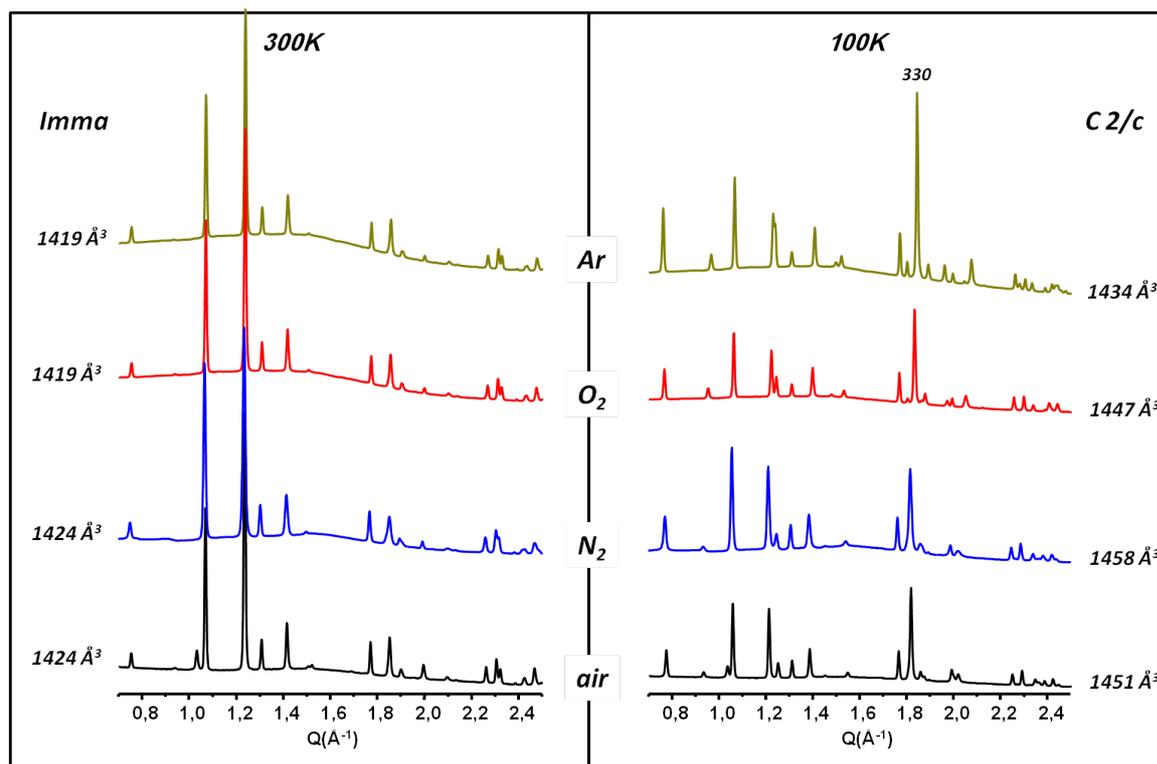


Figure 3.4. Diagrammes de diffraction des rayons-X de MIL-53(Al)H enregistrés à 300 et 100 K (gauche et droite respectivement) sous différentes atmosphères de gaz (Ar, O₂, N₂) et air.

Les variations du paramètre a - c et de l'angle φ (déterminées par affinement Le Bail des diagrammes de diffraction) lors de la baisse en température et sous chaque atmosphère sont présentées Figure 3.5.

- le paramètre a - c des échantillons sous O₂ et Ar est constant jusqu'à 150 K et augmente à partir de 140 K jusqu'à 100 K (+ 0,008 Å). L'échantillon sous N₂ a une évolution similaire à l'échantillon sous air, avec peu d'évolution jusqu'à 120 K et faible une augmentation jusqu' à 100 K (+ 0,004 Å).
- les angles d'ouverture, égaux à température ambiante, diminuent faiblement jusqu' à 170 K (- 0,5°). Ils augmentent ensuite d'environ 2° (\approx 1%) entre 170 et 130 K. Enfin, entre 130 et 100 K, l'angle φ de l'échantillon sous Ar diminue (- 0,9°), celui de l'échantillon sous O₂ reste constant à une valeur proche de 77,6° alors que celui du MOF sous N₂ continue d'augmenter (+ 1,7°) pour atteindre une valeur proche de celle de l'échantillon sous air (79°).

Comme pour l'échantillon sous air, l'angle d'ouverture évoluent en deux temps, à 170 K où il augmente et à 130 ou 110 K selon l'atmosphère utilisée où il diminue. Une augmentation du paramètre a - c se produit également à cette température. Pour $T < 100$ K, les paramètres de l'échantillon sous air diminuent significativement : il est probable qu'une

étude à ces températures pour les échantillons sous Ar, O₂ et N₂ conduise aux mêmes résultats, *i.e.* à une fermeture progressive de la structure. Cependant, les évolutions des paramètres présentés Figure 3.5 montrent que l'échantillon sous air à un comportement similaire à celui sous N₂ jusqu'à 110-100 K, ce qui n'a rien d'étonnant, l'azote étant le gaz en proportion majoritaire dans l'air.

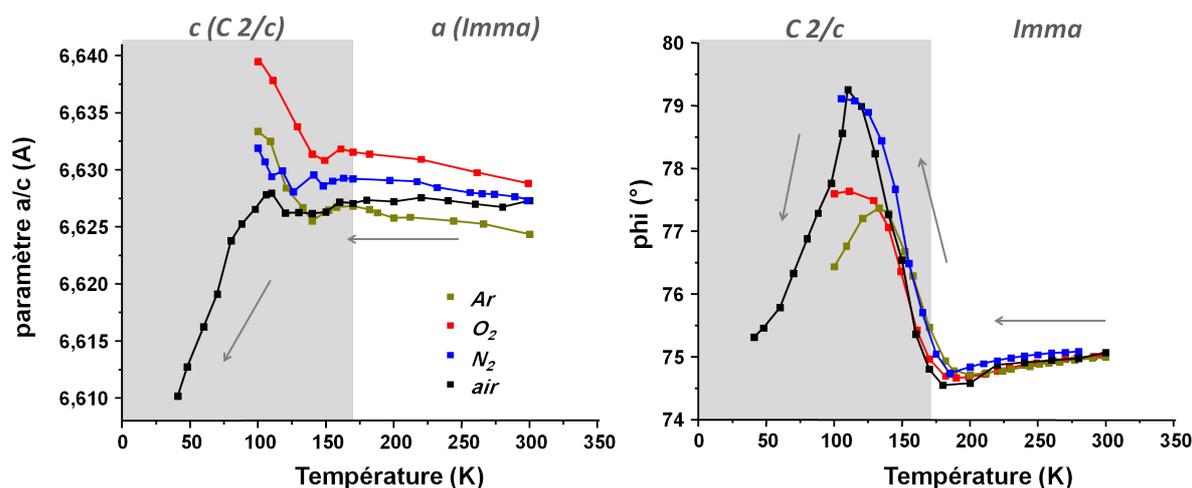


Figure 3.5. Evolution du paramètre de maille *a-c* et de l'angle *phi* du MIL-53(Al)_H sous O₂, N₂, Ar et sous air lors d'une baisse en température.

4 Discussion.

En 2014, Pollock et al. ont étudié par NPD l'adsorption de D₂, N₂ et He (gaz rare, comme Ar) par MIL-53(Al)_H à basse température et observé des changements structuraux à l'origine des phénomènes d'hystérèse observés lors de la désorption [5]. Ils ont conclu que des phases aux pores ouverts et fermés pouvaient contenir des molécules de dihydrogène selon la pression du gaz. Pour la phase fermée, les molécules de D₂ sont situées au milieu des pores, alors que deux sites d'adsorption existent pour les molécules de D₂ dans la phase ouverte : l'un est situé au dessus des cycles aromatiques et l'autre autour des AlO₆ avec une distribution étendue dans la direction des canaux (c.f. Figure 3.6). Cette phase MIL-53(Al)_{Ip}D₂ monoclinique (C 2/c) diffère de la structure MIL-53(Al)_{Ip} du matériau activé, par une inclinaison des ligands bdc.

L'isotherme d'adsorption de N₂ suggère des interactions fortes entre le gaz et le réseau. En effet la structure se trouve uniquement sous sa forme ouverte *Imma* à 80 K sous 0,2 bar de N₂, ce qui implique que les interactions avec la structure sont plus fortes que l'énergie de la transition **Ip** – **np** observée sur le matériau vidé. Cependant il existe un

désordre significatif des molécules de N_2 au sein de la structure, si bien que des sites d'adsorption n'ont pas pu être rigoureusement déterminés. Néanmoins des synthèses Fourier différence ont permis à ces auteurs de définir des zones d'adsorption similaires aux sites des molécules de D_2 . Les structures proposées, dans le groupe d'espace *Imma* avec des ligands parfaitement alignés selon l'axe-c, sans inclinaison, sont caractérisées par de forts paramètres d'agitation thermique des molécules invitées (voir Figure 3.6). A noter que l'isotherme d'adsorption d'hélium n'a montré aucun changement structural même sous de fortes pressions à 4,5 bars.

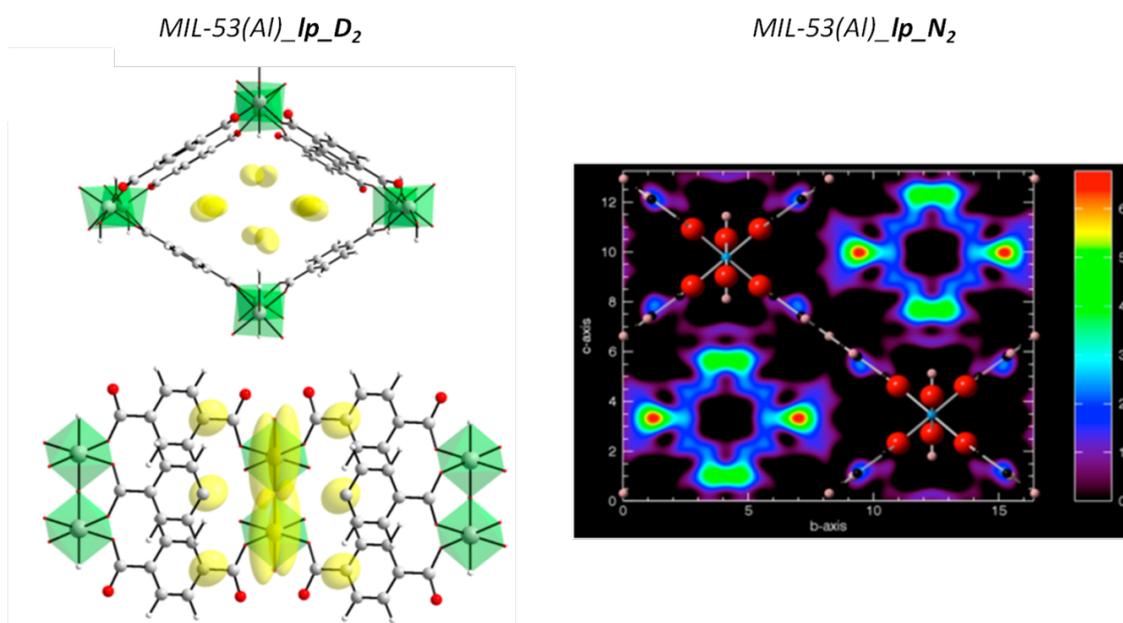


Figure 3.6. A gauche, vues de la structure du MIL-53(Al)*D*_lp_*D*₂ (4,5 bar à 77 K) selon (en haut) et perpendiculairement (en bas) à la direction des canaux. Les AlO_6 sont représentés par les octaèdres verts transparents et les atomes de carbone, d'oxygènes et les deutériums du réseau par les sphères grises, rouges et blanches respectivement. Les ellipsoïdes partiellement transparents représentent les sites d'adsorption des D_2 . A droite, carte de Fourier différence du MIL-53(Al)_lp sous N_2 à 80 K. Les images sont issues de l'article de Pollock et al.^[5].

Notre étude par DRX synchrotron a montré que le MIL-53(Al) sous air (majoritairement sous N_2) se présentait sous une forme monoclinique entre 100 et 80 K. Nous avons alors acquis un diagramme neutron à 100 K avec le diffractomètre G44 du LLB ($\lambda = 2,895 \text{ \AA}$) afin de mieux comprendre cette divergence par rapport aux résultats de Pollock et d'essayer de déterminer des sites d'adsorption bien définis des molécules de N_2 dans les pores (Figure 3.7).

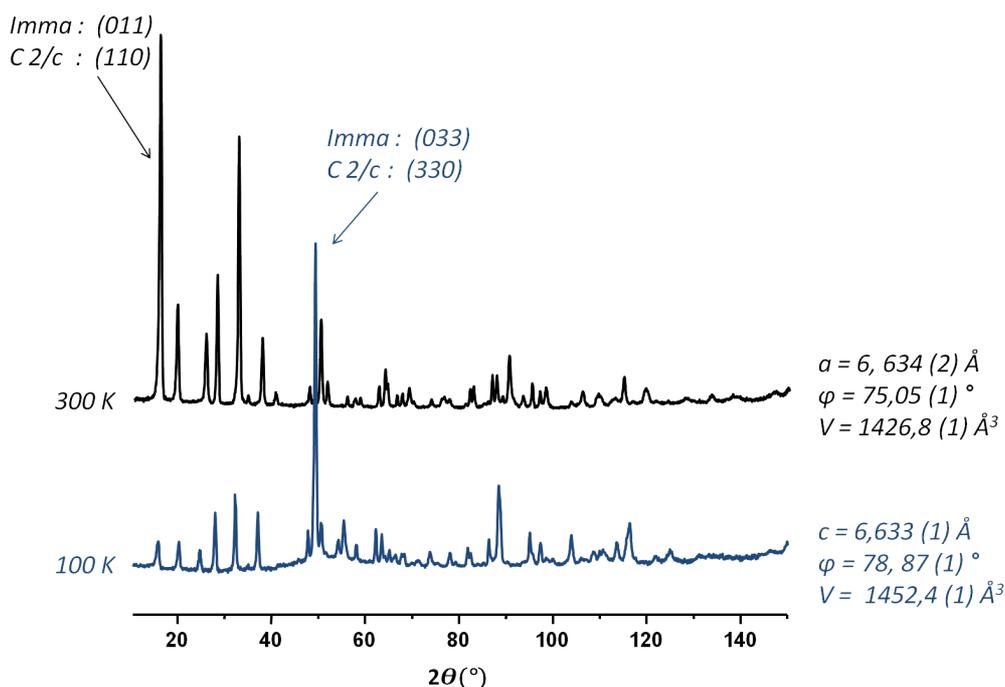


Figure 3.7. Diagrammes de diffraction neutron (G44, $\lambda = 2,895 \text{ \AA}$) acquis à 300 et 100 K du MIL-53(Al)D scellé sous air.

Un premier affinement de Le Bail (Figure A.3.7 dans l'Annexe III) a permis de confirmer le groupe d'espace C 2/c ainsi que l'augmentation de l'angle d'ouverture φ (+ 3,8°) à 100 K observés préalablement par DRX (Figure A.3.6). Aucun affinement Rietveld n'a convenablement convergé. Des contraintes (angles, distances interatomiques des atomes de la charpente du MOF) ont pourtant été appliquées dans les affinements, mais sans succès.

Les difficultés rencontrées proviennent probablement d'un trop grand désordre des molécules d'azote dans la structure comme mentionné précédemment^[5] ou du fait que les structures de départ, inspirées des travaux de Pollock et al., aient des valeurs des paramètres d'agitation thermique très élevées ce qui peut masquer des problèmes de positionnement atomique.

Cependant, des différences structurales du fait de la présence de l'adsorption de molécules de gaz (même si elles ne sont pas clairement localisées) sont observées lors de la baisse de température. Une analyse de l'évolution des intensités des pics de diffraction lors du cycle en température pour l'échantillon sous air permet de faire ressortir quelques informations. Sur la Figure 3.8 sont ainsi représentées les évolutions des pics caractéristiques des plans (011) et (033) du groupe *Imma* (respectivement (110) et (330) dans le groupe C 2/c). Celles-ci varient indépendamment l'une de l'autre lors de la descente en température (pour rappel, la structure se présente sous le groupe *Imma* entre 300 et 170 K, et sous C 2/c entre 170 et 50 K):

- l'intensité du pic 011/110 diminue progressivement jusqu'à 100 K. A partir de cette température, elle diminue plus faiblement et est presque constante jusqu'à 50 K. Sachant que les positions moyennes de tous les atomes des ligands sont initialement contenues dans les plans (011)/(110), la diminution de l'intensité du pic correspondant pourrait être liée à une rotation progressive des ligands amenant les atomes hors plan.
- l'intensité du pic associé au plan (330)/(033) dans le groupe *Imma* est constante jusqu'à 170 K. Pour les températures inférieures, le groupe d'espace de la structure devient *C 2/c*, et l'intensité du pic (330) augmente alors progressivement jusqu'à 50 K. Dans la structure déterminée du MIL-53(Al)_*Ip_D2* par Pollock et al., les atomes de gaz adsorbés s'accumulent parallèlement à ces plans réticulaires (330)/(033). L'augmentation de l'intensité peut être liée à l'arrivée progressive de gaz dans ces plans intermédiaires.

Lors des suivis sous les différentes atmosphères (paragraphe 3 de ce Chapitre 3), l'intensité du pic 330/033 à 100 K est plus grande pour l'échantillon sous atmosphère d'argon. Cette particularité pourrait s'expliquer par la différence du facteur de diffusion électronique (proportionnel au numéro atomique des éléments) entre les atomes de ${}^7\text{N}$, ${}^8\text{O}$ et ${}^{18}\text{Ar}$: l'argon ayant le plus élevé il entraînera une augmentation significative des intensités des pics de Bragg caractéristiques des plans sur lesquels les atomes de gaz adsorbés sont situés.

De plus l'augmentation d'intensité du pic 330/033 sur le diagramme NPD est encore plus prononcée (voir Figure 3.7): le fait que l'élément ${}^{14}\text{N}$ possède une longueur de diffusion cohérente parmi les plus élevés (voir Figure A1.1 dans l'Annexe I) est en accord avec la présence de diazote dans la direction (330)/(033).

A noter que lors de la remontée en température, les intensités des deux pics évoluent elles aussi de manière réversible par rapport au refroidissement.

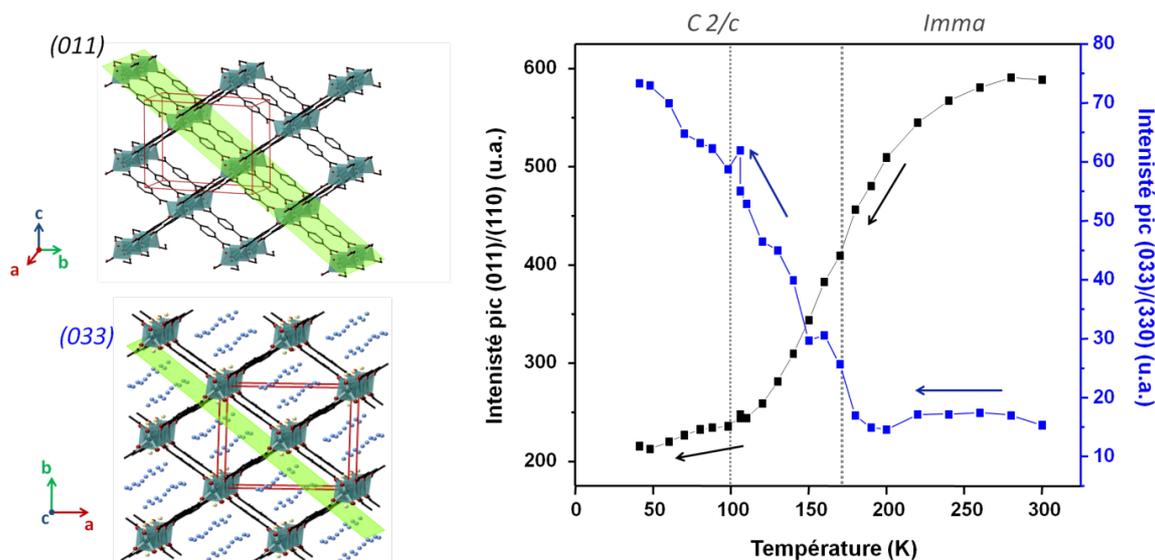


Figure 3.8. A gauche, représentations en vert transparent des plans (011) dans la structure MIL-53(Al)_{lp}(Imma) et (033) dans la structure MIL-53(Al)_{lp}air (C 2/c) ; à droite évolution de l'intensité des pics caractéristiques des plans (011) et (033) du groupe Imma correspondant aux plans (110) et (330) dans le groupe C 2/c aux températures inférieure à 170 K.

Scénario envisagé.

La diminution de l'intensité du pic 011/110 peut être liée au déplacement des atomes de carbone et deutérium aromatiques hors de ce plan, lors de la descente en température. La structure déterminée par Pollock et al.^[5] montre que les ligands sont inclinés par rapport à la structure initiale **lp** définie dans le groupe *Imma*, selon les « rotules » entre les oxygènes et les carbones des carboxylates entraînant une inclinaison des cycles aromatiques autour de l'axe défini par les carboxylates (Figure 3.9). La variation de l'intensité du pic peut montrer que ce déplacement atomique augmente progressivement entre 300 et 100 K où il semble s'arrêter jusqu'à 50 K. L'évolution simultanée des paramètres de maille indique qu'il est accompagné d'une augmentation de l'angle d'ouverture des pores ϕ jusqu'à 100 K puis d'une contraction de la chaîne des aluminiums jusqu'à 50 K.

La mise en place progressive de la nouvelle configuration des ligands peut être en outre favorisée par la diminution de la fréquence de saut *flip-flop* des cycles aromatiques, observée dans le Chapitre 2 sur le matériau vide. L'étude de l'intensité du pic caractéristique 330 de la structure ouverte C 2/c suggère qu'il pourrait être significatif de l'arrivée de gaz dans la structure. En effet, les variations sont différentes selon les gaz utilisés et sont encore plus marquées pour l'azote qui possède la longueur de diffusion cohérente la plus forte. Des molécules de gaz condensées dans ce plan de la structure pourraient expliquer ces observations, avec une augmentation progressive de cette condensation à partir de 170 K et ce jusqu'à 50 K.

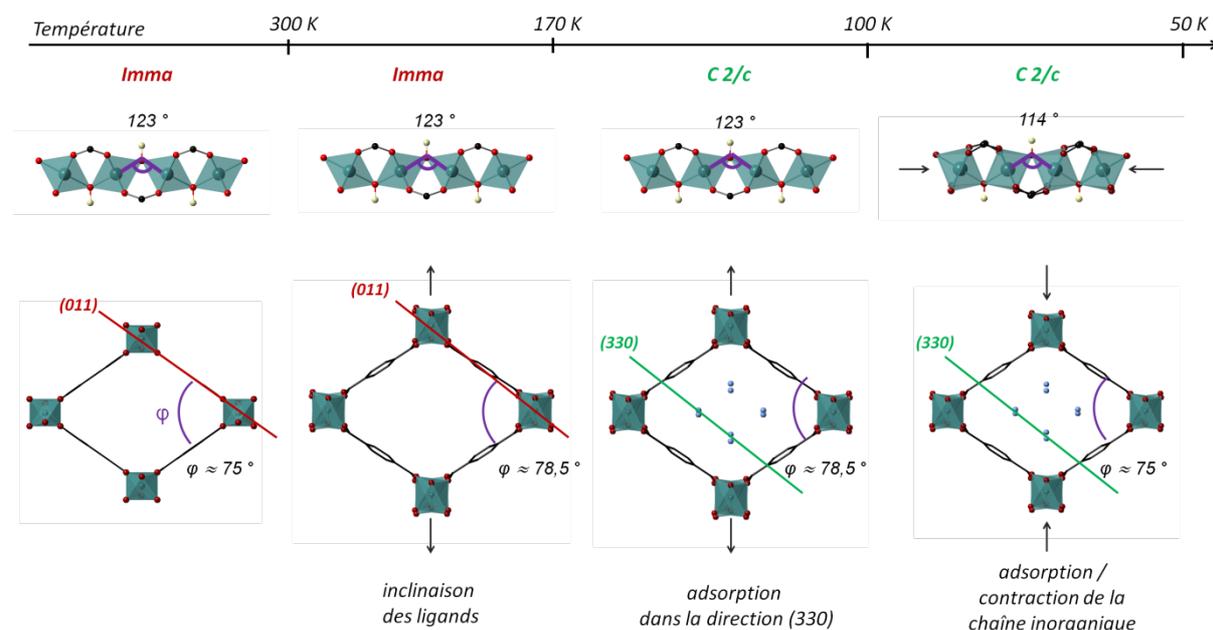


Figure 3.9. Schéma représentatif de l'évolution de la structure envisagé du MIL-53(Al)_{Ip} lors de la descente en température :

300 – 170 K : inclinaison des ligands et augmentation de l'angle φ ;

170 – 100 K : inclinaison des ligands, augmentation de l'angle φ et adsorption progressive des molécules de gaz ;

100 – 50 K : stabilisation des ligands, contraction de la chaîne des métaux et adsorption de molécules de gaz.

Les plans du groupe *Imma* sont indiqués en rouge et ceux du groupe *C2/c* en vert.

Conclusion.

Le MIL-53(Al) sous pression de gaz en température présente bien de la flexibilité mais pas de fermeture. Le comportement est différent de l'échantillon sous vide qui subit un changement de phase correspondant à la fermeture des pores à 170 K. En effet, Bien que l'« effet de respiration » n'ait pas été observé, un grossissement (*swelling*) caractérisé par une augmentation du volume de maille est apparu sous les 170 K, indiquant à nouveau que cette température semble critique pour ce matériau. L'évolution des intensités des pics de diffraction au cours de l'abaissement de température semble en accord avec la pénétration progressive de molécules de gaz dans la structure, bien que leur localisation n'ait pas été déterminée. Ici une ouverture des pores est observée à partir de 170 K. Ensuite à partir de 130 K, la structure se referme (sous argon), reste similaire (sous dioxygène) ou bien continue de s'ouvrir (sous diazote). Lorsque l'échantillon contient de l'air, les pores s'ouvrent également entre 170 et 110 K puis la structure se contracte progressivement jusqu'à 50 K.

L'ensemble des résultats présentés jusqu'ici montre une décorrélation claire entre les transitions de phases (changement de groupe d'espace sans fermeture de l'échantillon) et les ouvertures/fermetures des pores. Même si la variation du paramètre de maille est faible (centième d'Angström), la flexibilité de la chaîne inorganique est mise en évidence. La baisse en température entraînant la contraction du squelette du réseau vide peut contribuer à une condensation des molécules de gaz dans les pores à des températures supérieures à celles obtenues dans des conditions normales de pression.

La présence de gaz, même neutre, empêche la structure de se fermer. Les gaz n'interagissent pas avec la structure par le biais de liaisons hydrogènes ou de Van der Waals, auquel cas la structure se serait fermée comme lors de l'adsorption d'eau ou de CO₂ mais en apportant un encombrement stérique supplémentaire bloquant la fermeture. Les quelques différences de comportement de la structure peuvent s'expliquer par l'influence du volume des entités adsorbées ou des moments quadripolaires permettant ou non des interactions avec la structure (c.f. Tableau 3.1).

Si cette condensation est avérée elle entraînerait un changement de l'environnement électronique des atomes concernés. Un suivi RMN à basse température pourrait permettre de détecter ce changement de configuration et cette condensation. Ceci remettrait en cause l'attribution des paliers de transition observés à des changements de phase dans l'étude RMN de l'adsorption du Xénon ^[6]. Le changement de la forme des résonances observé sur les spectres ¹²⁹Xe RMN pourrait ainsi être lié à une organisation des molécules adsorbées au sein de la structure ou à la mise en place d'interactions nouvelles avec celle-ci mais pas forcément à un changement de phase **lp** → **np** comme il l'a été suggéré par les auteurs. En effet aucune fermeture des pores n'a été observée dans notre étude à basse température de MIL-53(Al). Un changement de phase peut néanmoins avoir lieu (grâce notamment aux propriétés de polarisabilité du xénon) mais seule une étude de diffraction peut permettre de s'en assurer.

Le système d'interactions se mettant en place lors de l'adsorption étant complexe et différent selon les propriétés (polarité, taille..) de l'espèce adsorbée, il est difficile d'attribuer les évolutions observées uniquement à un changement de phase. Le système instrumental installé sur CRISTAL n'a malheureusement été mis au point que trop tardivement pour étudier par diffraction l'évolution du MIL-53(Al) sous xénon et valider cette hypothèse.

Références.

- [1] S. D. M. Jacques, O. Leynaud, D. Strusevich, A. M. Beale, G. Sankar, C. M. Martin, and P. Barnes, "Redox Behavior of Fe-Mo-O Catalysts Studied by Ultrarapid In Situ Diffraction," *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 445–448.
- [2] T. R. Jensen, T. K. Nielsen, Y. Filinchuk, J. Jørgensen, Y. Cerenius, E. M. Gray, and C. J. Webb, "research papers Versatile in situ powder X-ray diffraction cells for solid – gas investigations research papers," *J. Appl. Crystallogr.*, **2010**, *43*, 1456–1463.
- [3] P. L. Llewellyn, G. Maurin, T. Devic, S. Loera-Serna, N. Rosenbach, C. Serre, S. Bourrelly, P. Horcajada, Y. Filinchuk, and G. Férey, "Prediction of the conditions for breathing of metal organic framework materials using a combination of X-ray powder diffraction, microcalorimetry, and molecular simulation," *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 12808–12814.
- [4] P. Rallapalli and K. P. P. Dinesh, "Sorptions studies of CO₂, CH₄, N₂, CO, O₂ and Ar on nanoporous aluminum terephthalate [MIL-53 (Al)]," *J. Porous Mater.*, **2011**, *18*, 205–210.
- [5] R. A. Pollock, J.-H. Her, C. M. Brown, Y. Liu, and A. Dailly, "Kinetic Trapping of D₂ in MIL-53 (Al) Observed Using Neutron Scattering," *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 18197–18206.
- [6] M.-A. Springuel-Huet, A. Nossov, Z. Adem, F. Guenneau, C. Volkringer, T. Loiseau, G. Férey, and A. Gédéon, "129 Xe NMR Study of the Framework Flexibility of the Porous Hybrid MIL-53(Al)," *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 11599–11607.

Chapitre 4.

MIL-53(AI) et eau :

réinvestigation RMN.

Introduction.

Le rôle de l'eau dans les matériaux poreux est essentiel pour des applications mettant en œuvre des interactions avec la structure comme l'adsorption ou la séparation de gaz ou d'autres molécules hôtes, l'humidité dans l'air et les gaz en général étant inévitable. De part sa capacité à former des liaisons hydrogènes, la molécule d'eau forme des systèmes souvent complexes d'interactions dans les structures cristallines nanoporeuse où les propriétés d'hydrophobicité des espèces hôtes sont modulées par le confinement dans les pores.

La littérature présentée dans le Chapitre 1, montre que la compréhension des phénomènes d'adsorption, de désorption et de diffusion des molécules d'eau dans le MIL-53 reste incomplètement clarifiée et que son élucidation doit passer par une combinaison de méthodes mettant en jeu des interactions différentes à différentes échelles de temps. Nous avons donc réinvestigué les deux phases, anhydre ouverte **lp** et hydratée **np-H₂O** du MIL-53(Al) par spectroscopie RMN. Par ailleurs, nous avons ajouté à ces deux phases une phase hydratée approximativement à 50%. Un effort important a été apporté sur la préparation de l'échantillon (activation). La RMN du solide et la variété importante d'expériences qui peuvent être mise en œuvre permettra d'identifier les problèmes structuraux liés à la présence de l'eau ainsi que les éventuels problèmes de dynamique des molécules hôtes dans le MOF. Ce chapitre permettra également d'identifier les mesures complémentaires qui sont nécessaires pour effectuer une description complète du passage des phases anhydre à hydratée.

Aspect expérimental.

L'échantillon, contenu dans un rotor en zircone de diamètre 4 mm est activé dans une étuve à 140°C pendant 12 h sous vide primaire à 5 mbar. Le rotor est ensuite fermé à l'aide de son bouchon à ailettes (la "roue à aube" du rotor) directement à la sortie de l'étuve. Son étanchéité est suffisamment bonne pour "sceller" le rotor. L'hydratation progressive de l'échantillon est réalisée par simple ouverture, à temps croissant, de ce bouchon à partir d'un échantillon activé et déshydraté. L'hydratation du MIL-53(Al) n'est pas immédiate lorsque la poudre est contenue dans le rotor : en effet la surface au contact de l'air ($\pi \cdot r^2 = 12,56 \text{ mm}^2$) et le taux d'humidité dans la salle de préparation ($\approx 20\%$) étant faibles, l'entrée de l'eau dans la structure n'est observée qu'après 20-30 min d'exposition. Ceci laisse donc une marge de manœuvre confortable pour une hydratation progressive de l'échantillon.

1 Etude par RMN ^1H , ^{13}C et ^{27}Al .

Les spectres ^1H , ^{13}C et ^{27}Al des formes limites du MIL-53(Al)H sont présentées Figure 4.1. En accord avec la littérature ^{[1]-[3]}, le spectre RMN ^1H de l'échantillon sec présente deux résonances à 2,6 et 8,1 ppm avec un rapport entre les aires proche de 1 : 4. Elles sont attribuées aux protons des hydroxydes pontant entre les octaèdres d'aluminium (notés **Al-OH-Al**) et aux protons liés aux carbones des cycles téréphtaliques (notés **C-H**) respectivement.

L'échantillon hydraté présente quant à lui trois résonances à 2,9 - 5,5 et 7,5 ppm attribuées dans un premier temps, aux **Al-OH-Al**, aux molécules d'eau dans les pores (notés **H₂O**) et aux **C-H** respectivement ^[1]. La détermination de l'aire des raies donne un rapport proche de 2 : 1 : 4 entre les résonances comme indiqué dans les articles de Lieder ^[2] et Ortiz ^[3]. En attribuant les protons des hydroxydes à 2,9 ppm, ceux de l'eau à 5,5 ppm et ceux des **C-H** à 7,5 ppm, nous devrions observer un rapport entre les aires de 1 : 2 : 4 respectivement. Ceci confirme l'observation de Lieder et al. ^[2] qui en déduit que la résonance à 2.9 ppm contient une contribution des protons des molécules d'eau en plus des **Al-OH-Al** pontant.

Pour ces auteurs cependant, la présence de deux résonances pour les **H₂O**, à 5.5 ppm et 2.9 ppm indiquerait une deux molécules d'eau distinctes. Ortiz et al. ^[3] reprennent ce point proposent un modèle structural de MIL-53(Al)**_np_H₂O** dans lequel deux sites cristallographiques existent pour les molécules adsorbées ; ces deux sites inéquivalents expliqueraient la présence des deux résonances **H₂O** observées par RMN. L'attribution des résonances ^1H dans ces spectres (**Raie A** à 2,9 ppm et **Raie B** à 5,5 ppm) reste donc à éclaircir et nécessite des expériences RMN supplémentaires pour confirmer ou infirmer ces propositions.

Le spectre RMN ^{13}C CPMAS contient 3 résonances attribuées aux carbones aromatiques protonés (noté **C-H**), à 130,5 ppm, aux carbones quaternaires du cycle aromatique (notés **C_{quat}**) à 136,8 ppm et aux carboxylates liés aux octaèdres d'aluminium (notés **COO**) à 175,4 ppm. L'échantillon sec contient le même nombre de résonances, mais à des déplacements chimiques différents : 129,2 ppm, 137,2 ppm et 171,3 ppm. Les déplacements des carbones des groupes **COO** sont les plus affectés par la différence d'état d'hydratation de l'échantillon. Notons que, comparé aux spectres reportés en 2004 ^[1], la résolution de nos spectres est bien meilleure, notamment, dans la région des aromatiques.

Les spectres RMN ^{27}Al présentent une forme typique des noyaux quadripolaires avec une constante $C_Q = 8,4$ MHz, $\eta_Q = 0,03$, et $\delta_{\text{iso}} = 3,15$ ppm pour la forme sèche (**Al**), et $C_Q = 10,6$ MHz, $\eta_Q = 0,15$ et $\delta_{\text{iso}} = 7,75$ ppm pour la forme hydratée (**Al_H₂O**), en accord avec les valeurs reportées précédemment ^[1].

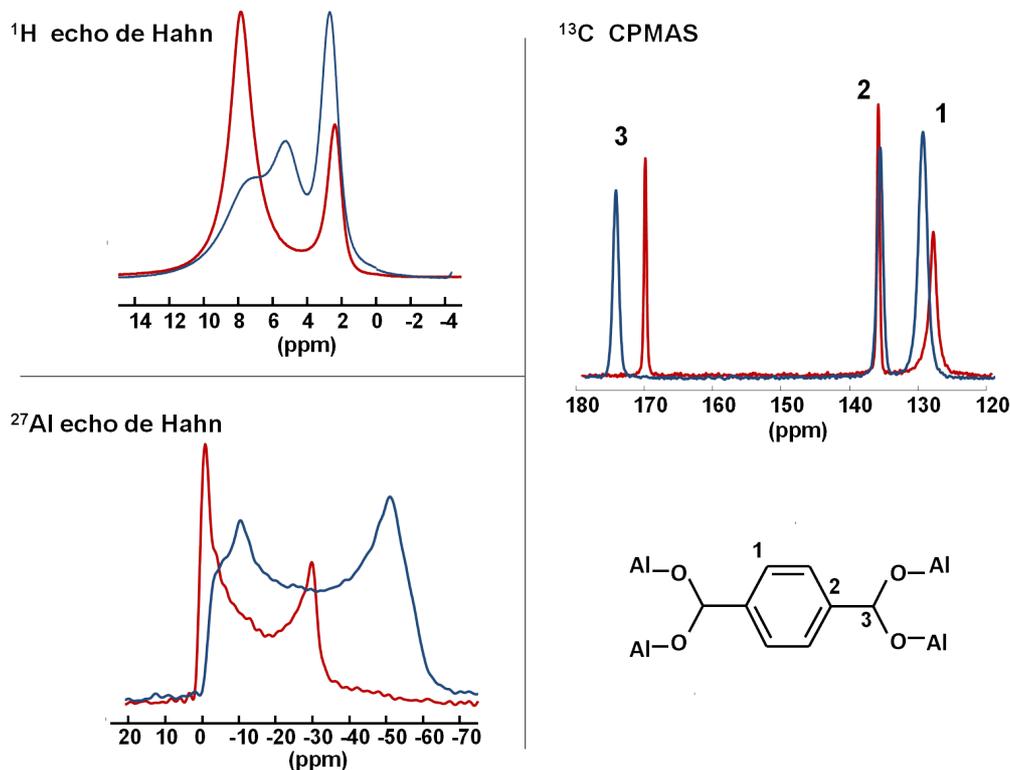


Figure 4.1. Spectres RMN ^1H , ^{13}C , ^{27}Al du MIL-53(Al)H sous sa forme hydratée (spectres bleus) et activé (spectres rouges). Le ligand est représenté avec les noyaux de carbones aromatiques ternaies (1), quaternaire (2) et ceux des groupes carboxylates (3).

Pour des raisons de simplification une nomenclature et un code de couleurs seront utilisés par la suite pour la description des spectres RMN 1D et 2D. Les spectres, les tâches de corrélations et les courbes en rouge concerneront des données attribués à la phase anhydre **Ip**, alors que celles qui concernent la phase hydratée **np_H₂O** seront représentées en bleu. Lorsque les contributions des deux phases ne sont pas discernables, la couleur noire est utilisée.

Le Tableau 4.1 répertorie les raies, leur déplacement chimique et leur attribution, observés dans les spectres RMN des différents noyaux. Le noyau concerné dans l'attribution sera représenté avec le caractère gras pour une meilleure clarté.

Tableau 4.1. Déplacement chimique isotrope δ_{iso} ($\pm 0,01$) des ^1H et ^{13}C et valeurs des constantes de couplages quadripolaire C_Q ($\pm 0,1$) du ^{27}Al dans les phases lp et np_H₂O de MIL-53(Al)H.

Noyau	lp	np_H ₂ O	Attribution
^1H δ_{iso} (ppm)	2,6		Al-OH-Al
	—	2,9	Raie A (Al-OH-Al + H ₂ O)
	—	5,5	Raie B (H ₂ O)
^{13}C δ_{iso} (ppm)	8,1	7,5	C-H
	129,2	130,5	C-H
	137,2	136,8	C _{quat}
^{27}Al δ_{iso} (ppm) / C_Q (MHz) / η_Q	171,3	175,4	COO
	3,15 / 8,4 / 0,03	7,75 / 10,6 / 0,15	Al Al_H ₂ O

2 Suivi par RMN solide multidimensionnelle 2D.

Les expériences RMN multidimensionnelles permettent de mettre en évidence les corrélations entre des noyaux de même nature (homonucléaire) ou différente (hétéronucléaires) au sein de la structure. Lors de leur expérience multidimensionnelle homonucléaire DQ – SQ (Figure 4.2) sur le MIL-53(Al)H, Ortiz et al.^[3] expliquent la présence d'une tache de corrélation à 2,8 ppm (\leftrightarrow Raie A) par la présence d'une molécule d'eau inéquivalente à celle attribué à 5,5 ppm, en plus des Al-OH-Al pontant. De plus, ces auteurs observeraient une tache d'autocorrélation pour la résonance à 5.5 ppm.

Ces deux informations justifient aux yeux des auteurs l'existence de deux molécules d'eau distinctes. Comme la tache de corrélation des protons aromatiques à 7.2 ppm masque la tache à 5.5 ppm, il est difficile de confirmer l'affirmation des auteurs; Cependant, c'est l'information la plus forte pour soutenir leur attribution à l'existence de deux molécules inéquivalentes. Ce point reste donc à confirmer par des expériences complémentaires.

Les mêmes auteurs ont observés un comportement différent sur le Ga(OH,F)-MIL-53_np_H₂O où les deux résonnances observées à 7,0 et 7,6 ppm sont assimilées à des C-H aromatiques inéquivalents. Cependant le fait que l'échantillon soit partiellement fluoré dans cet article, a été considéré comme négligeable dans l'analyse des expériences HETCOR, DQ-SQ et RFDR. La présence de fluor interfère avec le comportement des molécules d'eau, il est donc délicat de retenir ce point de vue dans l'étude.

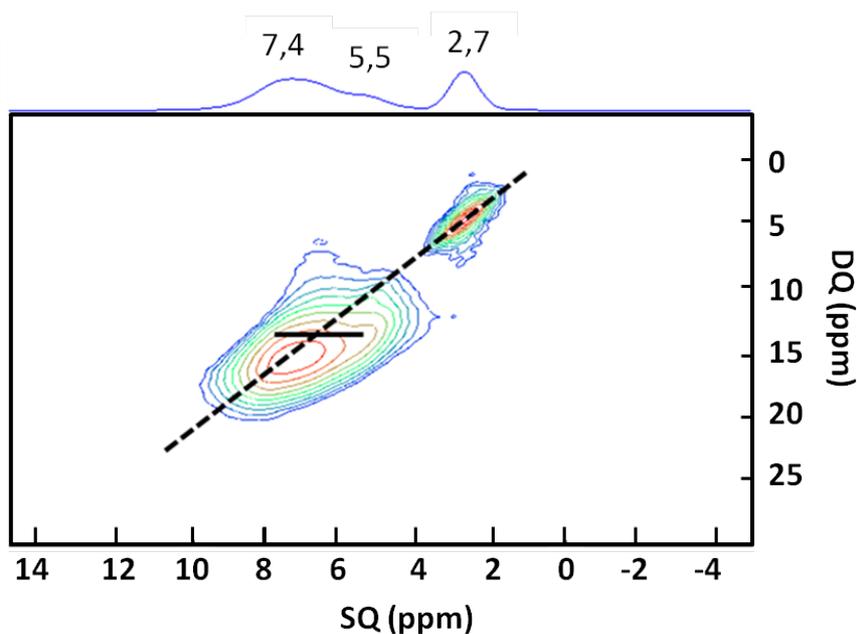


Figure 4.2. Spectre RMN MAS 2D ^1H DQ-SQ du MIL-53(Al)_np_H₂O_dc avec la projection selon la dimension horizontale obtenue par Ortiz et al.

Une étude des expériences RMN multidimensionnelles reprises pour les différents échantillons anhydre et hydraté est présentée dans la suite de ce chapitre. Elle vient compléter les résultats mentionnés précédemment en pointant notamment les limites entraînées par le manque de résolution des spectres sur l'interprétation des résultats. Une série d'expériences a été réalisée sur un échantillon activé sous vide primaire (5 mbar) pendant douze heures et laissé à l'air libre pendant deux heures.

Un mélange de phase anhydre **Ip** et hydratée **np_H₂O** (rapport proche de 50/50, mesuré par l'intégration des aires des raies sur les spectres RMN) avec la **Raie B** à 4,5 ppm, est ainsi obtenu ce qui permet une analyse de la coexistence des deux états d'hydratation.

2.1 Etude par ^1H - ^{13}C CP-HETCOR.

De façon à préciser les distances entre l'eau et les atomes de carbone de la structure, des expériences de corrélation hétéronucléaire ^1H - ^{13}C ont été réalisées. C'est une expérience de CPMAS avec évolution en dimension indirecte du déplacement chimique des protons (c.f. Annexe I). Elle repose sur deux phénomènes :

- une première période d'évolution régulièrement incrémentée des ^1H après le basculement de leur aimantation dans le plan transverse, permet de « marquer » en déplacement chimique cette évolution ;
- le transfert d'aimantation des protons vers les carbones par polarisation croisée dont l'amplitude est modulée par la fraction d'aimantation proton utilisable après évolution.

Le temps de mélange (\Leftrightarrow ici à un temps de contact t_c) permettant le transfert d'aimantation des ^1H aux ^{13}C a été varié (80, 290, 960 μs et 6,4 ms). Les spectres correspondants sont présentés Figure 4.3 en représentation lignes de contour. Les apparitions des tâches de corrélation en fonction du temps de contact utilisé, fournit des informations sur la proximité des ^1H de l'eau avec les carbones des ligands. Rappelons que les protons H_2O présentent deux résonnances notées **Raie A** à 2,9 ppm (très proche de la résonnance des Al-OH-Al de la phase anhydre à 2,6 ppm) et **Raie B** ici à 4,5 ppm).

A temps de contact court ($t_c = 80 \mu\text{s}$, les corrélations observées concernent les atomes spatialement proches, de couplage dipolaire résiduel fort. Une corrélation entre les protons et les carbones des cycles téraphtaliques se manifeste dans les deux phases. Cependant la corrélation est plus intense dans la phase **np_H₂O** et couvre même les protons de l'eau de la **Raie B** à environ 4,5 ppm.

Pour $t_c = 290 \mu\text{s}$, la corrélation entre les protons aromatiques avec le carbone des groupes carboxyles du ligand (C-H / COO) apparaît dans les deux phases. Une interaction entre les protons H_2O de la **Raie B** et ces mêmes carboxyles (**Raie B** / COO) apparaît pour la phase hydratée.

Ensuite, à $t_c = 960 \mu\text{s}$, la corrélation entre les carboxyles et les protons des hydroxyles pontants (Al-OH-Al / COO) apparaît pour la phase anhydre.

Enfin, à temps de contact long ($t_c = 6,4 \text{ ms}$), les C-H et C_{quat} sont corrélés avec les protons hydroxyles dans la phase anhydre, et uniquement avec les H_2O de la **Raie B** dans la phase hydratée.

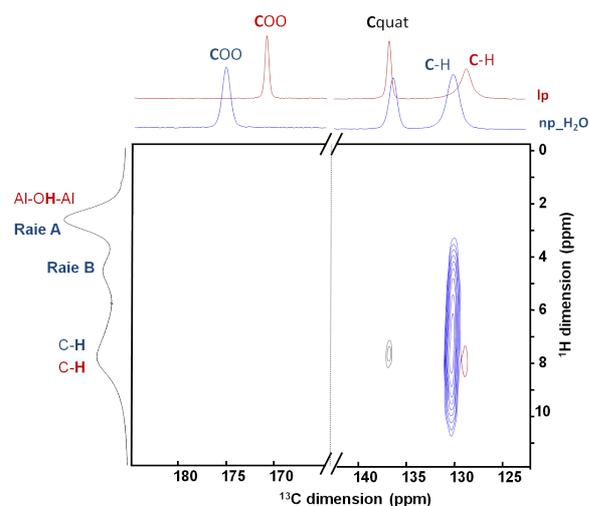
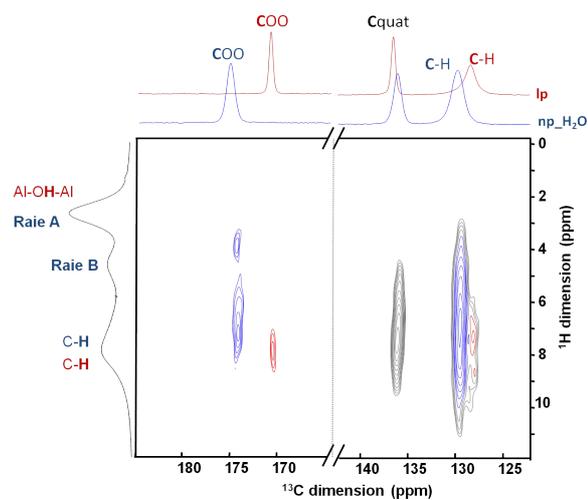
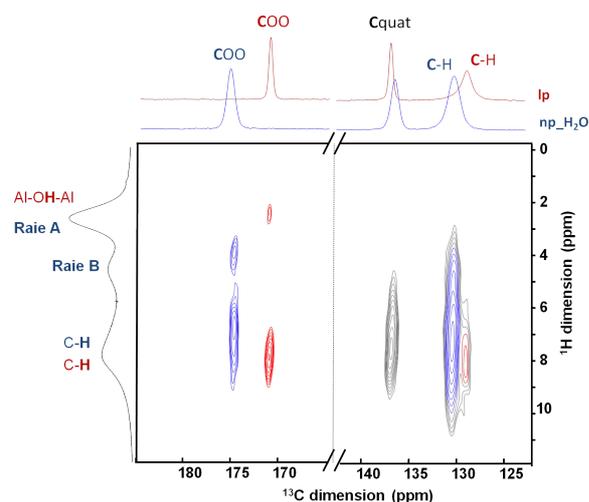
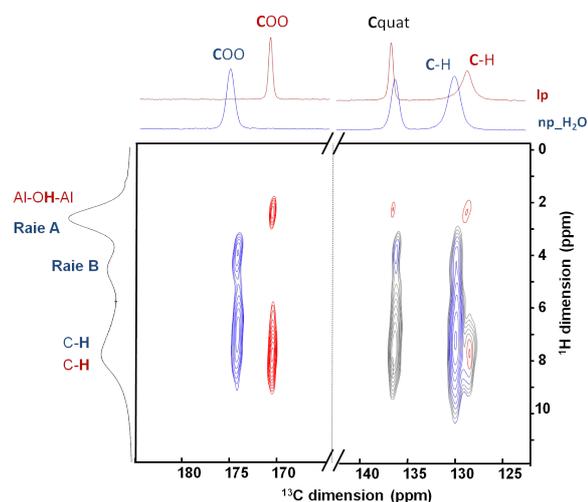
a) $t_c = 80 \mu s$ b) $t_c = 290 \mu s$ c) $t_c = 960 \mu s$ d) $t_c = 6,4 ms$ 

Figure 4.3. Spectres 2D $^1H - ^{13}C$ HETCOR RMN MAS du MIL-53(Al)H partiellement hydraté (les spectres 1D ^{13}C CPMAS des phases Ip en rouge et np_H_2O en bleu sont présentés en projection) à différents temps de contact t_c : a) $80 \mu s$; b) $290 \mu s$; c) $960 \mu s$; d) $6,4 ms$. Les tâches de corrélations des signaux attribués à la phase hydratée et à la phase anhydre ont été colorées respectivement en bleu et en rouge.

La Figure 4.4 représente l'évolution en fonction du temps de contact des trois corrélations discernables de ce jeu d'expérience : Al-OH-Al / COO dans la phase anhydre ainsi que Raie B / COO et Raie B / C_{quat} dans la phase hydratée. Les corrélations des Al-OH-Al de la phase anhydre avec les C_{quat} et les C-H ne sont pas représentées car elles n'apparaissent qu'à des temps de contact longs. La corrélation Raie B / COO apparaît nettement avant la corrélation Raie B / C_{quat} , indiquant un meilleur transfert de polarisation vers les carboxylates, i.e. une plus grande proximité entre H_2O et les COO qu'entre H_2O et les C_{quat} .

La corrélation Al-OH-Al / COO n'est présente que pour des temps de contact supérieur à 300 μ s, comme pour la corrélation Raie B / C_{quat}. La distance Al-OH-Al / COO est de 3,83 Å dans la structure de MIL-53(Al)_Ip déterminée par Liu et al.^[4]. La distance Raie B / C_{quat} doit donc être voisine de 3,8 Å, alors que la distance Raie B / COO doit être nettement inférieure. Celles-ci ont été respectivement déterminée à 3,6 et 2,95 Å sur la structure MIL-53(Al)_np_H₂O(_dc) par Ortiz et al.^[3].

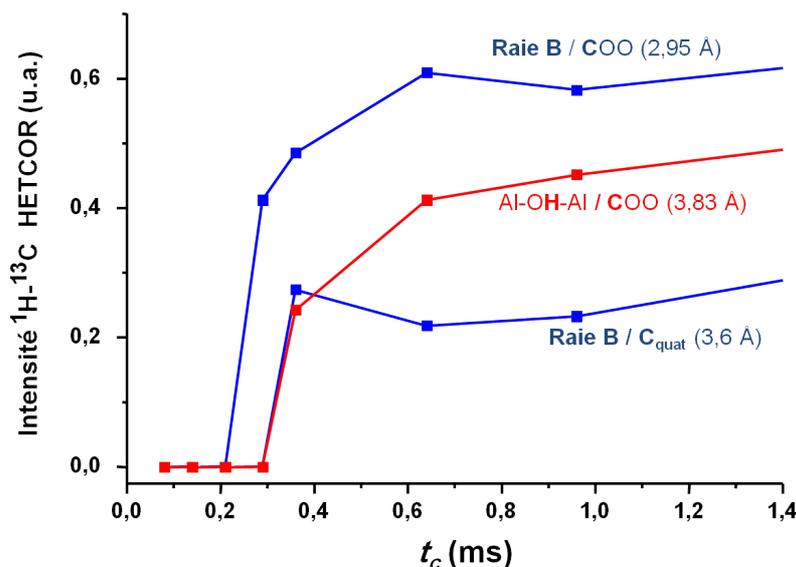


Figure 4.4. Evolution de l'intensité des corrélations Raie B / COO, raie B / C_{quat} dans la phase np_H₂O et de la corrélation Al-OH-Al / COO dans la phase Ip en fonction du temps de contact t_c de la séquence CP. Les distances indiquées sont tirées des structures établies par Liu et al.^[4] pour la phase Ip et Ortiz et al.^[3] pour la phase np_H₂O(_dc).

La Figure 4.5 représente les courbes de croissance de l'aimantation (CP-build up) pour les résonances des COO et des C-H dans les deux phases. Ces courbes représentent l'intensité de l'aimantation transférée par polarisation croisée aux atomes de carbones par les protons présents dans la structure en fonction du temps de contact t_c . Elles atteignent un plateau lorsque la totalité d'aimantation possible est transférée.

Sur la courbe de montée de polarisation par CP des carbones de type carboxyle (COO), ce plateau est atteint plus vite sur la phase hydratée np_H₂O ($t_c = 0,7$ ms) que sur la phase anhydre Ip ($t_c = 1,2$ ms) grâce aux protons de la molécule d'eau. Mais le plateau atteint est le même pour les deux phases. Pour les C-H, les plateaux diffèrent : il est plus élevé pour ceux de la phase hydratée que pour ceux de la phase anhydre. De plus, remarquons la présence d'oscillations dipolaires intenses pour la phase hydratée, ce qui n'est pas le cas de la phase anhydre.

Ces deux observations sont compatibles avec les conclusions déjà obtenues par les mesures de diffraction. La phase anhydre présente une mobilité des cycles aromatiques, rotation de 90° autour de l'axe 2 du cycle aromatique au voisinage de la température ambiante, tandis que la phase hydratée fermée bloque ces mouvements. La modulation du couplage dipolaire C-H par les rotations à température ambiante des cycles aromatiques -flip de 180° - fait disparaître ces oscillations. Sans ces mouvements la constante dipolaire des C-H est bien définie et donne lieu aux oscillations.

Il est à noter que même à temps de contact très long, aucune corrélation entre les carbones du cycle aromatique et les protons de **Raie A** n'est observée.

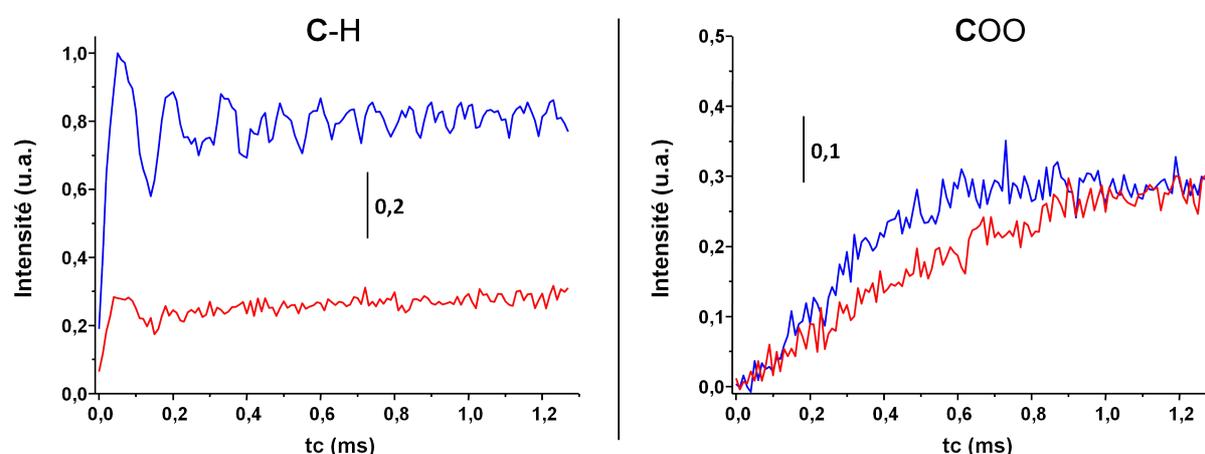


Figure 4.5. Courbes CP "build-up" des C-H et COO du MIL-53(Al)H activé (*lp* en rouge) et hydraté (*np_H₂O* en bleu)

Pour détailler les phénomènes mis en jeu pendant le temps de contact, des expériences de corrélations homonucléaires ^1H - ^1H de type EXSY et ROESY ont été conduites.

2.2 Etude par ^1H - ^1H ROESY

L'échantillon étudié est hydraté à 50%, ce qui permet d'étudier à la fois les problèmes de dynamique dans chacune des phases ainsi qu'entre les phases. Le spectre 2D ROESY est obtenu selon la méthode décrite dans l'Annexe I. Nous avons fait varier dans cette série de spectres, le temps de mélange (t_{mix}). Les spectres obtenus sur le MIL-53(Al)H sont représentés Figure 4.6. Les transferts d'aimantation observables sont soit de types dipolaires directs, ou de type échange chimique. Ce dernier cas correspond à la rupture et reformation de liaisons $\text{O}\cdots\text{H}$ entre les H_2O et les OH.

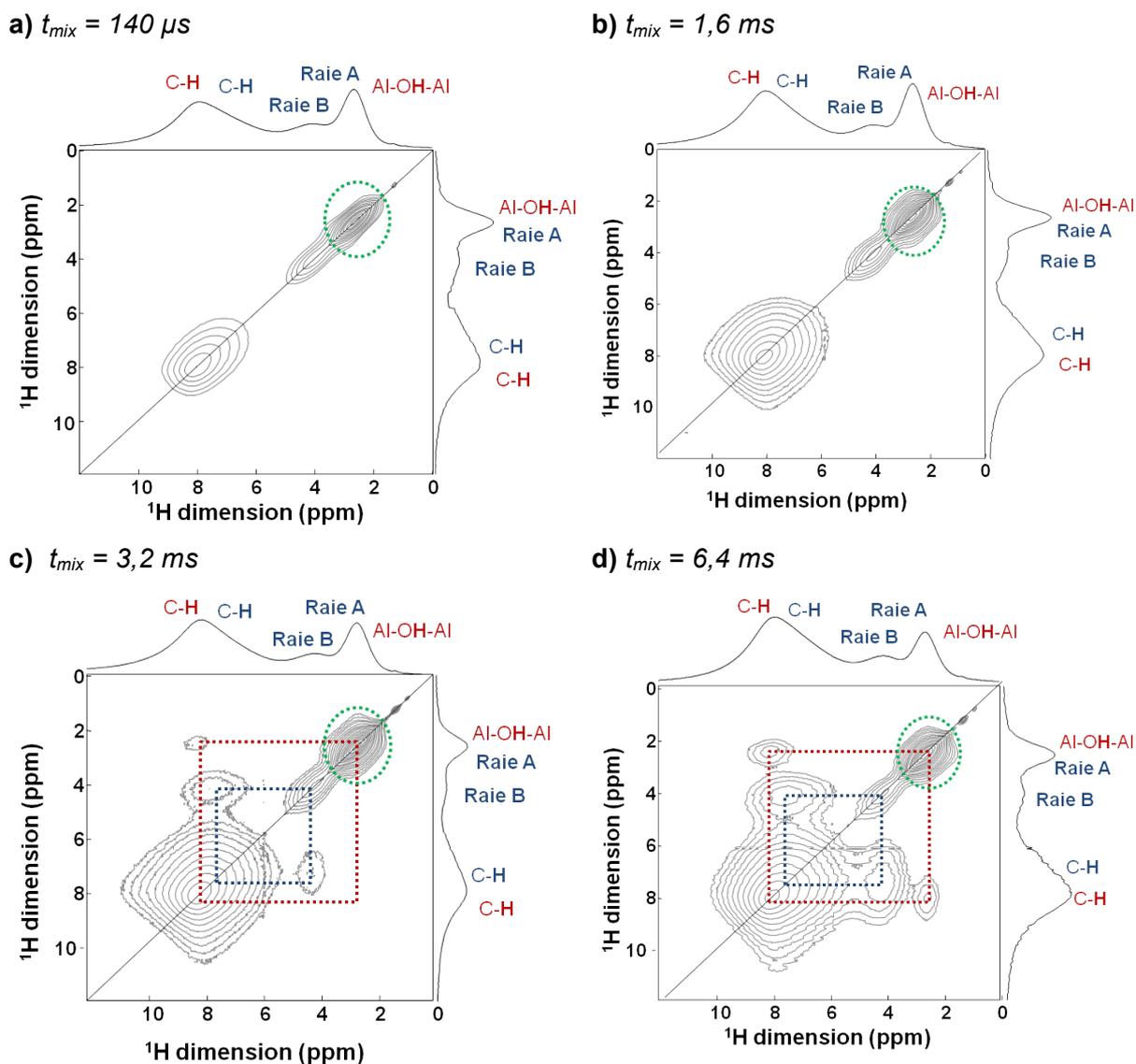


Figure 4.6. Spectres 2D $^1H - ^1H$ ROESY RMN MAS du MIL-53(Al)H partiellement hydraté ((phases lp et np_H_2O présentes)) à différents temps de mélange: a) $140 \mu s$; b) $1,6 ms$; c) $3,2 ms$; d) $6,4 ms$. Les projections selon les deux dimensions 1H sont représentées.

Lors des expériences, la tâche d'autocorrélation de la **Raie A** (indiquée par les cercles en pointillés verts sur la Figure 4.6) apparaît à temps de mélange très court ($t_{mix} = 140 \mu s$) avec une forte intensité. Nous avons vu dans le paragraphe 1, que la **Raie A** des spectres 1H contenait des protons issus des Al-OH-Al de la structure et une partie des protons des molécules d'eau adsorbées. La présence de la tâche de corrélation intense indique non seulement que les deux types de protons ont des fréquences de résonance proches ou identiques (les raies ne sont pas résolues et la tâche de corrélation est située sur la diagonale des spectres 2D $^1H - ^1H$ ROESY), mais qu'ils sont aussi spatialement proches (t_{mix} très court).

La Figure 4.7 montre l'évolution de l'intensité des deux corrélations hors-diagonales clairement observées dans la série d'expérience. Ce sont des corrélations entre les H_2O de la **Raie B** à $\approx 5,1$ ppm et les C-H de la phase **np_H₂O** (carré en pointillés bleus sur la figure), puis celles entre les Al-OH-Al et les C-H de la phase anhydre **Ip** (carré en pointillés rouges). Le décalage en déplacement chimique entre les tâches de corrélations confirme que la résonance attribuée aux protons aromatiques comporte des contributions des deux phases anhydre et hydratée qui, bien qu'en recouvrement, n'ont pas le même déplacement chimique, comme indiqué dans le Tableau 1.

L'intensité de la tache de corrélation **Raie B / C-H** (courbe bleue sur la Figure 4.7) apparaît à des temps de mélange de 0,8 ms alors que la tache de corrélation Al-OH-Al / C-H n'est visible qu'à partir de l'expérience où $t_{\text{mix}} = 1,6$ ms. Ceci indique que la distance entre les protons de l'eau de la **Raie B** et les C-H est inférieure à la distance entre les protons Al-OH-Al et les C-H, établie à 3,5 Å, dans la phase **Ip** par Liu et al. [4]. Enfin, notons que la corrélation **Raie A / Raie B** est absente pour tous les temps de mélange appliqués avec un t_{mix} maximum de 6,4 ms.

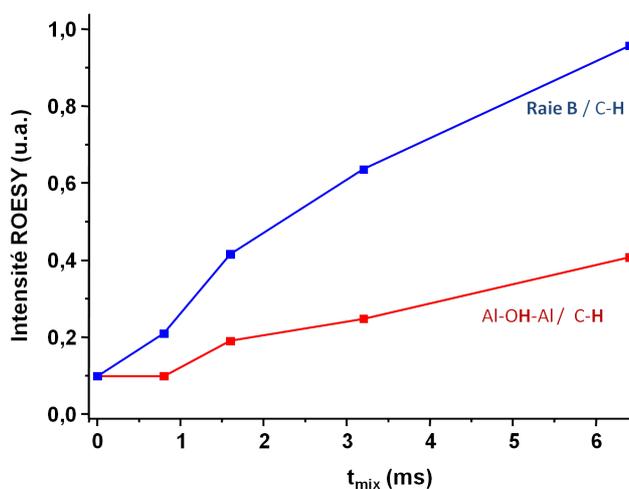


Figure 4.7. Evolution du build-up de l'intensité des corrélations ROESY Al-OH-Al / C-H dans la phase **Ip** et de la corrélation **Raie B / C-H** dans la phase **np_H₂O** en fonction du temps de mélange t_{mix} utilisé.

La mesure par ROESY permet le transfert d'aimantation pendant un temps de mélange qui est la durée de spin-lock des ^1H équivalente dans ce cas au temps de contact t_c dans l'expérience CP-HETCOR. Le transfert d'aimantation est limité là aussi par le temps de relaxation $T_{1\rho}$ ayant lieu sous spin-lock. Pour les protons qui présentent des $T_{1\rho}$ courts, ce transfert ne peut pas prendre place aux temps longs car l'aimantation à transférer a disparu.

D'un autre côté son absence au temps courts indique un couplage dipolaire résiduel faible, moyenné par fluctuation, qui impliquerait une lente montée d'aimantation si le $T_{1\rho}$ était suffisamment long. Ces deux observations d'absence indiquent une fluctuation des molécules d'eau dont l'origine est le plus probablement due à un phénomène d'échange chimique qui serait détectable par EXSY.

2.3 Etude par $^1\text{H} - ^1\text{H}$ EXSY.

Une série supplémentaires de spectres de type EXSY a été acquise ici avec des temps de mélange t_{mix} qui peuvent être notablement plus longs grâce au fait qu'il prend place ici avec l'aimantation le long de z , *i.e.* limitée par T_1 et non plus $T_{1\rho}$. Les spectres ont été acquis pour des temps de mélange t_{mix} notablement supérieurs à ceux impliqués dans l'expérience ROESY. Les spectres obtenus à $t_{\text{mix}} = 1, 5, 25$ et 100 ms sont présentés Figure 4.8.

A $t_{\text{mix}} = 1$ ms, seules les autocorrélations de la diagonale sont observées, où là aussi la tâche de la corrélation **Raie A / Raie A** est nettement plus intense que les autres, indiquant la proximité entre les protons Al-OH-Al de la structure et une partie des protons H_2O résonnant à la **Raie A**.

En revanche à $t_{\text{mix}} = 5$ ms, des tâches de corrélations entre **Raie B / C-H** (carré en pointillés bleus) de la phase hydratée, et entre les Al-OH-Al / C-H de la phase anhydre (carré en pointillés rouges), apparaissent hors de la diagonale. L'interaction **Raie B / Raie A** est aussi présente, mais devient clairement visible sur les spectres à $t_{\text{mix}} = 25$ et 100 ms.

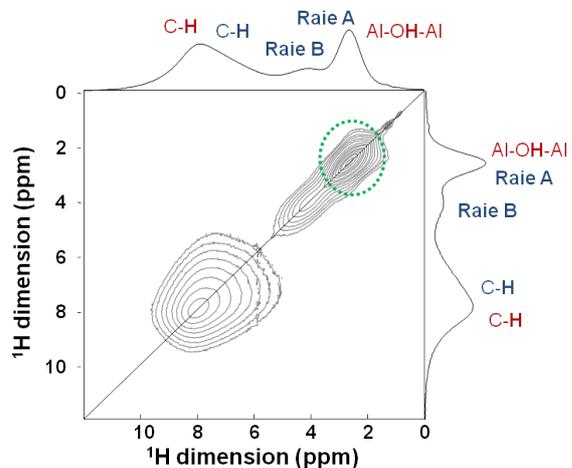
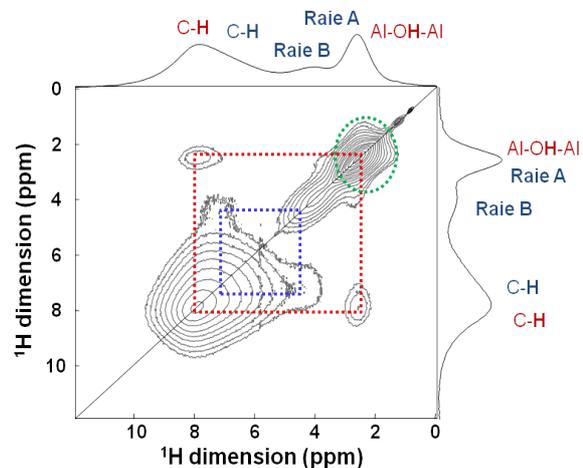
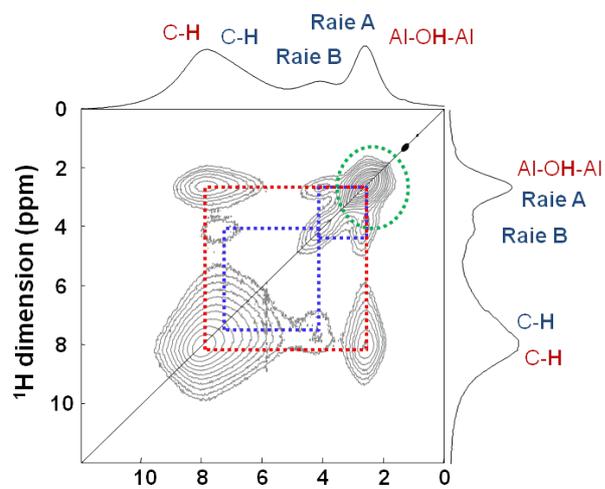
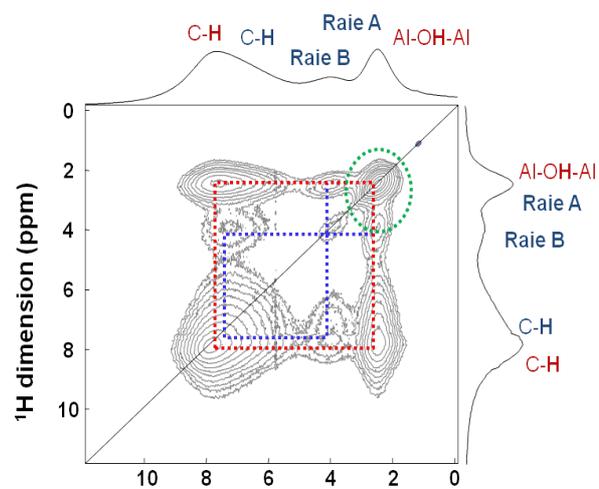
a) $t_{mix} = 1\text{ ms}$ b) $t_{mix} = 5\text{ ms}$ c) $t_{mix} = 25\text{ ms}$ d) $t_{mix} = 100\text{ ms}$ 

Figure 4.8. Spectres 2D $1\text{H} - 1\text{H}$ EXSY RMN MAS du MIL-53(Al)H partiellement hydraté (phases $-Ip$ et np_H_2O présentes) à différents temps de mélange t_{mix} : a) 1 ms ; b) 5 ms ; c) 25 ms ; d) 100 ms. Les projections selon les deux dimensions 1H sont représentées.

La Figure 4.9 montre l'évolution des intensités des corrélations impliquant la résonance des molécules d'eau de la **Raie B**. La pente et l'intensité maximale des corrélations est plus forte pour la corrélation **Raie B / C-H** que pour **Raie B / Raie A**. Ceci indique un transfert plus intense entre des protons de la **Raie B** vers les C-H que vers ceux la **Raie A**, suggérant un couplage dipolaire plus grand, soit une distance plus courte entre les entités concernées.

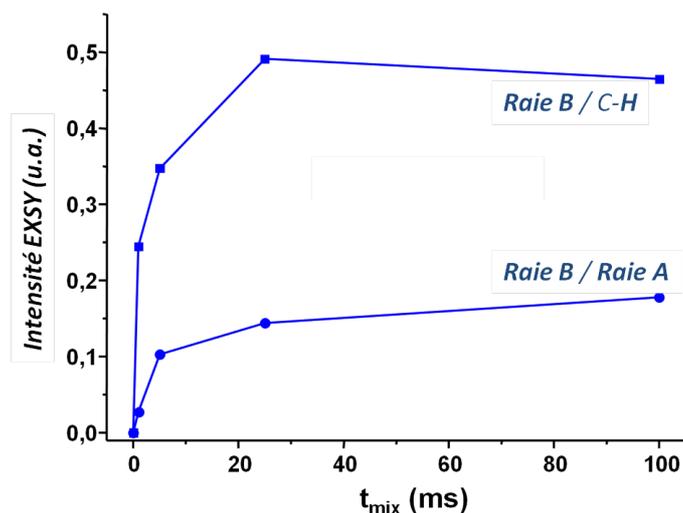


Figure 4.9 Evolution de l'intensité des corrélations EXSY H_2O / C-H de la corrélation H_2O / Al-OH-Al dans la phase np_H_2O en fonction du temps de mélange utilisé.

Cette série de spectres EXSY montre qu'une corrélation existe entre la résonance des molécules d'eau de la **Raie B** et celle de la **Raie A** contenant les hydroxyles pontant et des protons d'eau. Hors comme elle n'était pas visible sur les expériences ROESY, elle doit être de type échange chimique.

Un temps de mélange long (> 5 ms) est cependant nécessaire pour l'observer, ce qui peut expliquer pourquoi elle n'a pas été observé sur les expériences ROESY où la décroissance de l'aimantation 1H par $T_{1\rho}$ est plus rapide que la décroissance par T_1 .

La présence d'échange chimique n'a pas été mentionnée par Ortiz et al.^[5] dans l'interprétation du spectre DQ-SQ présenté Figure 4.2. Nous avons ainsi réalisé une série d'expérience DQ-SQ sur un échantillon de MIL-53(Al)D deutéré, afin d'analyser les termes de corrélation sous un autre angle. Ceux-ci seront présentés par la suite dans le Chapitre 5.

Conclusion.

Les différentes études par RMN de ce chapitre ont pu confirmer pour l'essentiel les résultats des travaux précédents, bien que plusieurs interprétations aient dû être révisées ou doivent être encore réévaluées.

En effet, les résonances des protons font bien apparaître les sites Al-OH-Al, C-H aromatiques et pour la phase hydratée un signal supplémentaire attribué à une résonance de l'eau. Lieder et al.^[2] ont observé les résonances à 2.3 et 7.2 ppm pour le composé anhydre et 2.6, 5.0 et 7.2 ppm pour la phase hydratée. De plus les populations des résonances attribuées à Al-OH-Al, H₂O et C-H ne présentent pas le rapport 1:2:4, mais un rapport 2:1:4.

Ils en ont déduit la présence de deux types de molécules d'eau inéquivalentes malgré l'observation d'un seul site cristallographique d'oxygène de l'eau. Un type de molécule H₂O serait en interaction avec un oxygène du *bdc*, comme suggéré dans le papier de 2004, et l'autre avec une autre molécule d'eau. Ces deux molécules seraient en échange lent et expliqueraient la présence de proton d'eau à 5.5 et 2.6 ppm.

Ortiz et al.^[3] observent comme Lieder et al.^[2], les résonances de la phase hydratée aux mêmes déplacements chimiques, avec les mêmes rapports de populations et mesurent par étude de la corrélation DQ – SQ ¹H l'autocorrélation de paires de protons à 5.5 et à 2.6 ppm dont ils déduisent que ce sont des protons de molécules d'eau distinctes. Leur interprétation repose sur l'autocorrélation dans l'expérience DQ – SQ, des signaux à 5,5 ppm. Cette corrélation semble difficilement visible sur le spectre présenté Figure 4.2 ; leur interprétation est par conséquent sujet à révision possible.

Les résultats de ce chapitre indiquent que les déplacements chimiques des résonances des protons et les populations des sites Al-OH-Al et H₂O dépendent du taux exact d'hydratation. Par conséquent, l'hypothèse de deux molécules d'eau distinctes reste ouverte, les termes d'autocorrélation dans l'étude DQ-SQ doivent être re-analysés et le phénomène d'échange des protons Al-OH-Al avec H₂O est à élucider. L'ensemble de ces phénomènes peut être étudié en consacrant une étude à l'adsorption et à la désorption progressive de l'eau dans le MIL-53(Al).

Références.

- [1] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, and G. Férey, "A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration," *Chem. Eur.*, **2004**, *10*, 1373–1382.
- [2] C. Lieder, S. Opelt, M. Dyballa, H. Henning, E. Klemm, and M. Hunger, "Adsorbate Effect on AlO 4 (OH) 2 Centers in the Metal–Organic Framework MIL-53 Investigated by Solid-State NMR Spectroscopy," *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 16596–16602.
- [3] G. Ortiz, G. Chaplais, J.-L. Paillaud, H. Nouali, J. Patarin, J. Raya, and C. Marichal, "New Insights into the Hydrogen Bond Network in Al-MIL-53 and Ga-MIL-53," *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 22021–22029.
- [4] Y. Liu, J. H. Her, A. Dailly, A. J. Ramirez-Cuesta, D. a. Neumann, and C. M. Brown, "Reversible structural transition in MIL-53 with large temperature hysteresis," *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 11813–11818.
- [5] G. Ortiz, J. Paillaud, H. Nouali, J. Patarin, J. Raya, and C. Marichal, "New Insights into the Hydrogen Bond Network in Al-MIL-53 and Ga-," **2014**.

Chapitre 5.

Adsorption et désorption de l'eau dans MIL-53(Al).

Introduction.

Au Chapitre 4 les études par RMN des phases anhydre et hydratée de MIL-53(Al) ont été passées en revue afin d'évaluer d'une part les méthodes utilisées et d'autre part si les conclusions obtenues jusqu'à présent pouvaient nous donner une description complète du processus d'hydratation couplé à celui de la flexibilité.

Les résultats obtenus par les différentes études sont certes reproductibles dans l'ensemble mais les interprétations ne sont pas coïncidentes et ne peuvent pas être réduites sans procéder à une stratégie de caractérisation différente. Celle-ci devrait apporter des éléments concernant tout à la fois une meilleure précision dans la détermination structurale de la structure moyenne, par diffraction des rayons-X synchrotron et des neutrons.

Par ailleurs, les phénomènes d'échange impliquant l'eau, mis en évidence dans le chapitre précédent, doivent être complètement élucidés, et mis en regard des structures moyennes, ce qui implique que l'adsorption et la désorption progressive de l'eau dans MIL-53(Al) soient étudiées. C'est l'objet de ce chapitre d'investiguer par diffraction des neutrons et synchrotron, par RMN et Infrarouge le cycle d'adsorption et désorption de l'eau.

Ce chapitre s'organise en trois parties:

- Etude de l'adsorption isotherme de l'eau: de la phase ouverte anhydre à la phase fermée hydratée.
- Etude de la désorption isotherme de l'eau: de la phase fermée hydratée à la phase fermée anhydre.
- Mécanismes d'échange de protons au cours de l'adsorption et de la désorption.

1 Etude de l'adsorption isotherme de l'eau: de la phase ouverte anhydre à la phase fermée hydratée.

1.1 Etude par DRX synchrotron de l'adsorption de l'eau dans MIL-53(Al)D.

Les protons du cycle aromatique présentent une résonance RMN recouvrant partiellement la résonance de l'eau. La deutération d'un composé simplifie les spectres ^1H et diminue les largeurs de raies par réduction des interactions dipolaires. En conséquence nous avons utilisé un composé MIL-53(Al) avec des ligands *bdc* deutérés, noté MIL-53(Al)D.

Afin de confirmer l'état de la structure du MIL-53(Al)D pendant l'hydratation, un suivi *in situ* par DRX synchrotron a été réalisé sur la ligne CRISTAL. Le matériau contenu dans un capillaire de 0,7 mm de diamètre a été relié au système de pompage de la ligne. Après une activation à 140 °C sous vide primaire pendant 2 h et un retour à température ambiante, la poudre a été exposée à l'air libre. L'utilisation du détecteur MAR-345 a permis l'acquisition de diagrammes toutes les 8 min.

Ceux-ci sont représentés Figure 5.1. Initialement l'échantillon se présente majoritairement sous sa forme ouverte **Ip** avec 15 % de phase fermée hydratée **np_H₂O**. Cette présence peut être due à un temps d'activation trop court. Ensuite, l'intensité des pics caractéristiques de la phase fermée augmente alors que celle de la phase ouverte diminue, jusqu'à finalement obtenir une phase complètement fermée et hydratée.

La phase ouverte **Ip** semble donc disparaître au profit de la phase **np_H₂O** suivant un processus $x / 1-x$. Cette coexistence des phases **Ip** et **np_H₂O** est conforme aux observations de la littérature.

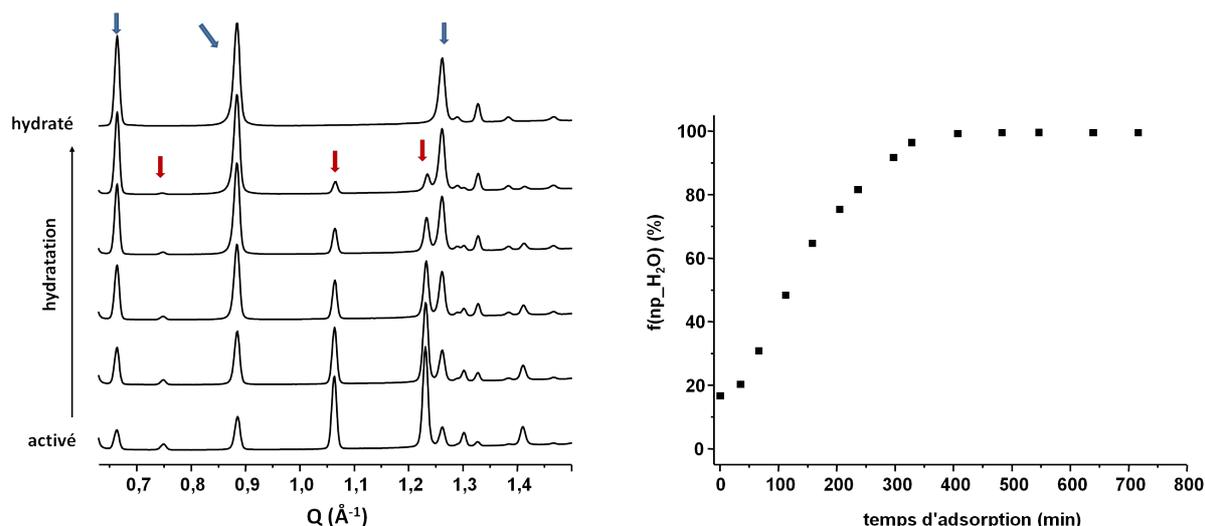


Figure 5.1. A gauche, Diagrammes XRPD (CRISTAL, $\lambda = 0,66813 \text{ \AA}$) de l'hydratation du MIL-53(Al)D activé. Flèches rouges : pics caractéristiques de la phase **Ip** ; flèches bleues : pics caractéristiques de la phase **np_H₂O**.

A droite, Proportion de phase fermée **np_H₂O** dans l'échantillon de MIL-53(Al)D déterminée à partir des diagrammes XRPD synchrotron pendant l'hydratation d'un échantillon activé.

Des affinements Rietveld effectués à partir des données structurales déterminées dans la littérature ^{[1]-[3]} ont permis de déterminer la proportion de chaque phase sur l'ensemble des diagrammes grâce au logiciel Fullprof. La courbe représentative du pourcentage de phase **np_H₂O** en fonction du temps d'exposition à l'air libre (Figure 5.1). Elle commence à augmenter significativement après 30 min. L'augmentation est ensuite continue jusqu'à ce que l'échantillon se trouve uniquement sous sa forme **np_H₂O** après au moins 6 h et 40 min d'exposition à l'air libre.

Pour cette expérience l'échantillon a été exposé à la pression atmosphérique, par conséquent la quantité d'eau n'est pas contrôlée. N'ayant pas accès aux faibles pressions, les phénomènes se produisant dans ces conditions ne sont pas accessibles avec le dispositif installé. Pour outrepasser ce problème nous avons effectué un suivi d'hydratation par spectroscopies :

- RMN du solide grâce à laquelle peuvent être déterminées les quantités d'eau dans la structure (spectres ¹H) et des phases **Ip/np_H₂O** (spectres ¹³C et ²⁷Al) ;
- Infrarouge sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL qui bénéficie d'un système de contrôle de vapeur d'eau aux faibles pressions.

1.2 Etude par RMN 1D ^1H , ^{13}C et ^{27}Al de l'adsorption de l'eau dans MIL-53(Al)D.

L'originalité de notre étude repose sur l'utilisation d'un échantillon MIL-53(Al)D synthétisé avec des ligands deutérés. La deutération, en supprimant la résonance ^1H du ligand, offre une amélioration significative de la résolution du spectre RMN ^1H sans avoir recours à des hautes fréquences MAS, à des techniques de découplage homonucléaire ou à l'utilisation de haut champ magnétique. La résolution du pic de l'eau dont le déplacement chimique est proche de celui des hydrogènes téréphtaliques, est notamment améliorée, permettant un suivi plus précis des processus d'adsorption et de désorption des molécules d'eau (Figure 5.2). La présence d'une raie à 8,1 et 7,7 ppm sur les spectres des échantillons secs et hydratés respectivement, provient de protons de ligands résiduels non deutérés ($\approx 1,3\%$ sur l'échantillon total).

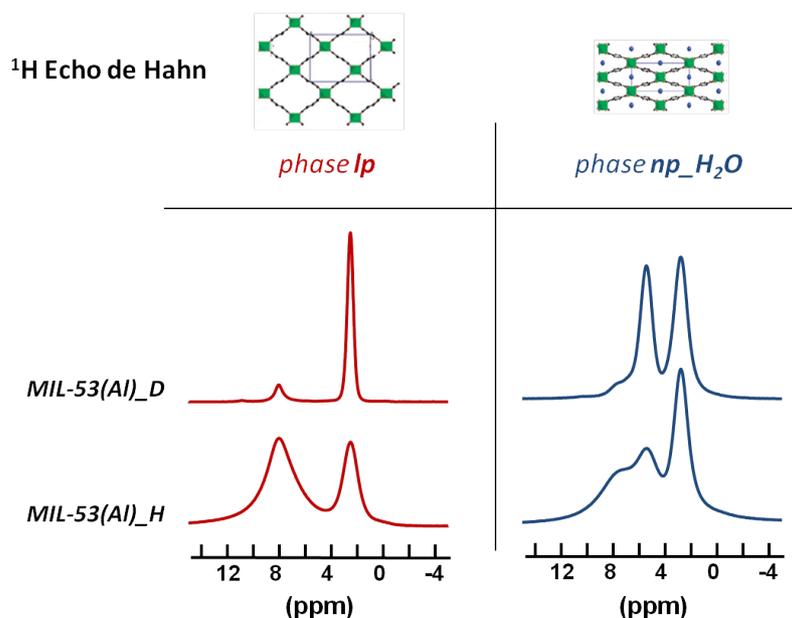


Figure 5.2. Spectres RMN MAS (10 kHz) ^1H des MIL-53(Al)H et MIL-53(Al)D sous leur configuration *lp* et *np_H₂O*. L'absence du signal des ligands dans l'échantillon deutéré permet d'améliorer la résolution du signal de l'eau.

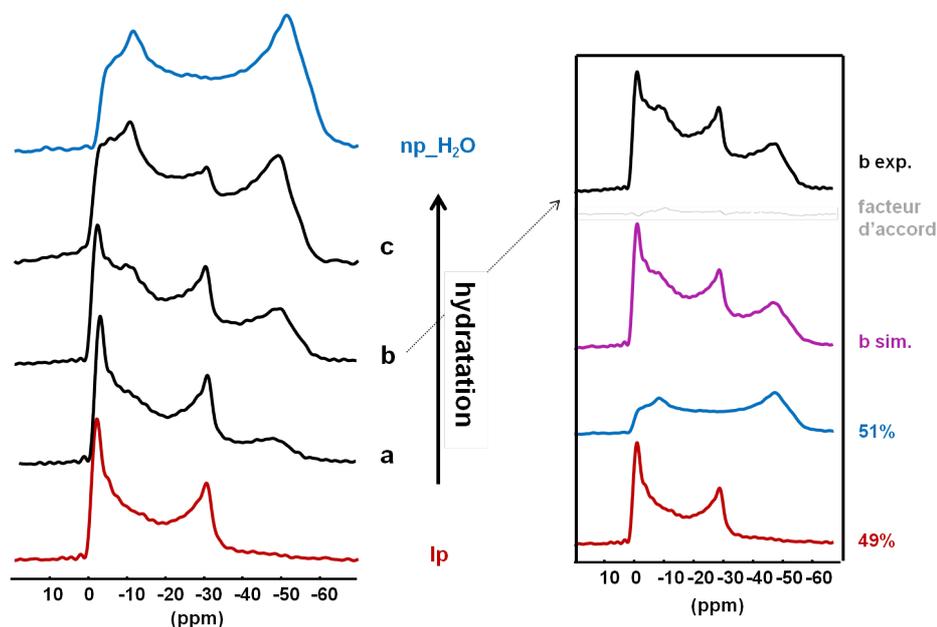
Les spectres ^{27}Al et ^{13}C des phases anhydre et hydraté du matériau deutéré MIL-53(Al)D sont équivalents à ceux du MIL-53(Al)H (Figure A.5.1-2). Le ligand deutéré ne change ni la valeur des constantes quadripolaires ^{27}Al , ($C_Q = 8,4$ MHz et $C_Q = 10,6$ MHz dans les phases *lp* et *np_H₂O* respectivement) ni le déplacement chimique des différents ^{13}C (Tableau A.5.1. dans l'annexe). Les déplacements chimiques des raies des spectres RMN sur poudre ^1H du MIL-53(Al)D sont référencés dans le Tableau 5.1.

Tableau 5.1. Déplacements chimiques isotropes des raies ^1H des MIL-53(Al)D activé et hydraté.

Noyau	lp	np_H ₂ O	Attribution
^1H	2,6	2,9	Al-OH-Al Raie A (Al-OH-Al + H ₂ O)
δ_{iso} (ppm)	—	5,7	Raie B (H ₂ O)
	8,1	7,7	C-H (résiduel)*

* faible signal, données moins précises

Le suivi de la forme des spectres RMN de poudre ^{27}Al et ^{13}C permettent le suivi *ex situ* des proportions relatives des phases pour chaque état d'hydratation du MIL-53(Al) pour une durée d'exposition à l'air libre donnée. Le logiciel dmfit^[4] permet de simuler la forme des spectres ^{27}Al à partir de celles des états limites hydratée/activée et d'en déduire leur contribution sur la forme finale du spectre. La proportion des deux phases peut être ainsi obtenue (Figure 5.3).

**Figure 5.3.** Détermination des quantités des phases lp et np_H₂O à partir de la décomposition des spectres ^{27}Al avec le logiciel dmfit.

Le spectre RMN ^{27}Al de l'échantillon activé en phase **lp** montre une résonance typique de noyaux quadripolaires, dont la forme est similaire à celle obtenue sur le MIL-53(Al)H ^{[1]. [3]. [5]} avec $C_Q = 8,4$ MHz, $\eta_Q = 0,03$ et $\delta_{\text{iso}} = 3,15$ ppm. Il en est de même pour l'échantillon complètement hydraté **np_H₂O** ($C_Q = 10,6$ MHz, $\eta_Q = 0,15$ et $\delta_{\text{iso}} = 7,75$ ppm). Les états d'hydratation intermédiaires montrent une coexistence des signaux quadripolaires. Le rapport entre les deux phases évoluent pendant l'hydratation et semble suivre une évolution de type $x/1-x$, l'une apparaît pendant que l'autre disparaît.

L'évolution du taux d'hydratation de l'échantillon peut également être suivie grâce aux spectres ^1H obtenus par Echo de Hahn quantitatifs, par le calcul de l'aire totale du spectre (Figure 5.4) qui dépend de la quantité de noyaux d'hydrogènes dans l'échantillon. Le pourcentage d'eau résiduelle est calculé en intégrant l'aire totale du spectre ^1H de l'eau en supposant une activation complète pour l'échantillon activé à 160°C sous vide, soit une teneur en eau de 0 % et un taux d'hydratation de 100% pour un échantillon initial activé et réhydraté par hydrolyse spontanée à l'air libre, à température ambiante, pendant au moins 10h (soit \approx une nuit, durée au-delà de laquelle la forme de la raie n'évolue plus).

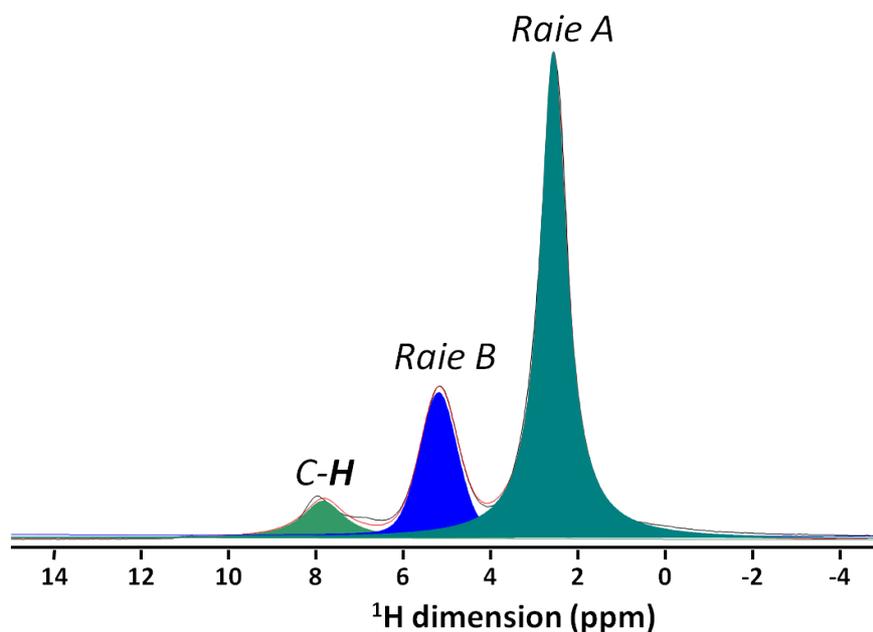


Figure 5.4. Décomposition en trois raies d'un spectre RMN MAS ^1H du MIL-53(Al)D sous sa forme partiellement hydratée.

Les spectres RMN ^1H et ^{27}Al du MIL-53(Al)D obtenus pendant l'hydratation sont présentés Figure 5.5. Sur le spectre RMN ^1H , l'intensité de la résonance des protons au voisinage de 5 ppm, notée **Raie B**, augmente progressivement pendant l'hydratation, son déplacement chimique varie légèrement vers les fréquences plus élevées.

L'intensité de la résonance à 2,6 ppm, (initialement attribuée aux Al-OH-Al de la phase **Ip**), diminue. Cependant son aire et sa largeur de raie à mi-hauteur (FWHM) augmente ; elle sera noté **Raie A**.

La résonance initialement à 8,2 ppm des protons aromatiques résiduels des ligands deutérés, se déplace à des valeurs plus faibles vers 7,5 ppm (la détermination exacte du déplacement chimique est perturbée par la présence de la **Raie B**).

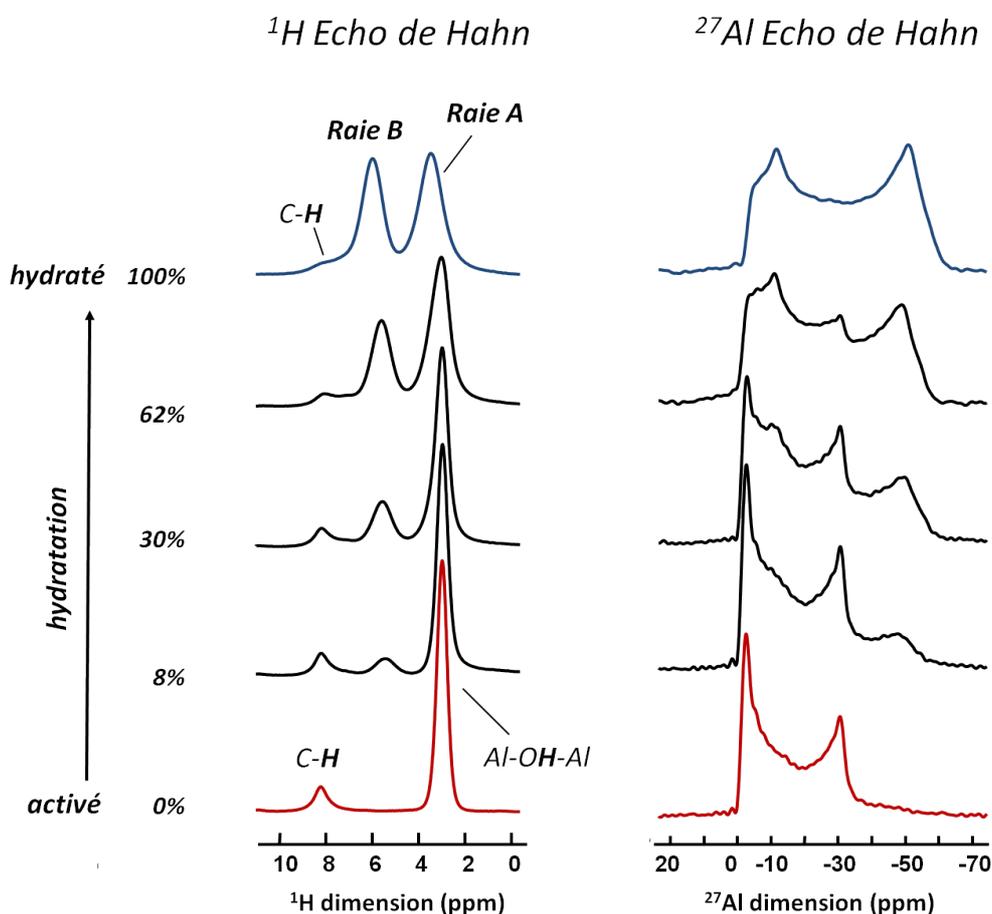


Figure 5.5. Spectres RMN echo de Hahn ^1H (à gauche) et ^{27}Al (à droite) du MIL-53(Al)D durant l'adsorption d'eau.

Parmi les trois résonances des spectres ^{13}C CPMAS des échantillons limites (Figure 5.6), la raie des carboxyles présente une variation significative d'environ 5 ppm après hydratation.

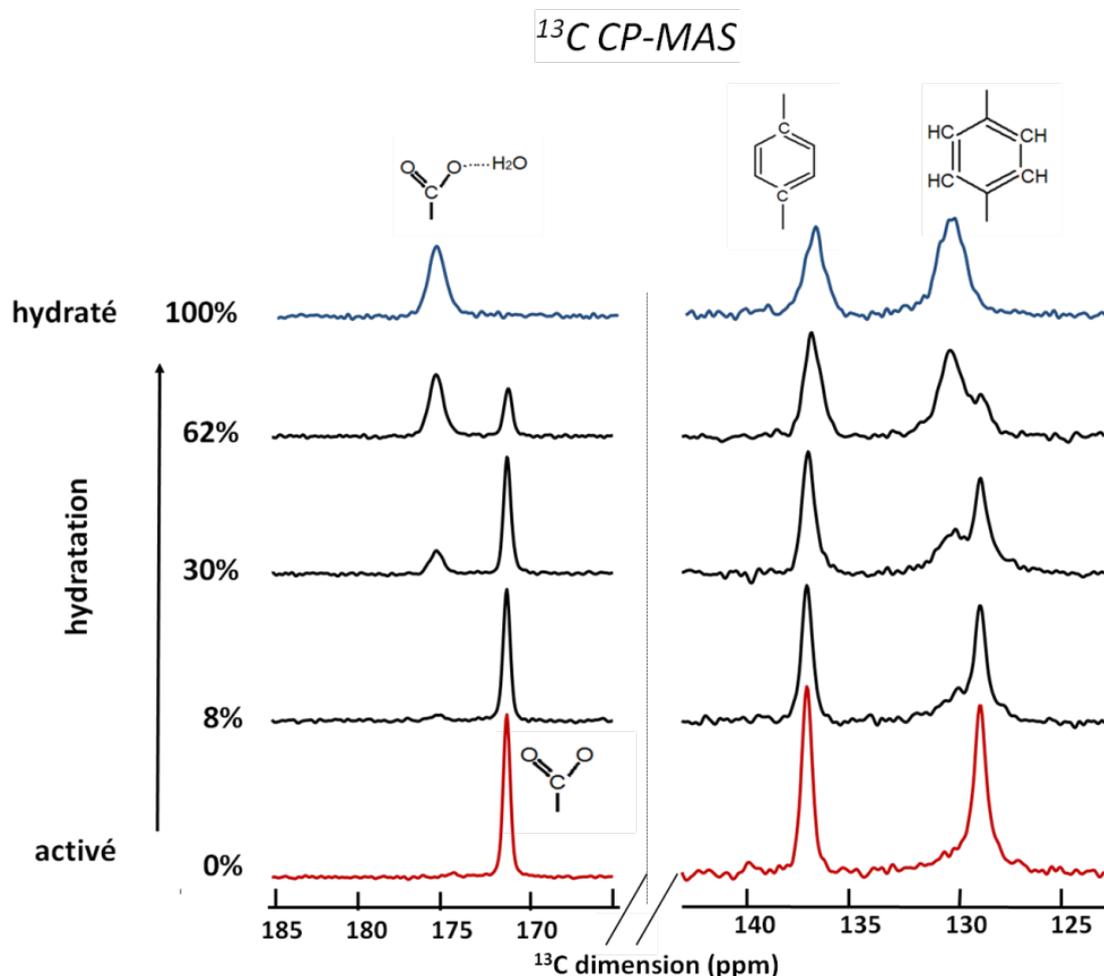


Figure 5.6. Spectres RMN CPMAS ^{13}C du MIL-53(Al)D durant l'adsorption d'eau.

Les courbes Figure 5.7 représentent la mesure par RMN MAS ^1H et ^{27}Al de la phase **np_H₂O** pendant la durée d'exposition à l'air libre, *i.e.* pendant l'adsorption d'eau. La bonne corrélation entre les deux courbes (indiquée dans le cadre de la Figure 5.7) confirme que la quantité d'eau dans la poudre cristalline hydratée et celle de la phase **np_H₂O** sont directement corrélées : la RMN du solide permet donc de déterminer la quantité d'eau présente dans l'échantillon en fonction du rapport phase **lp/np_H₂O**.

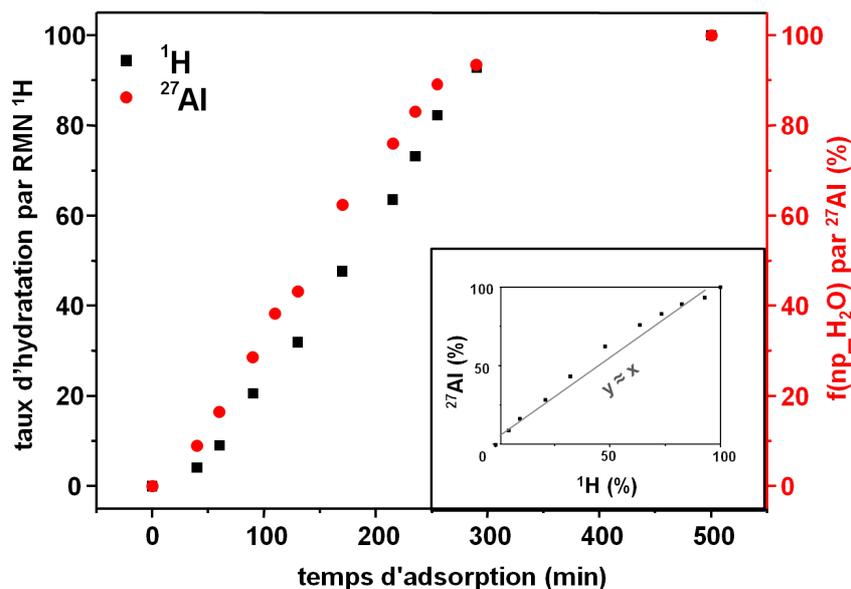


Figure 5.7. Isotherme d'adsorption de l'eau déterminée à partir de l'évolution des spectres RMN MAS ^1H (carrés noirs) et ^{27}Al (ronds rouges). Dans l'encadré, droite de corrélation entre les proportions d'eau déduites par les spectres des deux noyaux.

Une étude similaire, réalisée en RMN statique sur un spectromètre Bruker Avance III de champ magnétique 4,7 Tesla, est présentée dans la partie annexe (Figure A.5.3). La méthode de suivi d'hydratation a donné les mêmes résultats que celle obtenue en rotation à l'angle magique sur l'aimant de 500 MHz et confirme l'efficacité de la procédure.

Les fractions de phase **np_H₂O** en fonction de la durée d'exposition à l'air libre obtenue par RMN du solide et par XRPD-synchrotron sont comparés Figure 5.8 (a). La proximité des deux courbes est assez remarquable malgré la taille et la forme différentes des porte-échantillons utilisés. La surface d'exposition à l'air de l'échantillon dans le capillaire ($\approx 0,4 \text{ mm}^2$ de section) étant nettement plus petite que celle dans le rotor ($\approx 50 \text{ mm}^2$ de section) une cinétique d'adsorption (et de transition **lp** \rightarrow **np_H₂O**) plus lente aurait pu être attendue.

Ceci n'est pas observé, la pression partielle de l'eau dans l'air ($\approx 20\%$ dans les deux cas) ainsi que les propriétés de capillarité de la poudre semblent être les facteurs les plus importants pour le suivi d'hydratation de MIL-53(Al). Les cinétiques de passage de phase **lp** à **np_H₂O**, sont ainsi les mêmes dans les expériences de RMN et de XRPD ; par conséquent la quantité d'eau présente dans l'échantillon utilisé en XRPD peut être connue par le calcul du rapport entre les phases **lp** / **np_H₂O**.

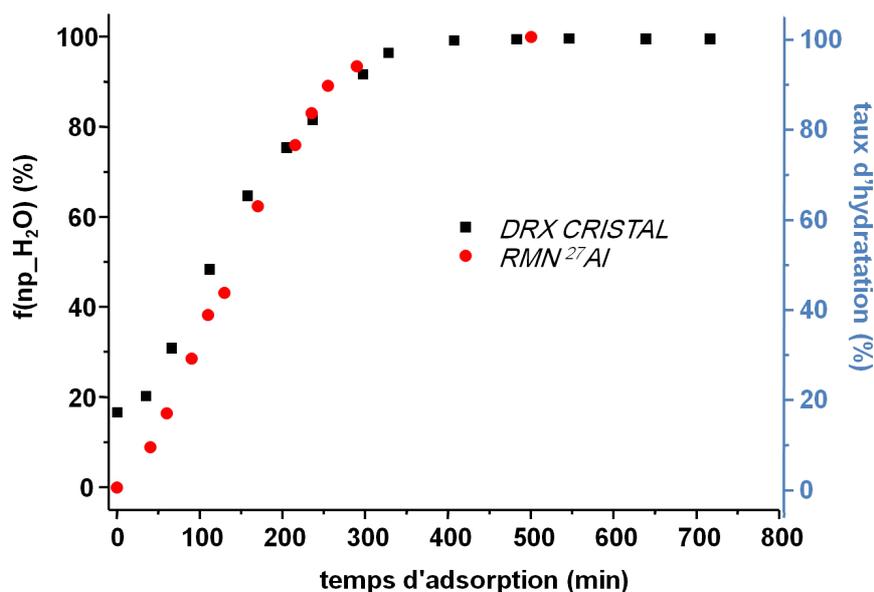


Figure 5.8. Pourcentage de la phase fermée en fonction du temps d'hydratation suivi par DRX-synchrotron (carrés noirs) et RMN de ²⁷Al (ronds rouges) ; les mêmes courbes sont représentables en fonction de la quantité d'eau.

1.3 Etude *in situ* par spectroscopie Infrarouge de l'adsorption de l'eau dans MIL-53(Al)H.

Les techniques utilisées précédemment ont montré des limites dans le contrôle de la pression de l'eau ne permettant pas un suivi *in situ* de l'hydratation aux basses pressions. La ligne AILES du synchrotron SOLEIL spécialisée dans les infrarouges, est équipée d'une chambre hermétique permettant un contrôle précis de l'atmosphère [6]. Celle-ci a pu être utilisée dans le cadre de cette thèse.

Le suivi par spectroscopie infrarouge FTIR des transitions de phase en température des MIL-53(Ga) et MIL-53(Al) a été réalisée en 2009 par Volkringer et al. [7]. Deux systèmes de liaisons hydrogènes ont été proposés pour les molécules d'eau adsorbée dans deux types de canaux du MIL-53(Ga). Dans un des deux canaux, des paires de molécules d'eau reliées par de fortes interactions hydrogène ont été proposées, alors qu'un réseau continu et linéaire de faibles liaisons hydrogène serait présent dans les autres canaux.

Les auteurs ont aussi acquis les spectres des formes limites (hydratée, désorbée et activée) du MIL-53(Al) (Figure 5.9).

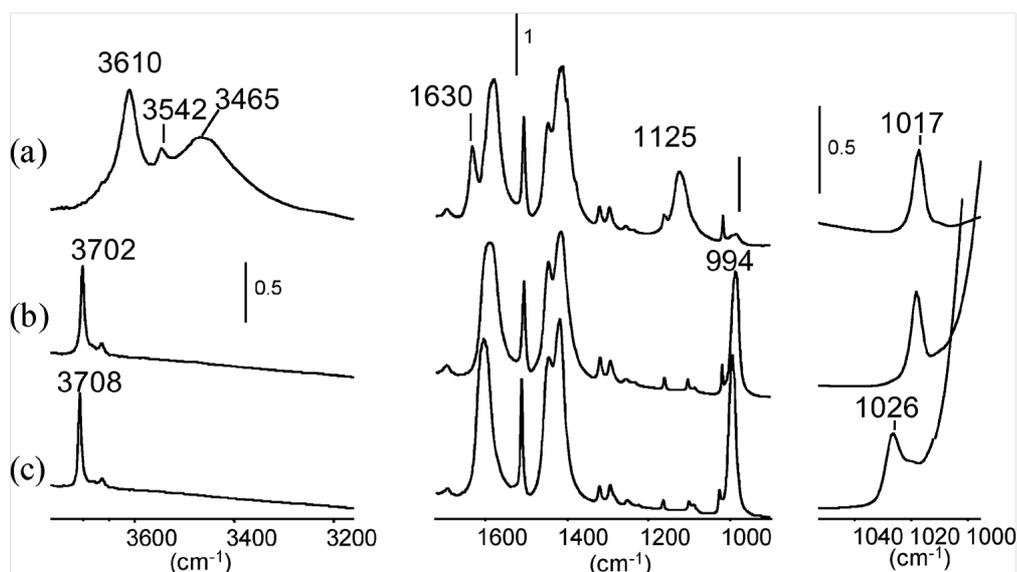


Figure 5.9. Spectres d'absorbance infrarouge du MIL-53(Al) enregistrés à température ambiante (a) et après une heure de pompage sous vide primaire à température ambiante (b), à 100°C (c), par Volklinger et al. [7].

Le spectre hydratée sous atmosphère ambiante (a) présente trois pics dans le domaine de vibration des hydroxyles à 1633, 3610 et 3542 cm^{-1} attribués aux modes de vibrations ν_2 , ν_1 et $\nu_3(\text{H}_2\text{O})$ des molécules d'eau adsorbées. La bande $\nu(\text{OH})$ des groupes hydroxyles pontant (Al-OH-Al) impliqués dans des liaisons hydrogènes avec l'eau adsorbée est observée à 3465 cm^{-1} . Après pompage à température ambiante (b), les bandes caractéristiques de l'eau disparaissent et la bande $\nu(\text{OH})$ libre de toute interaction est détectée à 3702 cm^{-1} . Dans les deux formes, le pic à 1017 cm^{-1} attribué aux modes ν_{18a} des groupes carboxylates indique que l'échantillon est sous sa forme fermée **np-H₂O**. Le départ des molécules n'a pas enclenché l'ouverture des pores du matériau. Après pompage à 100°C, le pic ν_{18a} se déplace de 1017 à 1026 cm^{-1} montrant la conversion vers la forme ouverte **lp** du matériau.

En 2015, Salazar et al. [8] identifient par FTIR et calculs *ab initio* d'autres modes de vibration permettant le suivi d'hydratation dans le MIL-53(Al), mais la complexité du système d'interactions entre les molécules d'eau et la structure rend leurs attributions difficiles.

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier permet l'acquisition de spectres en quelques secondes seulement. Un suivi *in situ* de haute précision de la cinétique impliquée dans le processus d'adsorption des molécules d'eau est rendu possible. Plusieurs spectres ont été enregistrés simultanément après l'envoi de chaque nouvelle pression d'eau, jusqu'à ce qu'aucune évolution ne soit remarquée.

Les spectres obtenus en fonction de la pression partielle de l'eau sont représentés Figure 5.10(a,b), dans les gammes 1000 – 1040 cm^{-1} où apparaissent les bandes ν_{18a} des groupes carboxylates des phases ouverte **lp** à 1026 cm^{-1} et hydratée **np_H₂O** à 1017 cm^{-1} , et entre 1620 – 1650 cm^{-1} avec la bande $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ des molécules d'eau adsorbées.

Avant l'envoi de la vapeur d'eau, seul le signal à 1026 cm^{-1} est présent, montrant que la structure est bien en configuration **lp**, l'échantillon ayant été préalablement activé à 100°C sous vide secondaire pendant une nuit. Son intensité diminue avec l'augmentation de la pression de l'eau (observée sur la raie à 1635 cm^{-1}), alors que celle du signal à 1017 cm^{-1} augmente : les pores de la structure se ferment progressivement avec l'adsorption d'eau.

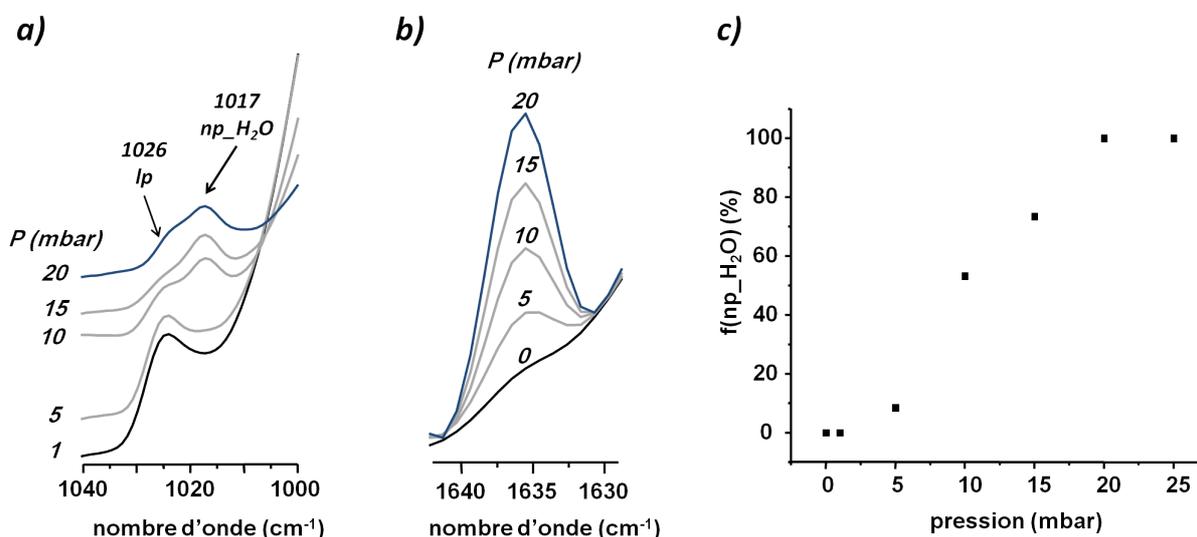


Figure 5.10. Spectres IR du MIL-53(Al)H au cours de l'hydratation, dans les zones des modes de vibrations associés aux ν_{18a} des COO (a) et $\nu_2(\text{H}_2\text{O})$ des molécules d'eau (b). Le ratio (%) de phase fermée hydratée **np_H₂O** en fonction de la pression partielle de l'eau au cours de l'hydratation du MIL-53(Al) est représentée (c).

La courbe de la quantité de phase **np_H₂O** en fonction de la pression partielle de l'eau (Figure 5.10 c) a été réalisée à partir de la mesure de l'intensité de la bande à 1017 cm^{-1} des carboxylates en interaction avec des molécules d'eau. Les mesures ont montré qu'une pression minimale comprise entre 1 et 5 mbar est nécessaire pour voir l'apparition de ce signal. Son signal s'intensifie ensuite avec l'augmentation de la pression. Au-delà de 20 mbar, aucune variation n'est observée.

La courbe d'adsorption obtenue ici par IR, est plus fiable que celle obtenue par diffraction/RMN où le contrôle de la pression de l'eau était de moindre qualité. Celle-ci indique que la structure reste ouverte **lp** après l'arrivée des premières molécules d'eau et qu'une pression minimale est requise pour voir apparaître la phase fermée hydratée **np_H₂O**. De plus, rappelons que le suivi par XRPD où la pression atmosphérique employée était constante, a montré que l'apparition de la phase **np_H₂O** est significative après un certain temps (30 min) d'exposition du matériau.

Bien que les propriétés de capillarité des échantillons (pastille en FTIR et capillaire en XRPD) soient différentes et doivent être prise en considération, ces observations indiquent qu'un nombre limite de molécules d'eau est nécessaire pour induire la flexibilité du matériau. Ceci est en accord avec le modèle de fermeture des pores par friction dans lequel Triguero et al. décrivent une fermeture couche par couche de la structure ^[9].

1.4 Affinement d'un diagramme NPD de la phase MIL-53(Al)_D_np_H₂O.

Les méthodes spectroscopiques ont révélé que la mise en place de liaisons hydrogènes jouait un rôle majeur dans la configuration du MOF. Comme il est difficile d'observer directement les atomes d'hydrogènes par XRPD, un diagramme NPD a été enregistré sur le diffractomètre G4.4 du LLB afin d'essayer de déterminer une position précise des atomes H dans la structure et de comprendre les phénomènes observés.

Ortiz et al.^[3] ont indexé la structure MIL-53(Al)_D_np_H₂O avec le groupe P 2₁/c et un paramètre de maille **b** doublé par rapport à celui utilisé par Loiseau et al. dont l'affinement a été effectué sous le groupe Cc ^[10]. En effet, des pics peu intenses observés sur les diffractogrammes, notamment à 11,01° et 28,72° (caractéristiques des plans (2,1,0) et (3,1,-2) respectivement, pour un faisceau de longueur d'onde 1,5406 Å) ont conduit les auteurs à un doubler la valeur de **b** ; comme ceux-ci n'ont pas été clairement observés sur notre diagramme, nous avons choisi de conserver le groupe Cc initialement utilisé par Loiseau et al.

Un affinement Rietveld (Figure 5.11) a été réalisé à partir de la structure MIL-53 déterminée par Boutin et al. sur la version gallium ^[11]. Des contraintes sur les distances O-H (0,958 Å) et l'angle \widehat{HOH} (104,5°) de la molécule d'eau ont été appliquées.

MIL-53(Al)D_np_H₂O

$T = 298\text{ K}$
hydraté

monoclinique
 Cc (n° 9)

$a = 19,508\text{ (8) \AA}$
 $b = 7,605\text{ (2) \AA}$
 $c = 6,568\text{ (2) \AA}$
 $\beta = 104,16\text{ (4)}$

$V = 944,8\text{ (5) \AA}^3$

153 réflexions
 $R_p = 25,2$
 $R_{wp} = 10,5$
 $R_B = 14,5$

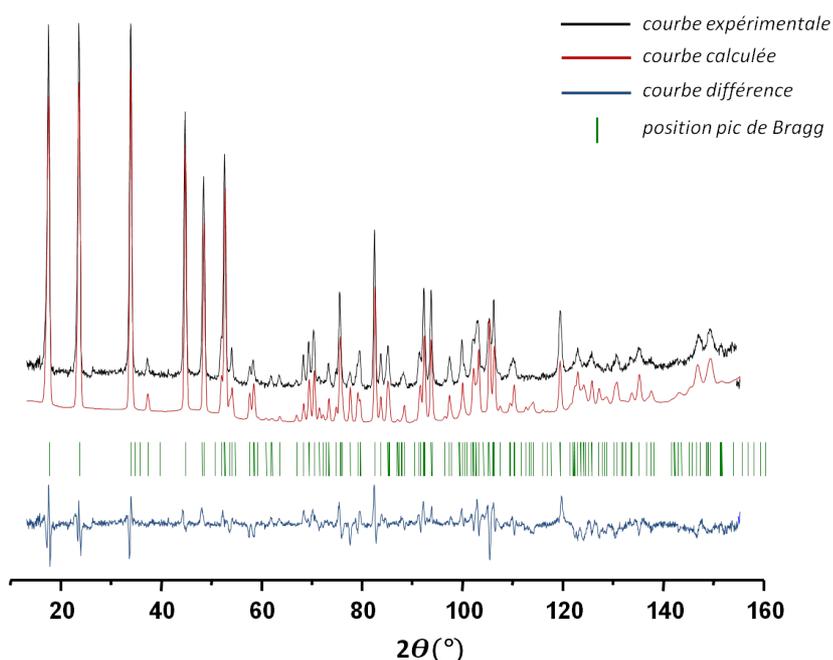


Figure 5.11. Affinement Rietveld d'un diagramme NPD acquis avec le diffractomètre G4.4 du LLB ($\lambda = 2,895\text{ \AA}$) du MIL-53(Al)H_nH₂O.

La structure obtenue est représentée Figure 5.12 et fournit des informations sur l'emplacement des hydrogènes dans la structure. Les molécules d'eau sont situées au milieu des pores et semble constituer une chaîne ondulante, semblable à celle déterminée dans les canaux de Type B par Ortiz et al. ^[12]. Les données cristallographiques de la structure sont répertoriées dans le Tableau A.5.2 de l'annexe.

Les distances indiquées en tirets oranges sur la Figure 5.12 sont compatibles avec la formation de liaisons hydrogène entre les atomes concernés, *i.e.* séparés par $\approx 3\text{ \AA}$ maximum. A noter la proximité (1,94 \AA) entre les Ow et les hydroxydes pontants (Al-OH-Al, noté ici H1 pour des raisons de visibilité) et l'inéquivalence entre les protons Hwa et Hwb de la molécule d'eau. En effet le proton Hwa est placé dans des conditions idéales pour créer des liaisons hydrogènes avec des oxygènes Oc2 carboxylates (2,20 \AA), et/ou avec une autre molécule d'eau (2,71 \AA); le proton Hwb peut lui former uniquement des liaisons avec les oxygènes Oc1 situés sur la chaîne AlO₆ opposée (2,41 \AA).

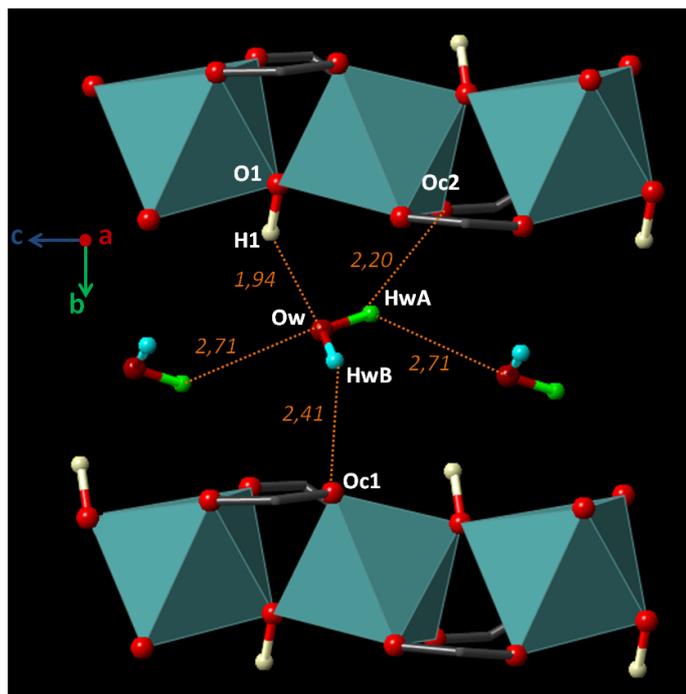


Figure 5.12. Vue des molécules d'eau dans un canal poreux du MIL-53(Al)_{np}-H₂O.

Un réseau de liaisons hydrogènes aux intensités variables doit alors prendre place au sein de la structure, où les protons Hwa semble être plus 'enclavés' que les Hwb, de part leur possibilité à former 2 liaisons hydrogènes au lieu d'une seule pour les Hwb. Afin de pouvoir les distinguer et de mieux comprendre le comportement des protons des molécules d'eau et de la structure, un suivi plus approfondi des spectres RMN ¹H a été nécessaire.

1.5 Suivi approfondi des spectres ¹H RMN de MIL-53(Al)D pendant l'adsorption d'eau.

Selon Ortiz et al.^[3], le ratio 2 : 1 : 4 entre les raies du spectre ¹H RMN de la phase hydratée est dû à la présence de deux molécules d'eau inéquivalentes dont l'une résonance à une fréquence proche de celle des hydroxyles pontant à 2,9 ppm et l'autre à environ 5,5 ppm. Cependant la résolution pour la résonance à 5,5 ppm, perturbée par celle des protons aromatiques à 7,5 ppm, peut conduire à des interprétations erronées.

Une étude plus approfondie des spectres ¹H RMN du MIL-53(Al)D pendant l'hydratation permet de mieux comprendre le comportement des signaux protons des molécules d'eau et ceux des hydroxyles pontant, la résonance des C-H étant très faible (résiduelle) avec les ligands deutérés (Figure 5.13).

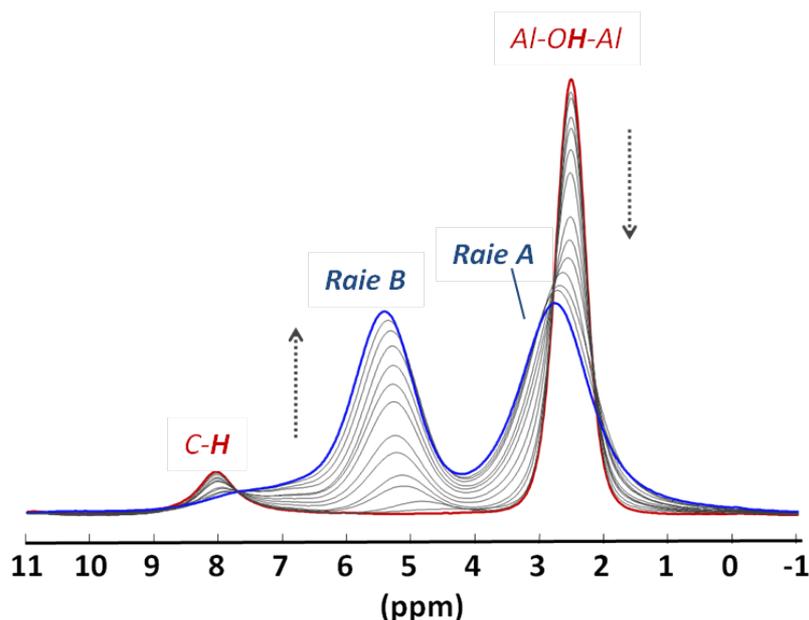


Figure 5.13. Spectres ^1H RMN du MIL-53(Al)D pendant l'hydratation du matériau. En rouge = matériau activé I_p , en bleu = matériau hydraté $\text{np_H}_2\text{O}$. Les flèches en pointillées indique le sens d'évolution des Raie A et Raie B au cours de l'adsorption.

Sur la Figure 5.14. sont représentées en fonction de la quantité de phase hydratée $\text{np_H}_2\text{O}$, les largeurs à mi-hauteur des Raies A et B (a), ainsi que le nombre de protons qui leur est associé (b) à partir de leur aire absolue déterminée avec le programme dmfit ^[4].

L'aire du spectre de l'échantillon considéré comme entièrement hydraté, possède trois protons inéquivalents au vu de la formule $\text{Al}(\text{OH})(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{D}_4-\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})$, *i.e.* un proton pour l'hydroxyde pontant et deux pour la molécule d'eau. Le nombre de protons associé à la Raie B augmente linéairement pendant l'hydratation, *i.e.* l'augmentation de la quantité de phase fermée $\text{np_H}_2\text{O}$ dans l'échantillon (déterminée avec les spectres ^{27}Al) avec une pente de 1, alors que celui de la Raie A augmente en suivant une pente de 0,5. Lorsque l'échantillon a atteint son état d'hydratation maximum, les nombres de protons à 5,5 et à 2,8 ppm sont égaux à environ 1,5. Le rapport d'intensité entre les deux raies (1 : 1) n'est donc pas celui attendu par la formule (1 : 2) *i.e.* dans le cas où la Raie A est attribuée aux Al-OH-Al et la Raie B à ceux des molécules d'eau. Il est aussi divergent de celui observé par Ortiz et al. (2 : 1 : 4 pour les Al-OH-Al, H_2O et C-H respectivement) sur le MIL-53(Al)H ^[3].

Les largeurs des raies à mi-hauteur (FWHM) suivent aussi des évolutions différentes. En effet celle de la Raie B à une largeur constante estimée entre 550 et 600 MHz alors que celle de la Raie A augmentent linéairement avec l'arrivée d'eau, passant de 275 MHz à 619 MHz.

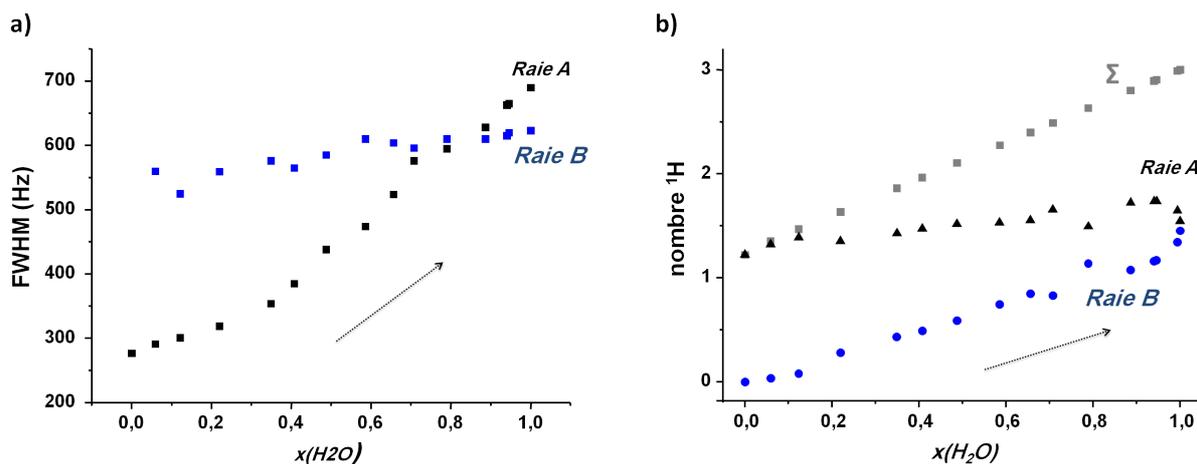


Figure 5.14. a) largeur à mi-hauteur des raies A et B des spectres ^1H RMN MAS du MIL-53(Al)D pendant l'hydratation et b) le nombre de protons qui leur est associés selon la formule du composé et la somme totale (en gris) de protons.

Les déplacements chimiques des deux **Raies A** (δ_A) et **B** (δ_B) (Figure 5.15) augmentent pendant l'adsorption d'eau de manière différente :

- La **Raie B** se déplace de 4,8 à 5,3 ppm en mode non linéaire lorsque l'échantillon contient entre 0 et 80 % de phase hydratée, pour atteindre 5,5 ppm entre 80 et 100 % d'hydratation.
- Le déplacement chimique de la **Raie A** est constant entre 0 et 80 % de phase $\text{np-H}_2\text{O}$. Un saut de 2,53 à 2,9 ppm est ensuite observé entre 80 et 100 %.

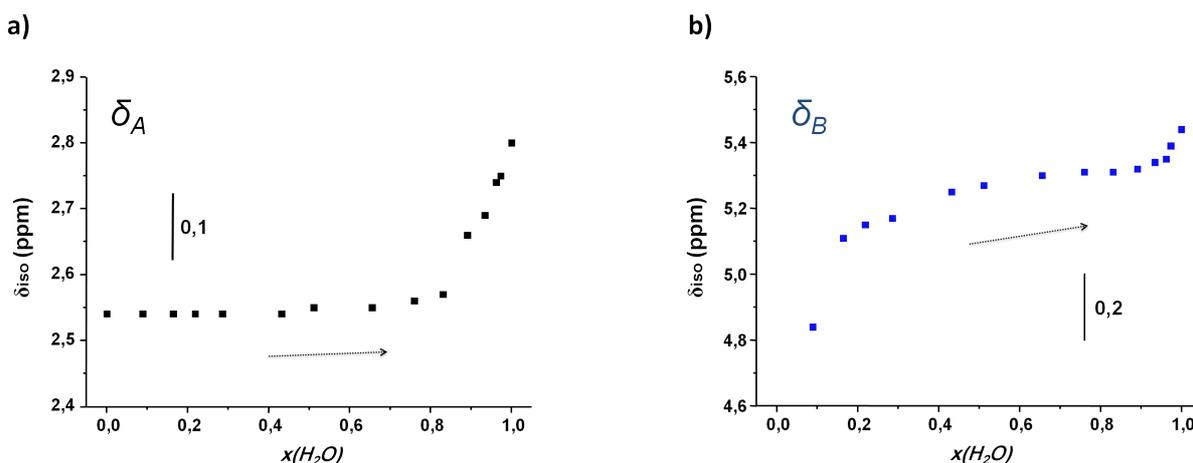


Figure 5.15. déplacement chimique des **Raies A** (a) et **B** (b) des spectres ^1H RMN MAS du MIL-53(Al)D pendant l'hydratation.

Comme indiqué précédemment, les protons de la molécule d'eau résonnent à deux fréquences différentes : à δ_B compris entre 4,8 et 5,5 ppm et à $\delta_A = 2,9$ ppm. Le suivi de l'adsorption par XRPD a montré que l'échantillon changeait linéairement de phase lors de l'hydratation (*c.f.* Figure 5.1), sans palier ou discontinuité. Le déplacement chimique de la **Raie A** étant constant jusqu'à 80% de phase **np-H₂O**, nous pouvons en conclure que ce n'est pas un changement d'environnement structural qui est à l'origine de la variation de δ_A qui passe de 2,6 à 2,9 ppm, mais un phénomène d'échange entre protons.

Ces observations indiquent la présence d'un échange de proton entre les Al-OH-Al et les protons des molécules d'eau. Un échange où un proton réside soit entre le groupe hydroxyle (**Raie A**) et l'oxygène de l'eau, soit uniquement sur la molécule d'eau (**Raie B**) explique le fait que le rapport d'intensité entre les raies n'est pas celui attendu selon la formule du composé. La présence de deux raies résolues pour chacune des deux entités en interactions, exclut la présence d'un échange rapide. En effet, il aurait engendré la coalescence des deux raies. Ici les FWHM sont proches (619 et 600 MHz pour la **Raie A** et pour la **Raie B** respectivement), ce qui est en accord avec la présence d'un échange chimique entre les deux entités (les T2 sont comparables pour les deux, pilotés par la même période de fluctuation τ_C entre saut de sites due à l'échange).

Les bandes de rotation pour la **Raie B** sur les spectres ¹H (Figure 5.16. indique en outre que les molécules d'eau ont une mobilité faible, qui ne supprime pas les couplages dipolaires. Les bandes de rotation (ici 10 KHz) proviennent de l'anisotropie de couplage dipolaire dont l'origine est la distribution d'orientations des cristallites par rapport au champ magnétique induisant une distribution de couplages dipolaires.

Dans un échantillon de poudre, toutes les orientations sont possibles ce qui conduit à des raies larges. La rotation à l'angle magique MAS permet de moyenniser cette interaction. Si la vitesse de rotation n'est pas suffisante par rapport à l'interaction, la bande centrale du déplacement chimique isotrope est accompagnée d'un ensemble de bande rotations. Des molécules d'eau en mouvement rapide auraient contribué à annuler le couplage dipolaire pour la **Raie B** issue de la résonance de proton H₂O, et donc les bandes de rotations qui lui sont associées (indiquée par des flèches bleues sur la Figure 5.16) ne seraient pas présentes.

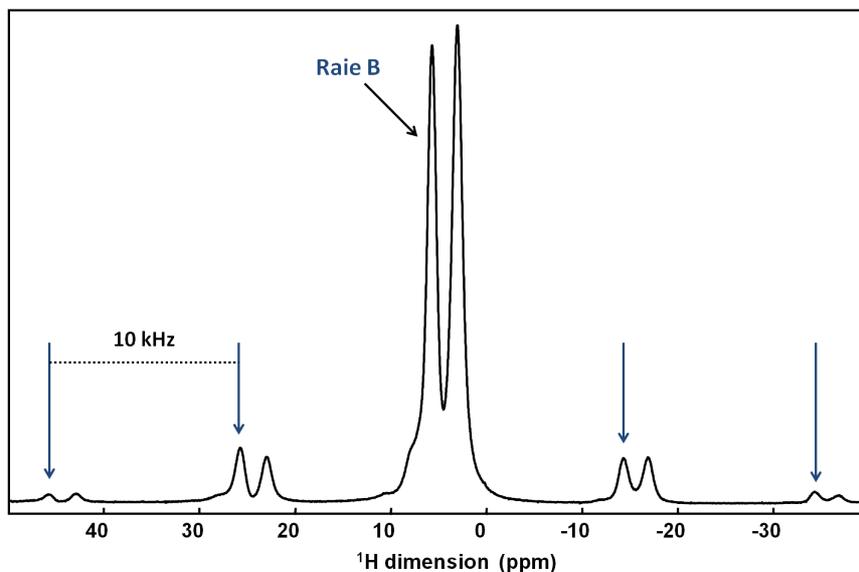


Figure 5.16. Spectre ^1H RMN du MIL-53(Al)_D sous sa forme hydratée. Les bandes de rotation espacées d'une période de 10 kHz sont pointées par les flèches bleues.

Conclusion.

L'adsorption d'eau dans une phase anhydre ouverte se traduit par la coexistence entre une phase initiale ouverte **lp** et une phase complètement hydratée fermée **np_H₂O**.

Hors des mesures RMN ^1H , toutes les autres mesures RMN, de diffraction et FTIR donnent l'impression d'une coexistence des deux phases **lp** et **np_H₂O** avec fermeture de la phase due à l'eau. La mesure RMN ^1H met en évidence un phénomène important : il existe un phénomène d'échange chimique impliquant les protons inéquivalents des molécules d'eau et des hydroxydes.

On peut par conséquent proposer qu'au cours de l'adsorption, les molécules d'eau entrantes forment un sous-domaine complètement hydraté, fermé, coexistant dans la même cristallite, avec des domaines anhydres, ouverts. Ceci est en accord avec le modèle proposé par Weber et al. en 2016 où la phase anhydre **lp** est séparée de la phase hydratée **np_H₂O** par une couche intermédiaire de phase **int** ^[13].

2 Désorption à température ambiante.

Le processus d'adsorption de l'eau dans MIL-53(Al) à température ambiante s'accompagne d'un changement de phase. Cependant, lors de leur étude du MIL-53(Al) par spectroscopie Infrarouge, C. Volkringer et al.^[7] ont observé que la désorption à température ambiante n'entraînait pas l'ouverture des pores.

2.1 Etude par DRX synchrotron de la désorption d'eau dans MIL-53(Al).

L'étude de l'évolution structurale du MIL-53(Al) au cours de la désorption a été réalisée par diffraction X-synchrotron sur la ligne CRISTAL *via* la table de contrôle de gaz et de pompage de la ligne CRISTAL. Le détecteur MAR a permis l'acquisition d'un diagramme toutes les quinze minutes environ. L'échantillon ne montrait plus d'évolution après 4h de pompage (sous vide primaire) à température ambiante. Il est ensuite maintenu sous vide pendant l'acquisition d'un diagramme haute définition avec l'analyseur.

Evolution des paramètres de maille.

Les diagrammes obtenus *in situ* pendant le pompage de MIL-53(Al)H sont représentés Figure 5.17.

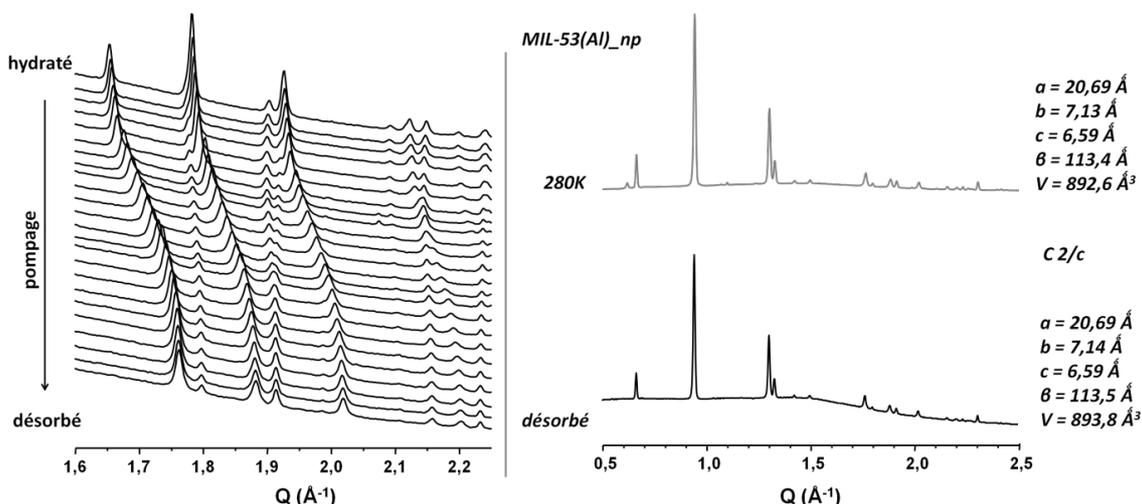


Figure 5.17. A gauche, diagrammes XRPD du MIL-53(Al)H_{np}H₂O pendant le pompage à température ambiante acquis sur la ligne CRISTAL ($\lambda = 0,66973$ Å). A droite, comparaison des diagrammes XRPD du MIL-53(Al)H_{np}H₂O après 4h de pompage (en noir) et du MIL-53(Al)H_{np} acquis à 280 K lors du cycle en température du matériau vidé (en gris). Les pics supplémentaires sur le diagramme 280 K proviennent d'un résidu de phase *lp*.

Contrairement aux expériences d'hydratation, aucun changement de système cristallin n'est apparu, le MOF demeurant en configuration monoclinique. Après 4h de pompage, le diagramme obtenu correspond à celui de la phase MIL-53(Al)_H_np acquis à 280 K sur un échantillon préalablement activé (*c.f.* Chapitre IV) sans molécules d'eau. L'affinement Le Bail à partir de la structure déterminée par Liu et al.^[2] donne des paramètres de maille équivalents pour les deux diagrammes Figure 5.17.

Les diagrammes ont ensuite été affinés en partant des paramètres de maille de la phase désorbée avec le groupe d'espace Cc, pour remonter à ceux de l'échantillon hydraté. L'état initial est considéré comme l'état le plus hydraté (100 %), et l'état à la fin du pompage comme le plus déshydraté (≈ 0 %). Les évolutions du paramètre *c* colinéaire aux chaînes AlO₆ et de l'angle d'ouverture des pores φ sont représentées en fonction du taux d'hydratation de l'échantillon Figure 5.18. Les paramètres ne sont pas affectés de manière identique au cours de la déshydratation :

- *c* augmente de 0,02 Å entre 100 et 85 % d'hydratation, puis de 0,01 Å entre 85 et 55 % où il reste ensuite constant jusqu'à désorption maximale (0 %) ;
- φ diminue linéairement de 2,6° pendant la déshydratation.

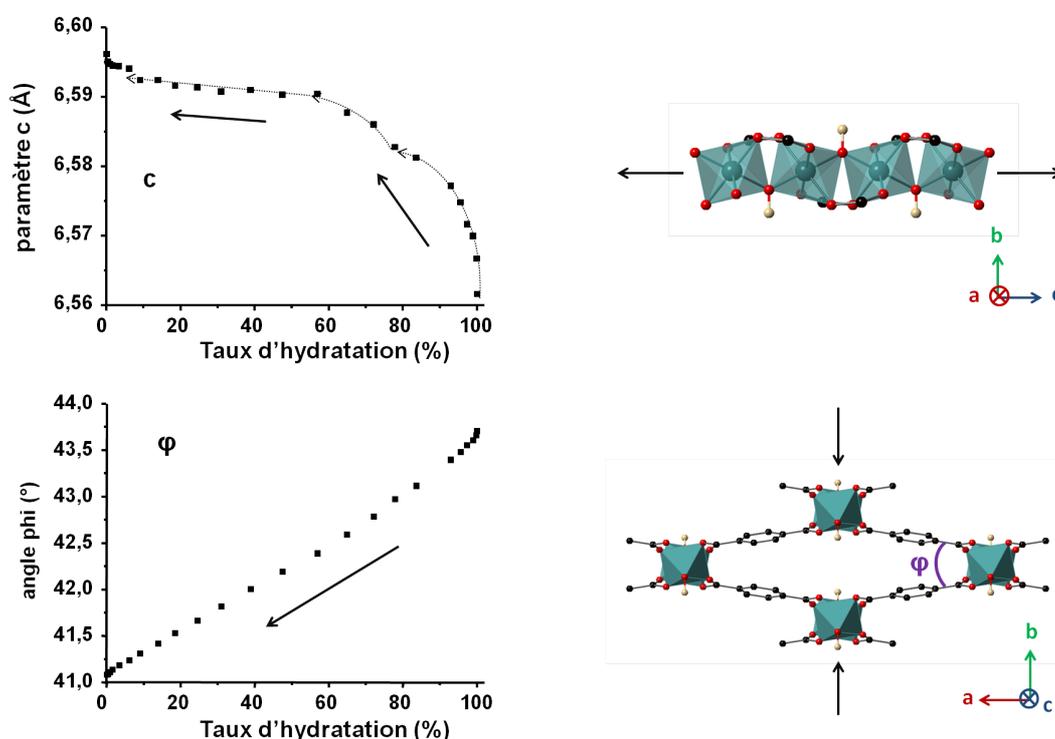


Figure 5.18. Evolution des paramètres de maille *c* (Å) et de l'angle d'ouverture φ (°) du MIL-53(Al)_H lors de la désorption à température ambiante.

Le suivi de la désorption par XRPD synchrotron montre qu'un pompage sous vide primaire à température ambiante entraîne un changement progressif de la structure en configuration **np**_{H₂O} vers une configuration **np** sans réouverture de pores et en conservant un groupe monoclinique. Une diminution de volume de maille de 5 % est observée.

Les chaînes des aluminiums caractérisées par le paramètre de maille **c** présentent une évolution non linéaire avec au moins deux paliers distincts à 85 et 55 % d'hydratation. Ceci est en accord avec la présence d'interaction entre les molécules d'eau et les chaînes métalliques. L'ouverture des pores (*i.e.* transition **np** → **lp**) n'a été observée qu'à des températures supérieures, entre 330 et 400 K (*Figure A.S.1. dans l'Annexe III*).

Affinement Rietveld de la phase MIL-53(Al)H_{np}.

L'affinement Rietveld du diagramme XRPD acquis avec le détecteur analyseur après 4h de pompage est présenté *Figure 5.19*. Des paramètres de microcontraintes (fonctions Broadening Model dans les paramètres d'affinement microstructure dans le logiciel Fullprof) ont été appliqués afin de corriger l'élargissement anisotrope des raies, comme pour la phase MIL-53(Al)_{lp} (*c.f.* Annexe III Chapitre 2).

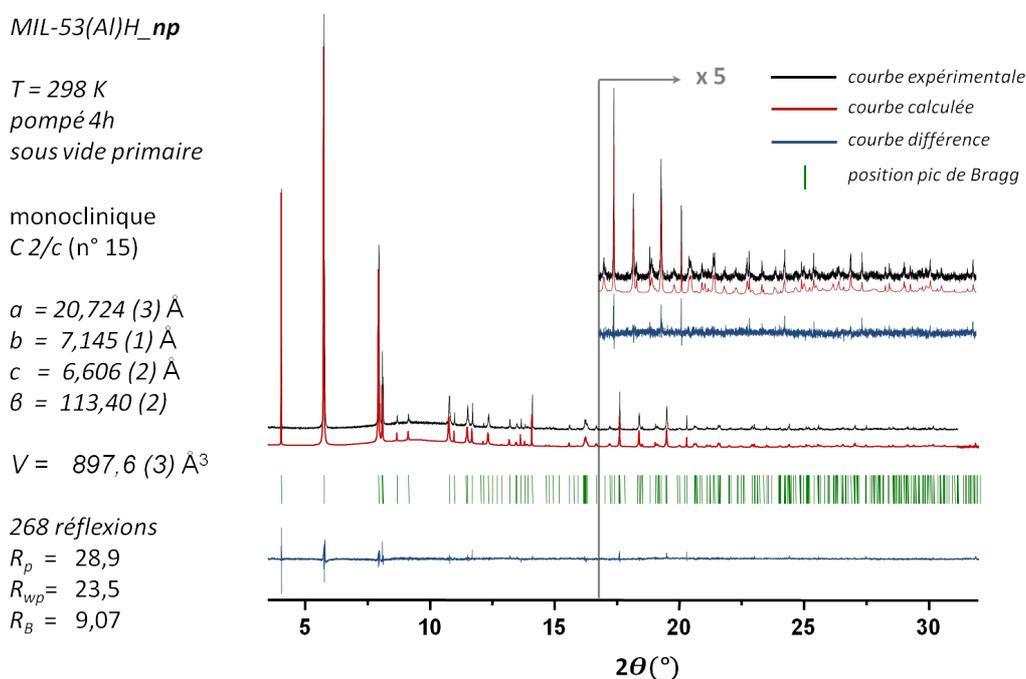


Figure 5.19. Affinement Rietveld d'un diagramme XRPD haute définition acquis avec le détecteur analyseur de la ligne CRISTAL ($\lambda = 0,66973\ \text{\AA}$) du MIL-53(Al)H_{np} obtenu après 4h de pompage sous vide primaire à température ambiante.

Les positions atomiques ont été affinées avec des paramètres d'agitation thermique isotrope (Biso), excepté pour les carbones des fonctions carboxyles **COO** pour lesquels des Biso anisotropes (Baniso) ont été utilisés. En effet, l'emploi de Biso pour ces atomes mène à des valeurs trop importantes et non significatives des paramètres d'agitation thermique.

La représentation de la structure Figure 5.20 après affinement, montre que les ellipsoïdes représentatifs des **COO** sont orientés perpendiculairement par rapport au plan défini par la fonction carboxyle. Ce déplacement anisotrope des **COO** est indicatif du degré de liberté existant au niveau de la jonction organique/inorganique du réseau. Les données cristallographiques de la structure sont répertoriées dans le Tableau A.5.4 de l'Annexe III.

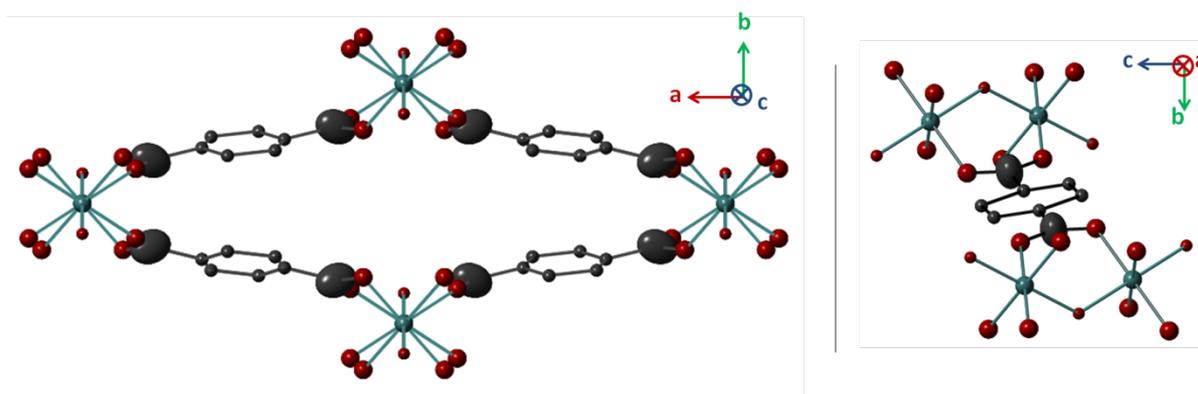


Figure 5.20. Représentation de la structure du MIL-53(Al)H_{np} selon la direction c (à gauche) et selon la direction a (à droite). Les atomes d'aluminium, d'oxygène de carbone sont représentés par les sphères bleues, rouges et grises respectivement. Les ellipsoïdes grises représentent les carbones carboxyles **COO**.

2.2 Etude par RMN 1D ¹H, ¹³C et ²⁷Al de la désorption d'eau dans MIL-53(Al).

Pour le suivi de la désorption, le MIL-53(Al)D contenu dans un rotor de 4 mm, a été pompé à température ambiante sous vide primaire (5 mbar) puis scellé à la sortie de l'étuve. Des acquisitions ont été réalisées à différents temps de pompage afin d'obtenir le maximum d'états d'hydratation possibles.

Le spectre RMN MAS ¹³C de l'échantillon pompé une nuit à température ambiante est présenté avec ceux des formes activé et hydraté Figure 5.21.

Les résonances caractéristiques des carbones aromatiques ont un déplacement chimique de 130,5 ($C-H$) et 136,8 (C_{quat}) ppm, similaires à ceux de la phase fermée hydratée.

Le déplacement chimique des carbones des groupes carboxyles de l'échantillon désorbé (174,5 ppm) est plus proche de celui de la forme hydratée (175,4 ppm) que de celui de la forme activée (171,3 ppm).

Ceci est en accord avec les expériences de diffraction où une phase fermée MIL-53(Al)_{np} a été observé après 4h de désorption.

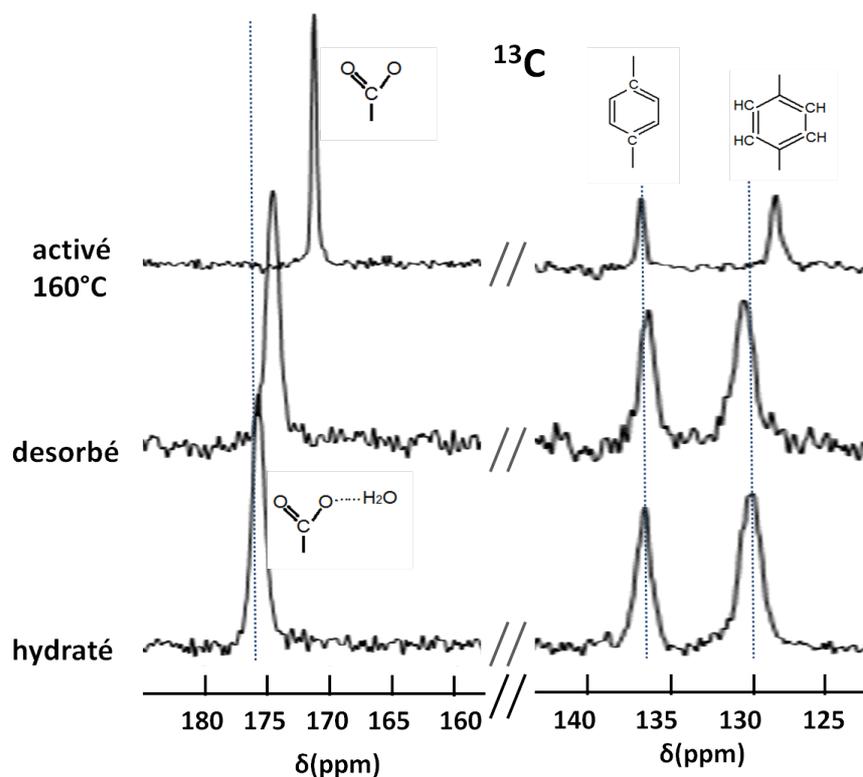


Figure 5.21. Spectres RMN ^{13}C CPMAS des états limites, np_H_2O , np et lp MIL-53(Al)D.

Les spectres RMN MAS 1H et ^{27}Al de l'échantillon enregistrés *ex situ* pendant la désorption sont présentés Figure 5.22 avec ceux du MIL-53(Al)D_{lp} activé à 160°C sous vide à titre de comparaison. Le pompage sous vide primaire de l'échantillon initialement sous sa forme hydratée MIL-53(Al)_{np_H2O} a été répété jusqu'à ce qu'aucune évolution n'apparaisse sur les spectres.

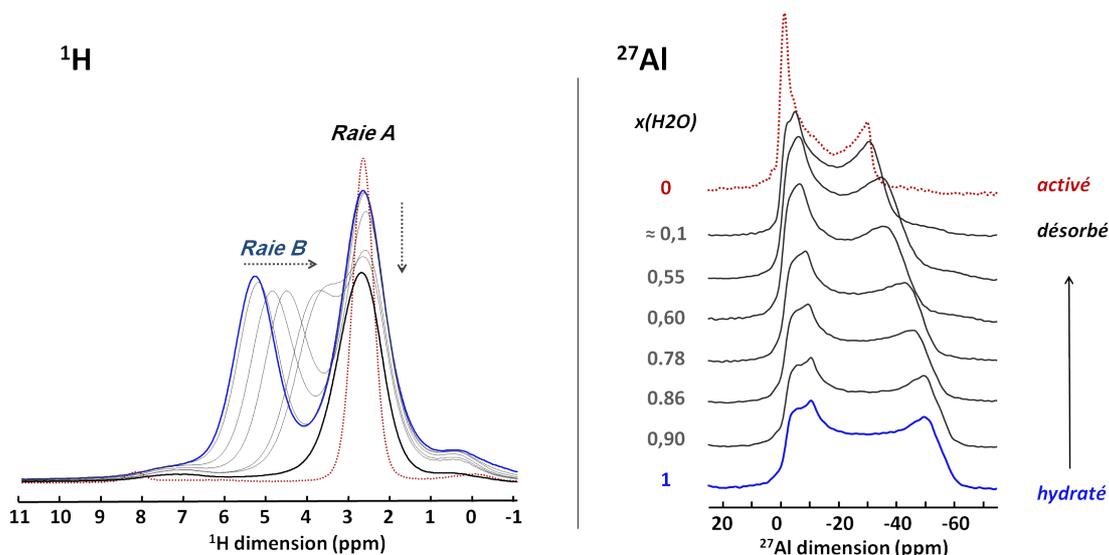


Figure 5.22. Spectres RMN ^1H et ^{27}Al du MIL-53(Al)_D pendant le pompage (5 mbar) à 298 K de la phase $n_p\text{-H}_2\text{O}$ et ceux acquis après activation (160°C sous vide, en pointillés rouge). En bleu phase hydratée, en noir phase désorbée pendant 12h.

Les évolutions des déplacements chimiques sur les spectres ^1H MAS RMN des **Raies A** et **B** ayant initialement des déplacements chimiques de 2,8 et 5,5 ppm pour l'échantillon hydraté sont représentées en fonction de $x(\text{H}_2\text{O})$ Figure 5.23. Elles sont différentes de celles observées lors de l'hydratation de l'échantillon sec activé en phase **Ip**. En effet une diminution de 5,5 vers 2,9 ppm de δ_B est observée alors que δ_A reste constant (à 2,9 ppm).

A partir d'un temps de désorption (≈ 4 h), les deux raies coalescent fortement et ne sont plus résolues. Il est donc difficile d'en déterminer l'aire et le déplacement chimique séparément.

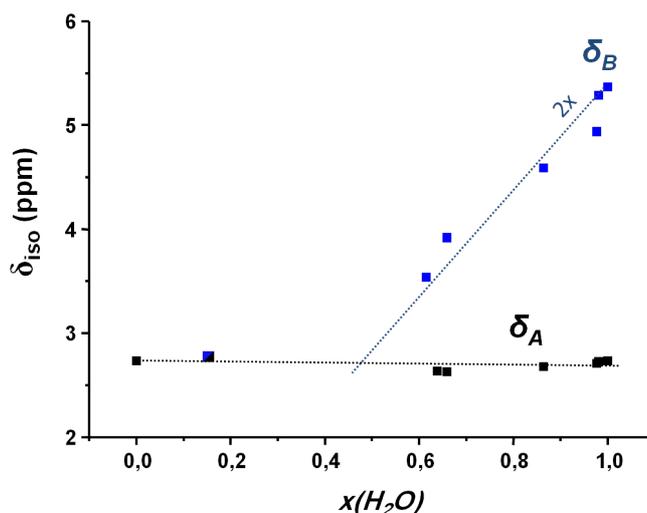


Figure 5.23. Evolution des déplacements chimiques des Raies A et B.

Le nombre total de protons présent dans l'échantillon est déterminé par la mesure de l'aire totale des spectres ^1H . Lorsque l'échantillon est considéré comme entièrement hydraté, sa formule est alors $\text{Al}(\text{OH})(\text{OOC}-\text{C}_6\text{D}_4-\text{COO})(\text{H}_2\text{O})$, avec un total de trois protons.

Pendant le pompage, des molécules d'eau sont retirées de la structure qui peut alors être associées à la formule $\text{Al}(\text{OH})(\text{OOC}-\text{C}_6\text{D}_4-\text{COO}),x(\text{H}_2\text{O})$ avec $0 < x < 1$, correspondant à la fraction de molécule d'eau présente. Le nombre total de protons à un instant donné lors de la désorption est donc de $2x + 1$ (avec $2x$ le nombre de protons associés à la molécule d'eau et 1 le nombre associé au proton des hydroxyles dans la formule qui reste invariable). Le nombre de chaque type de protons est proportionnel à l'aire de chaque résonance du spectre.

Le spectre de la phase entièrement hydratée correspond à l'état où le nombre de protons est égal à 3: deux protons de l'eau ($x=1$) et un de l'hydroxyle. Le spectre de la phase anhydre est l'état où il n'y a qu'un seul proton (celui de l'hydroxyle) et pas d'eau ($x=0$). L'aire de chaque raie permet alors de déterminer le nombre de protons résonants aux fréquences concernées.

Attribuons la résonance à 2,9 ppm aux hydroxyles et celle à 5,5 ppm aux molécules d'eau. L'évolution des **Raies A** et **B** attendue selon cette hypothèse suivrait la formule $\text{Al}(\text{OH})(\text{OOC}-\text{C}_6\text{D}_4-\text{COO}),x(\text{H}_2\text{O})$ est représenté en fonction de x sur la Figure 5.24.

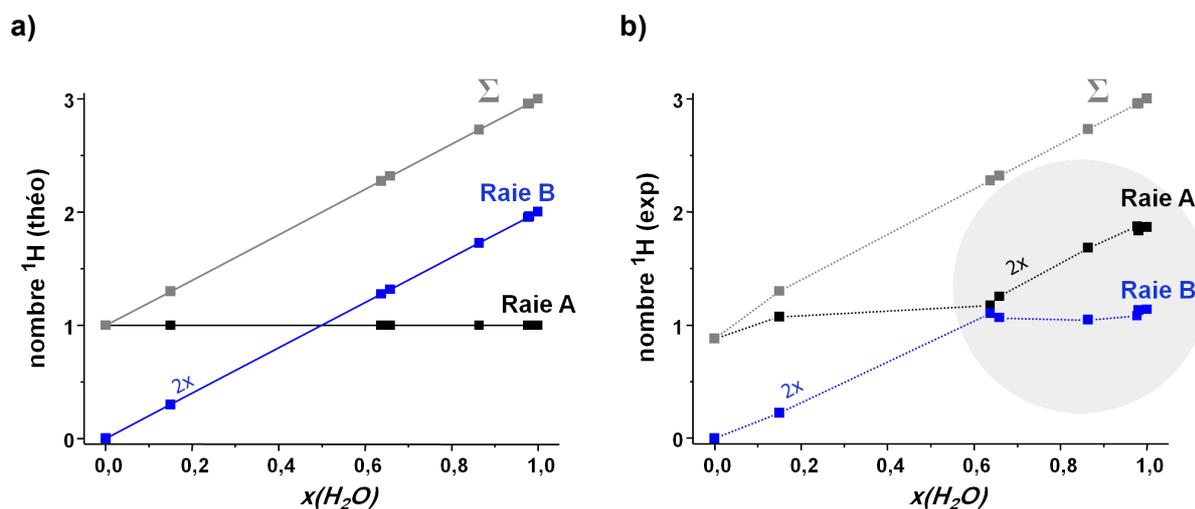


Figure 5.24. Evolutions du nombre de protons associés aux raies A, B et leur somme (nombre de proton total) en fonction de x , selon la formule $\text{Al}(\text{OH})(\text{OOC}-\text{C}_6\text{D}_4-\text{COO}),x(\text{H}_2\text{O})$ où les deux protons de l'eau sont équivalents (a) et obtenue expérimentalement (b). En gris, la zone de divergence.

Les résultats obtenus expérimentalement (b) sont différents de ceux correspondants à cette hypothèse. En effet, lorsque l'échantillon est hydraté ($x = 1$), le rapport obtenu entre le nombre de protons résonants à la fréquence à 2,8 ppm (site A) et ceux résonnant à 5,5 ppm (site B) est de 1,8 : 1,2 au lieu du rapport 1 : 2 attendu. Il y a donc une contribution des protons H₂O dans la résonance à 2,8 ppm comme suggéré par Lieder [5] et Ortiz [3]. L'hypothèse alternative retenue par ces auteurs est l'existence de deux molécules d'eau cristallographiquement inéquivalentes au sein de la structure.

Cette hypothèse repose aussi sur l'analyse proton par RMN, mais sans considérer les phénomènes d'échange, identifiés dans cette étude. En tenant compte de ces échanges, une autre hypothèse s'impose: les deux protons de l'eau sont cristallographiquement inéquivalents et en échange lent. Les mécanismes d'échange seront analysés pour la désorption comme pour l'adsorption plus loin dans ce chapitre.

Les spectres ²⁷Al présentent une diminution de la valeur de la constante quadripolaire de 10,5 MHz à 8,4 MHz pendant la désorption, valeur proche de celle de l'échantillon activé (c.f. Figure 5.25). Cette évolution est différente de celle observée lors de l'hydratation de la phase ouverte qui est décrite par la superposition des formes limites (**lp** / **np_H₂O**). Ceci suggère que les noyaux d'aluminium sont en interaction avec des molécules d'eau durant tout le pompage.

L'évolution de la constante quadripolaire du noyau ²⁷Al déterminée par RMN en fonction de $x(\text{H}_2\text{O})$ est comparée à celle du paramètre c de la maille monoclinique Figure 5.25. Les temps de désorption ayant été observés équivalents entre les expériences RMN et DRX (arrêt des évolutions des diagrammes et spectres après 4h de pompage), la quantité d'eau présente dans l'échantillon pendant le pompage de l'échantillon en DRX a été considérée identique à celle de l'échantillon RMN à un temps donné. Le tracé des courbes permettent de rendre compte de la similarité de l'évolution des deux paramètres en fonction du taux d'hydratation :

- pour $1 > x > 0,85$: $6,562 < c < 6,581 \text{ \AA}$ et $10,5 > C_Q > 9,3 \text{ MHz}$;
- pour $0,85 > x > 0,55$: $6,581 < c < 6,590 \text{ \AA}$ et $9,3 > C_Q > 8,4 \text{ MHz}$;
- pour $0,5 > x > 0$: les deux paramètres diminuent faiblement.

Deux paliers apparaissent pendant la déshydratation, à 85 % où les évolutions deviennent moins accentuées et à 55 % où les paramètres semblent devenir constants.

Les flèches sur la Figure 5.25 ont été tracées pour guider le lecteur ; elles ne sont pas issues de calculs de régression. Elles indiquent que les évolutions peuvent correspondre à des transitions de 2nd ordre (selon la classification de Landau).

L'évolution des courbes montrent que le départ des molécules d'eau affecte de manière identique l'environnement électronique des noyaux aluminium (caractérisé par C_Q), et l'organisation des octaèdres d'aluminium entre eux (caractérisé par le paramètre de maille c). Une interaction entre l'eau et les hydroxydes pontant a été observée dans le Chapitre 4. L'augmentation de c correspond à l'augmentation de l'angle Al-O-Al : l'interaction de l'eau avec les Al-OH-Al a donc tendance à faire diminuer cet angle et à modifier l'environnement électronique des noyaux Al. Cependant la formulation théorique de la relation entre C_Q et c reste à établir.

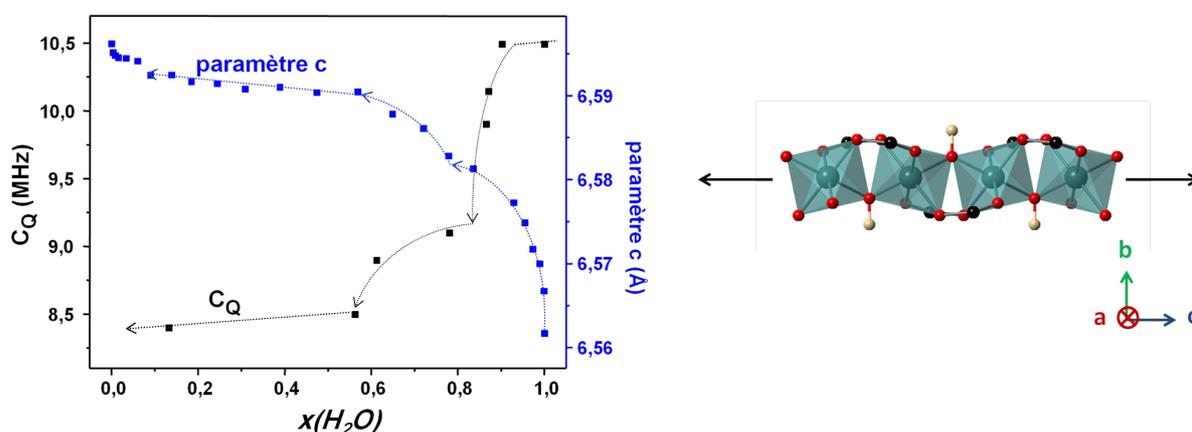


Figure 5.25. Evolution du paramètre de maille c et de la constante quadripolaire C_Q des noyaux aluminium ^{27}Al . Représentation des octaèdres d'aluminium dans le groupe d'espace monoclinique Cc . Les flèches indiquent les évolutions de 2nd ordre du paramètre c et de C_Q

L'examen de cette configuration inédite décrit un échantillon avec des pores fermés (observé par DRX et sur les spectres ^{13}C) mais où les atomes d'aluminium et d'hydrogène ont des interactions avec leur environnement semblable à celles observées sur l'échantillon déshydraté (spectres ^1H et ^{27}Al). Une fermeture continue des pores se produit au cours du pompage d'après les expériences de diffraction et l'évolution de l'angle φ . L'évolution de la forme des spectres ^1H s'explique par le départ progressif des molécules d'eau. Au cours du pompage, celles-ci sont évacuées de la structure, libérant ainsi des sites dans lesquels les molécules d'eau restantes peuvent migrer. Un nouveau système d'interaction avec les hydroxydes pontant va alors se mettre en place, où une molécule d'eau va pouvoir sauter sur plusieurs sites et être en interaction avec plusieurs hydroxydes pendant le temps de mesure.

Le nombre d'hydroxyles 'visités' par l'eau va augmenter pendant le pompage, *i.e.* avec l'augmentation du nombre de sites disponibles. Le temps de résidence sur chaque site est néanmoins relativement long, car chaque résonance est observée (au moins partiellement résolue) et mesurée par RMN. Lorsque l'échantillon est entièrement hydraté, la molécule d'eau est fixe et résonne à deux fréquences différentes sur les spectres ^1H MAS RMN: l'une à 2,9 ppm (**Raie A**) (nommé **Hwa**, voir Figure 5.12) en interaction avec un hydroxyle pontant et l'autre à 5,5 ppm (**Raie B**) correspondant au second proton de la molécule d'eau (nommé **Hwb**, voir Figure 5.12). Les protons H_2O sont ainsi inéquivalents lorsque l'eau est fixée dans la structure. Chaque site d'eau libéré par déshydratation peut être occupé par une des deux molécules d'eau voisines dans la chaîne. A chaque saut de molécule d'eau vers un site vacant, un échange peut prendre place entre les protons **Hwa** et **Hwb** de la molécule d'eau changeant de site.

Nous savons que le déplacement chimique δ_B diminue alors que δ_A est constant à 2.89 ppm (Figures 5.22 et 5.23), et que le nombre de protons **Hwa** décroît de deux unités par molécule d'eau extraite pour $1 > x > 0,5$, tandis que le nombre de protons **Hwb** reste constant dans ce même intervalle. Par conséquent, cette dernière résonance de déplacement chimique variable et d'aire constante est la signature d'un site en échange rapide.

3 Mécanismes d'échange de protons au cours de l'adsorption et de la désorption.

3.1 Enoncé du problème et bilan des différents types de protons.

Pour rendre compte des observations d'échange, considérons la quantité d'eau résiduelle, sa position structurale et l'échange des protons inéquivalents des molécules d'eau susceptibles de migrer de leur position structurale initiale vers la position d'un site vacant.

Initialement la situation est de 1 molécule d'eau par formule élémentaire, et plus particulièrement, par Al-OH-Al pontant. Si x molécules d'eau ont quitté la structure, on dispose de x sites d'eau vacants. Pour une teneur en eau donnée, on dispose de $1-x$ molécules d'eau, de x protons de type **Hwa** et autant de type **Hwb**, soit $2x$ protons au total. Mais à côté de cette lacune d'eau, il existe d'autres molécules d'eau (voisine de la lacune : v.lac), qui voient leur caractéristique modifiées. Les liaisons hydrogènes intra-chaîne entre

molécules d'eau ont disparues pour les deux molécules d'eau voisines de la lacune, et la possibilité de migrer dans la lacune existe pour une de ces deux molécules.

Nous pouvons donc faire un bilan de situation des différents types de protons en précisant leurs populations et leurs déplacements chimiques comme indiqué dans le Tableau 5.2. suivant :

Tableau 5.2. Bilan des populations et des déplacements chimiques des résonances observées sur les spectres ^1H RMN de MIL-53(Al)D_{np}_x(H₂O).

Modèle pour le domaine $1 > x > 0,5$		phase hydratée		phase partiellement déshydratée	
		population	déplacement chimique	population	déplacement chimique
Protons inéquivalents dans la structure	OH	1,0	δA	1,0	δA
	H ₂ O (Hwa)	1,0	δA	1-2x	δA
	H ₂ O (Hwb)	1,0	δB	1-2x	δB
	H ₂ O v.lac (Hwa')	0	-	x	$\delta A'$
	H ₂ O v.lac (Hwb')	0	-	x	$\delta B'$
Analyse des Résonances observables	Raie A OH+ H ₂ O (Hwa)	-	-	2-2x	δA
	Raie B H ₂ O (Hwb)	-	-	1-2x	δB
	H ₂ O v.lac (Hwa')	-	-	x	$\delta A'$
	H ₂ O v.lac (Hwb')	-	-	x	$\delta B'$
	H ₂ O (Hwb)+ H ₂ O v.lac (Hwa')+ H ₂ O v.lac (Hwb')	-	-	1,0	$(1-2x)\delta B + x \delta A' + x \delta B'$
si $\delta A' = \delta B' = \delta A$	-	-	1.0	$\delta B + 2x(\delta A - \delta B)$	

Nous retrouvons les variations expérimentales mesurées (Figure 5.23 – 24) dans le domaine $1,0 > x > 0,5$, pour l'évolution des populations des résonances A et B ainsi que pour l'évolution de leur déplacement chimique. Ceci signifie qu'au cours de la déshydratation, la condition $\delta A' = \delta B' = \delta A$, pour les molécules d'eau voisines des lacunes, implique que la combinaison de la perte d'une liaison hydrogène par départ de la molécule d'eau voisine et le saut dans la lacune provoquant la possibilité d'échange entre **Hwa** et **Hwb**, égalise les déplacements chimiques de **Hwa** et **Hwb**.

La valeur moyenne de ce déplacement chimique est peu différente de δ_A , mais ces sites sont maintenant en échange avec **Hwb** et apparaissent donc à un déplacement chimique intermédiaire. Pour les taux de déshydratation supérieure où $0,5 > x > 0$, les conditions changent. Il n'y a plus statistiquement de molécules d'eau en chaîne. Il ne reste plus que des molécules d'eau voisines de lacunes, dont le déplacement chimique est δ_A pour les deux protons **Hwa** et **Hwb**. La population des protons de cette résonance tend vers 1,0, c'est à dire vers la population de Al-OH-Al. Les molécules d'eau voisines de lacunes vont diminuer une pente 2x, c'est à dire deux protons **Hwa-Hwb**, maintenant indiscernables, perdus par molécule d'eau éliminée. Les spectres ^{27}Al MAS RMN sont aussi affectés par ces sauts de sites, au cours desquels la résonance de l'aluminium avec et sans eau à proximité, la constante quadripolaire varie continument et atteint une valeur proche de celle de l'échantillon activé anhydre lorsque l'échantillon est désorbé.

On constate cependant deux variation de C_Q qui correspondent aux variations du paramètre c (l'axe des chaines AlO_6), indiquant deux étapes dans l'évolution de la structure au cours de la déshydratation. Si l'étape qui démarre à 80% de déshydratation et se termine à 50% correspond à la disparition de molécules associées en chaînes, la première étape n'est pas détectée autrement que par l'aluminium. Elle est probablement attribuable à la distribution de sous-domaines à taux d'eau différents. En effet la probabilité de désorption d'eau est plus élevée lorsqu' une lacune a été crée, affaiblissant l'énergie d'attachement des molécules d'eau voisine de la lacune.

3.2 Réversibilité de la désorption-adsorption.

Il est intéressant d'étudier la réversibilité d'un cycle de désorption / adsorption. Un processus de désorption (5 mbar) a ainsi été réitéré à température ambiante sur un échantillon de MIL-53(Al)D placé dans un nouveau rotor de 4 mm. Plusieurs spectres ont été acquis à différents temps de pompage. La désorption maximale a été obtenue après une nuit de pompage à température ambiante. La poudre a ensuite été mise en contact avec l'air ambiant et des spectres ont été enregistrés pour des durées d'hydratation croissantes.

Les spectres ^1H et ^{27}Al MAS RMN obtenus et l'évolution de la constante quadripolaire des spectres aluminium sont présentés (Figure 5.26). L'évolution de la C_Q est là aussi caractéristique d'une transition de 2nd ordre lors de la réhydratation, avec une légère hystérèse par rapport aux valeurs de C_Q reportées dans la Figure 5.25.

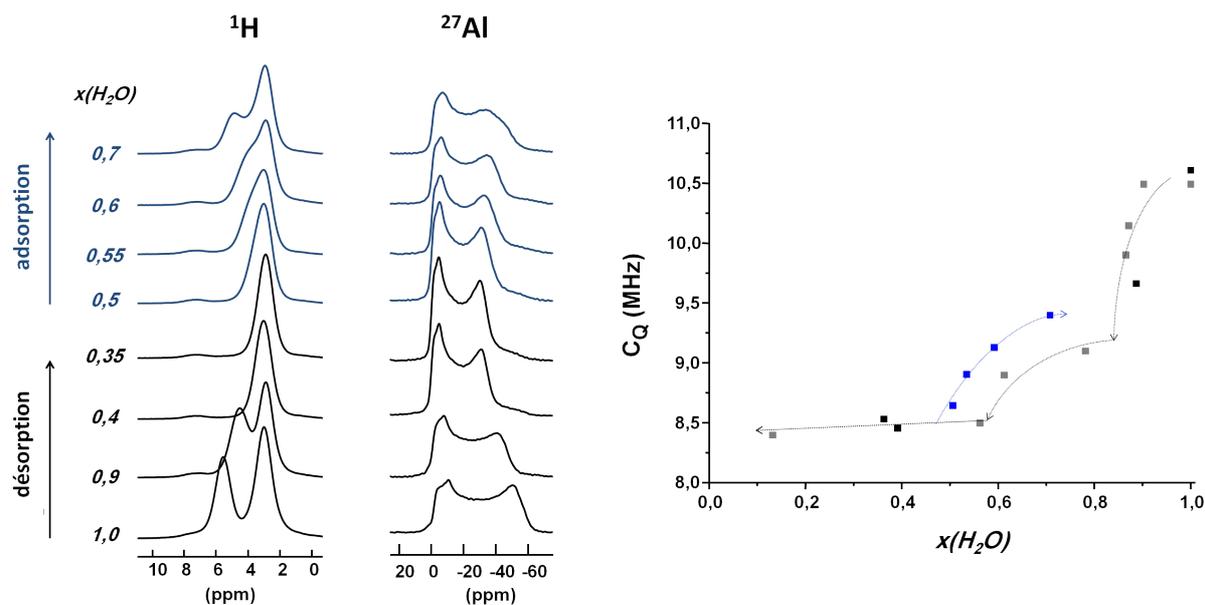


Figure 5.26. A gauche, spectres ^1H , ^{27}Al et à droite évolution de la constante quadripolaire des spectres ^{27}Al du MIL-53(Al)D lors de sa désorption (spectres et rectangle en noir) et de sa réhydratation (spectres et rectangles en bleu) en fonction de la fraction de molécules d'eau $x(\text{H}_2\text{O})$ présente dans l'échantillon. Les points gris sur la courbe sont issus de la première expérience de déshydratation présenté Figure 5.25. Les flèches indiquent les évolutions de 2nd ordre de C_Q .

Contrairement à l'hydratation de la phase activée (c.f. § 4.2) où un changement de phase avait lieu, MIL-53 reste ici en configuration fermée comme l'indique les spectres ^{13}C (Figure A.5.5 dans l'Annexe III). La diminution progressive de la constante lors de la désorption et de son augmentation lors de la 're-adsorption' est en accord avec un échange de site des molécules d'eau et une évolution du temps de résidence des protons entre les sites hydroxyles et ceux de la molécule d'eau. La faible hystérèse montre cependant que les processus d'adsorption et de désorption ne sont pas strictement réversibles, i.e. que les molécules d'eau ne s'intègrent pas dans la structure de la même manière qu'elles n'en sortent.

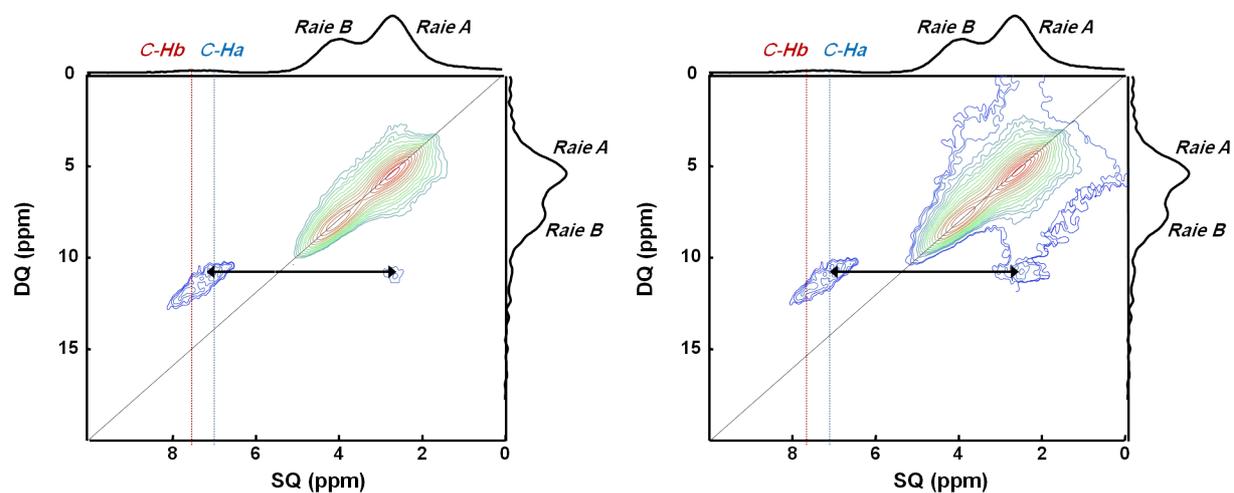
3.3 Etude par DQ-SQ.

Dans l'expérience de corrélation DQ-SQ, de Ortiz et al ^[3] la tache d'autocorrélation de δB est difficile à identifier, à cause d'un recouvrement avec l'autocorrélation des C-H, une trop faible intensité ou bien leur possible inexistence. Il était donc indispensable de procéder à une telle expérience notamment dans le cas de la désorption au voisinage d'un taux de désorption de 50% de façon à clarifier les proximités observables.

Les spectres obtenus pour des t_{mix} de 0,1 0,2 et 0,3 ms sont représentés Figure 5.27. L'échantillon est partiellement déshydraté et se présente sous une configuration à pores fermés.

$T_{mix} = 0,1 \text{ ms}$

$T_{mix} = 0,2 \text{ ms}$



$T_{mix} = 0,3 \text{ ms}$

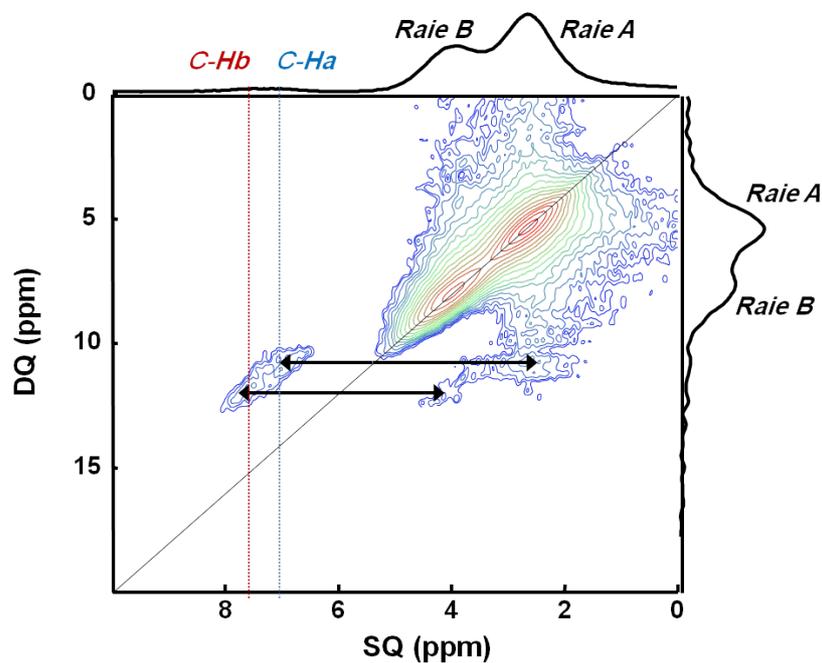


Figure 5.27. Spectres 2D ^1H DQ-SQ du MIL-53(Al)_D partiellement déshydraté avec les projections dans les dimensions Single Quantum et Double-Quanta pour des t_{mix} de 0,1 , 0,2 et 0,3 ms. Les corrélations hors diagonale sont indiquées par les flèches noires.

Deux résonances distinctes ressortent pour les C-H :

- C-**Ha** à 7,0 ppm dans la dimension directe (en bleu sur la Figure 5.27) ;
- C-**Hb** à 7,6 ppm dans la dimension directe (en rouge sur la Figure 5.27).

Bien que des phénomènes d'échange aient été déterminés précédemment, des tâches de corrélations hors autocorrélation entre les protons de la molécule d'eau, **Hwa (Raie A)** et **Hwb (Raie B)**, avec les protons aromatiques C-**Ha** et C-**Hb** sont observables sur la Figure 5.27 (indiquées par les flèches noires). Leur présence était inattendue et indique que l'échange entre les protons est lent. En effet, les fluctuations créées par un échange plus rapide auraient rendues les corrélations non observables.

Par ailleurs, remarquons l'absence d'autocorrélations des C-**H** qui est attribuée à la deutération. Bien qu'il reste une faible quantité de protons sur les cycles aromatiques ($\approx 5\%$), il ne reste quasiment plus de paires de protons sur les cycles qui peuvent générer les tâches de d'autocorrélation pour ces protons. Cette absence rend en outre la lisibilité des spectres de corrélation DQ-SQ plus claire que celle publiée par Ortiz et al.^[3].

La **Raie A** présente une tache d'autocorrélation intense et une paire de taches de corrélation avec les C-**Ha**. Les intensités de ces deux dernières ne sont pas identiques : la partie du doublet à gauche de la droite d'autocorrélation est plus intense que la partie du doublet à droite. L'intensité de la tache d'autocorrélation est due à la corrélation (liaison H) entre les protons Al-OH-Al et ceux de l'eau, qui possèdent des déplacements chimique très proches.

La **Raie B** présente une tâche d'autocorrélation et une tâche de corrélation avec la résonance des C-**Hb** qui n'apparaît que pour un temps de mélange assez long (ici 0,3 ms). Les intensités de chaque partie de ce doublet de tâches hors autocorrélation sont là aussi non équivalentes, la partie à gauche de la diagonale étant notablement plus intense que la partie droite.

Les différences d'intensité entre les doublets des tâches de corrélation sont dues à une différence de temps de relaxation entre les C-**H** aromatique, et les protons **Hwa** et **Hwb** de l'eau. Une différence de temps de relaxation impacte le montant d'aimantation lors des périodes d'excitation et de reconversion dans la séquence RMN multidimensionnelle. Bien qu'elles soient optimisées, les périodes sont fixes dans la séquence, si bien que des protons inéquivalents, avec des temps de relaxation différents, auront des corrélations d'intensités différentes.

Ceci est aussi à l'origine de la différence d'intensité sur les parties des doublets à droite de la diagonale. L'intensité **C-Ha / Raie A** étant plus forte que **C-Hb / Raie B**, indique que les protons de la **Raie B** relaxent plus rapidement que ceux de la **Raie A**, ce qui est en accord avec les attributions précédentes :

- les **Hwa** sont peu mobiles et en interaction relativement forte avec les Al-OH-Al de la structure ;
- les **Hwb** sont plus mobiles et en interaction plus faible avec la structure et avec les molécules d'eau situées dans les pores voisins.

Conclusion.

La désorption d'eau à température ambiante de MIL-53 se fait de manière homogène sans ouverture de la phase, et peut être inversée par ré-adsorption de façon quasi-réversible. Au cours de la déshydratation, les pores de la structure se ferment de 2.6°. Les protons de la molécule d'eau dans la phase hydratée sont cristallographiquement inéquivalents. La molécule d'eau se lie par liaison hydrogène à un groupement OH sur une chaîne d'aluminium et à deux oxygènes de groupements carboxylique, sur la chaîne voisine et sur une chaîne opposée. Par ailleurs deux liaisons hydrogène relient cette même molécule d'eau à deux molécules d'eau de la chaîne d'eau d'un pore. Au total cinq liaisons hydrogènes prennent place dont deux impliquent un même atome d'oxygène (Figure 5.12).

En vidant progressivement l'eau des pores des lacunes d'eau apparaissent et permettent aux molécules d'eau de sauter dans ces lacunes et en même temps aux deux protons de l'eau mobile de changer de statut par échange orientationnel. La déshydratation procède par départ statistique de molécules d'eau partout dans la phase, et n'est pas l'inverse de l'hydratation qui crée des sous domaines complètement hydratés coexistant avec des domaines anhydres.

Les phénomènes d'adsorption d'eau dans MIL_53(Al) sont détectables essentiellement comme un changement discret de phase ouverte à phase fermée pour l'adsorption et de changement continu de phase fermée à phase fermée pour la désorption (isotherme à T ambiante). Cependant, l'essentiel du phénomène d'adsorption et désorption d'eau tient dans la mise en place ou la rupture des liaisons H dans le réseau cristallin. La spectroscopie IR permet de suivre les différents modes vibrationnels mis en jeu, mais la complexité de ces modes ne permet pas de proposer un modèle simple d'adsorption et de désorption (*c.f.* Bellat et al.^[8]).

En combinant la détermination structurale par synchrotron et neutrons et l'échange RMN des protons entre eux, l'adsorption et la désorption peuvent être décrites au niveau atomique. Ces phénomènes sont distincts et sont à l'origine des difficultés de la détermination structurale de la structure moyenne, difficile et plutôt confuse jusqu'à présent.

4 Conclusion sur les processus d'adsorption et de désorption.

Les différents phénomènes impliquant l'adsorption et la désorption d'eau ont été abordés au cours de ce travail dans les Chapitres 4 et 5. La synthèse de ces résultats peut être maintenant présentée.

4.1 L'adsorption.

MIL-53(Al) **Ip**, exposé à des pressions d'eau croissante, montre par IR que l'adsorption prend place pour des pressions voisines de 1-5 mbar, et non spontanément avant. L'adsorption est ensuite caractérisée par la coexistence des phases ouvertes et fermées par de nombreux moyens, XRPD, NPD, RMN de ^{13}C , ^{27}Al .

Par RMN ^1H MAS des raies d'échanges entre les déplacements chimiques d'environ 5.5 ppm et de 2.9 ppm ont été constatées. Le rapport des aires de ces deux signaux pour la phase entièrement hydratée est de 1.5/1.5. La résonance à 2.9 ppm contient un hydrogène du groupement Al-OH-Al pontant de la structure et 0.5 hydrogène de la molécule d'eau **Hwa**. De la même façon la résonance à 5.5 ppm contient 1 proton d'eau **Hwb** ainsi que 0.5 du second hydrogène **Hwa** de l'eau.

Par analyse de la structure par diffraction des neutrons sur poudre, les deux hydrogènes de l'eau dans la phase hydratée sont distingués, cristallographiquement inéquivalents, mais pas l'oxygène de l'eau. Le proton de l'eau qui s'échange, s'échange avec **Hwa** et avec le proton du groupement Al-OH-Al. Cet échange est rapide par rapport à la différence de déplacement chimique (environ 2.8-3.0 ppm à 500 MHz, i.e. 100 Hz, tout mouvement inférieur à 10 ms promet un échange rapide). En revanche l'échange est lent entre **Hwa** et **Hwb**, les résonances étant encore séparées, bien que leur aire montre déjà une participation proche de 50% de **Hwa** vers **Hwb** d'un côté et Al-OH-Al de l'autre.

Cet échange procède par le mouvement lent de molécules d'eau de réorientation avec rotation positionnelle inversant le rôle de **Hwa** et **Hwb**. Au cours de l'adsorption progressive de l'eau, l'échange avec les Al-OH-Al affecte l'ensemble des OH des domaines anhydre comme des domaines hydratés (stoéchiométriquement hydratés), ce qui confirmant la co-existence dans une même cristallite de feuillets hydratés et non-hydratés comme suggéré par Triguero et al.^[9]. La fréquence de saut est très faible mais mesurable comme il apparaît sur les expériences d'échange avec un temps de mélange très long, à partir de 25 ms et mesuré jusque 100 ms.

Le remplissage par l'eau se fait le plus probablement par feuillets entiers, progressivement dans un grain où la fermeture intervient progressivement, feuillet par feuillet, de l'extérieur vers l'intérieur. Cette co-existence de domaines hydratés et anhydre dans MIL-53 est suivie aussi bien par diffraction que par RMN ^{13}C , ^{27}Al . La RMN protons permettant l'observation de la dynamique d'échange, entre domaines (échange translationnel) et dans une phase (échange rotationnel) et la diffraction des neutrons permet de fournir un modèle structural moyen compatible avec les phénomènes d'échange.

4.2 La désorption.

La désorption prend un chemin très différent de l'adsorption. La déshydratation se fait avec départ aléatoire de molécules d'eau d'une phase **np** fermée, conduisant à une phase homogène avec un nombre de molécules d'eau progressivement décroissant.

L'échange rotationnel lent des molécules d'eau est modifié pour les molécules proches d'une lacune, il devient rapide et le déplacement chimique des protons **Hwb** de l'eau proche d'une lacune devient pratiquement indiscernable de celui des **Raie A**. Ce processus de désorption conduit à une déshydratation sans réouverture de la phase fermée mais avec une évolution continue de fermeture. En exposant celle-ci à l'humidité ambiante avant réouverture de la phase, la réhydratation se fait de façon réversible.

Références.

- [1] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, and G. Férey, "A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration," *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 1373–1382.
- [2] Y. Liu, J. H. Her, A. Dailly, A. J. Ramirez-Cuesta, D. a. Neumann, and C. M. Brown, "Reversible structural transition in MIL-53 with large temperature hysteresis," *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 11813–11818.
- [3] G. Ortiz, G. Chaplais, J.-L. Paillaud, H. Nouali, J. Patarin, J. Raya, and C. Marichal, "New Insights into the Hydrogen Bond Network in Al-MIL-53 and Ga-MIL-53," *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 22021–22029.
- [4] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, L. Calv, B. Alonso, J. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, and G. Hoatson, "Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR," *Magn. Reson. Chem.*, **2002**, 70–76.
- [5] C. Lieder, S. Opelt, M. Dyballa, H. Henning, E. Klemm, and M. Hunger, "Adsorbate Effect on AlO 4 (OH) 2 Centers in the Metal–Organic Framework MIL-53 Investigated by Solid-State NMR Spectroscopy," *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*, 16596–16602.
- [6] S. D. Bernardina, F. Alabarse, A. Kalinko, P. Roy, M. Chapuis, N. Vita, R. Hienerwadel, C. Berthomieu, P. Judeinstein, J. Zanotti, and J. L. Bantignies, "Vibrational Spectroscopy New experimental set-ups for studying nanoconfined water on the AILES beamline at SOLEIL □," *Vib. Spectrosc.*, **2014**, *75*, 154–161.
- [7] C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, E. Elkaïm, and A. Vimont, "XRD and IR structural investigations of a particular breathing effect in the MOF-type gallium terephthalate MIL-53(Ga).," *Dalton Trans.*, **2009**, *53*, 2241–2249.
- [8] J. M. Salazar, G. Weber, J. M. Simon, I. Bezverkhyy, J. P. Bellat, J. M. Salazar, G. Weber, J. M. Simon, I. Bezverkhyy, and J. P. Bellat, "Characterization of adsorbed water in MIL-53 (Al) by FTIR spectroscopy and ab-initio calculations Characterization of adsorbed water in MIL-53 (Al) by FTIR spectroscopy and ab-initio calculations," *J. Chem. Phys.*, **2015**, *142*, 124702.
- [9] C. Triguero, A. Boutin, A. H. Fuchs, and A. V Neimark, "Mechanism of Breathing Transitions in Metal-Organic Frameworks," *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, 2033–2037.
- [10] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, and G. Férey, "A rationale for the large breathing of the porous aluminum terephthalate (MIL-53) upon hydration.," *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 1373–1382.
- [11] A. Boutin, D. Bousquet, C. Paristech, A. Ballandras, G. Weber, I. Bezverkhyy, J. Bellat, D. Cedex, G. Ortiz, J. Paillaud, C. Marichal, H. Nouali, and J. Patarin, "Temperature-Induced Structural Transitions in the Gallium-Based MIL-53 Metal – Organic Framework," *J. Phys. Chem. C*, **2013**, *117*, 8180–8188.
- [12] G. Ortiz, J. Paillaud, H. Nouali, J. Patarin, J. Raya, and C. Marichal, "New Insights into the Hydrogen Bond Network in Al-MIL-53 and Ga-," **2014**.
- [13] G. Weber, I. Bezverkhyy, J. P. Bellat, A. Ballandras, G. Ortiz, G. Chaplais, J. Patarin, F. X. Coudert, A. H. Fuchs, and A. Boutin, "Mechanism of water adsorption in the large pore form of the gallium-based MIL-53 metal-organic framework," *Microporous Mesoporous Mater.*, **2016**, *222*, 145–152.

Conclusion générale.

Nous avons pu voir au travers de cette thèse que la compréhension du phénomène de flexibilité nécessite l'utilisation de techniques expérimentales complémentaires afin d'en étudier tous les aspects. Les changements de phase qui lui sont caractéristiques peuvent être induits par plusieurs facteurs externes. L'environnement de l'échantillon a ainsi été adapté pour les expériences à basse température et sous pression de gaz et un système de pompage propre à chaque échantillon a été employé afin de s'assurer d'une bonne activation des matériaux étudiés, étape qui s'est révélée être essentielle pour l'obtention de bons résultats.

L'étude de la flexibilité de MIL-53(Al) a montré l'existence d'un couplage entre les entités organiques et inorganiques. En effet, les expériences RMN et de diffraction ont montré que les unités inorganiques et les unités organiques, ainsi que la zone de jonction entre les deux unités, étaient particulièrement affectées par la flexibilité. Ce couplage entre les différentes parties de la structure a également été observé sur ZrCDC (Annexe II) : nous avons montré par RMN que le rapport de quantité entre les conformations chaise et bateau des ligands *cdc* était lié au taux d'hydroxylation des entités métalliques. Ceci a pour conséquence de moduler la contraction des briques inorganiques et de favoriser les changements de phase du matériau qui apparaît plus ou moins cristallin selon la quantité d'espèces adsorbées.

La réinvestigation de MIL-53(Al) en température a montré un phénomène de flexibilité plus complexe qu'il n'a été décrit jusqu'alors. Une transition vers une phase non exactement déterminée a été détectée à basse température (< 100 K) grâce à la rapidité d'acquisition de diffractogrammes offerte par la ligne CRISTAL. Le suivi des paramètres de maille a montré une évolution en partie continue de la structure et non exclusivement discrète comme il l'a pu être présenté dans la littérature. De plus, le rôle de la dynamique des cycles aromatiques des ligands sur l'induction des transitions de phase a été précisé par RMN du solide statique. L'application de la séquence WURST-QCPMG pour l'étude des noyaux ^2H a permis le suivi à basse température de la mobilité des ligands et a montré une activité dans la gamme 170 – 300 K, où des transitions de phase ont été observées par diffraction. Cette mobilité peut être caractérisée par des oscillations de faibles amplitudes des cycles aromatiques, inférieure aux sauts de 180° déterminés dans des expériences antérieures à des températures plus élevées, et semble liée au maintien de la stabilité des phases ouverte ou fermée. Cette observation a été possible grâce au soin particulier qui a été apporté dans l'activation du matériau. En effet celle-ci a permis une fermeture totale des pores du matériau et de réaliser un cycle d'hystérèse complet et reproductible en température.

Une activation insuffisante entraîne la présence de molécules de gaz dans les pores de la structure. L'étude à basse température sous atmosphère de gaz a montré que le matériau se présente sous sa configuration ouverte. Bien qu'aucune transition de phase vers une structure fermée n'ait été observée, le suivi des paramètres de maille a montré une 'respiration' continue du matériau d'une phase ouverte à une autre phase ouverte. La présence de molécules de gaz au sein des pores est à l'origine de ce comportement mais leur localisation précise dans la structure n'a pu être clairement établie.

Le suivi par diffraction des processus d'adsorption et de désorption de l'eau dans MIL-53(Al) a montré que les paramètres de maille pouvait évoluer différemment les uns par rapport aux autres et non strictement de manière linéaire. Ceci est dû à l'anisotropie de la structure (canaux poreux unidimensionnels) et à la composition de mouvements des cycles aromatiques et de la rotation des octaèdres d'aluminium. De plus, la RMN du proton nous a conduits à une réinterprétation des phénomènes observés. En effet un suivi approfondi a permis de caractériser les résonances des protons de la molécule d'eau et de montrer que des phénomènes d'échange prennent place. Ceux-ci correspondent à des échanges chimiques entre les protons de l'eau et les hydroxydes de la structure, ainsi que des sauts de sites des molécules d'eau entre les différents pores du matériau lorsque celui est partiellement hydraté. De plus le régime des échanges varie en fonction de la teneur en eau dans l'échantillon.

Les différentes études présentées montrent que la flexibilité de MIL-53(Al) est caractérisée à la fois par une transition de phase discrète de la structure et des variations continues des différentes entités organiques et inorganiques du matériau. Afin de comprendre la mécanique du phénomène, il est nécessaire d'identifier le rôle de chaque composante du matériau. En effet, nos résultats nous conduisent à décrire la fermeture et réouverture de MIL_53(Al) comme une combinaison de transitions, que les différentes méthodes de mesure apprécient avec des précisions différentes.

La contrainte externe appliquée sur le matériau aura un impact plus ou moins important sur chacune des entités mobiles selon sa nature (température, pression, adsorption de molécules...). Le phénomène de flexibilité suivra alors des processus variables selon la contrainte imposée et sera perçu différemment selon la technique utilisée. Dans MIL-53(Al) trois entités, bien que couplées entre-elles, doivent être étudiées séparément : les cycles aromatiques des ligands oscillent avec une amplitude dépendant de la température, les carboxylates voient leur conjugaison π modulés par les mouvements des cycles aromatiques et modulent à leur tour la densité électronique portée par les oxygènes des octaèdres AlO_6 permettant à la fois la variation de l'angle Al-O-C de la rotule et la

rotation des octaèdres de position éclipsée à position décalée le long de la chaîne des aluminiums.

La baisse en température de MIL-53(Al) activé est caractérisée par une diminution continue de la mobilité des cycles aromatiques des ligands. Le caractère discontinu de la fermeture montre qu'un seuil de conjugaison π doit être franchi pour induire la transition de fermeture. La corrélation entre la température d'arrêt/reprise de mobilité des ligands et la température de fermeture/ouverture des pores à 170 K, indique que ces événements sont couplés. La fréquence de rotation des benzènes semble être le paramètre d'ordre qui décrit la transition de second ordre. Lorsqu'elle est assez élevée la structure du matériau vide aura tendance à se présenter sous une configuration ouverte ; en effet la rotation du cycle annule la conjugaison π et génère un encombrement stérique qui empêche la fermeture des pores. A l'inverse, lorsque l'amplitude de l'oscillation est trop faible, la structure se fermera en maximisant la conjugaison π et les interactions π - π inter-cycles aromatiques.

L'oscillation des cycles aromatiques s'accompagne d'une fluctuation de la densité électronique par modulation de la conjugaison π du cycle avec les COO dans le ligand : le long des C-H, puis le long des C-C ainsi que sur les carboxyles. Ces atomes sont impliqués dans la liaison entre les aluminiums et les *bdc*, soit au niveau de la « rotule » permettant aux pores de s'ouvrir/fermer. Par modulation de la conjugaison, l'orbitale p des oxygènes et par conséquent la liaison σ Al-O seront affectées.

Le suivi cristallographique à basse température a montré une faible évolution des chaînes inorganiques mais une variation significative et continue de l'angle d'ouverture des pores de la phase fermée **np**. L'affinement Rietveld de cette structure a montré que la position des carbones carboxylates présente un écart par rapport à la position d'équilibre plus élevé que sur les autres atomes. De plus Goesten et al. ont montré que les orbitales d des aluminiums ne participe que faiblement dans ce système hexacoordonné ^[1], l'aluminium étant selon la terminologie de L. Pauling hypervalent. La densité électronique de ces oxygènes doit ainsi augmenter et générer une répulsion électrostatique entre eux, provoquant la rotation des AlO_6 de position éclipsée à position décalée. Ces observations indiquent que la densité électronique sur les orbitales p des oxygènes autour de la rotule est particulièrement sensible et réactive au changement de température.

D'une autre manière, l'adsorption d'une molécule d'eau dans la structure se fait par le biais de liaisons avec les hydroxydes des chaînes et avec les carboxylates. Les orbitales p des oxygènes sont donc impliquées aussi dans ce processus d'adsorption qui entraîne la fermeture des pores. Celle-ci est en outre caractérisée par l'absence de mobilité des cycles.

L'adsorption de la molécule implique donc une modulation électronique mais selon un autre cheminement. Cette modulation est observable grâce au suivi de la constante quadripolaire des noyaux ^{27}Al qui évolue de façon continue. L'organisation des aluminiums au travers des hydroxydes est aussi perturbée par ce changement de densité électronique.

L'étude de l'adsorption par infrarouge a montré qu'une quantité d'eau minimale est nécessaire avant d'observer la fermeture de la phase indiquant que le processus est régi dans ce cas aussi par un seuil énergétique à franchir. Le modèle d'une fermeture couche par couche de la structure MIL-53 étudié par Triguero et al.^[2] permet d'expliquer la présence de ce seuil qui définit une transition de premier ordre. En effet, la transition ne sera possible que si un nombre minimal de molécules d'eau est adsorbé au sein d'une même couche.

La coexistence des phases **Ip** et **np_H₂O** est aussi en accord avec le processus d'adsorption proposé par Weber et al.^[3] (Figure C1). Dans un premier temps, les molécules d'eau sont adsorbées par les pores des couches externes des cristallites. Une couche de pores intermédiaires (**int**) se forme alors autour des pores en configuration **Ip** résiduels au centre de la cristallite. Les molécules d'eau auront ensuite une meilleure affinité avec les pores **int** des couches voisines de celles qui sont fermées et qui présente une meilleure configuration électronique et spatiale. Ceci explique la présence de domaines hydratés et anhydres observée lors des études des matériaux partiellement hydratés alors qu'une répartition statistique pourrait être attendue.

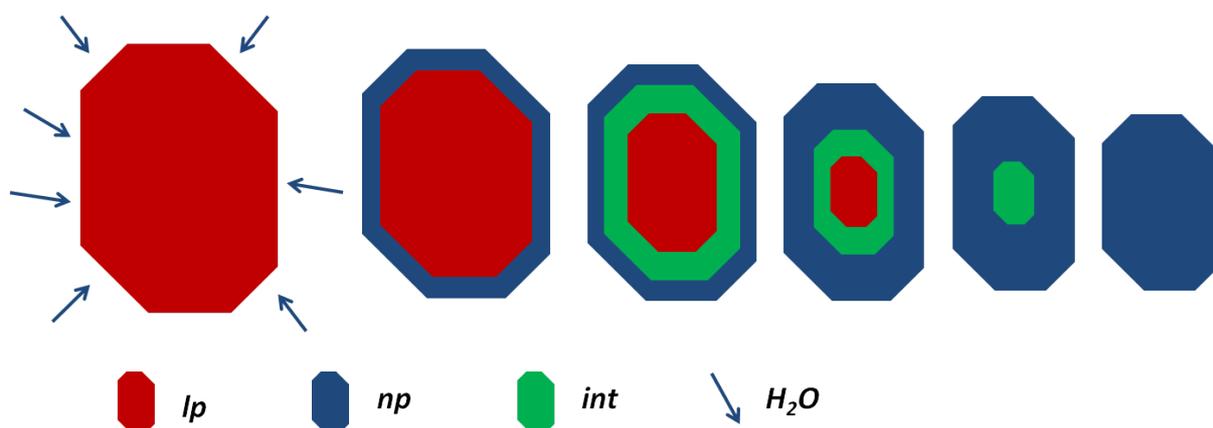


Figure C.1. Adsorption de l'eau étape par étape dans un cristallite de MIL-53(Al) à partir du modèle proposé par Weber et al.^[3].

Perspectives.

Le cas de figure de MIL-53 est probablement représentatif de la flexibilité en général qui peut être décrite comme une combinaison de phénomènes continus, de type transition de second ordre, couplés à une évolution discontinue d'une transition de premier ordre.

Pour traiter théoriquement cette dynamique une approche par segment devrait être computationnellement accessible en découpant la structure en segments affectés d'un mouvement associé à une énergie d'activation et une différence d'énergie due au changement de géométrie (angle ou distance) qui leur est propre. Les contributions des différents phénomènes inducteurs de la flexibilité sur chaque entités sont à paramétrer de façon à reproduire les barrières franchies expérimentalement afin d'établir la succession d'événements continus (de type 2nd ordre), inducteurs de la transition discrète (de 1^{er} ordre). Les seuils à franchir seront différents selon la phase de la structure et selon la nature de la contrainte (température, pression, et pour les molécules adsorbées liaisons hydrogènes, van der Waals..).

Cette approche devrait être généralisable à la flexibilité de ces matériaux. Les différentes mesures de la structure moyenne (synchrotron, neutrons) et des méthodes spectroscopiques permettant d'accéder au mouvement: RMN, RPE (pour les matériaux paramagnétiques), IR doivent être combinées pour accéder aux grandeurs nécessaire à cette paramétrisation de la mécanique du mouvement de la flexibilité.

Références.

- [1] M. G. Goesten, C. Fonseca Guerra, F. Kapteijn, J. Gascon, and F. M. Bickelhaupt, "Six-Coordinate Group 13 Complexes: The Role of d Orbitals and Electron-Rich Multi-Center Bonding," *Angew. Commun.*, **2015**, 3, 12034–12038.
- [2] C. Triguero, F.-X. Coudert, A. Boutin, A. H. Fuchs, and A. V. Neimark, "Mechanism of Breathing Transitions in Metal–Organic Frameworks," *J. Phys. Chem. Lett.*, **2011**, 2, 2033–2037.
- [3] G. Weber, I. Bezverkhy, J. P. Bellat, A. Ballandras, G. Ortiz, G. Chaplais, J. Patarin, F. X. Coudert, A. H. Fuchs, and A. Boutin, "Mechanism of water adsorption in the large pore form of the gallium-based MIL-53 metal-organic framework," *Microporous Mesoporous Mater.*, **2016**, 222, 145–152.

Annexe I.

Instrumentation / Méthodologie.

Introduction.

Nous avons vu dans le Chapitre 1 que les MOFs sont des matériaux poreux, sensibles et réactifs à la température, à la pression et aux molécules adsorbées. Les outils utilisés doivent donc permettre de décrire la 'réponse' de ces matériaux vis-à-vis de ces environnements et de comprendre les interactions entre les atomes au sein du matériau à l'origine des phénomènes observés. Les techniques de diffractions des rayons X et neutrons permettent de déterminer la structure cristalline *i.e.* l'ordre à longue distance des atomes. La spectroscopie RMN sonde l'environnement d'un noyau atomique, en particulier pendant des durées variables selon l'expérience. Elle fournit des informations plus localisées avec une résolution temporelle connue qui donne accès à des informations d'ordre dynamique.

Ces techniques reposent sur des interactions entre des ondes et la matière, spécifiques pour chacune d'entre elles. Les rayons X interagissent avec le nuage électronique des atomes alors que les neutrons interagissent avec leur noyau. En RMN, les mouvements de précession de l'aimantation des noyaux atomiques excités par des impulsions radio-fréquences sont étudiés. L'emploi de ces techniques complémentaires est nécessaire à la compréhension la plus large possible des phénomènes statiques et dynamiques mis en jeu dans l'étude des MOFs flexibles. L'ambition de ce chapitre 2 n'est pas de donner une description théorique exhaustive des méthodes utilisées lors de cette thèse, mais plutôt d'en donner un descriptif suffisant pour la compréhension des expériences et résultats qui seront présentés par la suite.

1 La diffraction sur poudre.

1.1 Equations de base de la diffraction.

Une expérience de diffraction consiste à irradier un échantillon avec un rayonnement dont la longueur d'onde λ est du même ordre de grandeur que les distances entre les atomes dans la matière (quelques ångströms). Les principales sondes utilisées en science des matériaux sont les rayons X, les électrons ou les neutrons, qui se différencient par leurs sensibilités relatives aux différents atomes de l'échantillon sondé. Dans tous les cas, la diffraction repose sur la contribution élastique cohérente de la diffusion de l'onde incidente (X/e/n) par l'échantillon ; les termes inélastiques ou incohérents induisent un signal qui perturbe la mesure et sont considérés comme des « parasites » pour la diffraction^{[1][2]}.

Le phénomène de diffraction repose d'autre part sur l'hypothèse d'arrangement régulier (e.g. tripériodique) des atomes dans l'échantillon, i.e. l'hypothèse de cristallinité*. Une structure cristalline résulte de l'empilement régulier du contenu atomique d'une unité de construction, appelée maille élémentaire. Celle-ci représente le plus petit volume parallélépipédique permettant de générer le cristal par translation. Elle est définie par trois longueurs (a, b, c) et trois angles (α, β, γ) dénommés les « paramètres de maille ». La juxtaposition des mailles identiques engendre le réseau. Chaque maille contient un ou plusieurs motifs formés d'atomes ou de molécules au sein d'une unité asymétrique.

L'unité asymétrique permet d'engendrer le contenu de la maille élémentaire par application d'un ensemble fini d'opérations de symétrie définissant le groupe d'espace du cristal. Les *Tables internationales de cristallographie A* donnent les définitions standards de ces groupes et décrivent leurs propriétés [3].

Dans les descriptions cristallographiques, les coordonnées atomiques fractionnaires x_j, y_j, z_j exprimées dans la maille ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) sont utilisées pour définir la position d'un atome j caractérisée par le vecteur \vec{r}_j :

$$\vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c} \quad \text{avec} \quad 0 \leq x_j, y_j, z_j \leq 1$$

L'atome équivalent dans une autre maille est obtenu par une translation de réseau $\vec{T}_{j,uvw}$ défini par:

$$\vec{T}_{j,uvw} = (x_j + u) \vec{a} + (y_j + v) \vec{b} + (z_j + w) \vec{c} \quad \text{avec} \quad u, v, w \text{ entiers}$$

1.1.1 Facteur de diffusion atomique.

La diffusion d'une onde par un atome j est décrite par le facteur de diffusion atomique (ou facteur de forme) f_j en fonction du vecteur de diffusion \vec{H} qui est la différence des vecteurs d'onde des faisceaux incident \vec{h}_0 et diffusé \vec{h}_d :

$$f_j(\vec{H}) = \int_{\text{atome } j} \rho(\vec{r}) e^{2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}} d^3 \vec{r}$$

* La découverte des quasi-cristaux en 1982 par Dan Shechtman et al.^[97] a montré qu'il est possible d'obtenir des clichés de diffraction sur des matériaux ordonnés mais non périodiques, la cristallinité reste la condition générale à la diffraction.

avec $\vec{H} = \vec{h}_d - \vec{h}_0$ et $H = \|\vec{H}\| = 2\sin\theta/\lambda$; $\rho(\vec{r})$ la densité spatiale du diffuseur ; sa nature dépend du rayonnement sonde utilisé.

Les rayons X interagissent avec le nuage électronique autour du noyau de l'atome. Dans l'approximation que la répartition électronique $\rho_m(r)$ des atomes du cristal est sphérique comme pour des atomes libres, $f_j(\vec{H})$ devient :

$$f_j(H) = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_m(r) \frac{\sin(2\pi r H)}{2\pi r H} dr$$

f_j est une fonction décroissante de H , i.e. de $\sin\theta/\lambda$. Pour un angle de diffusion nul, $f_j(0)$ est égal au nombre d'électrons de l'atome ou de l'ion. Pour les atomes proches dans la classification périodique le contraste de diffusion des rayons X proviendra principalement de la diffusion aux faibles valeurs de $\sin\theta/\lambda$ (Figure 2.2).

Les neutrons interagissent avec le noyau des atomes *via* l'interaction forte^[4]. Dans ce cas le diffuseur nucléaire $\rho(r)$ peut être considéré comme infinitésimalement petit par rapport à la longueur d'onde des neutrons incidents (de 4 – 5 ordres de grandeur plus élevé que la taille du noyau qui est de quelques fm). Elle peut ainsi être représentée par une distribution de Dirac (δ) convoluant le pseudo-potential de Fermi $V_f(r)$ qui décrit la diffusion d'un neutron par un noyau j :

$$V_f(r) = \frac{\hbar^2}{2\pi m_n} b_j \delta(r)$$

m_n est la masse du neutron et b_j la longueur de diffusion de l'atome j . Par propriété de la transformée de Fourier d'une fonction delta, l'amplitude diffractée par les neutrons sera constante, indépendante de q . Chaque isotope possède sa propre longueur de diffusion caractéristique b_j qui est très variable entre éléments voisins dans le tableau périodique. Il est par exemple possible de distinguer l'hydrogène et le deutérium. Les valeurs de ces longueurs de diffusion de neutrons ont été déterminées expérimentalement et sont données dans des ouvrages références établis notamment par le National Institute of Standards and Technology (NIST) ^{[5][6][7]}.

Le matériau étudié par DRX et NPD au cours de cette thèse est le MIL-53(Al) constitué d'atomes d'aluminium, de carbone, d'oxygène, d'hydrogène et de deutérium. L'évolution en fonction de $\sin\theta/\lambda$ des facteurs de diffusion aux rayons X pour ces atomes et la longueur de diffusion cohérente des éléments en fonction du numéro atomique Z des éléments sont

présentées Figure A.I.1. Une étude par diffraction des neutrons permettra d'avoir un bon positionnement des atomes d'hydrogène et de deutérium des ligands du matériau alors qu'ils seront quasi 'invisibles' par diffraction X ; celle-ci fournira en revanche des informations plus précises sur les octaèdres d'aluminium, *i.e.* la partie inorganique et métallique du MOF.

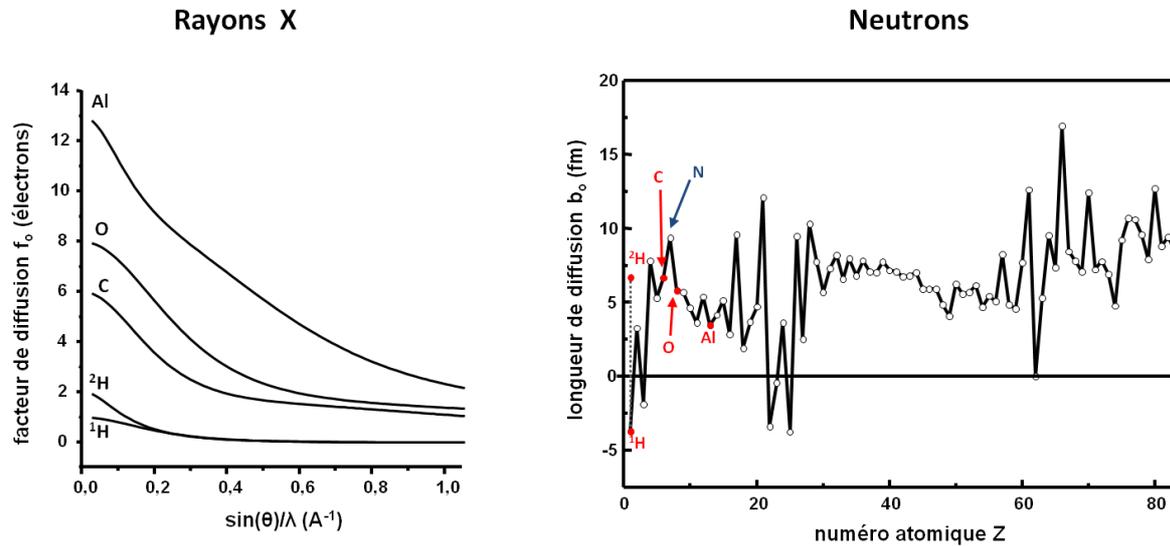


Figure A.I.1. Facteurs de diffusion électronique f_j et longueurs de diffusion cohérente b_j pour les éléments ^{27}Al , ^{16}O , ^{14}N , ^{13}C , ^2D et ^1H

1.1.2 Agitations thermiques et facteur de structure.

Le facteur de forme atomique est la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome libre *au repos*. Cependant, à cause des effets thermiques, les atomes d'un cristal oscillent autour de leurs positions moyennes (avec des fréquences maximales de l'ordre de 10^{12} à 10^{14} Hz). Seule la moyenne temporelle d'une structure cristalline, caractérisée par la densité électronique moyenne $\langle \rho \rangle_t$, est périodique et permet l'observation d'images de diffraction caractéristiques d'un cristal. Les déplacements statistiques d'un atome j autour de sa position d'équilibre (vibrations thermiques et déplacement statiques) sont décrits par le facteur de déplacement atomique $T_j(\vec{H})$ qui est la transformée de Fourier de la probabilité $P(\vec{\Delta})$ que le centre de l'atome j se trouve, à un moment donné, dans l'élément de volume $d^3\vec{\Delta}$ au sommet du vecteur $\vec{\Delta}$ décrivant le déplacement de l'atome par rapport à sa position moyenne (Figure A.I.2) ^{[1][8]} :

$$T_j(\vec{H}) = \int P(\vec{\Delta}) e^{2\pi i \vec{\Delta} \cdot \vec{H}} d^3\vec{\Delta}$$

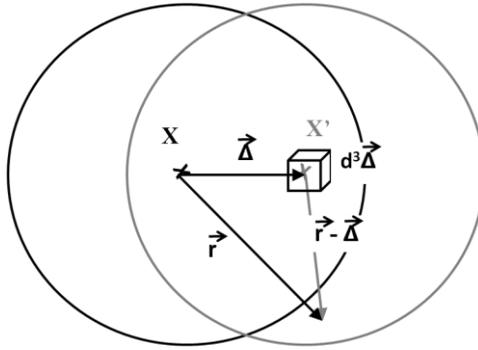


Figure A.I.2. L'atome en position moyenne X est déplacé en position X' avec la probabilité $P(\vec{\Delta})d^3\vec{\Delta}$

Si les vibrations des atomes sont harmoniques, $P(\vec{\Delta})$ est une répartition gaussienne^{[1][8]}. L'expression de $T_j(\vec{H})$ peut alors s'écrire :

$$T_j(\vec{H}) = \exp(-8\pi^2 U_{\vec{H}} (\sin\theta/\lambda)^2)$$

$T_j(\vec{H})$ est alors nommé facteur de Debye-Waller ; $U_{\vec{H}}$ le déplacement quadratique moyen des atomes défini par :

$$U_{\vec{H}} = \frac{\langle (\vec{H} \cdot \vec{\Delta})^2 \rangle_t}{\|\vec{H}\|^2}$$

En règle générale, les déplacements atomiques $\vec{\Delta}$ sont peu anisotropes et la valeur de $U_{\vec{H}}$ dépendra peu de la direction de \vec{H} . Dans le cas strictement isotrope, le facteur de Debye-Waller $U_{\vec{H}}$ se simplifie et peut s'écrire :

$$T(\sin\theta/\lambda) = \exp(-8\pi^2 U_{iso} (\sin\theta/\lambda)^2).$$

A température ambiante, les valeurs des paramètres de déplacement atomique U_{iso} sont typiquement de l'ordre de 0,01 à 0,1 Å. Le paramètre équivalent $B_{iso} = 8\pi^2 U_{iso}$ est aussi couramment employé, en particulier en diffraction sur poudre.

En DRX, l'amplitude de l'onde diffractée est définie par le facteur de structure $F(\vec{H})$:

$$F(\vec{H}) \sim \sum_{j=1}^N f_j(H) T_j(\vec{H}) e^{2i\pi \vec{H} \cdot \vec{r}_j}$$

où $T_j(\vec{H})$ le facteur de Debye-Waller et $f_j(H)$ le facteur de forme atomique, sur N atomes.

Le facteur $f_j(H)$ est remplacé par la longueur de diffusion b_j dans l'expression de $F(\vec{H})$ pour les expériences de NPD.

1.1.3 Loi de Bragg.

Lors d'une expérience de diffraction, les intensités détectées résultent d'interférences constructives entre les ondes diffractées par les plans d'indices de Miller hkl selon la loi de Bragg (Figure A.I.3).

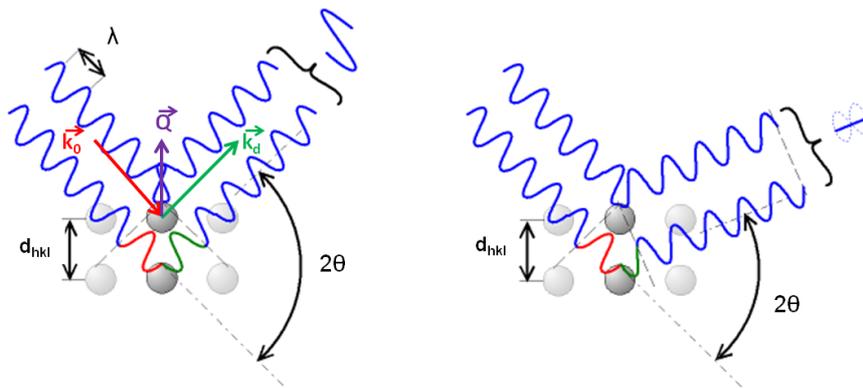


Figure A.I.3. Schéma représentatif de la loi de Bragg expliquant la formation d'interférences constructives à gauche et destructives à droite (ref image Wikipedia).

Dans ces conditions \vec{H} est égal à un vecteur du réseau réciproque :

$$\vec{H} = \vec{h}_d - \vec{h}_0 = \vec{H}_{hkl} \quad \text{avec} \quad \|\vec{H}\| = \frac{2\sin\theta}{\lambda} \quad \text{et} \quad \|\vec{H}_{hkl}\| = \frac{1}{d_{hkl}}$$

d'où la loi de Bragg : $\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta_{hkl}$

Avec d_{hkl} distance interréticulaire entre deux plans hkl ; $2\theta_{hkl}$ angle de Bragg entre les faisceaux incident et diffracté.

Expérimentalement, la détermination des angles de Bragg permet de déduire les distances interréticulaires d_{hkl} entre plans qui à leur tour vont donner des informations sur les dimensions de la maille. Chaque maximum d'intensité observé sur un diagramme de diffraction est associé à une famille de plans (hkl) en particulier. L'analyse de leur intensité fournit des informations sur la structure atomique (positions atomiques, facteurs d'occupation de site et facteurs de déplacement atomique). Des méthodes d'affinement des diffractogrammes sur poudre permettent de réaliser ce travail et sont présentées dans la suite de ce chapitre.

L'intensité $I(\vec{H}_{hkl})$ intégrée de la réflexion de Bragg \vec{H}_{hkl} par une poudre et reçue par le détecteur est proportionnelle au carré du module du facteur de structure :

$$I(\vec{H}_{hkl}) \sim \left(I_0 \frac{\lambda^3}{R} \right) m_{\vec{H}_{hkl}} Lp(\theta) O A V |F(\vec{H}_{hkl})|^2$$

avec I_0 l'intensité du rayon incident, R la distance échantillon – détecteur, $m_{\vec{H}_{hkl}}$ la multiplicité de la raie hkl , $Lp(\theta)$ le facteur de Lorentz et de polarisation du rayonnement incident, O , A les facteurs d'absorption et d'orientation préférentielle, V le volume de l'échantillon irradié et $F(\vec{H}_{hkl})$ le facteur de structure.

1.1.4 Intensité diffractée et modélisation.

La cristallisation des MOF est souvent très rapide et ne permet souvent pas d'obtenir des monocristaux. Les expériences de diffraction ont par conséquent été réalisées ici sur poudre. L'échantillon se compose d'un grand nombre de microcristaux, les cristallites, de taille de l'ordre de 0,01 à 0,001 mm. Pour chaque plan réticulaire (hkl), on trouve dans l'échantillon des microcristaux en position de réflexion. Les normales des plans (hkl) de tous les cristallites qui sont simultanément en position de réflexion forment un cône autour du vecteur de l'onde incidente \vec{h}_0 (Figure A.1.4). Les rayons diffractés forment un cône d'ouverture 2θ qui correspond à l'angle entre \vec{h}_0 et \vec{h}_d . L'échantillon de poudre émet donc un rayonnement en forme de cônes coaxiaux. La connaissance de l'orientation d'un vecteur de diffusion \vec{H} est perdue, seule sa norme $\|\vec{H}\|$ est conservée grâce à l'angle 2θ .

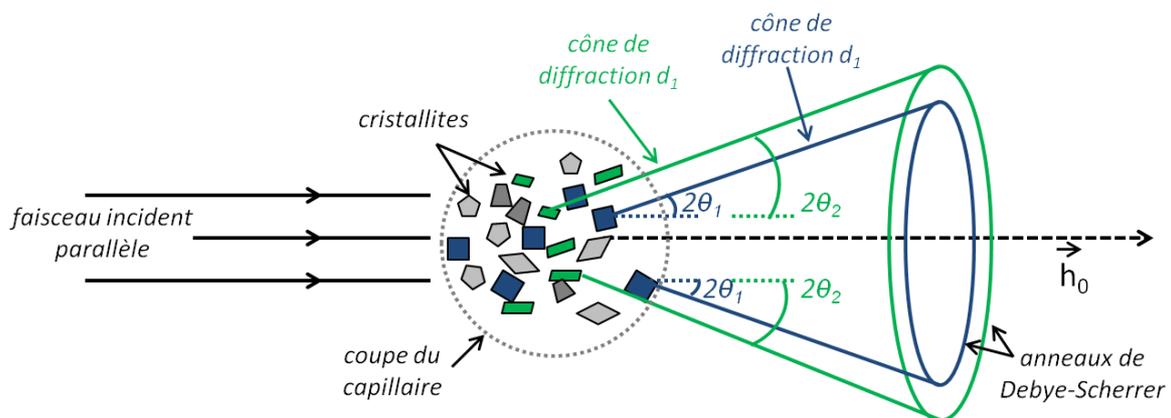


Figure A.1.4. Formation des cônes de diffraction et des anneaux de Debye-Scherrer à partir de l'irradiation d'un échantillon de poudre polycristalline (schéma inspiré de la source ^[9]).

Contrairement aux expériences sur monocristal où un cliché de diffraction peut être acquis pour chaque orientation du cristal, les intensités diffractées d'un échantillon de poudre sont moyennées. L'image de diffraction se présente sous forme d'anneaux concentriques (si le détecteur est perpendiculaire au faisceau incident) et le diagramme de diffraction correspond à une projection unidimensionnelle du réseau réciproque (Figure A.1.5).

Selon le diffractomètre utilisé et en particulier sa géométrie de détection, la conversion des données mesurées vers un diffractogramme linéaire en fonction de 2θ est plus ou moins directe. Les profils et largeurs des pics de Bragg sont différents avec un chevauchement des pics de Bragg aux grands angles plus ou moins marqué, ce qui limite souvent la stabilité et la précision des paramètres structuraux obtenus par diffraction sur poudre.

Le profil expérimental $h(x)$ d'une raie de diffraction est le produit de convolution d'une fonction $f(x)$ liée à la microstructure de l'échantillon et d'une fonction $g(x)$ liée aux aberrations instrumentales et à la dispersion spectrale:

$$h(x) = f(x) \otimes g(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y)g(x-y)dy$$

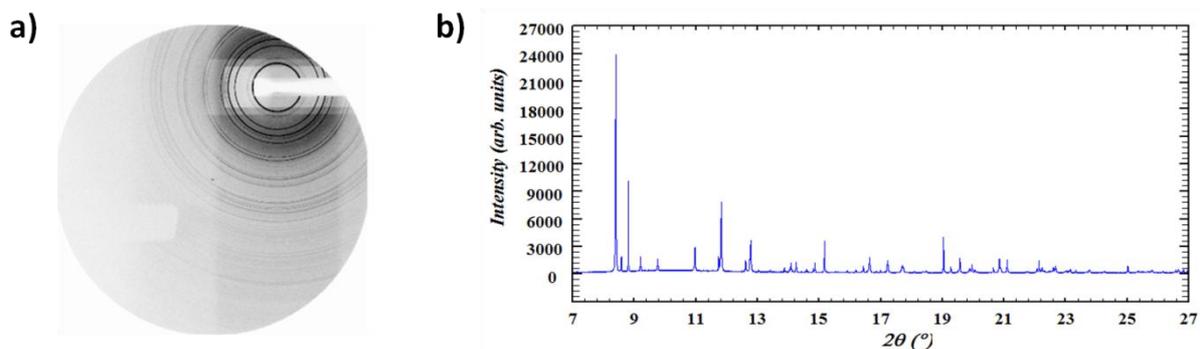


Figure A.1.5. (a) Cliché obtenu sur la ligne CRISTAL avec les diffractomètres 2- Cercles ; (b) Diffractogramme du MIL-53(Al) hydraté (CRISTAL, $\lambda = 0,72606 \text{ \AA}$)

Un diffractogramme est obtenu par la mesure point par point de l'intensité diffracté du rayonnement par le(s) détecteur(s) du diffractomètres. Le recouvrement des raies de diffraction conduit à une sommation de chaque composante individuelle. Le nombre de coups observés à chaque pas angulaire i du diagramme est ainsi modélisé par :

$$y_{calc_i} = y_{b_i} + \sum_m S_m \sum_{\kappa} I_{im\kappa} \Omega_{im\kappa}$$

où y_{b_i} représente le bruit de fond au pas i , m l'indice de sommation sur les différentes phases éventuellement présentes dans la poudre; κ l'indice de sommation sur les réflexions voisines contribuant au pas i ; S_m le facteur d'échelle entre l'ensemble des facteurs de structure observés et calculés; $I_{im\kappa}$ l'intensité intégrée de la réflexion de Bragg contenant les informations structurales; $\Omega_{im\kappa}$ fonction de profil normalisée décrivant les contributions instrumentales.

La fonction de profil $\Omega(2\theta)$ utilisée est souvent définie par une fonction pseudo-Voigt $pV(2\theta)$ qui est une combinaison linéaire d'une fonction lorentzienne $L(2\theta)$ et d'une gaussienne $G(2\theta)$. Plusieurs fonctions de profil peuvent être utilisées en fonction du diffractomètre utilisé dont ^[10] :

$$\Omega(2\theta) = pV(2\theta) = \eta \cdot L(2\theta) + (1 - \eta) \cdot G(2\theta) \quad \text{avec} \quad 0 \leq \eta \leq 1$$

L'élargissement des raies en fonction de l'angle de diffraction est généralement modélisé par des fonctions de résolution analytiques introduites initialement pour la diffraction neutronique par C. Caglioti et al.^[11] en 1958. Le calcul de la variation de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des raies se fait à partir de paramètres (U, V, W) en fonction de 2θ suivant la formule et rendent compte de la dépendance angulaire de la fonction de profil:

$$FWHM = \sqrt{U \tan^2\theta + V \tan\theta + W}$$

Elles permettent de comparer la résolution (angulaire et de largeur de raie) obtenue pour chaque appareil utilisé. Elles sont déterminées à partir d'un échantillon de référence (LaB_6 ou $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ dans notre cas) avant chaque expérience. Les fonctions de résolution des diffractomètres utilisés lors de cette thèse sont présentées dans la suite de ce chapitre (Figure A.I.9, Figure A.I.12).

1.1.5 Atouts et inconvénients des sondes rayon-X et neutron.

En NPD, les longueurs de diffusion nucléaires ne décroissent pas avec 2θ et les intensités diffractées restent intenses à grands angles contrairement à la DRX où le facteur de diffusion électronique devient plus faible quand 2θ augmente. L'information aux grands angles, *i.e.* sur les courtes distances interatomiques, est donc plus accessible en NPD. Deux autres avantages des neutrons sont la possibilité de modifier les facteurs de structure par substitution isotopique (ex : hydrogène/deutérium) et la grande pénétration (\sim cm) dans la plupart des matériaux. Cependant pour l'hydrogène la diffusion incohérente de ^1H vient augmenter le fond continu des mesures de NPD jusqu'à limiter drastiquement la qualité des mesures. D'un autre côté, la résolution des raies est meilleure sur les diagrammes DRX que neutrons pour des raisons instrumentales (*c.f.* paragraphes 1.2 et 1.3). Ceci montre bien la complémentarité des deux techniques.

Le MOF MIL-53(Al) présente différentes phases suivant les conditions thermiques et de pression. Un suivi fin des changements structuraux a nécessité l'acquisition rapide de données de bonne qualité dans des environnements expérimentaux non standards (basse température, pression de gaz différents...) pour avoir de plus amples informations sur la cinétique des phénomènes observés. Il a ainsi été nécessaire d'utiliser une source présentant des caractéristiques optimales, le rayonnement synchrotron. De plus la complémentarité entre les rayons X et les neutrons doivent contribuer à la compréhension du comportement des éléments légers de la structure (hydrogène, deutérium, molécule d'eau..). Des diagrammes de diffraction neutrons ont ainsi été enregistrés dans ce but.

Les longueurs d'onde des rayonnements utilisés lors des expériences de diffraction réalisées dans le cadre de cette thèse étaient variables suivant les instruments utilisés. Afin de pouvoir comparer convenablement les diagrammes acquis sur des matériaux similaires, les diffractogrammes sont parfois représentés en fonction de la norme du vecteur \vec{Q} du réseau réciproque défini par :

$$\vec{Q} = 2\pi\vec{H} \quad \text{soit} \quad Q = 2\pi/d = 4\pi \sin\theta/\lambda$$

1.2 Les expériences DRX synchrotron – la ligne CRISTAL.

1.2.1 Le rayonnement synchrotron – SOLEIL.

Dans les synchrotrons, le rayonnement X est obtenu à partir d'un anneau de particules chargées (électrons, dans le cas de SOLEIL) soumis à une accélération dans le champ magnétique d'un anneau de stockage (Figure A.I.6.)^[12]. Leur vitesse relativiste proche de celle de la lumière et leur parcours sur trajectoire courbe conduisent à l'émission de la radiation électromagnétique condensée dans un faisceau peu divergent tangent à l'orbite. Contrairement aux tubes rayons X, la distribution spectrale de la radiation synchrotron est continue et s'étend selon les lignes de lumière des rayons X durs à l'infrarouge. Le type d'élément d'insertion (onduleurs, *wiggler*) placés dans les différentes sections droites de l'anneau modifie la qualité et les performances du rayonnement produit dans les dernières générations de synchrotrons.

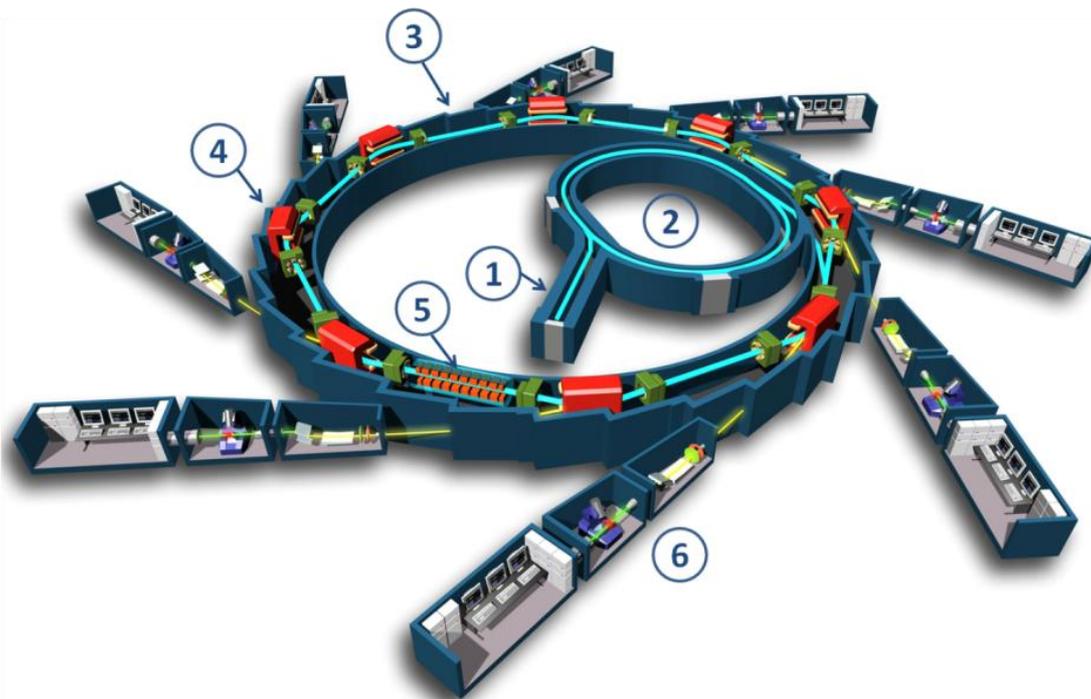


Figure A.I.6. Schéma de principe (Copyright © EPSIM 3D/JF Santarelli, Synchrotron Soleil) du synchrotron SOLEIL. Les électrons sont injectés dans un accélérateur linéaire (LINAC, (1) où ils atteignent une vitesse proche de celle de la lumière à une énergie de 100 MeV. Leur énergie va augmenter jusqu'à 2,75 GeV à travers un accélérateur circulaire (booster, 2). Ils vont ensuite tourner à vitesse et énergie presque constante dans l'anneau de stockage (3) de 350 m de circonférence. Les rayons X y sont alors produits grâce à des aimants de courbure (4) et à des éléments d'insertion comme les onduleurs (5). Les expériences vont ensuite avoir lieu dans les lignes de lumière (6) composées d'un système optique de miroirs permettant de guider le faisceau (à longueur d'onde choisie grâce à un monochromateur), jusqu'à l'échantillon.

Les avantages du rayonnement synchrotron pour la diffraction sont multiples : un faisceau de lumière très intense, faiblement divergent (quasi parallèle), et accordable. Le faisceau émis est en outre polarisé linéairement dans le plan de l'orbite. Ces propriétés peuvent être exploitées pour nombre d'expériences telles que le suivi cinétique de réaction, l'étude d'échantillons faiblement diffractant, l'acquisition de diagramme à haute résolution angulaire, l'exploitation de la diffraction anormale pour l'augmentation du contraste entre deux éléments voisins de la classification des éléments et des expériences de fonction de distribution de paire (PDF) nécessitant de grandes valeurs de Q.

Cependant, certains échantillons sont sensibles à la densité de puissance du rayonnement et ne sont pas stables sous le faisceau. Les expériences de diffraction X au cours de ces trois ans ont été réalisées au synchrotron SOLEIL sur la ligne CRISTAL.

1.2.2 La ligne de lumière CRISTAL.

Cette ligne de lumière (Figure A.I.7), est dédiée aux techniques de diffraction X. Sa source est un onduleur U20 délivrant un faisceau dans le domaine d'énergie 4-30 keV. L'optique de cette ligne est typique d'une ligne onduleur, avec comme principaux éléments un monochromateur à deux cristaux permettant une focalisation horizontale et deux miroirs en incidence rasante, l'un courbable et l'autre plat ce qui assure une focalisation verticale et la rejection d'harmoniques. La densité de puissance du faisceau incident de l'onduleur étant importante ($> 30 \text{ W.mm}^{-2}$), un refroidissement cryogénique du premier cristal du monochromateur est impératif. La taille du faisceau (ayant une incidence parallèle) est ensuite optimisée grâce des fentes. Trois stations de mesure (monocristal 6-cercles, monocristal 4-cercles et poudre 2-cercles) sont installées sur cette ligne.

Nous avons utilisé pour cette thèse la station de diffraction sur poudre, avec deux configurations expérimentales où les rayons X diffractés sont détectés par un détecteur équipé de 21 cristaux analyseurs (mesures haute-résolution, lent) ou un écran bidimensionnel (mesures basse-résolution, rapide).

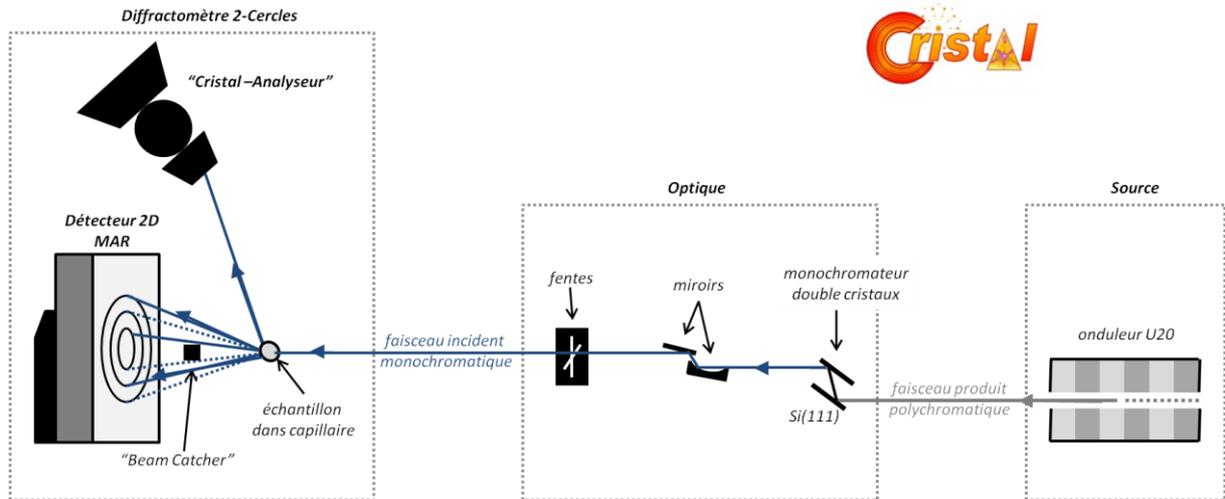


Figure A.I.7. Synoptique simplifié et non à l'échelle de la ligne de lumière CRISTAL. Les flèches représentent le chemin du faisceau de rayons X.

1.2.3 Le diffractomètre 2-Cercles.

Le diffractomètre 2-cercles de CRISTAL (Figure A.I.8) ^[13] de type θ - 2θ est optimisé pour les mesures de diagramme de diffraction à haute résolution angulaire pour la détermination *ab initio* de structure ou pour étudier les transitions de phase. L'instrument est situé au bout de la ligne de guide à une distance de 40 m de l'onduleur afin d'obtenir une taille de faisceau naturelle (sans focalisation) adapté pour les capillaires de verre contenant la poudre. La mise en rotation (≈ 10 Hz) de ces capillaires (de diamètre compris entre 0,3 et 0,9 mm) permet de réduire les effets d'orientation préférentielle des cristallites de la poudre.

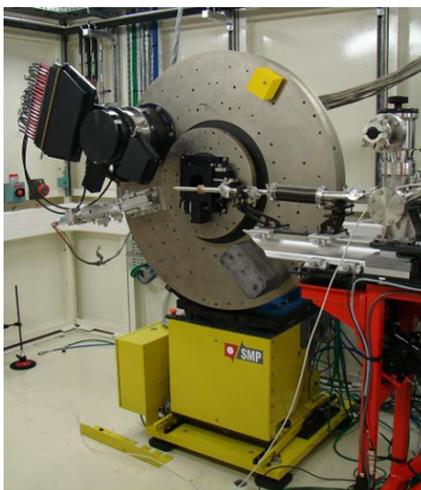


Figure A.I.8. Photo du diffractomètre 2-Cercles de la ligne CRISTAL et schéma descriptif de la géométrie « Cristal-Analyseur » ^[14].

La géométrie « cristal-analyseur » est utilisée ^[12] lorsqu'on recherche des diagrammes précis à haute résolution. 21 cristaux quasi parfaits de silicium Si(111) sont placés sur le parcours des faisceaux diffractés avant chacun des 21 détecteurs à scintillation rapide YAP(Ce). La résolution des pics est très bonne (quelques millièmes de degrés) sur toute la gamme angulaire. Le rapport signal/bruit obtenu est excellent car les rayonnements diffusés parasites sont éliminés grâce aux analyseurs Si(111). Les 21 diffractogrammes bruts mesurés sont combinés après calibration pour donner le diagramme de diffraction final. L'enregistrement d'un diagramme à haute résolution peut être effectué entre trente minutes et une heure. Le faible élargissement instrumental permet de réduire le recouvrement entre des raies proches ce qui facilite l'indexation de diagrammes complexes pour la résolution et/ou l'affinement de la structure des composés analysés et d'étudier les élargissements de raies induits par des effets microstructuraux.

La géométrie « détecteur bidimensionnel » est privilégiée lorsqu'on recherche à acquérir des diagrammes rapidement, en particulier pour des suivis de transition de phase. Cette configuration, qui utilise un détecteur de type 'image plate MAR 345' situé à ≈ 50 cm du capillaire, a aussi été employée lors de nos expériences car le temps d'acquisition (mesure et intégration) d'un diagramme dans ces conditions est d'environ 3 min pour une qualité équivalente à un diagramme obtenu en plusieurs heures en laboratoire. L'image de diffraction est ensuite intégrée radialement grâce au programme fit2D[®] (Copyright 1987-2005 Andy Hammersley / ESRF) pour produire un diffractogramme 1D « classique » (2θ). La statistique de comptage est meilleure que celle obtenue avec l'analyseur mais la largeur des pics à mi-hauteur (FWHM) est plus grande et la résolution instrumentale plus faible (Figure A.I.9).

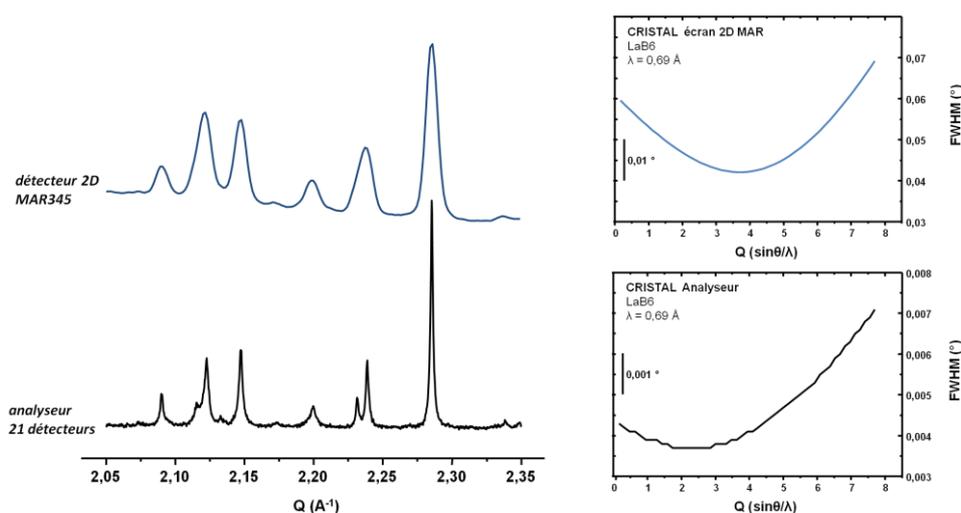


Figure A.I.9. (à gauche) diagrammes du MIL-53(Al)_{np}-H₂O acquis avec le détecteur 2D (en bleu) et avec l'analyseur (en noir); (à droite) fonctions de résolution du diffractomètre 2-Cercles avec le détecteur 2D (en haut, courbe bleue) et l'analyseur (en bas, courbe noire) établi à partir d'un échantillon de LaB₆.

1.3 Les expériences NPD.

1.3.1 La source : le réacteur Orphée.

Les expériences de diffraction neutronique ont été réalisées sur la source nationale LLB-Orphée. La source de neutrons, Orphée, est un réacteur expérimental de type piscine d'une puissance nominale de 14 MWth (Megawatt thermique)^[15]. Le cœur du réacteur composé de barres d'uranium enrichi en ^{235}U subit une réaction de fission en chaîne à l'origine de la production des neutrons. Ces neutrons de fission sont thermalisés par un bidon d'eau lourde qui entoure le cœur où ils sont ralentis jusqu'à une énergie $E \approx 0.025$ eV et réfléchis vers le cœur, permettant d'entretenir la réaction nucléaire. 6 lignes font directement usage des neutrons thermiques pour des expériences de diffraction ou de diffusion inélastique. Les autres lignes, qui nécessitent des neutrons d'énergie plus faible ($\approx 0,001$ eV) ou plus élevée (≈ 1 eV) visent des modérateurs secondaires : gourde remplie d'hydrogène liquide (20 K) pour les neutrons « froids » et bloc de graphite chauffé à 1400 K pour les neutrons « chauds ». Les neutrons sont extraits au niveau des modérateurs par des doigts de gants qui alimentent les stations expérimentales situées dans le Hall Pile.

Dans le Hall « des guides », des guides sous vides avec des revêtements à base de Ni conduisent les neutrons froids jusqu'aux stations expérimentales. En bout de guide, les faisceaux de neutrons sont approximativement parallèles, avec une section de l'ordre de $5 \times 2 \text{ cm}^2$, à comparer avec la section de $1000 \times 100 \mu\text{m}^2$ dans le cas des rayons X ^[4]. La taille des faisceaux de neutrons et la divergence relativement élevée des instruments compensent en partie la faible section efficace d'interaction des neutrons avec l'échantillon. Pour obtenir une intensité suffisante, le temps de comptage va être lui aussi plus long et la quantité d'échantillon utilisée beaucoup plus importante que pour les rayons X : typiquement 24h de mesure pour 1 cm^3 d'échantillon sur la ligne de diffraction haute résolution G4.4 au LLB-Orphée contre 2h de mesure sur 1 mm^3 d'échantillon pour la configuration « haute résolution » du 2-cercles de CRISTAL (Figure A.I.10).

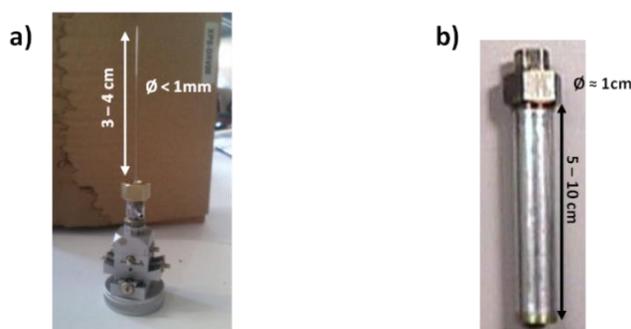


Figure A.I.10. (a) Porte-échantillons utilisés lors d'une expérience de DRX-synchrotron (capillaire en verre transparent monté sur une tête goniométrique) et (b) de NPD (porte échantillon en vanadium).

1.3.2 Les diffractomètres sur poudre du LLB.

Trois diffractomètres sur poudre, 3T-2, G4-4 et G6-1 caractérisés par des longueurs d'onde, des gammes de résolution et des temps d'acquisition différents ont été utilisés dans cette thèse.

Le diffractomètre G6-1.

G6-1 est un diffractomètre de poudre 2-axes à haut flux et grande longueur d'onde ($\lambda = 4,749 \text{ \AA}$) utilisé principalement pour des études structurales qualitatives en température ou pression. La longueur d'onde est sélectionnée avec un monochromateur de graphite pyrolytique GP(002) et un filtre de Béryllium refroidi à l'azote liquide permet de supprimer les harmoniques λ/n ($n=2,3,\dots$) indésirables. Le détecteur plan est composé de 16 compteurs horizontaux de grande dimension (800mm de longueur) à résolution de position et permet l'acquisition d'une image bidimensionnelle qui est ensuite intégrée avec un programme développé spécifiquement pour cet instrument. Le détecteur peut tourner autour de l'axe de l'échantillon et sa distance R_0 à l'échantillon est variable ($630 < R_0 < 930 \text{ mm}$).

La géométrie originale du détecteur et l'intensité du faisceau de neutrons sur G6-1 permettent d'obtenir un diagramme de diffraction entre quinze minutes et six heures ; la faible résolution Q_{\max} des diffractogrammes empêche toute utilisation pour des affinements structuraux.

Le diffractomètre 3T-2.

3T-2 est un diffractomètre de poudre 2-axes thermiques fonctionnant à une longueur d'onde de $1,225 \text{ \AA}$. Le module de détection est composé de 50 détecteurs ^3He séparé d'un angle $\Delta\theta$ de $2,4^\circ$, chacun précédé d'un collimateur. Les diagrammes de diffraction dans la gamme $0,3 < Q < 9 \text{ \AA}^{-1}$ sont mesurés dans un délai compris entre 12 et 24h, et permettent la résolution de structure dont la maille élémentaire s'élève jusqu'à environ 1000 \AA^3 .

Le diffractomètre a été utilisé en attendant que le diffractomètre G4-4, mieux adapté à l'étude de systèmes plus complexes, soit disponible.

Le diffractomètre G4-4.

Comme 3T-2, G4-4 (Figure A.I.11) est un diffractomètre 2-axes à haute résolution mais fonctionnant à des longueurs d'onde plus longues ($\lambda = 1,85 / 1,95 / 2,34 / 2,83 \text{ \AA}$) ce qui permet l'étude d'échantillons dont la maille élémentaire est comprise entre 1000 et 8000 \AA^3 . Les 70 compteurs ^3He séparés d'un angle $\Delta\theta$ de 2° fournissent des diagrammes de très haute résolution avec des mesures de vecteur de diffusion pouvant aller jusqu'à 6 \AA^{-1} . Le temps d'acquisition pour une bonne mesure est équivalent à celle de 3T-2, compris entre 10 et 24h mais la statistique de comptage est plus faible.

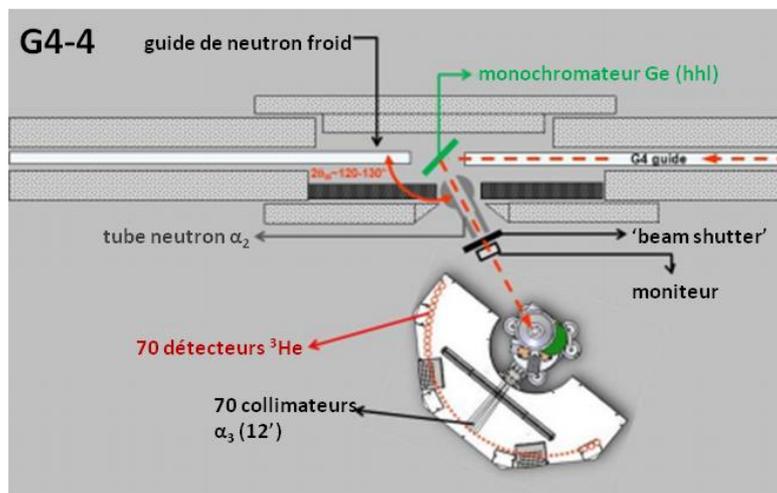


Figure A.I.11. Schéma de principe du diffractomètre G4-4.

La Figure A.I.12 ci-dessous permet la comparaison des diagrammes acquis sur les trois diffractomètres. A noter qu'ils sont de plusieurs ordres de grandeur plus élevés que ceux du diffractomètre 2-Cercles de la ligne CRISTAL.

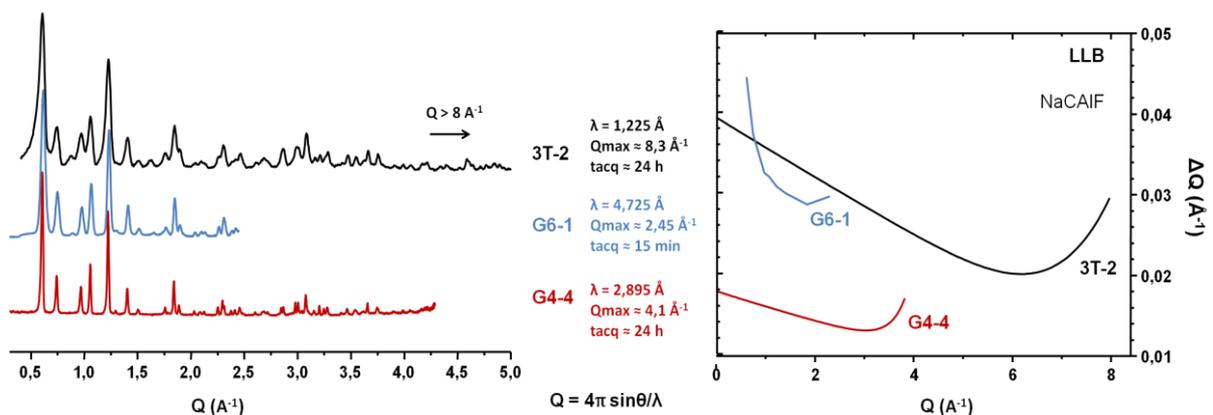


Figure A.I.12. (à gauche) Diagrammes NPD du MIL-53(Al)_{lp} activé (Imma) acquis sur G4-4, G6-1 et 3T-2. Les longueurs d'onde, la valeur maximale du vecteur Q et le temps d'acquisition pour chaque diffractomètre sont indiqués à titre de comparaison, (à droite) fonctions de résolution des diffractomètres établies à partir d'un échantillon de NaCAIF. $\Delta Q \text{ (\AA}^{-1}\text{)}$ représente la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction sur les diagrammes représentés dans l'espace Q.

1.4 Affinement des diagrammes de diffraction.

La divergence du faisceau, sa dispersion en longueur d'onde, la tolérance des fentes de Sollers affectent la résolution des diffractogrammes ^{[2], [16]–[18]} et doivent être modélisés à priori des analyses de Rietveld. Le bruit électronique du détecteur, la diffusion des rayonnements par l'air autour de l'échantillon ou l'environnement de mesure sont en général inclus dans le bruit de fond continu. Au début de chaque série d'expérience, le diagramme d'un échantillon standard de LaB6 (NIST-SRM660 sur la ligne CRISTAL) ou de NaCAIF (sur les diffractomètres neutrons du LLB) a été enregistré afin de déterminer la fonction de résolution instrumentale (fichier IRF dans Fullprof) qui est modélisée par une fonction $\Omega(2\theta)$ pseudo-Voigt de type 'Thomson-Cox-Hasting' ^[10]. Une fois cette calibration faite, l'analyse des profils des raies, renseigne sur la taille des cristallites et les microcontraintes dans l'échantillon.

1.4.1 Affinement des paramètres de profil : Pattern Matching.

La procédure de « Pattern Matching » analyse le diffractogramme sans avoir recours à un modèle structural (valeurs libres des intensités) mais le groupe d'espace, les paramètres approximatifs de la maille et ceux de profil doivent être introduits. Le résidu M de la différence entre les profils calculés $y_{i\text{ calc}}$ et observés $y_{i\text{ obs}}$ est optimisé par un affinement par moindres-carrés :

$$M = \sum_i w_i \{y_{i\text{ calc}} - y_{i\text{ obs}}\}^2$$

où $w_i = 1/\sigma_i^2$ est la pondération affectée à l'observable y_i dont σ_i est l'écart type.

Les objectifs de cette première approche sont :

- la détermination de la fonction de profil des raies $\Omega(2\theta)$ (largeur, forme, asymétrie)^[19],
- l'ajustement ou le pointage du fond continu (à l'aide d'une fonction polynômiale, d'une interpolation linéaire..),
- la correction des erreurs systématiques (décalage d'origine, décentrage de l'échantillon, des défauts à l'alignement du diffractomètre..),
- l'affinement des paramètres de maille et la détermination de l'intensité des réflexions,
- la vérification de la symétrie proposée.

Un facteur d'accord R_p est utilisé pour s'assurer de la qualité de l'affinement :

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |y_{obs_i} - y_{calc_i}|}{\sum_i y_{obs_i}}$$

Cette première étape nécessaire permet de mener ensuite un affinement de structure dans de bonnes conditions, en contraignant éventuellement les paramètres de profil aux valeurs obtenues par Pattern Matching (Figure A.I.13).

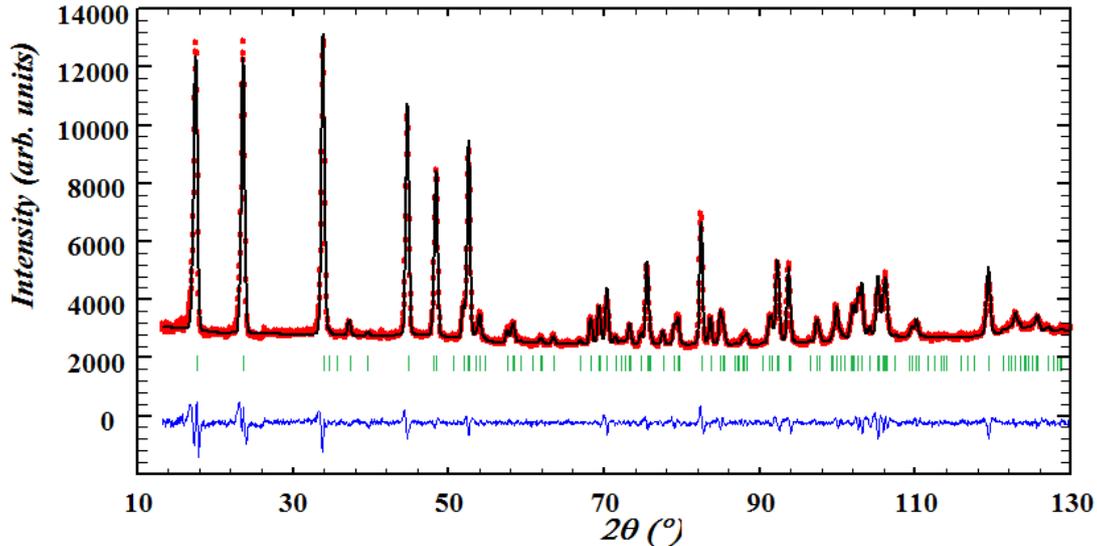


Figure A.I.13. Affinement Pattern-Matching du diffractogramme neutron (G4-4, $\lambda = 2,895 \text{ \AA}$) du MIL-53(Al)-H₂O : diagramme observé en rouge, diagramme calculé en noir, position des pics de Bragg en vert et courbe différence (observé – calculé) en bleu.

1.4.2 Affinement de structure – méthode de Rietveld.

Rietveld ^{[20], [21]} a introduit en 1969 la procédure d'affinement structural à partir de données de neutrons sur poudres qui porte son nom. Cette méthode est la plus couramment utilisée pour l'affinement des structures cristallographiques même s'il existe de nos jours des méthodes basées sur le maximum d'entropie, par exemple. Il s'agit là aussi d'un affinement par moindres carrés entre les intensités observées et calculées à partir des paramètres structuraux et de profil à chaque point du diagramme.

$$M = \sum_i w_i \{y_{obs_i} - y_{calc_i}\}^2$$

avec pour rappel (cf partie théorique):

$$y_{calc_i} = y_{b_i} + \sum_m S_m \sum_{\kappa} m_{im\kappa} Lp_{im\kappa} O_{im\kappa} A_{im\kappa} V_{im\kappa} |F_{im\kappa}|^2 \Omega_{im\kappa}$$

Le modèle structural relie le diffractogramme aux paramètres atomiques de position r et de déplacement atomique U_{ij} / Biso via les facteurs de structure. La minimisation de la fonction M permet d'obtenir les positions des atomes dans la maille, ainsi que les paramètres de déplacements associés ($B = 8\pi^2 U$, décrites de façon isotrope ou anisotrope). Il est possible également d'ajuster les taux d'occupation des atomes sur leurs sites cristallographiques. Elle permet également de doser les quantités de phases (forme ouverte ou fermée du MIL-53, par exemple) dans un mélange via le facteur d'échelle. Les autres paramètres (absorption, extinction ou orientation préférentielle n'ont pas été utilisés dans les études réalisées ici).

Les résultats des ajustements sont estimés dans un premier temps par l'examen de la courbe différence entre le diagramme observé et calculé et ensuite contrôlés par différents facteurs d'accord déterminant la qualité du traitement :

- Les facteurs R de profil : $R_P = \frac{\sum_i |y_{obs_i} - y_{calc_i}|}{\sum_i y_{obs_i}}$ et $R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{obs_i} - y_{calc_i})^2}{\sum_i w_i (y_{obs_i})^2}}$
- Le facteur R de profil attendu : $R_{exp} = \sqrt{\frac{m - n + C}{\sum_i w_i (y_{obs_i})^2}}$

avec m le nombre de points du diagramme, n le nombre de paramètres affinés et c le nombre de contraintes ;

- Goodness-of-Fit (GoF) : $\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right)^2 = \frac{\sum_i w_i (y_{obs_i} - y_{calc_i})^2}{m - n + C}$

ce test statistique de l'ajustement noté χ^2 doit tendre idéalement vers 1 ;

- Les facteurs de structure : $R_{Bragg} = \frac{\sum_N |I_{obs_i} - I_{calc}|}{\sum_N |I_{obs_i}|}$ et $R_F = \frac{\sum_N |\sqrt{I_{obs_i}} - \sqrt{I_{calc}}|}{\sum_N \sqrt{I_{obs_i}}}$

La suite de programme FullProf a été utilisée au cours de la thèse [22]-[24].

2 La RMN du solide.

Dans la première partie de cette Annexe I, les techniques de diffraction, qui donnent accès à l'organisation moyenne de la structure d'un échantillon et aux interactions possibles entre les atomes par des considérations d'ordre géométrique (distance, angle...), ont été présentées. Cependant ces méthodes ont des limites pour la description des phénomènes de flexibilité, et d'autres techniques spectroscopiques (RMN, IR, EXAFS, QENS...) ont été utilisées. Parmi elle, la résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide est un outil puissant car elle permet non seulement de sonder l'environnement atomique autour d'un noyau donné, mais elle fournit également des informations sur la dynamique des phénomènes à des échelles de temps différentes de celles impliquées en diffraction. Les principes de bases de la RMN du solide sont décrits dans la première partie de ce paragraphe. Ensuite une description des interactions entre le spin et son environnement est donnée. Enfin, sont détaillées les expériences RMN utilisées lors de cette thèse.

2.1 Principes de la RMN.

Une expérience RMN consiste à étudier l'aimantation des noyaux atomiques soumis à un champ magnétique uniforme intense \vec{B}_0 (de l'ordre de quelques Teslas) et modifiée par un champ oscillant de radiofréquence $\vec{B}_{RF}(t)$ plus faible, de l'ordre quelques dizaines de kHz. Pour être observable par RMN, le noyau doit avoir un spin nucléaire I non nul. Il est caractérisé par un moment magnétique nucléaire $\vec{\mu}$ défini par la relation :

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I}$$

avec γ le rapport gyromagnétique du noyau considéré et \hbar la constante de Planck réduite ($\hbar = h/2\pi$). Les noyaux peuvent ainsi être assimilés à des dipôles magnétiques pouvant interagir à l'action d'un champ magnétique extérieur.

2.1.1 L'effet Zeeman.

En l'absence de champ magnétique extérieur, tous les états d'énergie des spins nucléaires sont dégénérés. En revanche sous l'action d'un champ magnétique statique externe \vec{B}_0 , les spins interagissent avec celui-ci : c'est l'effet Zeeman (Figure A.I.14) qui conduit à la levée de dégénérescence du niveau d'énergie fondamental en $(2I+1)$ niveaux et dont l'énergie totale est $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$ [25].

Les spins s'orientent alors parallèlement ou antiparallèlement à ce champ statique. La répartition des populations répond à une statistique de Boltzmann:

$$N_{\alpha} / N_{\beta} = e^{\Delta E/kT}$$

où N_{α} et N_{β} représentent la probabilité que le spin soit dans l'état α ou β . L'énergie Zeeman correspondant aux $2I+1$ niveaux d'énergie possibles vaut :

$$E_m = -m \gamma \hbar B_0$$

avec m le nombre quantique magnétique ($m = I, I-1, \dots, -I$). Les $2I+1$ niveaux d'énergie possibles sont équidistants, et la différence entre des niveaux adjacents est proportionnelle au rapport gyromagnétique du noyau considéré et au champ magnétique statique externe. Plus le champ magnétique externe utilisé sera grand, plus l'éclatement en énergie sera grand.

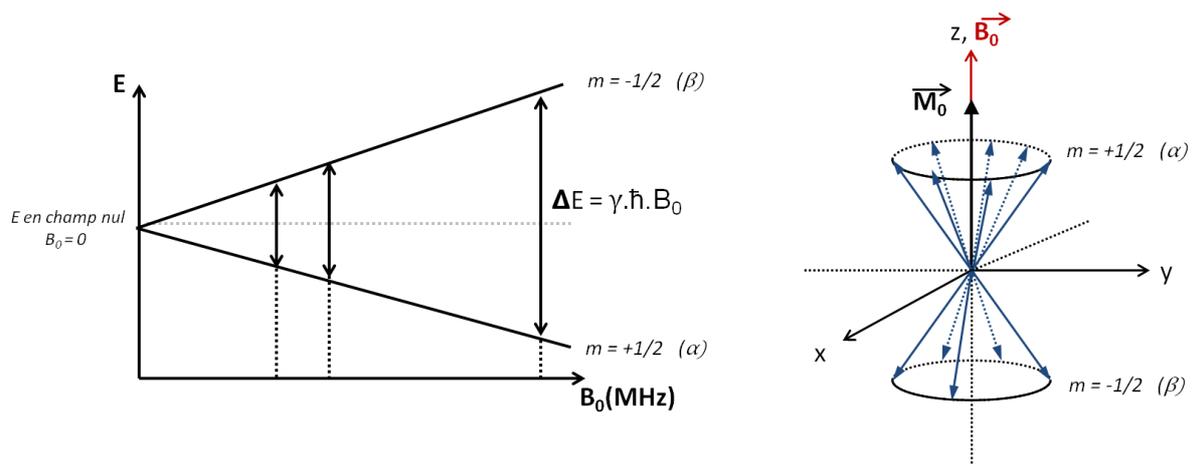


Figure A.I.14. A gauche, représentation de la levée de dégénérescence des niveaux d'énergie d'un système de spins $1/2$ (l'effet Zeeman) en fonction du champ externe B_0 . A droite, orientation aimantation macroscopique M_0 dans la direction du champ magnétique externe B_0 [26].

2.1.2 La RMN en mode pulsé.

Les différences entre les niveaux d'énergie sont caractéristiques des noyaux et des différentes interactions auxquelles ils sont soumis. En RMN du solide, une 'sélection' de ces interactions est possible par l'application d'une séquence d'impulsions appropriée.

Le principe est d'induire des transitions entre les différents niveaux d'énergie Zeeman E_m par absorption d'un rayonnement électromagnétique dépendant du temps (oscillant) et orthogonal au champ magnétique statique. Pour cela, le système de spins est placé hors équilibre, par application d'impulsions radiofréquence (RF) $\vec{B}_{RF}(t)$ [27][28].

Il y a absorption de certaines de ces fréquences, puis quand l'impulsion cesse, l'aimantation précesse autour du champ magnétique statique, pour tendre à reprendre sa position d'équilibre, alignée suivant \vec{B}_0 . La Figure A.I.15 montre l'évolution de l'aimantation pendant l'application d'une impulsion. A l'équilibre, l'aimantation nucléaire macroscopique M_0 est parallèle au champ magnétique \vec{B}_0 . L'impulsion $\vec{B}_{RF}(t)$ écarte l'aimantation de sa position initiale d'équilibre. Cette aimantation nucléaire notée \vec{M} est animée d'un mouvement de précession autour de \vec{B}_0 . Le signal enregistré est maximal lorsque l'aimantation \vec{M} se situe dans le plan transverse xOy perpendiculaire à \vec{B}_0 pour une durée d'impulsion $\pi/2$.

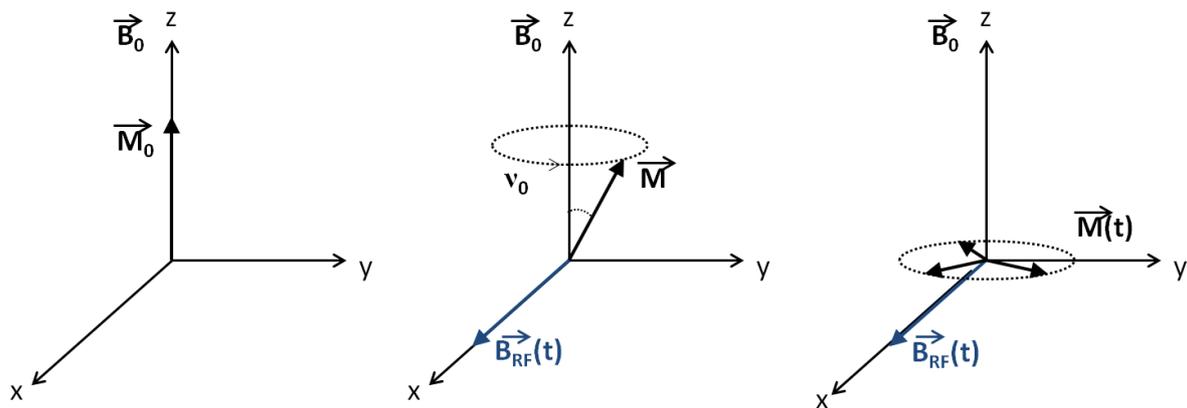


Figure A.I.15. Evolution de l'aimantation avant (a) et pendant (b) l'application d'une impulsion RF ; (c) aimantation transférée dans le plan transverse (xOy) pour une durée d'impulsion $\pi/2$.

Une transition entre les niveaux d'énergie des spins a lieu lorsque la fréquence d'irradiation du champ $\vec{B}_{RF}(t)$ correspond à la fréquence de Larmor ω_0 caractéristique de chaque noyau pour un champ \vec{B}_0 donné. Elle est définie par la relation :

$$\omega_0 = \gamma B_0 = 2\pi\nu_0$$

Les transitions entre deux niveaux voisins ($\Delta m = \pm 1$), sont alors "permises" (les plus probables) dans ces conditions de résonance^[29]. Dans le cas des noyaux quadripolaires, un champ RF plus important permettra d'induire des transitions entre des niveaux d'énergie non voisins (souvent appelées "transitions interdites", c'est à dire très peu probables)^[30]. Les changements de population entre deux niveaux d'énergie sont décrits par une précession à $n \cdot \omega_0$, appelée cohérence où à "n quanta". La cohérence $\pm 1Q$ (*Single Quantum* (SQ)) a lieu entre deux niveaux voisins, la cohérence $\pm 2Q$ *Double Quanta* (DQ) a lieu entre un niveau et son prochain voisin...etc

Après l'impulsion RF, l'aimantation retourne en oscillant vers sa position d'équilibre initiale suivant \vec{B}_0 par des phénomènes de relaxation. Bloch ^[31] a introduit deux temps de relaxation distincts :

- T_1 , le temps de relaxation longitudinal (ou spin-réseau) caractéristique du temps de retour à l'équilibre de l'aimantation le long de l'axe z. Le temps d'attente, entre deux expériences successives, doit être suffisamment long (délai de répétition ~ 5 fois T_1) pour que le système de spins soit quasi-totalement revenu à l'équilibre. C'est une condition nécessaire pour obtenir un spectre quantitatif.

- T_2 , le temps de relaxation transversale (ou spin-spin) définissant l'évolution de la précession dans le plan (x0y).

La tension électrique générée par la variation du flux magnétique aux bornes de la bobine qui entoure l'échantillon résulte de la précession libre des spins (ou FID pour 'Free Induction Decay'). C'est cette tension électrique qui est enregistrée aux bornes de cette bobine réceptrice de la sonde de mesure.

Le spectre RMN est obtenu en calculant la transformée de Fourier de cette variation de tension électrique en fonction du temps (le FID). Le signal temporel est alors transformé en un spectre de fréquences). Plusieurs FID sont accumulés pour avoir un rapport signal/bruit satisfaisant (n mesures augmentent le rapport d'un facteur \sqrt{n}) et permettre d'obtenir un spectre interprétable pour l'utilisateur. L'évolution du FID dépend des interactions de différentes natures des spins entre eux dans le solide.

2.2 Interactions et MAS.

La RMN du solide produit des raies spectrales larges difficiles à exploiter. Selon l'environnement électronique du noyau observé, plusieurs types d'interactions sont rencontrés en RMN des solides ^[25]. L'opérateur Hamiltonien H décrit l'énergie totale d'interaction du système de spins:

$$H = H_{Zeeman} + H_{RF} + H_{CS} + H_D + H_Q + H_J$$

Le Tableau A.I.1 donne un descriptif rapide de ces interactions. L'Hamiltonien H_{RF} décrit l'interaction avec le champ radiofréquence dépendant du temps $\vec{B}_{RF}(t)$.

Tableau A.I.1. Interaction, origine, ordre de grandeur (Hz), dépendance par rapport au champ magnétique B_0 et informations structurales apportées par les interactions en RMN du solide.

Interaction	Origine	Ordre de grandeur	Dépendance en champ	Informations
H_{Zeeman} Zeeman	Interaction champ magnétique B_0	$10^7 - 10^9$	$\propto B_0$	Sélection du noyau
H_{RF} Radio-fréquence	Interaction champ magnétique		$B_1 \cdot \cos(\omega_0 t)$	Action de rotation du moment magnétique autour de B_1
H_{CS} Déplacement chimique	Modification du champ magnétique par les électrons	$\sim 0 - 10^4$	$\propto B_0$	Premiers voisins, coordinence
H_D Dipolaire	Interaction spin-spin à travers l'espace	$\sim 0 - 10^4$	Indépendant	Proximité spatiale, distances
H_Q Quadripolaire ($I > 1/2$)	Interaction du moment quadripolaire avec le gradient de champ électrique	$\sim 0 - 10^6$	1 ^{er} ordre : indépendant 2 nd ordre : $\propto 1/B_0$	Géométrie
H_J Scalaire	Interaction spin-spin à travers les électrons de liaison	$\sim 0 - 10^3$	Indépendant	Liaisons, distances

2.2.1 MAS : Rotation à l'angle magique.

La suppression des termes d'anisotropie permet d'obtenir des spectres isotropes de haute résolution. La technique la plus couramment utilisée est la rotation à l'angle magique (MAS, pour 'Magic Angle Spinning') (Figure A.I.16) ^{[32][33]}. Elle est basée sur la dépendance angulaire de certaines interactions. Une rotation rapide (plusieurs kHz) de l'échantillon autour d'un angle $\theta_M = 54,74^\circ$ fait tendre vers zéro les termes contenant la partie d'espace en $P_2 = 3\cos^2\theta - 1$, polynôme de Legendre. L'élargissement des résonances au premier ordre des spectres est éliminé. Il peut cependant être intéressant de les conserver ou de les réintroduire pour faire des mesures de distances ou d'angles entre les noyaux grâce à des expériences de RMN multidimensionnelles dont le principe sera décrit par la suite.

La rotation à l'angle magique (MAS) génère un mouvement, comme cela se produit dans les liquides et induit une dépendance temporelle et angulaire des Hamiltoniens. Cependant seules les interactions faibles peuvent être moyennées. Pour les interactions quadripolaires qui sont fortes, seul le terme du premier ordre peut être annulé par MAS, pas celui du second ordre qui dépend du polynôme de Legendre P_4 . De plus dans le cas de noyaux de spin $\frac{1}{2}$ la vitesse de rotation $\omega_R(\text{Hz})$ employée doit être supérieure à la portée des interactions (largeur des raies de résonance d'un spectre statique). Pour des basses fréquences de rotation, des 'bandes de rotation' apparaissent tous les $\omega_R(\text{Hz})$ car des contributions anisotropes sont incomplètement moyennées. L'enveloppe de ces bandes reproduit l'enveloppe du spectre statique. Bien qu'elles soient contraignantes dans certains cas, elles contiennent des données qui peuvent être exploitées comme pour la mesure de l'anisotropie du déplacement chimique.

Techniquement la rotation du porte échantillon, appelé un rotor, est réalisée par l'utilisation de bouchons à ailettes sur lesquels sont envoyés tangentiellement des jets d'air comprimé qui le font tourner. Deux bagues aux extrémités du rotor font passer des jets d'air comprimé radialement qui assure le rôle de pallier lisse maintenant le rotor sans contact avec le stator. La rotation à l'angle magique est une technique standard et généralisée de nos jours pour l'étude de matériau solide en RMN.

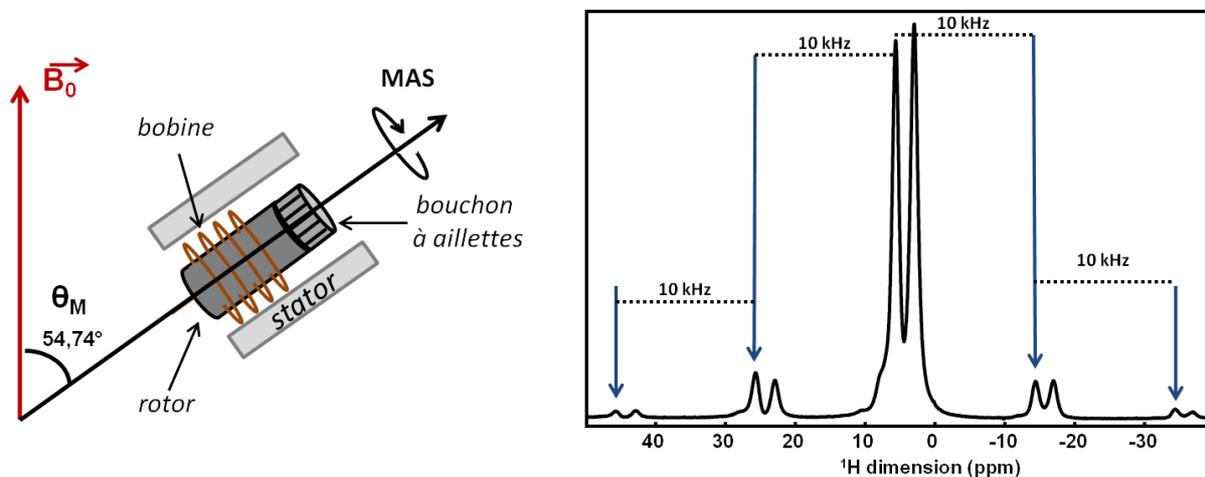


Figure A.I.16. Représentation de la MAS et des bandes de rotation apparaissant (10 kHz) sur le spectre ^1H RMN MAS du MIL-53(Al).

Notons que les résonances isotropes conservent leur valeur de déplacements chimiques quelque soit la vitesse de rotation du rotor. Il est donc possible de les distinguer des bandes de rotation en acquérant des spectres à diverses vitesses de rotation.

Lorsque les interactions sont fortes, la rotation à l'angle magique ne permet pas de les moyenner complètement. Un découplage qui consiste à irradier un ou plusieurs noyaux peut alors être appliqué dans la séquence d'impulsion. Les types de découplage hétéronucléaire les plus utilisés sont le découplage par onde continue (CW ^{[34][35]}) et les découplages par train d'impulsion (TPPM ^[36], SPINAL ^[37]...). La puissance du découplage utilisée permet d'éliminer sélectivement les effets des couplages dipolaire, scalaire ou J .

2.2.2 L'interaction Zeeman.

L'interaction Zeeman entre le moment magnétique d'un noyau et le champ \vec{B}_0 décrit précédemment a pour Hamiltonien H_{Zeeman} :

$$H_{Zeeman} = -\gamma B_0 I_z = \omega_0 I_z = 2\pi\nu_0 I_z$$

où I_z est la composante suivant z du vecteur de spin du noyau I . L'amplitude de l'interaction Zeeman imposée par le champ \vec{B}_0 est tellement importante que mis à part l'interaction quadripolaire, les autres interactions sont des perturbations à celle de Zeeman. Toutes ces interactions ont un caractère anisotrope.

En RMN du liquide, seules la partie isotropes des interactions H_J et H_{CS} agissent sur la position des résonances, les autres étant moyennées à zéro par le mouvement brownien des molécules. Les spectres RMN sont alors constitués de résonances fines et bien résolues. A l'état solide, les cristallites constituant la poudre sont orientées aléatoirement par rapport au champ magnétique \vec{B}_0 . La somme des contributions de chaque cristallite engendre des résonances larges sur le spectre de poudre à cause de l'anisotropie de déplacement chimique et/ou des couplages dipolaire et quadripolaire, surtout si la symétrie autour du noyau considéré est faible.

2.2.3 Le déplacement chimique.

Lorsqu'un noyau est plongé dans un champ magnétique, son nuage électronique génère un champ magnétique local qui se superpose à \vec{B}_0 . Le noyau perçoit alors un champ magnétique effectif plus faible que \vec{B}_0 . L'interaction de déplacement chimique correspond à une modification de la fréquence de résonance ν par rapport à la fréquence de Larmor ν_0 . Elle est décrite grâce à un coefficient d'écran σ ^{[38][39]} :

$$\nu = \nu_0(1 - \sigma)$$

La position des raies de résonance est modifiée de quelques Hertz à quelques kiloHertz. En pratique, elle est repérée par rapport à une raie d'un composé de référence de fréquence de résonance ν_{ref} . Ceci est décrit par le déplacement chimique isotrope δ_{iso} exprimé en ppm et défini par :

$$\delta_{iso} = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} 10^6$$

L'avantage d'utiliser cette notation est qu'elle est indépendante du champ \vec{B}_0 . Le déplacement permet d'identifier les espèces chimiques en présence et de connaître la nature de la liaison chimique autour du noyau.

Pour chaque orientation d'une cristallite par rapport au champ magnétique, le déplacement chimique d'un atome donné, prendra une valeur différente : c'est l'anisotropie du déplacement chimique (ou CSA pour 'Chemical Shift Anisotropy'). L'Hamiltonien H_{CS} peut ainsi être séparé en deux termes, une partie isotrope et une partie anisotrope, la plupart des atomes liés n'ayant pas une distribution sphérique des électrons. Il peut être défini par ^[25] :

$$H_{CS} = \gamma B_0 I_z \left[\delta_{iso} + \frac{1}{2} \delta_{CSA} (3 \cos^2 \theta_M - 1) \right]$$

avec δ_{CSA} le déplacement chimique anisotrope, dépendant de l'angle θ_M entre la direction de l'interaction et le champ \vec{B}_0 ; il sera supprimé par le MAS. Le CSA peut néanmoins donner des informations complémentaires sur la géométrie des molécules à travers l'asymétrie de sa forme de raie. L'amplitude de l'anisotropie est proportionnelle à \vec{B}_0 , ce qui peut être problématique lorsque les anisotropies sont importantes.

2.2.4 Le couplage dipolaire.

Le couplage dipolaire H_D provient de l'interaction entre deux spins nucléaires voisins identiques (-homo) ou différent (-hétéro) : le noyau S crée à l'emplacement du noyau I un champ magnétique s'ajoutant à \vec{B}_0 . Cette interaction à travers l'espace change le champ magnétique effectif local et donc sa fréquence de résonance. Il a été démontré que H_D est proportionnel à la constante de couplage dipolaire d exprimée en rad.s^{-1} ^[25] :

$$H_D \propto -d(3 \cos^2 \theta_M - 1) I_z S_z \quad \text{avec} \quad d = \frac{\mu_0 \hbar \gamma_I \gamma_S}{4\pi r_{IS}^3}$$

I_z et S_z sont les composantes suivant z des vecteur des spins des noyaux I et S. L'Hamiltonien H_D étant proportionnel à $3 \cos^2 \theta_M - 1$, il sera possible de l'éliminer par MAS.

Néanmoins, l'amplitude de l'interaction est proportionnelle à la distance entre les noyaux et à leur rapport gyromagnétique. Il est possible d'utiliser cette interaction pour disposer d'informations sur les distances interatomiques (expériences REDOR ^{[40]-[42]}, TRAPDOR ^{[43]-[45]}, REAPDOR ^{[46], [47]}) et les connectivités spatiales entre noyaux identiques (expériences double-quanta ^{[48]-[51]}, RFDR ^{[52]-[54]}) ou noyaux différents (expérience HETCOR ^{[55], [56]}).

2.2.5 Le couplage scalaire J.

L'interaction scalaire (aussi appelée couplage spin-spin ou couplage J) est issue du couplage entre deux noyaux par l'intermédiaire des électrons de liaison. Comme l'interaction dipolaire, elle est indépendante du champ \vec{B}_0 . La partie séculaire du Hamiltonien de couplage J entre deux spins nucléaires I et S s'écrit :

$$H_J = 2\pi J_{IS} I_z S_z$$

où J_{IS} est la partie isotrope de l'interaction J (en Hz) entre les noyaux I et S. Elle est à l'origine de la démultiplication des résonances principalement observée en RMN des liquides. En revanche en RMN du solide, l'observation de cette interaction est assez souvent masquée par les élargissements dus aux autres interactions (de quelques Hz pour la liaison C-N, à la centaine de Hz pour la liaison C-H). L'utilisation du couplage J est toutefois possible grâce à de récentes expériences inspirées de celles utilisées en RMN des liquides et permettent de déterminer les connectivités via les liaisons entre noyaux identiques (expérience INADEQUATE ^{[57]-[59]}) ou différents (expériences INEPT ^[60], HMQC ^{[61], [62]}).

2.2.6 Le couplage quadripolaire.

Le couplage quadripolaire H_Q prend place pour des noyaux de spin nucléaire $I > 1/2$ (e.g. ^2H , ^6Li , ^{14}N de spin 1, ^7Li , ^{11}B , ^{23}Na de spin 3/2, ^{17}O , ^{27}Al de spin 5/2...), qui possèdent en plus de leur moment dipolaire magnétique, un moment quadripolaire électrique ^{[63]-[67]}. Celui-ci est dû à une distribution non sphérique des charges autour du noyau. (Figure A.I.17).

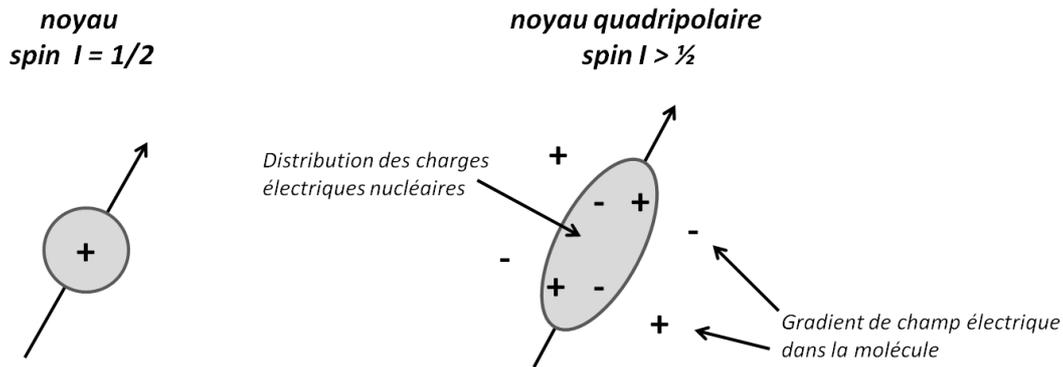


Figure A.I.17. Noyau de spin $\frac{1}{2}$ (à gauche) et noyau quadripolaire (à droite) ^{[67][68]}.

Le moment quadripolaire électrique eQ d'un noyau de spin I et de vecteur I interagit avec le gradient de champ électrique de tenseur \bar{V} créée par les charges environnantes : c'est l'interaction quadripolaire dont le Hamiltonien H_Q s'écrit sous la forme :

$$H_Q = \frac{eQ}{2I(2I-1)\hbar} I \cdot \bar{V} \cdot I$$

Les paramètres caractéristiques employés pour décrire cette interaction quadripolaire anisotrope sont le paramètre d'asymétrie η_Q qui caractérise l'écart à la symétrie cylindrique du tenseur de gradient de champ électrique et la constante quadripolaire C_Q qui permet de définir l'amplitude de l'interaction quadripolaire :

$$\eta_Q = \frac{|V_{xx} - V_{yy}|}{|V_{zz}|} \quad (0 < \eta_Q < 1)$$

V_{xx} , V_{yy} et V_{zz} sont les composantes principales du tenseur d'interaction quadripolaire exprimées dans son système d'axes propres, vérifiant les relations : $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$, $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$ et $V_{zz} = eq$.

$$C_Q = \frac{eQ}{V_{zz}} = \frac{e^2 q Q}{h}$$

La fréquence quadripolaire $\nu_Q = \frac{3C_Q}{2I(2I-1)}$ et le produit quadripolaire $P_Q = C_Q \left(1 + \frac{\eta_Q^2}{3}\right)^{1/2}$ sont aussi employés.

Les paramètres η_Q et C_Q (ν_Q) permettent de rendre compte de la symétrie du site dans lequel se trouve le noyau ^[69], les hautes symétries ayant des valeurs de C_Q faible, et la symétrie axiale a $\eta_Q=0$.

L'interaction quadripolaire est à l'origine d'un fort élargissement inhomogène des raies de résonance en RMN du solide. Bien que souvent large, avec des valeurs de C_Q comprises entre 0 et 30 MHz, l'interaction quadripolaire est généralement plus faible que l'interaction Zeeman. Son impact sur les niveaux d'énergie nucléaire peut ainsi être décrit comme une perturbation (ou une correction) des niveaux Zeeman au premier ou au second ordre selon sa valeur.

Noyaux de spin $I = 1$

Dans le cas des noyaux de spin $I=1$ comme le deutérium ^2H , les interactions quadripolaires restent faibles et un développement du Hamiltonien au premier ordre $H_Q^{(1)}$ suffit à décrire la forme des raies des spectres. Pour une orientation de l'interaction quadripolaire $(\alpha_Q, \beta_Q, \gamma_Q)$ dans un échantillon de poudre statique, $H_Q^{(1)}$ s'écrit :

$$H_Q^{(1)} = \frac{e^2 q Q}{8I(2I-1)\hbar} [3\cos^2\beta_Q - 1 + \eta_Q \sin^2\beta_Q \cos 2\alpha_Q]$$

L'interaction quadripolaire entraîne une différence d'énergie entre les transitions $\langle 1,0 \rangle$ et $\langle 0,-1 \rangle$ à l'origine des deux raies observées sur les spectres ^2H RMN ; l'écart entre les raies est de $2\omega_Q$ et elles sont symétriques par rapport à la fréquence de Larmor ω_0 .

Le spectre d'un noyau quadripolaire dont le spin est orienté selon l'axe z doit être idéalement formé de deux raies fines à cause du couplage quadripolaire. Comme les échantillons de poudre sont caractérisés par l'orientation aléatoire de leurs cristallites, le spectre sera composé d'une superposition de doublets dont l'amplitude sera variable selon l'orientation selon z (Figure A.I.18).

$^2\text{H}, I = 1$

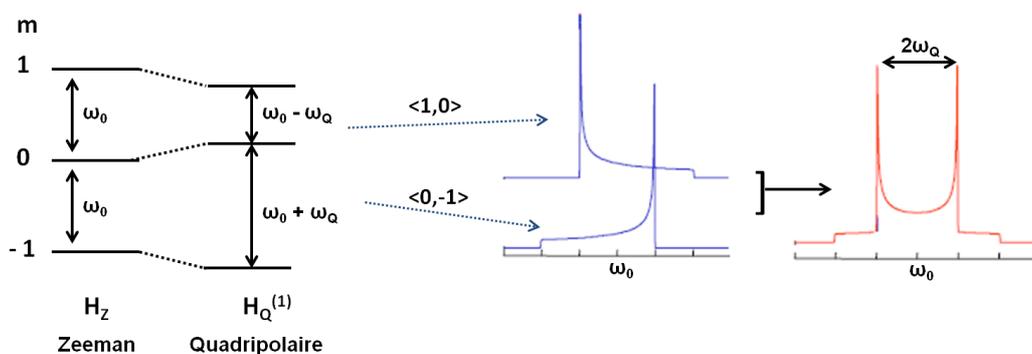


Figure A.I.18. Effet de l'interaction quadripolaire sur les niveaux d'énergie de spin et contributions des transitions $\langle 1,0 \rangle$ et $\langle 0,-1 \rangle$ sur un spectre ^2H RMN simulé.

Noyaux de spin demi-entier $I > 1/2$

Etant donné la dégénérescence du niveau d'énergie fondamental en $(2I + 1)$ niveaux, il existe plusieurs transitions observables (correspondant à une variation de $m = \pm 1$). Le spectre RMN comprendra une transition centrale CT (transition entre les niveaux $+1/2$ et $-1/2$) et des transitions satellites ST (transitions entre les niveaux m et $m-1$, avec $-I \leq m \leq I$) (Figure A.I.19). La fréquence $\omega_{<m,m-1>}^{(1)}$ résultante d'une transition $<m,m-1>$ après interaction quadripolaire au premier ordre vaut :

$$\omega_{<m,m-1>}^{(1)} = (m + 1/2) \left(\frac{\omega_Q}{2} \right) (3\cos^2\beta_Q - 1 + \eta_Q \sin^2\beta_Q \cos 2\alpha_Q) (3\cos^2\theta_M - 1)$$

avec $\omega_Q = 3e^2qQ/2I(2I - 1)\hbar$

D'après l'équation, la transition centrale n'est pas affectée et les transitions satellites $<m,m-1>$ sont symétriques. Les effets du premier ordre sont indépendants du champ \vec{B}_0 et sont nuls pour les transitions symétriques $<m,-m>$ (entre les niveaux $1/2$ et $-1/2$ et multi-quantas). Remarquons cependant que, la dépendance angulaire est du même type que pour le couplage dipolaire et l'anisotropie du déplacement chimique et sera donc éliminée par MAS. Si l'interaction quadripolaire est élevée, elle ne peut plus être traitée comme une simple perturbation de l'effet Zeeman. Le développement du Hamiltonien au premier ordre $H_Q^{(1)}$ ne suffit pas à décrire l'effet quadripolaire sur la forme des raies observées expérimentalement, notamment l'élargissement de la transition centrale.

^{27}Al , $I = 5/2$

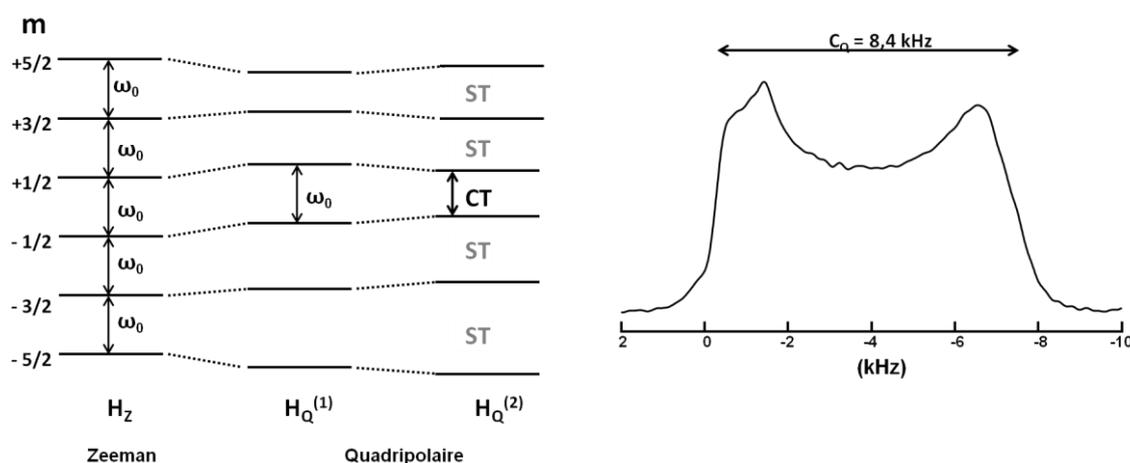


Figure A.I.19. A gauche, effet des interactions quadripolaires de 1^{er} et 2nd ordre sur les niveaux d'énergie des spins. A droite, CT sur spectre ^{27}Al RMN de la forme hydratée du MIL-53(Al)₂O.

Un développement de H_Q jusqu'au second ordre doit être réalisé. L'influence au 1^{er} et 2nd ordre de l'interaction quadripolaire sur un monocristal de spin 5/2 est représenté Figure . Sans interaction, l'écart entre les différents niveaux d'énergie est identique. La CT n'est pas perturbée par le 1^{er} ordre. Le 2nd ordre affecte toutes les transitions et sont inversement proportionnels au champ magnétique \vec{B}_0 . Cependant ces effets ne sont visibles sur les spectres RMN que pour des couplages quadripolaires forts. La fréquence de résonance liée à l'interaction quadripolaire au 2nd ordre pour la cohérence $(-m/2, m/2)$ peut être décrite selon :

$$\omega_{\langle m, m-1 \rangle}^{(2)} = \left(\frac{\omega_Q^2}{\omega_0} \right) A_0(I, p) B_0^Q(\eta_Q) + \left(\frac{\omega_Q^2}{\omega_0} \right) A_2(I, p) B_2^Q(\eta_Q, \alpha_Q, \beta_Q) P_2(\cos\theta_r) \\ + \left(\frac{\omega_Q^2}{\omega_0} \right) A_4(I, p) B_4^Q(\eta_Q, \alpha_Q, \beta_Q) P_4(\cos\theta_r)$$

avec : $P_2(\cos\theta_r) = \frac{1}{2}(3\cos^2\theta_r - 1)$

$$P_4(\cos\theta_r) = \frac{1}{8}(35\cos^4\theta_r - \cos^2\theta_r + 3)$$

I est la valeur du spin ; $p = 2m$ est l'ordre de la transition multi-quanta ; θ_r est l'angle entre \vec{B}_0 et l'axe de rotation du rotor ; α_Q et β_Q sont les angles polaires décrivant l'axe du rotor par rapport à l'interaction quadripolaire ; η_Q est le paramètre d'asymétrie quadripolaire ; ω_Q la fréquence de Larmor ; P_2 et P_4 sont des polynômes de Legendre d'ordre 2 et 4 respectivement ; les termes $A_n(I, p)$ et $B_n^Q(\eta_Q, \alpha_Q, \beta_Q)$ sont variables selon la valeur du spin I [66][70].

Le premier terme de l'équation de $\omega_{\langle m, m-1 \rangle}^{(2)}$ est indépendant de l'orientation du cristallite (α_Q et β_Q) . Il correspond au déplacement quadripolaire induit (QIS) et est proportionnel à la fréquence ω_Q^2/ω_0 . Le second terme est proportionnel à $P_2(\cos\theta_r)$ et est moyenné par la MAS. Le troisième terme qui n'est pas moyenné par la MAS, est proportionnel à $P_4(\cos\theta_r)$ et à l'orientation du cristallite. Le spectre de poudre sera alors élargi à cause des orientations différentes des cristallites présents dans l'échantillon. C'est cette partie anisotrope du second ordre qui est à l'origine de l'élargissement de la CT en MAS. Une alternative pour éliminer ou réduire l'effet quadripolaire du second ordre est d'augmenter le champ magnétique \vec{B}_0 . En effet, la fréquence de la CT est inversement proportionnelle à la fréquence de Larmor.

Dans la plupart des cas, les ST sont si larges qu'il est rare et difficile de les observer (ou excitées) ; pour les échantillons de poudre et lorsque l'anisotropie est importante, seule la transition centrale CT est considérée. La Figure A.I.19 présente un spectre ^{27}Al RMN MAS du MIL-53(Al) représentatif de la forme typique du spectre d'un noyau quadripolaire.

2.3 Expériences RMN du solide.

Dans cette partie sont reportées les expériences utilisées au cours de ce travail de thèse. Une séquence RMN consiste en une succession d'impulsions de radiofréquence entrecoupées de délai d'évolution qui visent à modifier l'ordre de 'cohérences' du système de spins. Le but est d'enregistrer la partie à sélectionner du signal et d'éliminer celle qui ne l'est pas. Le concept de cohérence fait appel à un opérateur densité ^{[25],[71]} qui ne sera pas décrit ici. Cependant la représentation des chemins de cohérence permet de représenter l'effet des impulsions au cours d'une séquence. Seul l'état de cohérence -1 qui donne lieu à une transition -1 vers 0 est détectable par la bobine de détection placée perpendiculairement au champ \vec{B}_0 dans le référentiel du laboratoire. Des cohérences Double Quanta ($\pm 2Q$) et plus peuvent être générés grâce à des séries d'impulsions spécifiques (BABA, MQMAS..) et sont détectés indirectement pendant les expériences de RMN multidimensionnelle grâce à leur reconversion en cohérence 1. Les impulsions de radiofréquence sont le moyen par lequel le spectroscopiste induit des changements d'ordre de cohérence du système et lui permet de sélectionner la partie souhaitée des interactions du système observé.

2.3.1 Les noyaux étudiés.

Les caractéristiques principales des noyaux étudiés par RMN du solide dans ce manuscrit sont rassemblées dans le Tableau A.I. :

Tableau A.I.2. Noyau, spin nucléaire, moment quadripolaire électrique Q (10^{-28} m^2) ; abondance naturelle (%), rapport gyromagnétique ($107. \text{rad.s}^{-1} \cdot \text{T}^{-1}$) et fréquence de Larmor (MHz) dans un champ magnétique de 11,7 T.

Noyau	Spin Nucléaire	Q ^[72]	Abondance Naturelle	γ ^[73]	Fréquence de Larmor à 11,7 T
^1H	1/2	/	99,98	26,75	500,0
^2H	1	/	0,015	4,11	76,7
^{13}C	1/2	/	1,108	6,73	125,7
^{27}Al	5/2	0,15	100	6,98	130,3

2.3.2 RMN 1D.

L'écho de Hahn (^1H – Hahn-ECHO).

Les spectres RMN 1D ^1H et ^{27}Al ont été acquis avec l'expérience écho de Hahn [74]. Elle permet de s'affranchir des imperfections de la ligne de base causées par les effets de temps mort (temps nécessaire pour passer de l'excitation à la détection) après chaque impulsion radiofréquence. La séquence d'impulsion correspondante est présentée Figure . L'impulsion initiale $\pi/2$ bascule l'aimantation dans le plan transverse. En l'absence de couplage scalaire, elle évolue pendant la première durée τ sous l'effet du déplacement chimique isotrope. L'aimantation transverse est ensuite refocalisée par l'impulsion π au cours la durée τ suivante. L'enregistrement du signal RMN commence après le délai de refocalisation (second délai τ , de l'ordre de quelques μs pour le ^1H) au sommet de l'écho. Dans toutes les expériences de RMN du solide en rotation à l'angle magique, les délais d'évolution (τ) sont synchronisés avec la vitesse de rotation du rotor afin que tous les cristallites soient à la même orientation auxquelles elles ont été soumises à la première impulsion.

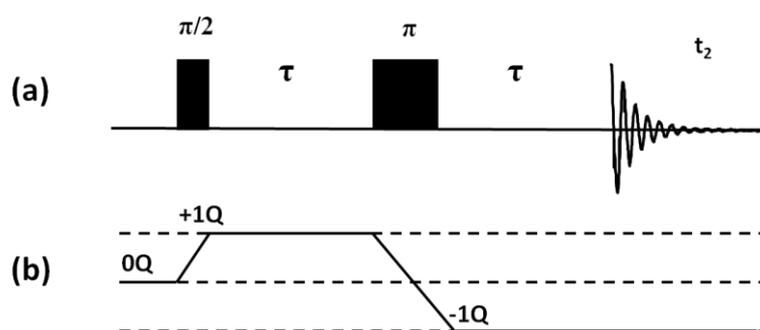


Figure A.I.20. Séquence d'impulsions (a) et chemin de cohérence (b) de l'expérience écho de Hahn. Les délais τ sont les temps d'évolution et de refocalisation de l'aimantation transverse.

La polarisation croisée avec MAS (^1H - ^{13}C CP-MAS).

Le noyau ^{13}C a une faible abondance naturelle ($\sim 1\%$) et un temps de relaxation long, rendant les acquisitions directes de spectres RMN ^{13}C très longues. L'expérience de polarisation croisée [75] appelée CP-MAS [76] lorsqu'elle est combinée à la rotation à l'angle magique [32], permet d'utiliser l'aimantation d'une famille de spin sensibles couplés par le couplage dipolaire.

Pour un transfert efficace, il faut que les deux noyaux I et S de spins $\frac{1}{2}$ aient la même fréquence de résonance, *i.e.* remplissent la condition *Hartmann-Hahn* ($\omega_I = \omega_S$) [75]. Les aimantations des deux noyaux sont verrouillées dans le plan transverse et mises en contact (« spin-lock », SP) pendant un temps de contact τ_c déterminé.

Cette technique est couramment utilisée pour améliorer l'aimantation pour les éléments dont les spins actifs en RMN sont naturellement peu abondants S (ici ^{13}C) en mettant à profit le réservoir de spins abondants I présents dans l'échantillon (^1H dans notre cas). Le gain maximum en sensibilité est alors égal à γ_I/γ_S .

L'efficacité du transfert CP dépend principalement de l'*offset*, de l'efficacité du *spin-lock* (SP) et du temps de relaxation transverse $T_{1\rho}$ (relaxation sous SP). L'aimantation des spins sous SP est maintenue selon z.

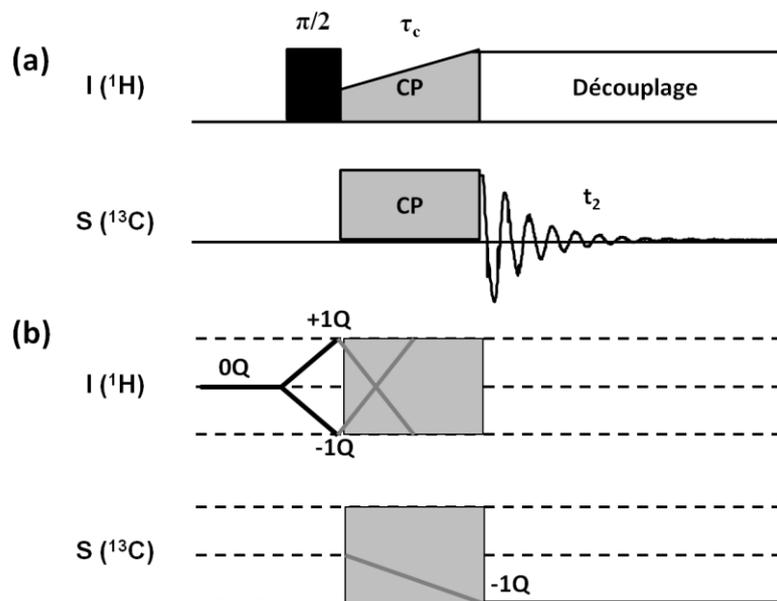


Figure A.I.21. (a) Séquence d'impulsions de l'expérience de Cross Polarisation (CP = cross polarisation sous « spin-locked ») (b) Chemins de cohérence.

Afin d'améliorer le transfert ^1H - ^{13}C , nous avons utilisé l'expérience CP avec une rampe: l'amplitude de l'impulsion de contact de l'un des noyaux (ici le ^{13}C) est augmentée progressivement pendant le temps de contact τ_c (Figure A.I.21) [77]. Un découplage proton (de type SPINAL [37]) est appliqué pendant l'acquisition pour éliminer les multiplets liés aux couplages entre les ^1H et les ^{13}C pour connaître avec exactitude le déplacement chimique de chaque carbone.

2.3.3 RMN 2D de corrélation.

L'introduction d'une seconde dimension permet d'observer l'évolution du système de spins sous l'effet d'interactions auxquelles il est soumis. On distinguera les expériences de corrélation homonucléaires de celles hétéronucléaires.

Pour les **corrélations homonucléaire** on choisira comme archétype de séquence d'impulsions la corrélation d'échange chimique (EXchange Spectroscopy = EXSY) constituée des périodes suivantes :

- 1. Une période de **préparation** (aimantation atteignant l'équilibre le long de z suivi d'une excitation de pulse 90°);
- 2. Une période d'**évolution** conduit l'aimantation le long de l'axe y à évoluer dans le plan xy sous l'action du déplacement chimique pendant un temps t_1 .
- 3. La période **mélange** comprend une impulsion à 90° l'aimantation est amenée dans le plan yz; la fraction d'aimantation le long de z interagit avec les autres spins et s'échange avec ses spins voisins pendant une période dite "mixing time". La fraction restée dans le plan xy déphase et sa valeur moyenne s'annule.
- 4. Une quatrième période de **détection** est constituée d'une impulsion à 90° qui amènera l'aimantation le long de z dans le plan xy où est "mesurée" (elle retourne à l'équilibre) dans un période d'évolution gouverné par le déplacement chimique de durée t_1 .

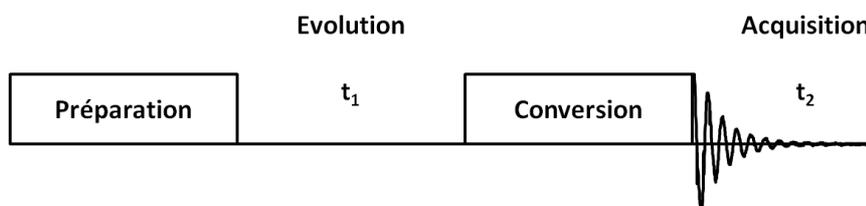


Figure A.I.22. Représentation schématique du principe d'une séquence d'impulsions RMN 2D.

Pour les corrélations hétéronucléaires on choisira l'expérience Hetcor comme archétype d'expérience 2D à deux noyaux atomiques différents. On retrouvera les 4 périodes comme pour les expériences homonucléaires, préparation, évolution, mélange hétéronucléaire ou transfert, et acquisition. Cette séquence s'applique aux deux lignes correspondantes aux deux familles de spins différentes nommées I et S.

Ligne I: **préparation**: aimantation en chemin vers l'équilibre le long de z suivi d'une impulsion à 90°; **évolution**: l'aimantation évolue (précesse autour de z/B₀) pendant t₁ sous l'action du déplacement chimique; **mélange/transfert**: application d'une impulsion de contact qui transfère l'aimantation des spins I vers les spins S; **détection**: l'aimantation transférée des spins I aux spins S est dans le plan xy et peut être détectée (retour à l'équilibre).

Les expériences à 2 dimensions sont donc une succession de signaux à une dimension (une FID pour chaque valeur de t₁). La transformée de Fourier de chaque FID selon t₂ les incréments de temps utilisés pour acquérir le signal du FID transforme le signal en spectre de résonances. La série de spectres présente des résonances qui sont maintenant modulées en amplitude (ou en phase) par l'évolution pendant t₁. En considérant successivement les points de chaque spectre, leur intensité en fonction de t₁ constitue un pseudo-FID dans la dimension t₁. La transformée de Fourier dans cette seconde dimension appelée dimension indirecte (ce n'est pas une détection, mais la modulation de la détection directe selon t₂) fournit un spectre de résonance selon les fréquences contenues dans le pseudo-FID. Une fois chaque colonne transformée, on obtient une FT 2D, qui est représentée soit en perspective, soit en lignes de contours. Les expériences 2D réalisées en MAS annulent les contributions des couplages dipolaires. Comme de nombreuses expériences 2D visent à étudier les distances internucléaires directement accessibles par la connaissance du couplage dipolaire, des séquences RMN ont été développées pour le réintroduire pendant la rotation du rotor. Elles reposent sur des évolutions synchrones entre la rotation du rotor et la rotation des spins. C'est cet effet stroboscopique qui est à l'origine de cette réintroduction des couplages dipolaires sous MAS. Des pics apparaissent sur le spectre 2D aux fréquences où une corrélation existe entre les noyaux I_i I_j pour une corrélation homonucléaire et I_i et S_j pour une corrélation hétéronucléaire, dont la nature sera caractéristique de la séquence utilisée. La séquence d'impulsions permet de sélectionner quelle interaction doit se manifester dans la dimension indirecte. Sur le spectre bidimensionnel, la présence d'un signal aux fréquences (ω_1, ω_2) indique l'existence d'interactions correspondant aux résonances de fréquences ω_1 et ω_2 .

Différentes expériences de RMN 2D ont été mises en œuvre au cours de cette thèse afin de révéler des corrélations homonucléaire (EXSY ^[78], NOESY ^[85], ROESY ^[79], RFDR ^[54], DQ-SQ ^{[80]-[82]}, WURST-QCPMG) ou hétéronucléaire (CP-HETCOR ^[83]). Une description en est faite dans les paragraphes suivants à partir de spectres acquis sur le MIL-53(Al). Elles ont été exécutées ici avec la méthode States-Haberhorn-Ruben ^[84] pour obtenir une dimension indirecte en quadrature de phase (obtention d'une fonction complexe pour une transformée de Fourier complexe)

Les différentes expériences diffèrent par l'interaction définissant le leur bloc d'excitation (interaction anisotrope de déplacement ou d'interaction quadripolaire), puis par l'interaction définissant le bloc de mélange (interaction dipolaire, scalaire, partie anisotrope des autres interactions). L'échange d'aimantation entre deux spins, spin 1 et spin 2 peut s'effectuer de plusieurs manières (couplage scalaire, couplage dipolaire, échange chimique des atomes portant les spins 1 et 2).

Le spectre EXSY.

L'échange chimique, intrinsèquement lié à la notion de discernabilité ou d'indiscernabilité se manifeste de plusieurs façons. Deux spins s'interchangeant ont comme caractéristique une fréquence d'échange (ν_{ech}). Celle-ci peut avoir trois situations par rapport à la différence entre les fréquences de résonances des deux spins ($\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2$) :

- échange rapide ($\Delta\nu \ll \nu_{ech}$), où les spins sont indiscernables ;
- échange intermédiaire ($\Delta\nu \sim \nu_{ech}$), analysable par la simulation de la forme de raie du spectre 1D ;
- échange lent ($\Delta\nu > \nu_{ech}$), analysable par spectre 2D d'échange.

Cette dernière option est le spectre de type EXSY décrit plus haut ^[82,85]. Donc en principe, si les sites d'hydrogènes sont résolus sur le spectre ^1H -MAS, des méthodes à une dimension peuvent être utilisées pour obtenir des temps de corrélation entre les différents sites d'hydrogène si le mouvement est du même ordre de grandeur que l'écart en fréquence des différentes raies de résonance des sites impliqués dans l'échange chimique. La RMN 2D d'échange d'aimantation, largement employée en RMN du liquide, peut aussi être utilisée pour étudier des systèmes en échange. La séquence EXSY ^[78] schématisée Figure A.I.23 a été utilisée pour étudier les échanges entre proton au sein du MIL-53(Al). La première impulsion $\pi/2$ excite les spins ^1H qui évoluent pendant la période t_1 . Une deuxième impulsion $\pi/2$ ramène l'aimantation selon l'axe z. L'échange a lieu pendant le temps de mélange t_{mix} , avant qu'une troisième impulsion ne fasse rebasculer l'aimantation dans le plan transverse pour la détection.

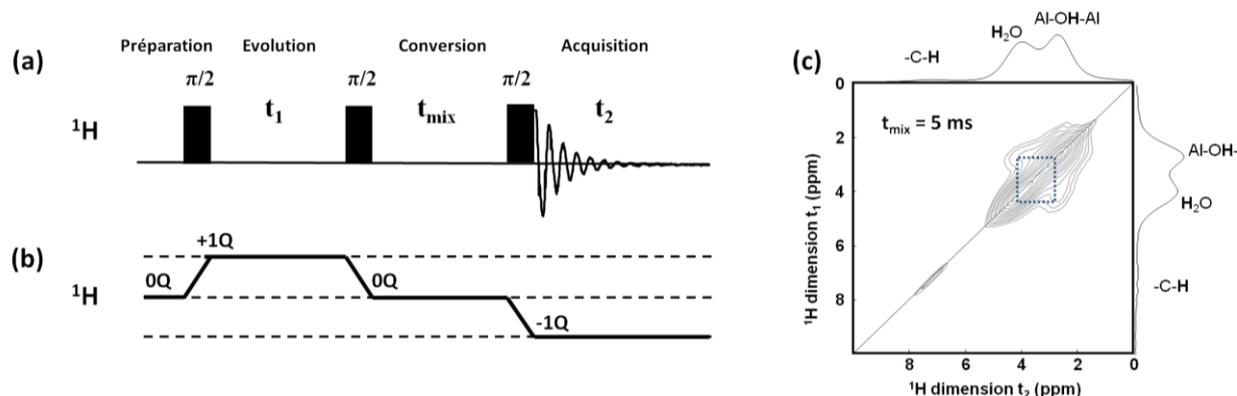


Figure A.I.23. (a) Séquence d'impulsions de l'expérience 2D EXSY. (b) Le chemin de cohérence des protons de la dimension indirecte est précisé en dessous. t_1 et t_2 font référence aux dimensions verticale et horizontale du spectre 2D respectivement. (c) Spectres ^1H - ^1H EXSY d'un MIL-53(Al) deutéré partiellement déshydraté. Les tâches de corrélations hors diagonale synonymes d'échange entre des protons de molécule d'eau au sein de la structure du MIL-53(Al) sont montrées par le rectangle en pointillé bleu.

Sa lecture est simple : les corrélations entre résonances (termes non diagonaux a_{ij} dans le spectre 2D) donnent l'indication que les résonances des spins i et j s'échangent.

Deux temps caractéristique limitent les expériences : le temps d'évolution t_1 doit être inférieur au temps de relaxation transverse T_2 et le temps de mélange doit rester inférieur au temps de relaxation longitudinal T_1 . Typiquement, les temps de corrélation pour une telle expérience peuvent varier de quelques dizaines de microsecondes à quelques secondes.

Le spectre NOESY.

L'expérience ^1H - ^1H NOESY (Nuclear Overhauser Effect Spectroscopy) ^[35] permet de mettre en évidence les corrélations homonucléaires entre protons à travers l'espace *via* la relaxation croisée spin-réseau T_1 . La particularité de cette séquence est qu'elle ne dépend pas du couplage J mais des couplages dipolaires résiduels. L'interaction entre les spins est décrite par l'effet Overhauser. Ce transfert d'aimantation du spin 1 au spin procède pendant le temps de mélange. Durant le temps de mélange t_{mix} , l'aimantation est maintenue suivant l'axe z du champ B_0 . En général, les interactions peuvent être observées entre des protons éloignés jusqu'à 4 Å. Sa lecture est simple : les corrélations entre résonances (termes non diagonaux a_{ij} dans le spectre 2D) donnent l'indication de la proximité des spins i et j .

Ces deux types de spectres sont obtenus par la même séquence d'impulsions, les caractéristiques de l'échange et de l'effet NOE étant différent on peut les distinguer si les deux phénomènes se manifestent dan le même spectre.

Le spectre ROESY.

L'expérience homonucléaire $^1\text{H} - ^1\text{H}$ ROESY ^[79] a été utilisée pour déterminer les interactions dipolaire entre protons spatialement proches. Un spectre ROESY diffère du spectre NOESY par sa période de mélange. Il est obtenu *via* la relaxation dans le plan de transverse $x-y$. Il est caractérisé par le temps de contact t_c pendant lequel les aimantations sont placées sous spin-lock. Elle a permis de révéler (Figure A.I.24) des systèmes d'interactions différents entre les phases anhydre et hydraté du MIL-53(Al).

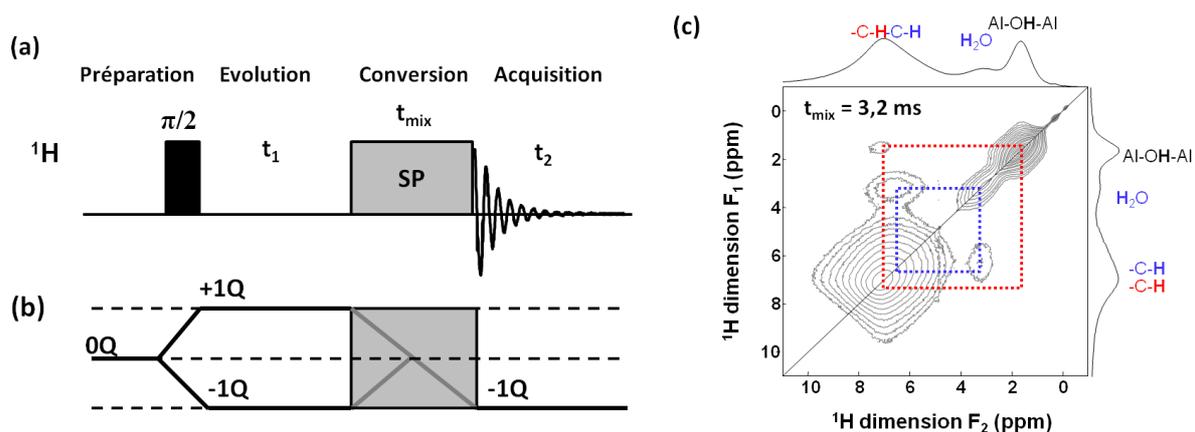


Figure A.I.24. (a) Séquence d'impulsions et (b) chemin de cohérence de l'expérience 2D ROESY, t_1 et t_2 font référence aux dimensions verticale et horizontale du spectre 2D respectivement. SP = Spin-Lock (c) Spectres $^1\text{H}-^1\text{H}$ ROESY d'un MIL-53(Al) partiellement hydraté. Les tâches de corrélations hors diagonale synonymes d'échange entre des protons de molécule d'eau au sein de la structure du MIL-53(Al) hydraté sont montrées en rectangle en pointillé bleu et les corrélations au sein de la phase anhydre en rectangle en pointillés rouges.

Sa lecture est simple : les corrélations entre résonances (termes non diagonaux a_{ij} dans le spectre 2D) donnent l'indication de la proximité des spins i et j . Le temps caractéristique est de l'ordre de grandeur de $T_{1\rho}$ et l'intensité des termes non diagonaux est toujours positive.

Le spectre RFDR.

L'expérience RFDR sous MAS (Radio Frequency - Driven Recoupling) ^[54] réintroduit le couplage dipolaire pendant le temps de mélange, par une série de pulses 180° synchronisés à la vitesse de rotation du rotor (un pulse d'inversion par période de rotor). L'effet NOE n'étant pas affecté par les pulses de 180° , il est aussi observé dans les spectres 2D $^1\text{H} - ^1\text{H}$ RFDR. Deux contributions sont à l'origine des spectres : l'effet NOE de relaxation-croisée (comme dans les expériences NOESY) et la diffusion de spin *via* le couplage dipolaire. Les temps de mélanges peuvent aller de très courts à très longs.

Sa lecture est simple : les corrélations entre résonances (termes non diagonaux a_{ij} dans le spectre 2D) donnent l'indication de la proximité des spins i et j . Le temps caractéristique est de l'ordre de grandeur de T_1 et une série de spectres RFDR à temps de mélange croissant permet d'établir qualitativement une fonction radiale de distribution homoatomique (Figure A.I.25).

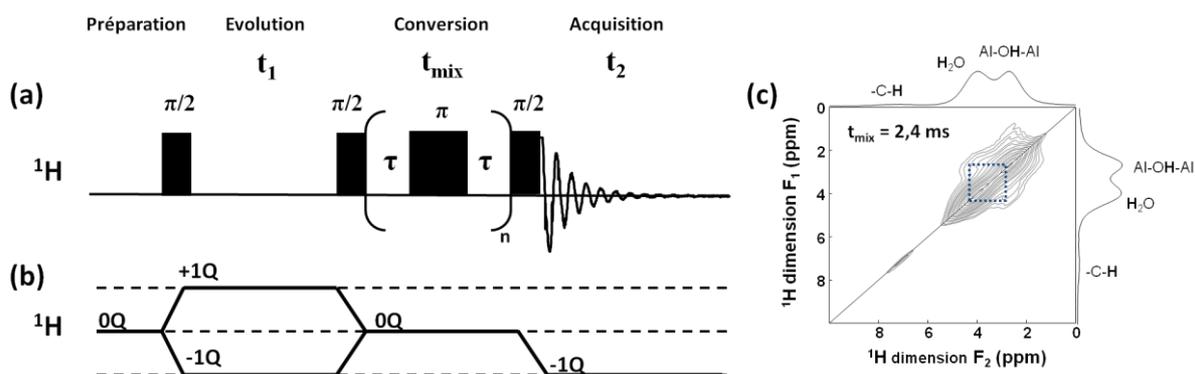


Figure A.I.25. Séquence d'impulsions de l'expérience RFDR. **b)** Le chemin de cohérence des protons de la dimension indirecte est précisé en dessous. t_1 et t_2 font référence aux dimensions verticale et horizontale du spectre 2D respectivement. **(c)** Spectres ^1H - ^1H RFDR d'un MIL-53(AI) deutéré partiellement déshydraté. Les tâches de corrélations hors diagonale synonymes d'échange entre des protons de molécule d'eau au sein de la structure du MIL-53(AI) sont montrées par le rectangle en pointillé bleu.

Le spectre DQ-SQ (BaBa).

Les expériences Double Quanta – Single Quantum (DQ-SQ) ^{[80]–[82]} permettent de corréler des noyaux de spin $\frac{1}{2}$ de même nature, couplés entre eux par l'interaction dipolaire. Lorsque les spins sont proches, des cohérences DQ, non observables directement, peuvent être détectées dans une expérience à deux dimensions.

Comme l'interaction dipolaire est en partie moyennée par MAS, il est nécessaire de la réintroduire. Nous avons utilisé dans ce but la séquence de recouplage homonucléaire BABA (Back to back, Figure A.I.26) ^[86].

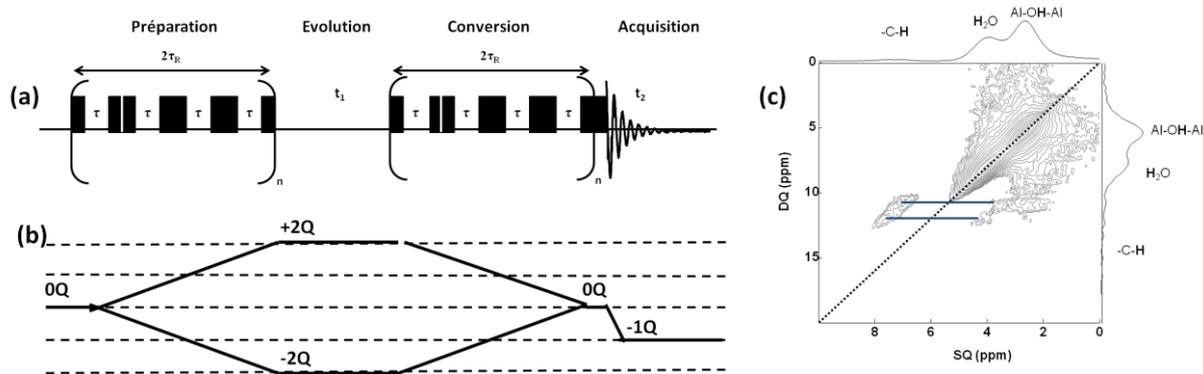


Figure A.I.26. (a) Séquence d'impulsions pour l'expérience DQ-SQ avec recouplage dipolaire par la séquence BABA et (b) chemins de cohérence. t_1 et t_2 font référence aux dimensions verticale et horizontale du spectre 2D respectivement. n est un entier positif. (c) Spectres ^1H - ^1H DQ-SQ BABA d'un MIL-53(Al) deutéré partiellement déshydraté. Les tâches de corrélations hors diagonale sont montrées par les tirets bleus.

Ici les protons passent de l'état Zéro Quantum (0Q) à l'état Double Quanta (DQ) pendant le temps de préparation de l'expérience grâce à une succession d'impulsions π et $\pi/2$ séparées par des temps τ . Ils sont ensuite reconvertis dans leur état 0Q pendant le temps de mélange. La cohérence DQ, créée pendant le temps d'excitation, évolue sous les effets des couplages dipolaires pendant la période t_1 . N'étant pas directement observable, elle est reconvertie en une cohérence -1Q pendant la période de reconversion par une impulsion $\pi/2$ qui fait basculer l'aimantation dans le plan (x0y) pour détection pendant le temps t_2 .

Les délais d'excitation et de reconversion sont synchronisés avec deux périodes de rotation $2\tau_R = \frac{2}{\nu_R}$. La différence avec les autres corrélations détectant une proximité dipolaire est que cette évolution pendant le temps de mélange est de plus courte portée. Sa résolution en dimension indirecte est améliorée par l'évolution en dimension indirecte double de la fréquence de la dimension directe. La représentation n'est plus carrée comme les corrélations précédentes, mais rectangulaire avec un rapport 2 : 1 entre dimension indirecte et dimension directe.

Sa lecture est simple : les corrélations entre résonances spins i et j apparaissent comme un doublet aux fréquences de résonance (ν_i, ν_j) positionné dans la dimension indirecte à la fréquence $\nu_i + \nu_j$. C'est un bon filtre de couplage dipolaire à courte distance.

Le spectre RMN statique WURST-QCPMG.

Cette expérience a été réalisée pour sonder les noyaux deutérium quadripolaires à basse température. Pour ce noyau l'expérience MAS echo quadripolaire est généralement utilisée en RMN du solide ^{[87][88]} car elle permet de réduire par $\sim 3-4$ la valeur de la constante quadripolaire C_Q . Les noyaux deutérium sont sensibles aux phénomènes dynamiques, notamment au changement de conformations ^{[89]–[93]}. Cette sensibilité se manifeste sur son profil de résonance qui sans MAS présente une anisotropie d'interaction quadripolaire au premier ordre.

Une expérience RMN statique permet de disposer d'une grande sensibilité à l'orientation du tenseur quadripolaire. Le spectre statique observé en ^2H est un histogramme de fréquences distribué par l'orientation du vecteur C-D. Ces spectres peuvent être larges et il est nécessaire d'utiliser une fonction d'excitation à large bande passante. La séquence utilisée est une combinaison des techniques WURST (Wideband Uniform Rate Smooth Truncation) ^[94, 95] et QCPMG (Quadrupolar Carr Purcell Meiboom Gill) ^{[95], [96]}. La technique WURST permet l'augmentation de la largeur de bande d'excitation (fenêtre d'acquisition) des pulsations radiofréquence par la modulation de leur amplitude et/ou de leur fréquence. La séquence CPMG génère un train d'échos (Carr-Purcell-Meibom-Gill) et des impulsions pour augmenter le signal RMN des noyaux quadripolaires. Un découplage ^1H SPINAL a aussi été introduit pour éliminer la contribution des protons des hydroxyles pontants non deutérés.

Les spectres caractérisés par une large bande d'excitation se présentent sous la forme d'une succession de "spikelets" (Figure A.I.27). Cette forme de spectre atypique a nécessité une procédure d'intégration particulière des données, ainsi que des simulations qui seront détaillés dans le Chapitre 4 de ce manuscrit.

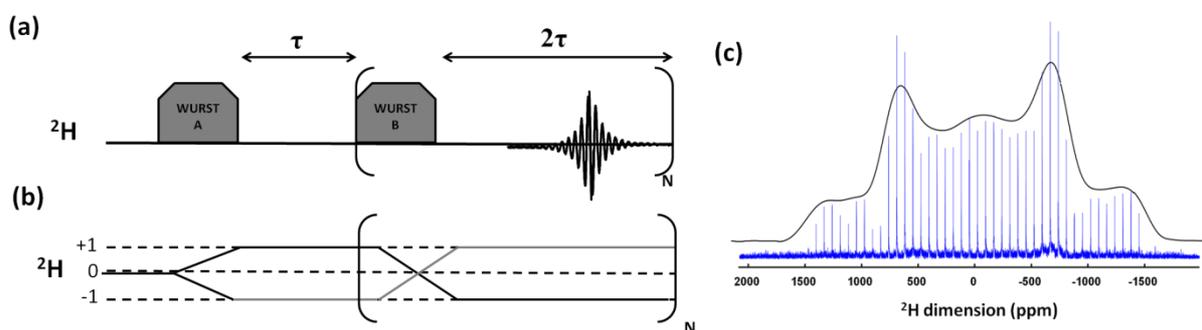


Figure A.I.27. (a) Séquence d'impulsions pour l'expérience WURST-QCPMG et (b) chemins de cohérence. (c) Spectres ^2H - WURST-QCPMG d'un MIL-53(Al) deutéré activé à 300 K avec les 'Spikelets' (en bleu) caractéristiques et sa forme de raie simulée (en noir). Mettre en Hz la légende

Le spectre CP HETCOR.

L'expérience hétéronucléaire CP-HETCOR (HETeronuclear CORelation) ^[83] (Figure A.I.28 (a)) s'appuie sur le couplage dipolaire hétéronucléaire pour montrer des corrélations entre des noyaux de natures différentes.

La période de préparation est constituée d'une attente de l'équilibre pour les spins I, suivi d'une impulsion à 90° . La période d'évolution laisse le déplacement chimique des spins I précesser autour de z. La période de mélange, appelée ici de transfert, prend place pendant l'impulsion de contact où les deux noyaux I et S sont placés sous spin-lock. Cette période correspond à un temps de contact t_c où les noyaux sont placés sous condition Hartmann-Hahn (fréquences de Larmor équivalentes) pour permettre le transfert d'aimantation (par CP) entre les noyaux.

Pendant la détection un découplage hétéronucléaire (de type SPINAL ^[37]) est appliqué dans la dimensions **F2**, de façon à supprimer les couplages scalaires et dipolaires résiduels entre I et S.

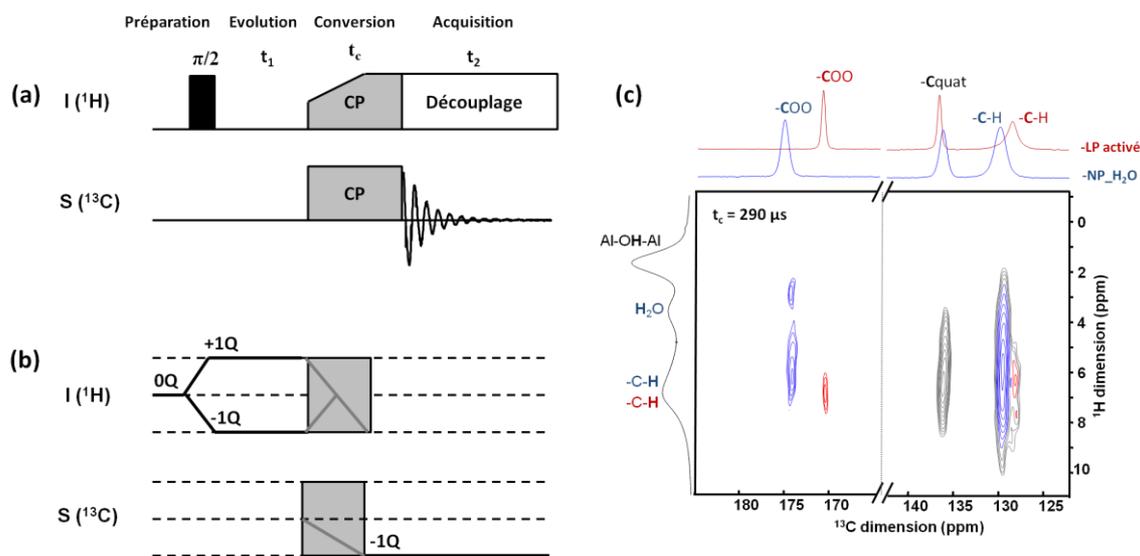


Figure A.I.28. (a) Séquence d'impulsions et (b) chemin de cohérence pour l'expérience CP-HETCOR. t_1 et t_2 font référence aux dimensions verticale et horizontale du spectre 2D respectivement. (c) Spectres ^1H - ^{13}C CP-HETCOR d'un MIL-53(Al) partiellement hydraté.

Les corrélations entre ^1H - ^{13}C et ^1H - ^{27}Al ont été étudiées sur le MIL-53(Al). Ici, les protons sont mesurés dans la dimension indirecte (**F2**) et les carbones/aluminiums dans la dimension directe (**F1**). Nous pouvons voir sur la Figure A.I.28 les corrélations apparaître entre les noyaux ^1H et ^{13}C de la phase partiellement hydratée du MIL-53(Al)H. Celles-ci ont

notamment révélé une certaine proximité spatiale entre les protons de l'eau avec les carbones des carboxylates des ligands.

La lecture de ces spectres est simple : le spectre se présente sous forme rectangulaire, les deux fenêtres spectrales des noyaux S détectés et des noyaux I détectés indirectement ne sont pas égales. Les résonances S_i apparaissent dans la dimension indirecte à la position de fréquence I_k . Ces termes non-nuls indiquent une proximité dipolaire entre le site i de S et le site k de I.

Références.

- [1] D. Schwarzenbach and G. Chapuis, *Cristallographie*. 2006.
- [2] P. Gravereau, "Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres," *ICMCB - CNRS*, **2012**.
- [3] T. Hahn, H. Wondratschek, and U. Müller, Eds., *International Tables for Crystallography - Volume A/A1*. Wiley, 2014.
- [4] J.-P. Lauriat, "Cours de DIFFRACTION Application aux RAYONS X et aux NEUTRONS." [Online]. Available: <http://jean-pierre.lauriat.pagesperso-orange.fr/Diffraction01/index.htm>.
- [5] V. F. Sears, "Neutron scattering lengths and cross section," **1992**, 3, 26–37.
- [6] "Neutron scattering lengths and cross sections," 1999. [Online]. Available: <http://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/list.html>.
- [7] E. Prince, Ed., *International Tables for Crystallography, Volume C, 3rd Edition, Mathematical, Physical and Chemical Tables*. 2004.
- [8] "IUCR." [Online]. Available: <http://ww1.iucr.org/comm/cnom/adp/finrep/node5.html>.
- [9] "Applied Chemical Crystallography - Department of Chemistry of University College London," 2008. [Online]. Available: <http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/diff2/kinemat2.htm>.
- [10] J. Rodríguez-carvajal, "An Introduction to the program FullProf 2000," **2001**.
- [11] G. Caglioti, A. Paoletti, and F. P. Ricci, "Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction," *Nucl. Instruments*, **1958**, 3, 223.
- [12] P. Coppens, *Synchrotron Radiation Crystallography*. 1992.
- [13] "2-Circles diffractometer." [Online]. Available: <http://www.synchrotron-soleil.fr/Recherche/LignesLumiere/CRISTAL/DescriptionLigne/2cDiffractometer>.
- [14] E. Elkaïm, "No Title." [Online]. Available: <http://cge2012.impmc.upmc.fr/ppt/Diffraction-poudre-Elkaim.pdf>.
- [15] "Orphée." [Online]. Available: http://www-llb.cea.fr/presllb/Part_2.pdf.
- [16] J. Park, N. Audebrand, and S. DiMatteo, "Formation MaMaSelf Cours et techniques d'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X et de neutrons par les poudres," 2010.
- [17] J. Baruchel, *Neutron and Synchrotron Radiation for Condensed Matter Studies: Theory, instruments and methods Volume 1 de Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies: HERCULES Higher European Research Course for Users of Large Experimental Systems*. University of Virginy, 1993.
- [18] J. I. Langford and D. Louër, "Powder diffraction," *Reports Prog. Phys.*, **1996**, 59, 131.
- [19] J. B. Hastings, W. Thomlinson, and D. E. Cox, "Synchrotron X-ray Powder Diffraction," *J. Appl. Crystallogr.*, **1984**, 17, 85–95.
- [20] H. M. Rietveld, "Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement.," *Acta Cryst.*, **1967**, 22, 151.
- [21] H. M. Rietveld, "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures," *J. Appl. Crystallogr.*, **1969**, 2, 65–71.
- [22] "FullProf Suite," 2006. [Online]. Available: <https://www.ill.eu/sites/fullprof/php/reference.html>.
- [23] T. Roisnel and J. Rodríguez-Carvajal, "WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis *Materials Science Forum, Proceedings of the Seventh European Powder Diffraction Conference (EPDIC 7)*," R. Delhez E.J. Mittenmeijer, **2000**, 118–123.
- [24] A. Boultif and D. Louër, "Powder pattern indexing with the dichotomy method," *J. Appl. Crystallogr.*, **Oct. 2004**, 37, 724–731.
- [25] M. H. Levitt, *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*. Wiley, 2001.
- [26] Alexandrine Flambard, "RMN DE L' OXYGENE-17 ET NOUVELLES METHODOLOGIES DE RMN DES SOLIDES APPLIQUEES," **2006**.
- [27] R. R. Ernst, "Sensitivity Enhancement in Magnetic Resonance," *Adv. Magn. Opt. Reson.*, **1966**, 2, 1–135.
- [28] O. W. Sørensen, G. W. Eich, M. H. Levitt, G. Bodenhausen, and R. R. Ernst, "Product operator formalism for the description of NMR pulse experiments," *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **1984**, 16, 163–192.
- [29] I. I. Rabi, J. R. Zacharias, S. Millman, and P. Kusch, "A New Method of Measuring Nuclear Magnetic

- Moment," *Phys. Rev.*, **1938**, 53, 318.
- [30] S. Vega, "Multiple-quantum cross-polarization NMR on spin systems with $I=1/2$ and $S=3/2$ in solids," *Phys. Rev. A*, **1981**, 23, 3152–3173.
- [31] F. Bloch, "Nuclear Induction," *Phys. Rev.*, **Oct. 1946**, 70, 460–474.
- [32] E. R. Andrew, A. Bradbury, and R. G. Eades, "Removal of Dipolar Broadening of Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Solids by Specimen Rotation," *Nature*, **Jun. 1959**, 183, 1802–1803.
- [33] I. J. Lowe, "Free Induction Decays of Rotating Solids," *Phys. Rev. Lett.*, **1959**, 2, 285–287.
- [34] H. J. Reich, M. Jautelat, M. T. Messe, F. J. Weigert, and J. D. Roberts, "Nuclear magnetic resonance spectroscopy. Carbon-13 spectra of steroids," *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 7445–7454.
- [35] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, and D. PZiessow, "Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions," Clarendon Press. Oxford, **1987**.
- [36] A. E. Bennett, C. M. Rienstra, M. Auger, K. V Lakshmi, and R. G. Griffin, "Heteronuclear decoupling in rotating solids," *J. Chem. Phys.*, **1995**, 103.
- [37] B. M. Fung, A. K. Khitrin, and K. Ermolaev, "An Improved Broadband Decoupling Sequence for Liquid Crystals and Solids," *J. Magn. Reson.*, **2000**, 142, 97–101.
- [38] W. E. Lamb, "Internal Diamagnetic Fields," *Phys. Rev.*, **1941**, 60, 817–819.
- [39] N. F. Ramsey, "Magnetic Shielding of Nuclei in Molecules," *Phys. Rev.*, **1950**, 78, 699–703.
- [40] T. Gullion and J. Schaefer, "Rotational-echo double-resonance NMR," *J. Magn. Reson.*, **1989**, 81, 196–200.
- [41] T. Gullion and S. Vega, "A simple magic angle spinning {NMR} experiment for the dephasing of rotational echoes of dipolar coupled homonuclear spin pairs," *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, 194, 423–428.
- [42] E. R. H. van Eck and W. S. Veeman, "Spin density description of rotational-echo double-resonance, transferred-echo double-resonance and two-dimensional transferred-echo double-resonance solid state nuclear magnetic resonance," *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **1993**, 2, 307–315.
- [43] C. P. Grey and A. J. Vega, "Determination of the Quadrupole Coupling Constant of the Invisible Aluminum Spins in Zeolite HY with $1H/27Al$ TRAPDOR NMR," *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 8232–8242.
- [44] C. P. Grey and W. S. Veeman, "The detection of weak heteronuclear coupling between spin 1 and spin 12 nuclei in {MAS} NMR; $14N/13C/1H$ triple resonance experiments," *Chem. Phys. Lett.*, **1992**, 192, 379–385.
- [45] C. P. Grey, W. S. Veeman, and A. J. Vega, "Rotational echo $14N/13C/1H$ triple resonance solid-state nuclear magnetic resonance: A probe of $13C$ – $14N$ internuclear distances," *J. Chem. Phys.*, **1993**, 98.
- [46] T. Gullion, "Measurement of dipolar interactions between spin-12 and quadrupolar nuclei by rotational-echo, adiabatic-passage, double-resonance {NMR}," *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 246, 325–330.
- [47] T. Gullion, "Detecting $13C$ – $17O$ Dipolar Interactions by Rotational-Echo, Adiabatic-Passage, Double-Resonance {NMR}," *J. Magn. Reson. Ser. A*, **1995**, 117, 326–329.
- [48] B. H. Meier and W. L. Earl, "Excitation of multiple quantum transitions under magic angle spinning conditions: Adamantane," *J. Chem. Phys.*, **1986**, 85.
- [49] Y. K. Lee, N. D. Kurur, M. Helmle, O. G. Johannessen, N. C. Nielsen, and M. H. Levitt, "Efficient dipolar recoupling in the {NMR} of rotating solids. A sevenfold symmetric radiofrequency pulse sequence," *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, 242, 304–309.
- [50] † M. Feike, † R. Graf, † I. Schnell, ‡ C. Jäger, and † and H. W. Spiess*, "Structure of Crystalline Phosphates from $31P$ Double-Quantum NMR Spectroscopy," *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 9631–9634.
- [51] M. Feike, C. Jäger, and H. W. Spiess, "Connectivities of coordination polyhedra in phosphate glasses from $31P$ double-quantum {NMR} spectroscopy," *J. Non. Cryst. Solids*, **1998**, 223, 200–206.
- [52] R. Born, M. Feike, C. Jäger, and H. W. Spiess, "2D $31P$ Exchange NMR: A new Approach for a Direct Probing of the Connectivities of Qn Units in Glasses," *A. Naturforsch.*, **1995**, 50a, 169–176.
- [53] T. M. Alam and R. K. Brow, "Local structure and connectivity in lithium phosphate glasses: a solid-state $31P$ {MAS} {NMR} and 2D exchange investigation," *J. Non. Cryst. Solids*, **1998**, 223, 1–20.
- [54] A. E. Bennett, R. G. Griffin, J. H. Ok, and S. Vega, "Chemical shift correlation spectroscopy in rotating solids: Radio frequency driven dipolar recoupling and longitudinal exchange," *J. Chem. Phys.*, **1992**, 96.
- [55] C. A. Fyfe, K. T. Mueller, H. Grondey, and K. C. Wong-Moon, "Solid-state double-resonance NMR experiments involving quadrupolar and spin $1/2$ nuclei," *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 13484–13495.

- [56] C. A. Fyfe, H. Grondey, K. T. Mueller, K. C. Wong-Moon, and T. Markus, "Coherence transfer involving quadrupolar nuclei in solids: aluminum-27 .tautm. phosphorus-31 cross-polarization NMR in the molecular sieve VPI-5," *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 5876–5878.
- [57] F. Fayon, G. Le Saout, L. Emsley, and D. Massiot, "Through-bond phosphorus-phosphorus connectivities in crystalline and disordered phosphates by solid-state NMR," *Chem. Commun.*, **2002**, 1702–1703.
- [58] Anne Lesage, M. Bardet, and L. Emsley, "Through-Bond Carbon–Carbon Connectivities in Disordered Solids by NMR," *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 10987–10993.
- [59] C. A. Fyfe, Y. Feng, H. Gies, H. Grondey, and G. T. Kokotailo, "Natural-abundance two-dimensional solid-state silicon-29 NMR investigations of three-dimensional lattice connectivities in zeolite structures," *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, 112, 3264–3270.
- [60] C. A. Fyfe, K. C. Wong-Moon, Y. Huang, and H. Grondey, "INEPT Experiments in Solid-State NMR," *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 10397–10398.
- [61] Anne Lesage, Dimitris Sakellariou, † Stefan Steuernagel, and Lyndon Emsley*, "Carbon–Proton Chemical Shift Correlation in Solid-State NMR by Through-Bond Multiple-Quantum Spectroscopy," *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 13194–13201.
- [62] D. Massiot, F. Fayon, B. Alonso, J. Trebosc, and J.-P. Amoureux, "Chemical bonding differences evidenced from J-coupling in solid state {NMR} experiments involving quadrupolar nuclei," *J. Magn. Reson.*, **2003**, 164, 160–164.
- [63] M. H. Cohen and F. Reif, "Quadrupole Effects in Nuclear Magnetic Resonance Studies of Solids," in *Solid State Physics*, 5, F. SEITZ and D. TURNBULL, Eds. Academic Press, 1957, 321–438.
- [64] P. Man, "pascal-man.com." [Online]. Available: www.pascal-man.com.
- [65] Alexandrine Flambard, "RMN de l'oxygène-7 et nouvelles méthodologies de RMN des solides appliquées à la caractérisation des matériaux phosphates," Lille 1, 2005.
- [66] S. Ashbrook, "Introduction to Quadrupolar NMR," 2008. [Online]. Available: <http://www.solidstatenmr.org.uk/lectures.html>.
- [67] R. Shurko, "Robert Shurko's Teaching," 2019. [Online]. Available: <http://schurko.cs.uwindsor.ca/Teaching/NMR/index.html>.
- [68] J. P. Amoureux, "Half-Integer spin quadrupolar nuclei-I(Static, MAS, Echoes)."
- [69] A. P. M. Kentgens, "A practical guide to solid-state NMR of half-integer quadrupolar nuclei with some applications to disordered systems," *Geoderma*, **1997**, 80, 271–306.
- [70] S. E. Ashbrook and S. Wimperis, "Rotor-synchronized acquisition of quadrupolar satellite-transition {NMR} spectra: practical aspects and double-quantum filtration," *J. Magn. Reson.*, **2005**, 177, 44–55.
- [71] J.-M. Nuzillard, "Introduction à la Résonance Magnétique Nucléaire des Liquides."
- [72] Pekka Pyykkö, "No Title," *Mol. Phys.*, **2001**, 99, 1617–1629.
- [73] J. Nelson, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. 2003.
- [74] E. L. Hahn, "Spin Echoes," *Phys. Rev.*, **Nov. 1950**, 80, 580–594.
- [75] S. R. Hartmann and E. L. Hahn, "Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame," *Phys. Rev.*, **1962**, 128, 2042–2053.
- [76] J. Schaefer and E. O. Stejskal, "Carbon-13 nuclear magnetic resonance of polymers spinning at the magic angle," *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 1031–1032.
- [77] O. B. Peersen, X. L. Wu, I. Kustanovich, and S. O. Smith, "Variable-Amplitude Cross-Polarization {MAS} {NMR}," *J. Magn. Reson. Ser. A*, **1993**, 104, 334–339.
- [78] J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, and R. R. Ernst, "Investigation of exchange processes by two dimensional NMR spectroscopy," *J. Chem. Phys.*, **1979**, 71.
- [79] A. Bax and D. G. Davis, "Practical aspects of two-dimensional transverse NOE spectroscopy," *J. Magn. Reson.*, **1985**, 63, 207–213.
- [80] H. Geen, J. J. Titman, J. Gottwald, and H. W. Spiess, "Solid-state proton multiple-quantum NMR spectroscopy with fast magic angle spinning," *Chem. Phys. Lett.*, **1994**, 227, 79–86.
- [81] S. P. Brown† and Hans Wolfgang Spiess*, "Advanced Solid-State NMR Methods for the Elucidation of Structure and Dynamics of Molecular, Macromolecular, and Supramolecular Systems," *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 4125–4156.
- [82] M. Hohwy, H. J. Jakobsen, M. Edén, M. H. Levitt, and N. C. Nielsen, "Broadband dipolar recoupling in the

- nuclear magnetic resonance of rotating solids: A compensated C7 pulse sequence,* *J. Chem. Phys.*, **1998**, 108.
- [83] P. Caravatti, L. Braunschweiler, and R. R. Ernst, "Heteronuclear correlation spectroscopy in rotating solids," *Chem. Phys. Lett.*, **1983**, 100, 305–310.
- [84] D. J. States, R. A. Haberkorn, and D. J. Ruben, "A two-dimensional nuclear overhauser experiment with pure absorption phase in four quadrants," *J. Magn. Reson.*, **1982**, 48, 286–292.
- [85] A. Abragam, *The Principles of Nuclear Magnetism*. Oxford: Oxford University Press, 1961.
- [86] M. Feike, D. E. Demco, R. Graf, J. Gottwald, S. Hafner, and H. W. Spiess, "Broadband Multiple-Quantum {NMR} Spectroscopy," *J. Magn. Reson. Ser. A*, **1996**, 122, 214–221.
- [87] A. J. Vega and Z. Luz, "Quadrupole echo distortion as a tool for dynamic NMR: Application to molecular reorientation in solid trimethylamine," *J. Chem. Phys.*, **1987**, 86.
- [88] G. L. Hoatson and R. L. Vold, *Solid state NMR III Organic Matter*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994.
- [89] J. Gonzalez, R. N. Devi, D. P. Tunstall, P. A. Cox, and P. A. Wright, "Deuterium NMR studies of framework and guest mobility in the Metal–Organic Framework compound MOF-5," *Microporous Mesoporous Mater.*, **2005**, 84, 97–104.
- [90] S. L. Gould, D. Tranchemontagne, O. M. Yaghi, and M. A. Garcia-garibay, "Amphidynamic Character of Crystalline MOF-5: Rotational Dynamics of Terephthalate Phenylenes in a Free-Volume, Sterically Unhindered Environment," *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 3246–3247.
- [91] D. I. Kolokolov, A. G. Stepanov, and H. Jovic, "Guest Controlled Rotational Dynamics of Terephthalate Phenylenes in Metal–Organic Framework MIL-53(AI): Effect of Different Xylene Loadings," *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 15978–15984.
- [92] D. I. Kolokolov, H. Jovic, A. G. Stepanov, V. Guillermin, T. Devic, C. Serre, and G. Férey, "Dynamics of benzene rings in MIL-53(Cr) and MIL-47(V) frameworks studied by ^2H NMR spectroscopy," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, **2010**, 49, 4791–4794.
- [93] D. I. Kolokolov, A. G. Stepanov, V. Guillermin, C. Serre, B. Frick, and H. Jovic, "Probing the Dynamics of the Porous Zr Terephthalate UiO-66 Framework Using ^2H NMR and Neutron Scattering," *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 116, 12131–12136.
- [94] E. Kupce and R. Freeman, "Adiabatic Pulses for Wideband Inversion and Broadband Decoupling," *J. Magn. Reson. Ser. A*, **1995**, 115, 273–276.
- [95] R. Siegel, T. T. Nakashima, and R. E. Wasylshen, "Signal-to-noise enhancement of NMR spectra of solids using multiple-pulse spin-echo experiments," *Concepts Magn. Reson. Part A*, **2005**, 26A, 62–77.
- [96] F. H. Larsen, H. J. Jakobsen, P. D. Ellis, and N. C. Nielsen, "Sensitivity-Enhanced Quadrupolar-Echo NMR of Half-Integer Quadrupolar Nuclei. Magnitudes and Relative Orientation of Chemical Shielding and Quadrupolar Coupling Tensors," *J. Phys. Chem. A*, **1997**, 101, 8597–8606.
- [97] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias, and J. W. Cahn, "Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry," *Phys. Rev. Lett.*, **Nov. 1984**, 53, 1951–1953.

Annexe II.

**Suivi par RMN ^1H , ^{13}C de la solvataion
de ZrCDC.**

Les premiers travaux réalisés durant cette thèse ont porté sur le suivi RMN ^1H et ^{13}C du composé ZrCDC synthétisé par l'équipe du Pr. Dirk de Vos de l'Université Catholique de Louvain. Ce composé est isoréticulaire au UiO-66(Zr), un des MOFs les plus étudiés depuis sa découverte issue de la collaboration entre K.P. Lillerud et l'ILV en 2008 ^[1] avec plus 786 citations au 23.02.2016. Il est constitué d'hexamères de zirconium reliés entre eux par des ligands de bdc. Le réseau tridimensionnel cristallin formé présente deux types de cavités poreuses en forme de tétraèdre et d'octaèdre (Figure A.II.1). Il présente une bonne stabilité chimique et thermique dont l'origine provient de défauts structuraux. La déhydroxylation du matériau a été suivie par FTIR et a montré le départ des groupes $-\text{OH}$ des clusters métalliques, entraînant leur contraction ^[2].

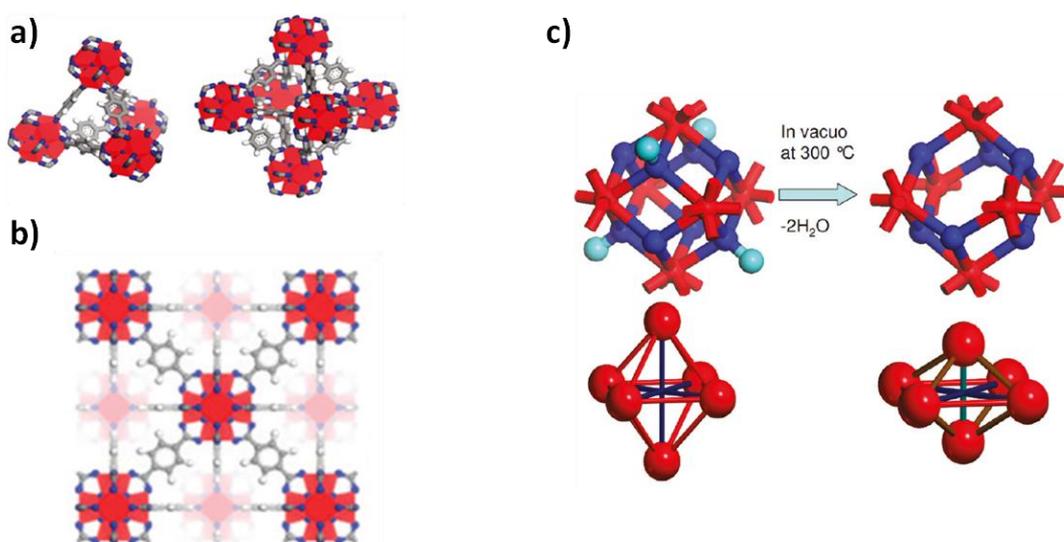


Figure A.II.1. Représentation des cages (a) tétraédrique, octaédrique et (b) du réseau du UiO-66 ^[1]. (c) Schéma de la contraction des clusters métalliques après leur déhydroxylation ^[2].

Le ZrCDC est un *Soft Porous Crystal* composé de ligands de cyclohexane dicarboxylique : cristallin lorsqu'il est rempli de molécules de solvant (eau, éthanol), il devient amorphe après leur évacuation et ce de manière réversible. Ce changement de cristallinité est expliqué dans l'article ci-dessous par des phénomènes couplés de flexibilité entre les parties organiques et inorganiques ^[3]. Ma contribution aura été la détermination par RMN ^{13}C et ^1H du changement de conformation (chaise ou bateau) des *cdc* en fonction de la solvataion du matériau et sa dépendance vis-à-vis du degré d'hydroxylation des clusters métalliques. La Figure A.II.2 montre qu'un mélange de conformation chaise **a** et bateau **b** est obtenu après activation sous vide (5 mbar) du matériau qui est alors sous sa forme peu cristalline, avec un rapport **a/b** maximum de $\frac{1}{2}$. Après chaque solvataion, seule la conformation chaise **a** est présente et le matériau est cristallin. La répétabilité des expériences montre le caractère réversible de la flexibilité chez ce MOF.

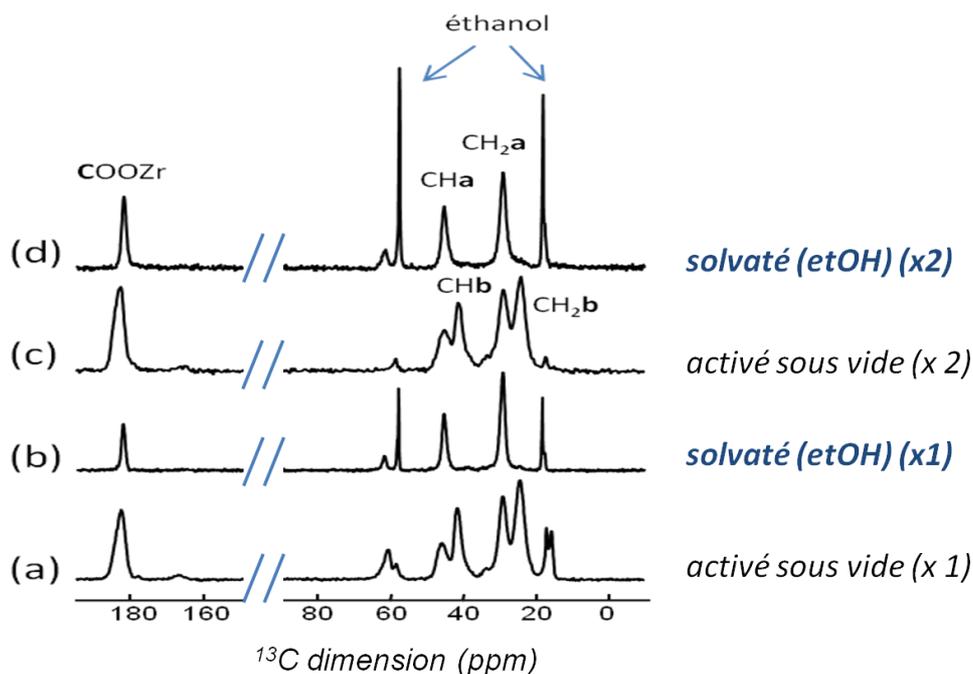


Figure A.II.2. Spectres RMN ^{13}C du ZrCDC peu cristallin après activation sous vide (5 mbar) **(a)(c)** avec les résonances CH des conformations chaise **a** et bateau **b**, et du ZrCDC cristallin après trempage dans l'éthanol **(b)(d)** avec la conformation chaise **a** uniquement.

Mes travaux ont ainsi permis la compréhension d'un point clé des phénomènes observés à savoir le rapport quantitatif entre les conformations des *cdc*, qui resterait inconnu sans l'apport de la RMN. Les collaborateurs à cet article ont ensuite pu établir un modèle structural permettant d'expliquer les évolutions de cristallinité observées par DRX : ce modèle présente une coexistence entre plusieurs phases, dont les hexamères de zirconium sont plus ou moins substitués de molécules d'eau. Comme chez le UiO-66, cette substitution module la contraction des briques inorganiques : cette variation structurale couplée au changement conformationnel des ligands organiques est à l'origine de la flexibilité du ZrCDC.

Cette première étude m'a permis de me familiariser avec les techniques RMN ^1H et ^{13}C qui donne accès à des informations d'ordre local sans dépendance à la cristallinité du matériau, et de découvrir la complexité des phénomènes de flexibilité chez les MOFs. Une approche particulière est nécessaire où plusieurs techniques d'analyse doivent être exploitées afin de non seulement déterminer l'influence des parties organiques et inorganiques sur les changements structuraux, mais surtout de comprendre les mécanismes et interactions entre ces deux entités qui régissent la stabilité et la flexibilité du matériau.

Références.

- [1] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, and K. P. Lillerud, "A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability," *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 13850–13851.
- [2] L. Valenzano, B. Civaleri, S. Chavan, S. Bordiga, M. H. Nilsen, S. Jakobsen, K. P. Lillerud, and C. Lamberti, "Disclosing the Complex Structure of UiO-66 Metal Organic Framework: A Synergic Combination of Experiment and Theory," *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 1700–1718.
- [3] **B. Bueken, F. Vermoortele, M. J. Cliffe, M. T. Wharmby, D. Foucher, J. Wieme, L. Vanduyfhuys, C. Martineau, N. Stock, F. Taulelle, V. Van Speybroeck, A. L. Goodwin, and D. De Vos, "A Breathing Zirconium Metal-Organic Framework with Reversible Loss of Crystallinity by Correlated Nanodomain Formation," *Chem. - A Eur. J.*, 2016, *22*, 3264–3267.**

Metal–Organic Frameworks

A Breathing Zirconium Metal–Organic Framework with Reversible Loss of Crystallinity by Correlated Nanodomain Formation

Bart Bueken,^[a] Frederik Vermoortele,^[a] Matthew J. Cliffe,^[b, g] Michael T. Wharmby,^[c, d] Damien Foucher,^[e] Jelle Wieme,^[f] Louis Vanduyfhuys,^[f] Charlotte Martineau,^[e] Norbert Stock,^[c] Francis Taulelle,^[e] Veronique Van Speybroeck,^[f] Andrew L. Goodwin,^[b] and Dirk De Vos^{*[a]}

Abstract: The isorecticular analogue of the metal–organic framework UiO-66(Zr), synthesized with the flexible *trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylic acid as linker, shows a peculiar breathing behavior by reversibly losing long-range crystalline order upon evacuation. The underlying flexibility is attributed to a concerted conformational contraction of up to two thirds of the linkers, which breaks the local lattice symmetry. X-ray scattering data are described well by a nanodomain model in which differently oriented tetragonal-type distortions propagate over about 7–10 unit cells.

The field of metal–organic frameworks (MOFs) has greatly matured over the past decade, with many developing applications.^[1–5] Among MOFs, the zirconium carboxylates stand out for their high thermal and chemical stability,^[6] but also because, except for a few cases,^[7–10] they all share a similar chemistry based on the $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{CO}_2)_{12}]$ inorganic node.^[11,12]

This allows for a rational synthesis of certain topologies by selecting the appropriate, often rigid aromatic linkers.^[13] The resulting materials feature tunable but static permanent porosity.

One property that remains surprisingly elusive to realize in Zr-MOFs is a dynamic, stimulus-dependent porosity. Such materials, also called breathing or third-generation MOFs, reversibly undergo a phase change in response to pressure, temperature, or selective guest adsorption, and are considered ideal candidates for sensing or separations.^[14–18]

Flexibility in MOFs often originates at the connection between linker and inorganic node. With rigid carboxylates, a typical mechanism is the so-called ‘kneecap’, or linker rotation around the axis through the coordinating oxygen atoms.^[18] Zr-MOFs however are not predisposed to be flexible in this way owing to their often high connectivity and the presence of odd-numbered cycles in many topologies. One way to circumvent these issues is to shift flexibility to the linkers.^[14–16] Recently Farha et al.^[19] employed this strategy by using large tetrapodal linkers with bendable arms to synthesize breathing Zr-MOFs.

Flexible, aliphatic linkers could both circumvent the topological constraints on breathing related to their rigid counterparts and enable a guest-selective uptake. However, the only aliphatic Zr-MOFs reported to date, based on adipate, irreversibly collapse upon evacuation, ruling out any breathing.^[20]

Herein, we present the synthesis of a flexible Zr-MOF by employing *trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylic acid (H_2cdc) as linker. We successfully synthesized ZrCDC, an aliphatic analogue of the widely studied Zr-terephthalate UiO-66 ($[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)_6]$).^[12] ZrCDC displays a unique breathing behavior with a loss of long-range order in the transition from a cubic, adsorbate-filled form to a lower-symmetry evacuated phase.

As-prepared ZrCDC shows excellent crystallinity (Supporting Information, Figures S1, S2), which is retained upon solvent exchange of DMF occupying the pores for ethanol or water. The structure of ZrCDC was solved by Rietveld refinement of a model derived from the UiO-66 framework against a high-resolution X-ray diffraction pattern collected from a water-exchanged sample (Supporting Information, Figure S3, Table S3).

ZrCDC ($[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_4)_6]$) is an isostructural analogue of UiO-66, and consists of hexanuclear Zr-clusters (Figure 1a), which are bound to twelve neighboring clusters through the ditopic *trans*-1,4-cyclohexanedicarboxylate (cdc^{2-}) linkers. The

[a] B. Bueken, Dr. F. Vermoortele, Prof. Dr. D. De Vos
Centre for Surface Chemistry and Catalysis, KU Leuven
Celestijnenlaan 200F, p. o. box 2461, 3001 Leuven (Belgium)
E-mail: dirk.devos@biw.kuleuven.be

[b] Dr. M. J. Cliffe, Prof. Dr. A. L. Goodwin
Inorganic Chemistry Laboratory, University of Oxford
South Parks Road, Oxford, OX1 3QR (UK)

[c] Dr. M. T. Wharmby, Prof. Dr. N. Stock
Institut für Anorganische Chemie, CAU Kiel
Max-Eyth-Strasse 2, 24118 Kiel (Germany)

[d] Dr. M. T. Wharmby
Diamond Light Source, Harwell Science & Innovation Campus
Didcot, OX11 0DE (UK)

[e] D. Foucher, Dr. C. Martineau, Prof. Dr. F. Taulelle
Institut Lavoisier, UMR CNRS 8180
Université de Versailles St-Quentin-en-Yvelines
Avenue des Etats-Unis 45, 78035, Versailles (France)

[f] J. Wieme, Dr. L. Vanduyfhuys, Prof. Dr. V. Van Speybroeck
Center for Molecular Modeling, Ghent University
Technologiepark 903, 9052 Zwijnaarde (Belgium)

[g] Dr. M. J. Cliffe
Department of Chemistry, University of Cambridge
Lensfield Road, Cambridge, CB2 1EW (UK)

Supporting information for this article is available on the WWW under <http://dx.doi.org/10.1002/chem.201600330>.

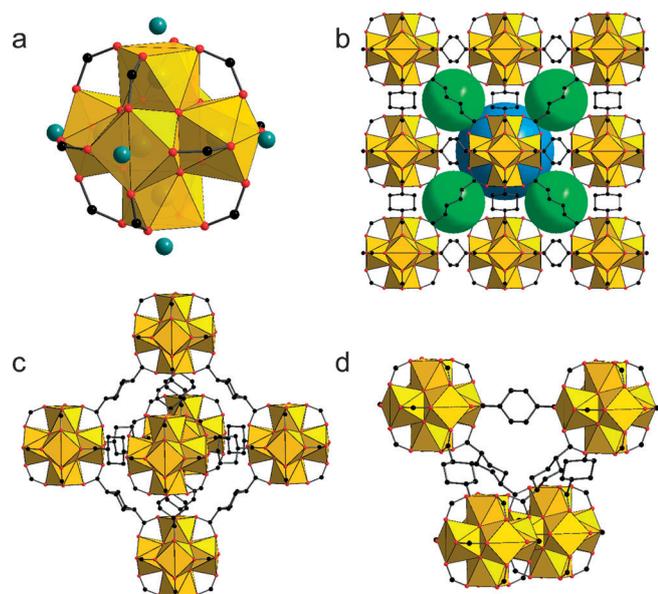


Figure 1. Structure of ZrCDC. $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{CO}_2)_{12}]$ clusters (a) arrange in an **fcu** topology (b), containing octahedral (b, blue; c) and tetrahedral (b, green; d) cages. The water sorption site in (a) is indicated in light blue. O red, C black, Zr yellow. Guests and H-atoms omitted for clarity.

clusters organize in an **fcu** topology, creating a porous framework with tetrahedral and octahedral cages (Figure 1 b–d) of approximately 4.4 Å and 10.1 Å in diameter.

Although ZrCDC only decomposes at temperatures above 275 °C (Supporting Information, Figure S5), guest removal, even by evaporation at room temperature, results in the disappearance of clearly defined Bragg reflections in the X-ray powder diffraction pattern of ZrCDC (Figure 2). This loss of long-range crystalline order is also accompanied by a collapse of the ZrCDC pore volume (Supporting Information, Figure S6). However, the persistence of broad diffraction features at low angles hints at an enduring short-range order within the material. Moreover, immersion of the evacuated powder in ethanol

or water results in the complete recovery of the crystalline lattice. Counter-intuitively, apolar solvents such as hexane are unable to induce pore opening, despite the hydrophobic nature of the linkers, which points to a guest-specific breathing behavior (Supporting Information, Figure S7). Understanding this reversible desorption-induced amorphization clearly requires insight into the nature of the collapsed phase, hereafter denoted ZrCDC_{cp} . Therefore, the latter was investigated by a combination of X-ray total scattering, solid-state ^{13}C magic angle spinning (MAS) NMR and molecular modeling.

Since the breathing may involve conformational changes of the cdc^{2-} linker, these were probed by ^{13}C MAS NMR (Figure 3). In accordance with their Rietveld refined structure, water- and ethanol-exchanged ZrCDC only contain cdc^{2-} in its elongated *e,e*-conformation, denoted *e*, (182.0, 45.8 and 29.0 ppm), with the carboxylates occupying equatorial positions. In the ZrCDC_{cp} spectrum however, additional resonances are found, which were assigned to the *a,a*-conformation, denoted *a*, of cdc^{2-} by

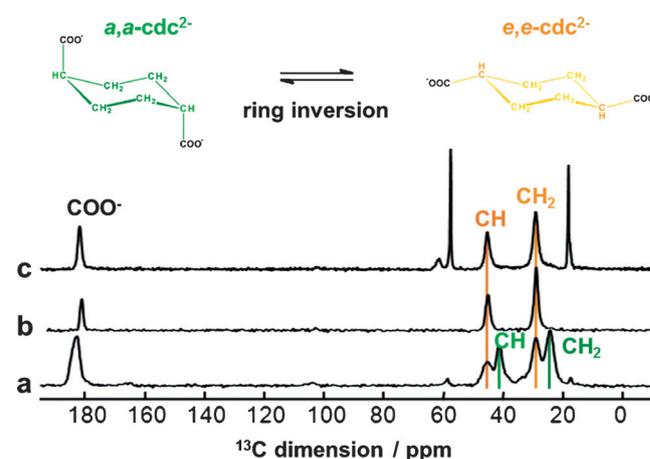


Figure 3. ^{13}C MAS NMR spectra of ZrCDC_{cp} (a), and ZrCDC after water (b) and ethanol adsorption (c). Besides *e,e*- cdc^{2-} ($\text{CH}_2 = 29.0$ ppm, $\text{CH} = 45.8$ ppm), ZrCDC_{cp} also contains *a,a*- cdc^{2-} ($\text{CH}_2 = 24.3$ ppm, $\text{CH} = 41.5$ ppm) in a maximal ratio of 2:1 to *e,e*- cdc^{2-} . Ethanol $\text{CH}_3 = 18.1$ ppm, $\text{CH}_2 = 57.8$ ppm.

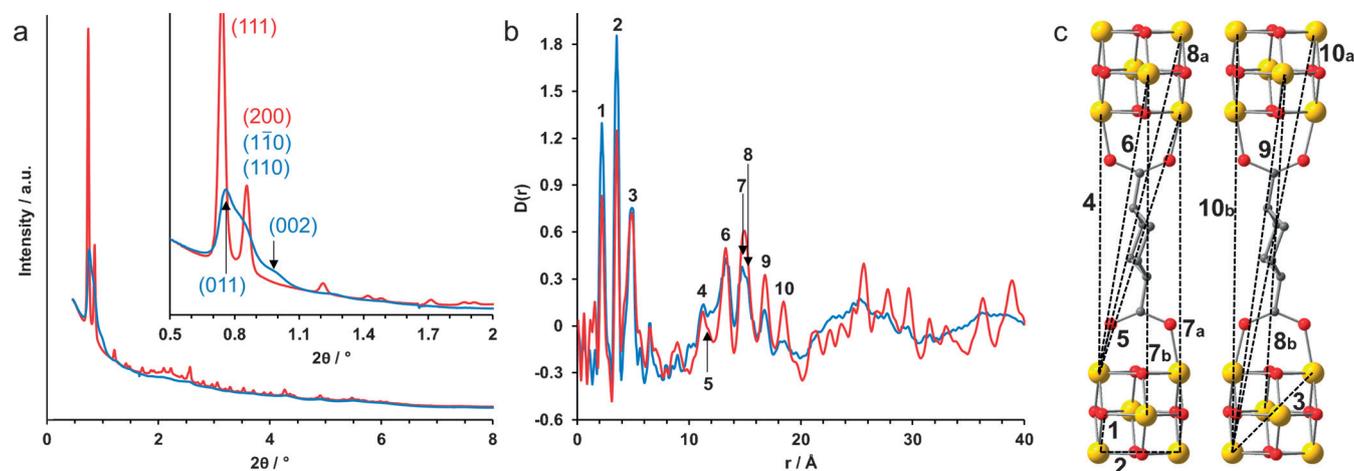


Figure 2. a) Powder X-ray diffraction data ($\lambda = 0.1551$ Å) and b) pair distribution function $D(r)$ of ethanol-loaded ZrCDC (red trace) and ZrCDC_{cp} (blue trace). Characteristic reflections for each phase are indicated. c) Characteristic Zr–Zr distances indicated in the PDF. O red, C gray, Zr yellow.

DFT calculations (183.1, 41.5 and 24.3 ppm; Supporting Information, Table S5). Integration of the ZrCDC_{cp} spectrum yields a maximum *a*:*c* ratio of 2:1, indicating a conformational change of 66% of the linkers from *e* to *a* upon guest removal (Figure 3). Some ethanol (57.8, 18.1 ppm) can still be seen in the ZrCDC_{cp} spectrum, indicating that full guest removal from the framework is not required to elicit the observed structural and conformational changes. A similar situation is encountered in CAU-13 ([Al(OH)(cdc)]) and COK-69 ([Ti₃O(O)₂(cdc)₃]). These materials feature crystalline narrow and large pore forms, with ring inversion of half of the linkers governing the transition between these states.^[21–23]

The question remains as to why this linker contraction in ZrCDC seems to destroy the crystalline long-range order of the framework. Still, the diffraction pattern of ZrCDC_{cp} indicates that some order on short length scales is preserved. Therefore, an atomic pair distribution function (PDF) analysis was performed for both water-exchanged ZrCDC and ZrCDC_{cp} to investigate their local structure (Figure 2b). Both PDFs are dominated by Zr–Zr pairs, since these are the heaviest scatterers (Figure 2c). Up to 8 Å, the PDF of ZrCDC_{cp} is essentially the same as that of ZrCDC. The loss of crystal symmetry makes robust determination of sample density and absorption parameters difficult, which accounts for the slight mismatch in peak intensities at low *r*. Nevertheless both patterns consist of three sharp peaks belonging to intracenter distances, confirming the integrity of the hexanuclear cluster upon evacuation. Between 8 Å and 18 Å, peaks corresponding to Zr–Zr pairs in adjacent clusters are observed in both PDFs. For ZrCDC_{cp}, these peaks broaden and lose intensity with increasing interatomic distances, indicating that the distances between neighboring clusters are less sharply defined than in ZrCDC, but have not changed drastically. This is consistent with the rather small change in linker length upon ring inversion (ca. 0.9 Å), and the fact that at least 33% of the linkers retain their original *e*-conformation. Beyond 18 Å, only two broad peaks at 25 Å and 36 Å are present for ZrCDC_{cp}, which indicates weak ordering beyond the nearest-neighbor shell of clusters.

Closer inspection of the ZrCDC_{cp} diffraction pattern reveals three broad reflections (Figure 2a). In the same range, ZrCDC shows two reflections, (111) and (200). Comparing both sets of reflections reveals a distortion of the ZrCDC face-centered cubic unit cell to a lower-symmetry cell upon drying. A satisfactory Pawley fit of the ZrCDC_{cp} diffraction pattern was obtained in the tetragonal *I4/mmm* space group, which is the highest-symmetry subgroup of the parent *Fm $\bar{3}m$* space group for which we could obtain a good fit to data (Figure 4c). Following contraction to a body-centered tetragonal cell (Figure S10), the cubic (111) reflection (*d* = 12.0 Å) is conserved as the (011) reflection (*d* = 11.7 Å). The (200) reflection (*d* = 10.4 Å) however has split into the tetragonal (1 $\bar{1}$ 0) and (110) (*d* = 10.6 Å) and (002) (*d* = 8.9 Å) reflections. A similar splitting of the (200) reflection has previously been reported for a tetragonal variant of UiO-66-NH₂.^[24] Furthermore, the intensity ratios in the diffraction pattern suggest that the distances between the cubic {001} planes have shortened by approximately 3 Å in ZrCDC_{cp}. Geometrically, this would correspond to a contraction of two thirds of the linkers from *e* to *a* along the [001] direction, in accordance with the observed *a*:*c* ratio by NMR spectroscopy. Combining all our observations, we geometrically constructed a tetragonally distorted model for ZrCDC_{cp} (Figure 4a; Supporting Information, Figures S11–S13), which maintains the topology and connectivity of ZrCDC: each cluster now connects to twelve neighbors via four *e*-linkers in the (002) plane and eight contracted *a*-linkers above and below this plane.

To correctly fit the broad reflections in the ZrCDC_{cp} powder pattern, a Lorentzian size broadening term was introduced, from which a crystalline domain size of approximately 13.4(1.3) nm or 7–10 tetragonal unit cells was deduced. This domain formation originates from the fact that the ZrCDC cubic unit cell can contract along the three equivalent <100> directions to end up in the correct tetragonal cell. While the direction along which one cell contracts is correlated to the direction selected by its neighbors, the contraction does not propagate through the whole crystal in the same direction. Rather, ran-

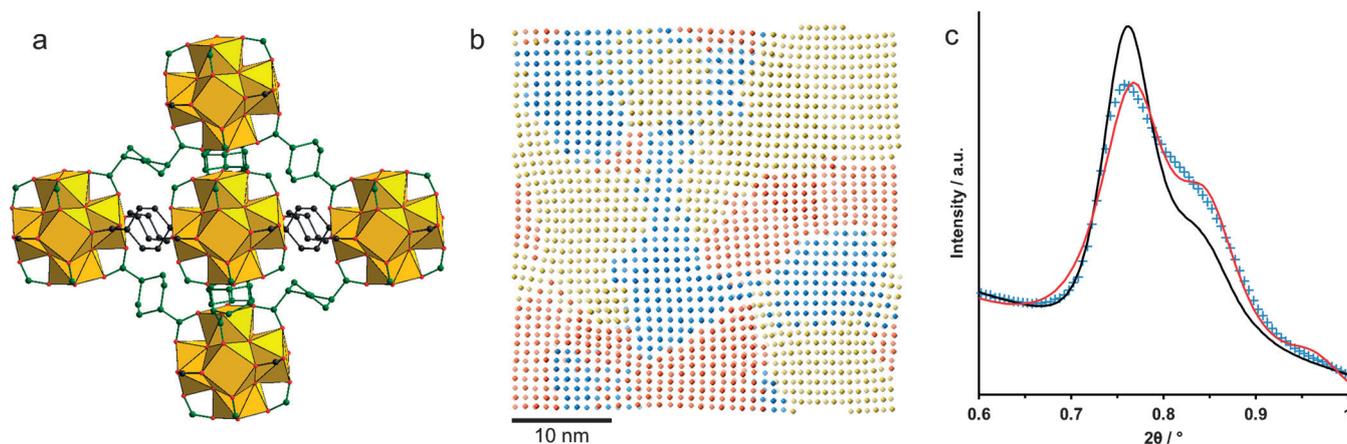


Figure 4. Model of ZrCDC_{cp}. a) Contraction of two thirds of the linkers (green) results in a tetragonally distorted cell. O red, C black/green, Zr yellow. b) Cluster growth model simulation. Contraction along the three cubic <100> directions yields randomly oriented, short-range ordered tetragonal nanodomains. Dots represent inorganic nodes, colors indicate domains of different orientations. c) Diffraction pattern for this nodal model (black trace), experimental diffraction pattern of ZrCDC_{cp} (blue crosses) and Pawley fit in the tetragonal space group *I4/mmm* (red trace; $R_{wp} = 1.922\%$).

domly oriented correlated nanodomains are formed in which short-range order is preserved, with a concomitant loss of the long-range crystalline order of ZrCDC. This behavior was simulated as a cluster growth model (Figure 4b),^[25] which yields a calculated diffraction pattern that reproduces the key features of the ZrCDC_{cp} experimental pattern (Figure 4c). The tetragonal model represents the limiting case for a 2:1 *a:c* ratio. Lower ratios might be accommodated by alternative types of symmetry lowering (for example a rhombohedral-type distortion would correspond to a 1:1 *a:c* ratio; Supporting Information, Figure S14). While the tetragonal case clearly dominates based on the form of the diffraction profile and the observed linker ratio, it is possible that both cases could be present in ZrCDC_{cp}, for instance at domain boundaries, resulting in intermediate linker ratios.

To obtain more insight in the relative stability of ZrCDC and ZrCDC_{cp}, periodic DFT calculations were performed. ZrCDC_{cp} is 102 kJ mol⁻¹ per cluster more stable than a hypothetical, open-pore ZrCDC framework owing to a much larger contribution of stabilizing dispersion interactions in ZrCDC_{cp} (Supporting Information, Figure S15). To obtain some insight in the dynamic behavior of ZrCDC and the effect of water adsorption, energies were calculated for the open-pore ZrCDC with a water molecule adsorbed on top of each Zr⁴⁺ atom, as observed in the Rietveld refinement (Figure 1a). Each water molecule realizes an energy gain of 38 kJ mol⁻¹ by hydrogen bonding to the carboxylates, which indicates that sufficient loading with water could stabilize the open-pore ZrCDC. The hydrophilic nature of the cluster thus likely dominates the breathing behavior, explaining preferential adsorption of hydrogen-bond-donating molecules such as water or ethanol by ZrCDC_{cp}. Interactions between guests and the cluster μ₃-OH groups could also contribute to this selective uptake.

In summary, we synthesized a breathing analogue of the topologically rigid UiO-66 by using cdc²⁻ as flexible linker. Guest removal results in a tetragonal-type contraction of the crystalline cubic ZrCDC structure, which is accompanied by a loss of long-range order owing to the clustering of these tetragonal cells in differently oriented nanodomains. The breathing of ZrCDC is driven by a selective uptake of hydrogen bond donating molecules, which opens opportunities for its use in separations or sensing applications.

Acknowledgements

B.B., J.W., L.V., V.V.S., and D.D.V. acknowledge the FWO Flanders, KU Leuven (Methusalem grant CASAS and IAP 7/05 Functional Supramolecular Systems), the IWT (SBO-project MOF-Shape), Ghent University, and the ERC (grant 647755) for financial support. M.J.C. and A.L.G. acknowledge the ERC (grant 279705). M.T.W. and N.S. thank the DFG (SPP 1362) and the EU (FP7/2007-2013, grant 228862) for financial support. Parts of

this research were carried out at the light source PETRA III at DESY, a member of the Helmholtz Association (HGF). We thank Dr. U. Ruett and O. Gutowski for assistance in using beamline P07.

Keywords: dynamic porosity · metal–organic frameworks · phase transitions · structure elucidation · zirconium

- [1] J.-R. Li, R. J. Kuppler, H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477.
- [2] L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1105.
- [3] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2013**, *341*, 974.
- [4] J. Liu, L. Chen, H. Cui, J. Zhang, L. Zhang, C.-Y. Su, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6011.
- [5] B. Van de Voorde, B. Bueken, J. Denayer, D. De Vos, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5766.
- [6] T. Devic, C. Serre, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6097.
- [7] V. Guillerm, F. Ragon, M. Dan-Hardi, T. Devic, M. Vishnuvarthan, B. Campo, A. Vimont, G. Clet, Q. Yang, G. Maurin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9267; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 9401.
- [8] D. Feng, H.-L. Jiang, Y.-P. Chen, Z.-Y. Gu, Z. Wei, H.-C. Zhou, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 12661.
- [9] L. Cooper, N. Guillou, C. Martineau, E. Elkaïm, F. Taulelle, C. Serre, T. Devic, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 6281.
- [10] G. Mouchaham, L. Cooper, N. Guillou, C. Martineau, E. Elkaïm, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Allain, G. Clavier, C. Serre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13297; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 13495.
- [11] G. Kickelbick, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1997**, *130*, 473.
- [12] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850.
- [13] H. Furukawa, F. Gándara, Y.-B. Zhang, J. Jiang, W. L. Queen, M. R. Hudson, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4369.
- [14] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2334; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2388.
- [15] Z.-J. Lin, J. Lü, M. Hong, R. Cao, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5867.
- [16] A. Schneemann, V. Bon, I. Schwedler, I. Senkovska, S. Kaskel, R. A. Fischer, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6062.
- [17] S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 695.
- [18] G. Férey, C. Serre, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1380.
- [19] P. Deria, D. A. Gomez-Gualdron, W. Bury, H. T. Schaef, T. C. Wang, P. K. Thallapally, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, J. T. Hupp, O. K. Farha, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 13183.
- [20] H. Reinsch, I. Stassen, B. Bueken, A. Lieb, R. Ameloot, D. De Vos, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 331.
- [21] F. Niekel, M. Ackermann, P. Guerrier, A. Rothkirch, N. Stock, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 8699.
- [22] B. Bueken, F. Vermoortele, D. E. P. Vanpoucke, H. Reinsch, C.-C. Tsou, P. Valvekens, T. De Baerdemaeker, R. Ameloot, C. E. A. Kirschhock, V. Van Speybroeck, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13912; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 14118.
- [23] F. Niekel, J. Lannoeye, H. Reinsch, A. S. Munn, A. Heerwig, I. Zizak, S. Kaskel, R. I. Walton, D. De Vos, P. Llewellyn, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 4610.
- [24] H. Reinsch, B. Bueken, F. Vermoortele, I. Stassen, A. Lieb, K.-P. Lillerud, D. De Vos, *CrystEngComm* **2015**, *17*, 4070.
- [25] M. J. Cliffe, W. Wan, X. Zou, P. A. Chater, A. K. Kleppe, M. G. Tucker, H. Wilhelm, N. P. Funnell, F.-X. Coudert, A. L. Goodwin, *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 4176.

Received: January 25, 2016

Published online on February 11, 2016

Annexes II.

**Données expérimentales des
Chapitres 2, 3, 4 et 5.**

Chapitre 2. Réinvestigation de la flexibilité de MIL-53(AI) avec la température.

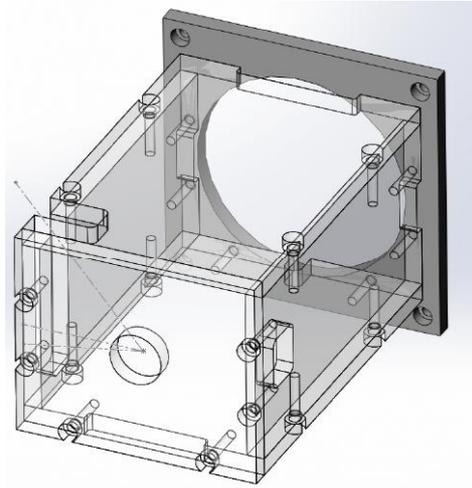


Figure A.2.1. Dessin de la boîte plexiglas® antigel utilisée lors des expériences à basse température sur la ligne CRISTAL.

Calcul de l'angle d'ouverture phi φ :

- dans les phases orthorhombique de groupe *Imma* :

$$\varphi = 2 \arctan(c/b) \quad (\text{Equation A.2.1})$$

- dans les phases monocliniques de groupe *C 2/c* ou *Cc*:

$$\varphi = 2 \arctan\left(\frac{b}{\sqrt{a^2 + b^2 - 2 \cdot a \cdot c \cdot \cos(180 - \beta)}}\right) \quad (\text{Equation A.2.2})$$

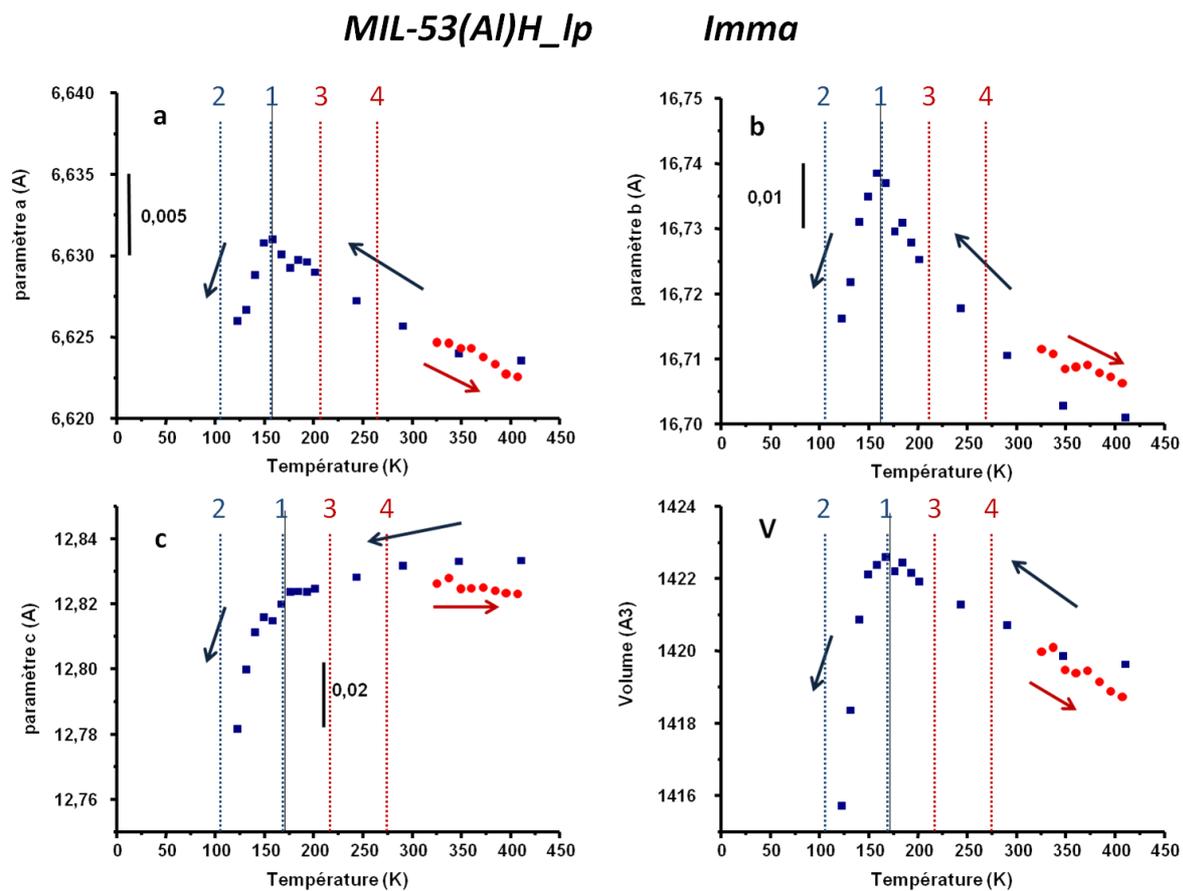


Figure A.2.2. Evolutions des paramètres a,b,c et du volume de maille de la phase **lp** du MIL-53(Al)H pendant le cycle en température.

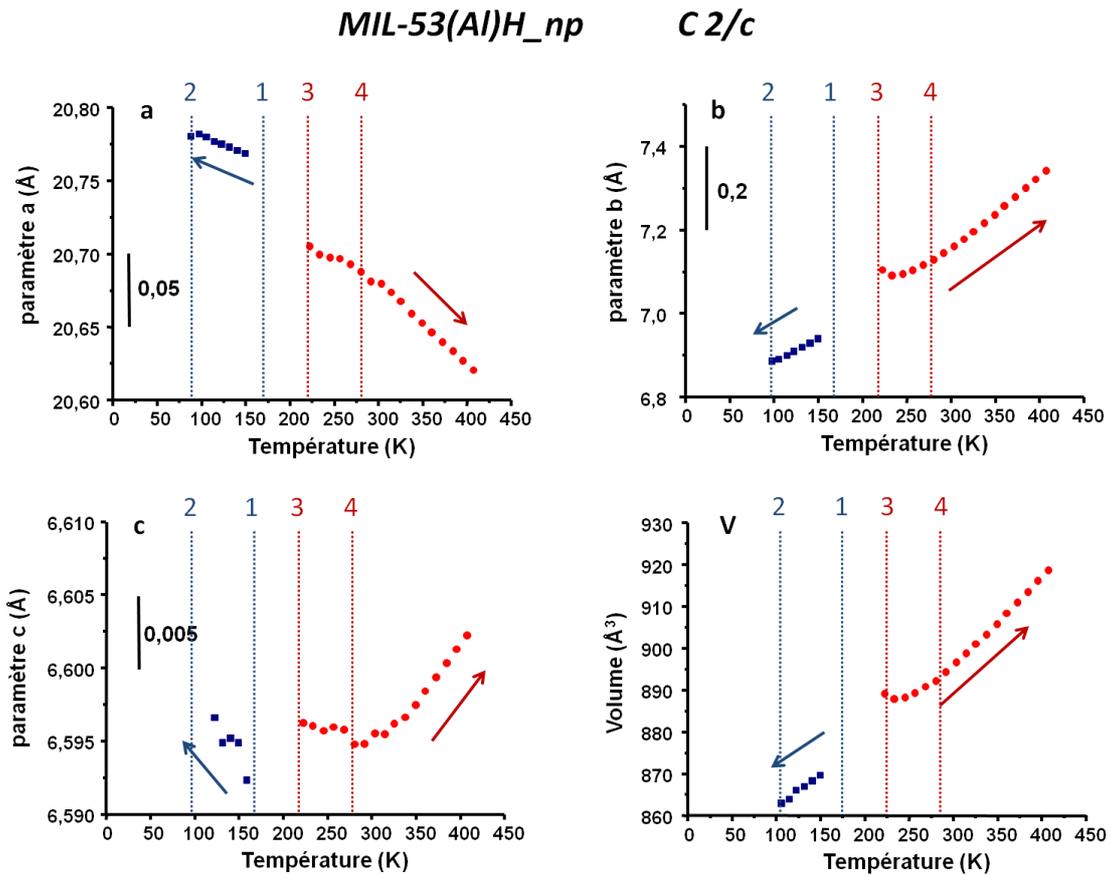


Figure A.2.3. Evolutions des paramètres de maille *a, b, c* de la phase *np* du MIL-53(Al)H pendant le cycle en température.

Un diagramme DRX a été enregistré avec le détecteur analyseur haute résolution sur la ligne CRISTAL. Un élargissement anisotrope des pics est observé (Figure A.2.4). Les pics les plus affectés par cet élargissement sont caractéristiques des plans contenant les ligands, comme la famille des plans (011) sur lesquels sont positionnés les *bdc*. Ceci a pour conséquence de diminuer la qualité de l'affinement. La présence de ces élargissements n'est pas étonnante eu égard à l'anisotropie marquée de la structure et ses canaux poreux unidimensionnels.

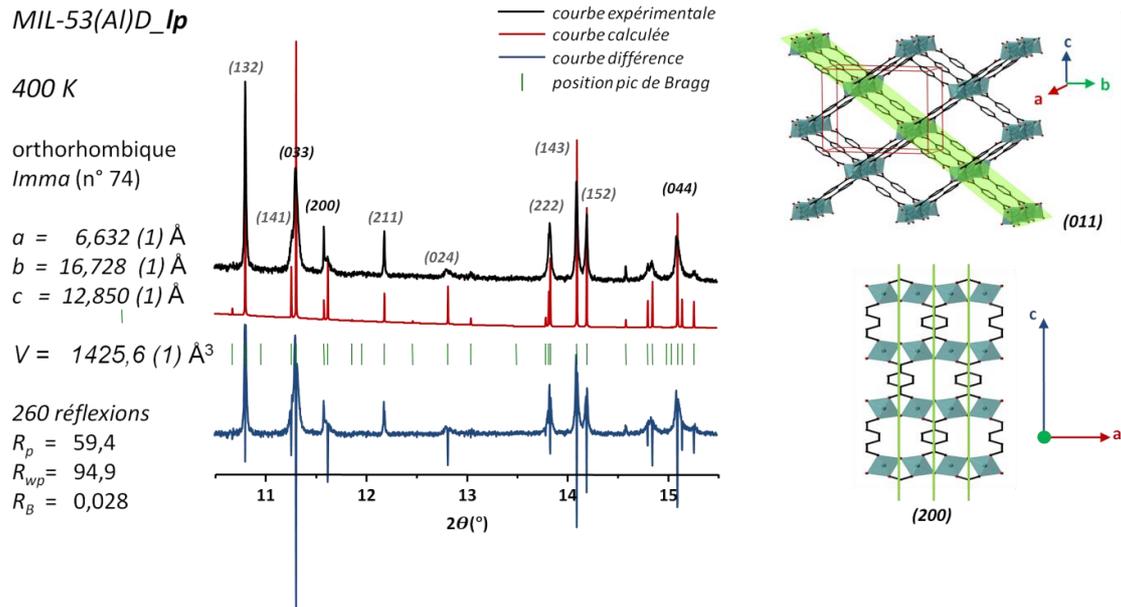


Figure A.2.4. Affinements suivant la méthode de LeBail du diagramme du MI-53(Al)D_{1p} mesuré sur la ligne CRISTAL avec le détecteur analyseur ($\lambda = 0,66973 \text{ \AA}$). A droite sont visualisés les plans (011) et (200) de la structure. Le diagramme différence met en évidence la différence de largeur entre les raies 0kk particulièrement affectées par l'élargissement et la raie 200 lorsqu'un modèle d'élargissement isotrope des pics est considéré.

Les défauts d'affinement ont été corrigés par l'utilisation d'une fonction M_{hkl} d'élargissement anisotrope qui prend en compte des microcontraintes. La forme quadratique permet d'améliorer l'affinement des profils en fonction des indices h,k,l ^{[1]-[3]} (Figure A.2.5). grâce à l'introduction des coefficients (A,B,C,D,E,F) dont les valeurs possibles dépendent de la symétrie cristalline suivant l'équation :

$$M_{hkl} = \frac{1}{d_{hkl}^2} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 + Dkl + Ehl + Fhk$$

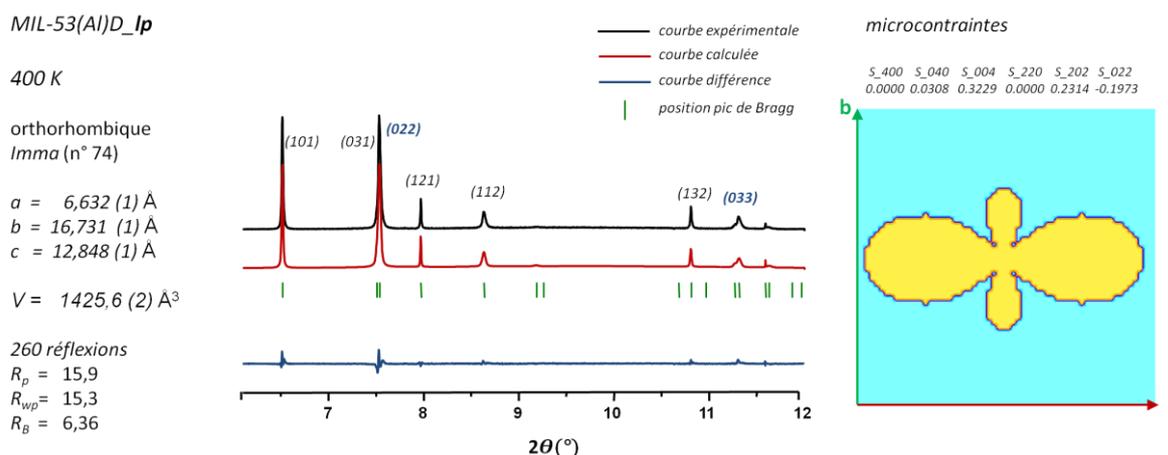


Figure A.2.5. Affinements suivant la méthode de Le Bail du diagramme du MI-53(Al)D_{1p} acquis sur la ligne CRISTAL avec le détecteur analyseur ($\lambda = 0,66973 \text{ \AA}$) avec des paramètres de microcontraintes. A droite, représentation des micro-contraintes avec l'application GFourier de la suite FullProf.

Tableau A.2.1. Données cristallographiques du MIL-53(Al)D_{1p} à 400 K (NPD-G4.4), groupe d'espace *Imma*, $a = 6,634(2) \text{ \AA}$, $b = 16,733(6) \text{ \AA}$, $c = 12,852(6) \text{ \AA}$, $V = 1426,7(8) \text{ \AA}^3$. $Z = 4$. En bas, sont indiqués les paramètres d'agitation thermique anisotrope B_{aniso} .

Atome	X	Y	Z	Occ	$B_{iso} (\text{Å}^2)$
Al	0,25	0,25	0,75	0,25	Aniso.
O1	0	0,25	0,689	0,25	Aniso.
H1	0	0,25	0,614	0,25	Aniso.
O2	0,165	-0,169	0,159	1	Aniso.
C1	0,175	-0,033	0,027	1	Aniso.
C2	0	-0,07	0,055	0,5	Aniso.
C3	0	-0,139	0,138	0,5	Aniso.
D1	0,315	-0,059	0,064	1,0	Aniso.

Atome	$B_{11} (\text{Å}^2)$	$B_{22} (\text{Å}^2)$	$B_{33} (\text{Å}^2)$	$B_{12} (\text{Å}^2)$	$B_{13} (\text{Å}^2)$	$B_{23} (\text{Å}^2)$
Al	0,027	0,003	0,004	0	0	0
O1	0,006	0	0,001	0	0	0
H1	0,017	0,008	0,002	0	0	0
O2	0,011	0,002	0,005	-0,001	-0,001	0,001
C1	0,012	0,004	0,013	0,001	-0,002	0,007
C2	0,008	0,004	0,007	0	0	0,004
C3	0,007	0,008	0,008	0	0	0,004
D1	0,016	0,007	0,025	0	-0,002	0,011

Suivi à basse température de MIL-53(Al)D sur le diffractomètre G6-1.

Un suivi en température du MIL-53(Al)D a été aussi réalisé sur le diffractomètre G6.1 du LLB. Les diagrammes ont été enregistrés sur un cycle de température RT - 5 K - RT (Figure A.2.6.b). La durée d'acquisition rapide (15 min) pour ce genre d'installation permet l'obtention d'un thermodiffractogramme complet en 72 h. Sa faible résolution angulaire (jusqu'à $Q = 2.4 \text{ \AA}^{-1}$), ne permet pas l'affinement des diagrammes mais elle demeure suffisante pour distinguer les pics de Bragg caractéristiques des phases ouverte et fermée, et d'en donner le rapport relatif à chaque température (Figure A.2.6.a). Un Displex (5 K – 500 K) a été utilisé pour le contrôle de la température. La canne chaude permettant des mesures à des températures supérieures à 300 K n'étant pas disponible, le comportement du MIL-53(Al)D n'a pu être observé qu'à basse température seulement. Un diagramme a été acquis tout les 5 K, avec un délai de 15 min de stabilisation entre chaque température.

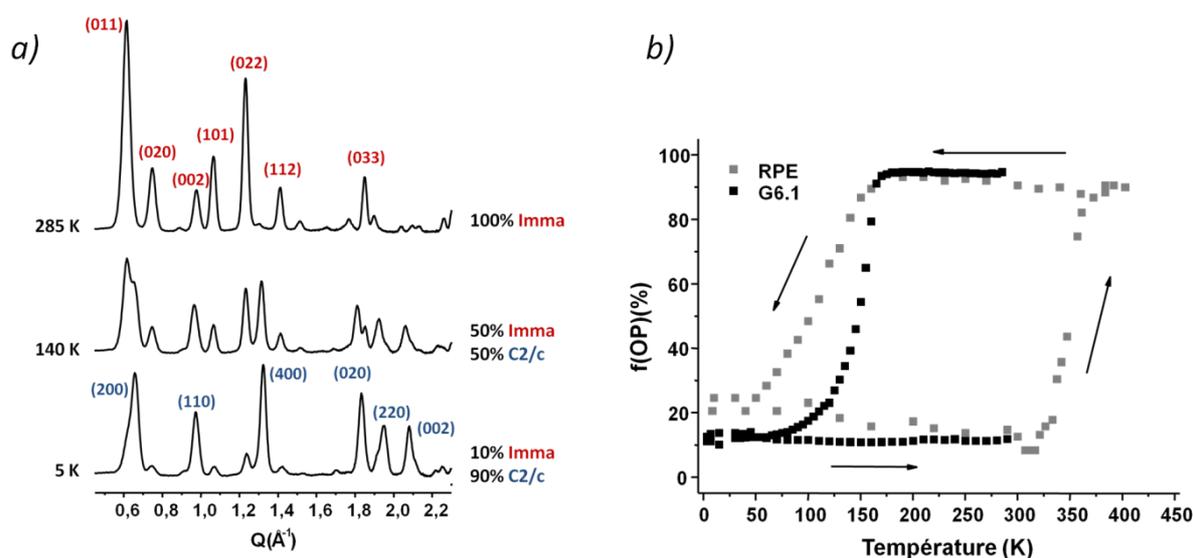


Figure A.2.6. (a) Diagrammes de diffraction neutron G6-1 ($\lambda = 4.725 \text{ \AA}$) acquis à 285, 140 et 5 K. Les proportions des phases ouverte –LP (Imma) et fermée –NP1 (C2/c) ainsi que les plans de Bragg correspondant aux pics de chacune des deux phases (en rouge, -LP et en bleu –NP1) sont indiqués. b) Cycle d'hystérèse en température de l'expérience sur G6.1 (rectangles noir) comparé avec celui obtenu par Mendt & al. en RPE (rectangles gris).

Le tracé de la courbe d'hystérèse de la proportion de la phase **lp** en fonction de la température a permis de confirmer et préciser la température de fermeture des pores de la structure par rapport aux données de la littérature ((Figure A.2.6.b). Lors de notre expérience, la phase **np** (C2/c) est apparue à 165 K, jusqu'à atteindre un maximum de 90% à partir de 90 K. Environ 10% de phase ouverte est encore présent à basse température, ce qui est inférieur aux articles de Liu et Mendt (20%), mais supérieur aux expériences DRX synchrotron ($< 1\%$). Cette différence peut s'expliquer par la plus grande quantité d'échantillon plus difficile à désorber que dans le capillaire utilisé pour les mesures

synchrotron. Les expériences de Mendt ont été réalisées avec un matériau de MIL-53(Al) dopé à 1% au chrome : cette quantité de dopage, certes très faible, peut néanmoins être suffisante pour modifier les propriétés structurales, comme il l'a d'ailleurs été souligné par les auteurs de l'article ^[4].

La phase MIL-53(Al)D_und n'a pas été observée, probablement à cause de la trop faible résolution fournie par le diffractomètre G6.1. La montée en température n'ayant pas dépassé les 285 K (non disponibilité de la canne chaude du dispositif), la réouverture des pores de l'échantillon (transition **np** vers **lp**) n'a pas été observée lors de cette expérience.

Suivi en température par spectroscopie infrarouge (FTIR).

Menée sur la ligne AILES du synchrotron SOLEIL, une première étude dans la gamme spectrale dans l'Infrarouge moyen a montré peu de changement vibrationnel lors de la baisse en température. Une seconde étude a pu être réalisée ensuite dans la gamme des infrarouges lointains ($50 - 500 \text{ cm}^{-1}$) dans laquelle les raies des modes de vibration des espèces aluminium et des liaisons hydrogènes apparaissent.

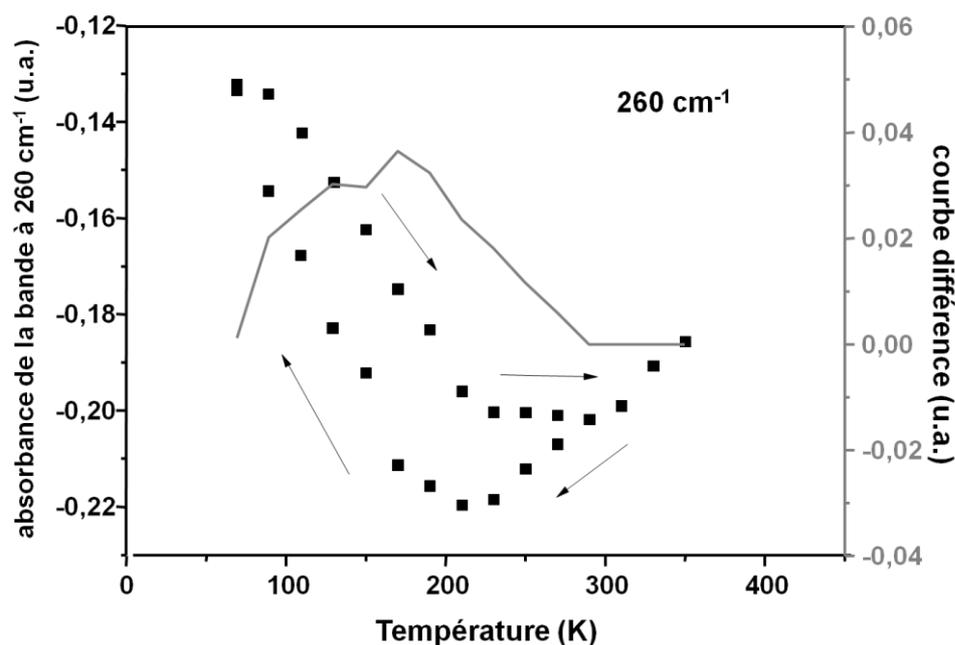


Figure A.2.7. Hystérèse observée par IR.

L'apparition d'une hystérèse sur la bande de raie à 260 cm^{-1} montre que le suivi peut aussi se faire par infrarouge (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). Cependant il est difficile d'attribuer des modes de vibration dans cette zone.

Chapitre 3. Flexibilité en température de MIL-53(Al) sous différentes atmosphères.

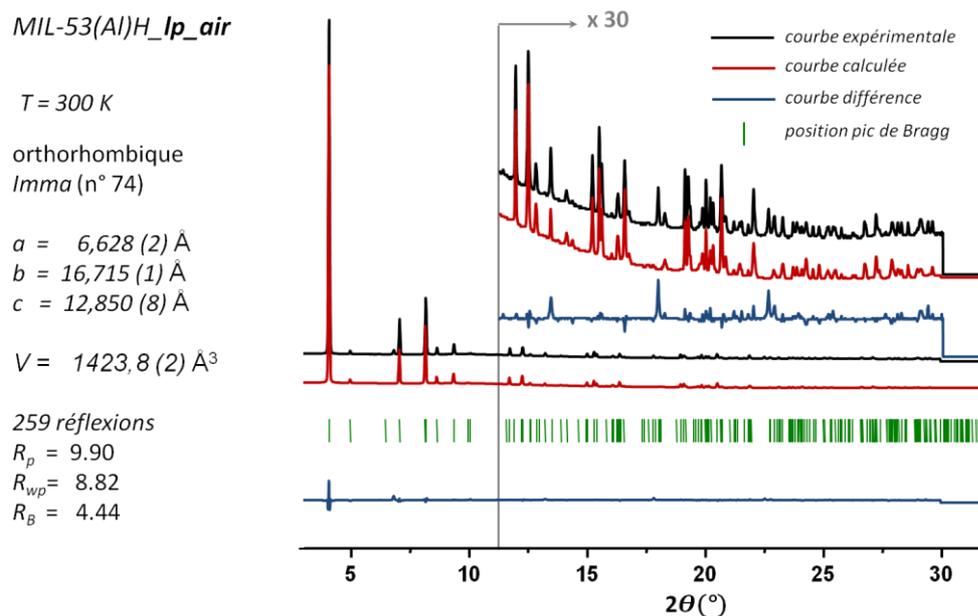


Figure A.3.1. Affinement Rietveld du diagramme du MIL-53(Al)_lp_air acquis à 300 K sur la ligne CRISTAL ($\lambda = 0,7252\ \text{Å}$) au début du suivi en température sous air, à partir de la structure déterminée par Liu et al. ^[5].

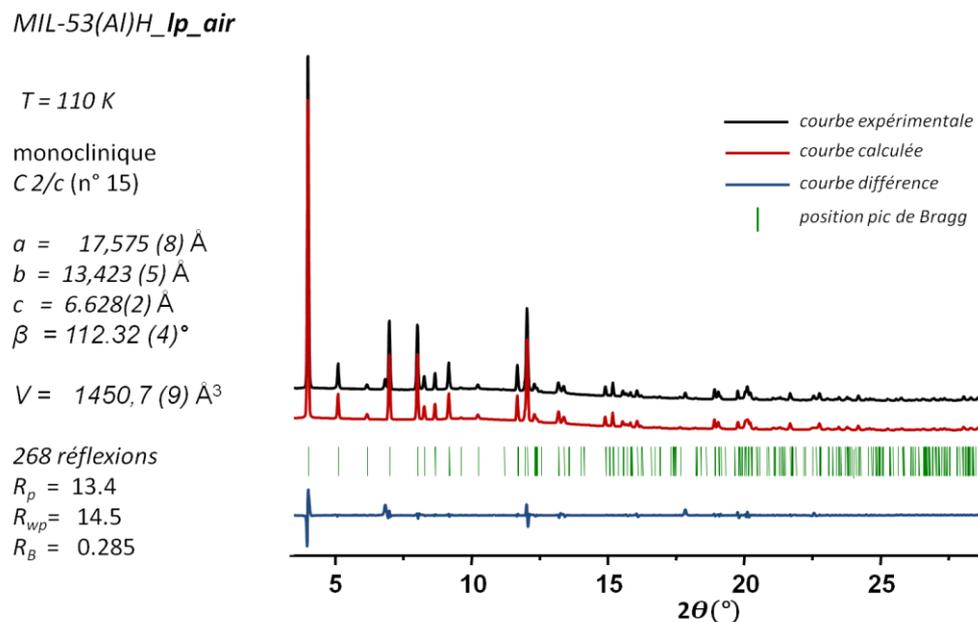


Figure A.3.2. Affinement Le Bail du diagramme du MIL-53(Al)_lp_air acquis à 110 K sur la ligne CRISTAL ($\lambda = 0,7252\ \text{Å}$).

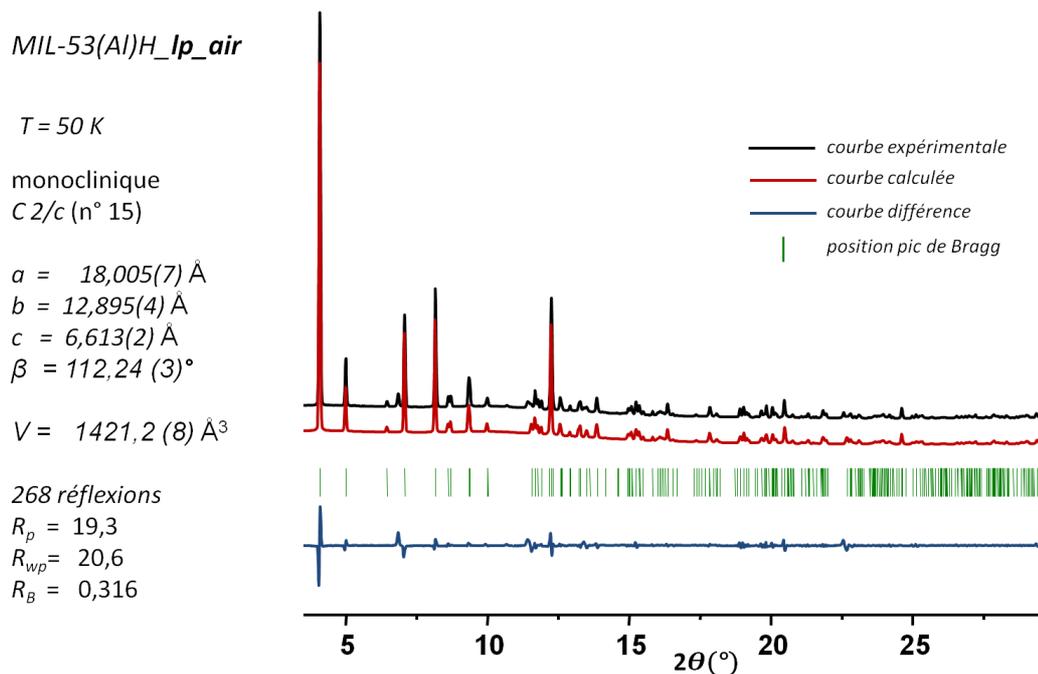


Figure A.3.3. Affinement Le Bail du diagramme du MIL-53(Al)_lp_air acquis à 50 K sur la ligne CRISTAL ($\lambda = 0,7252\text{ \AA}$).

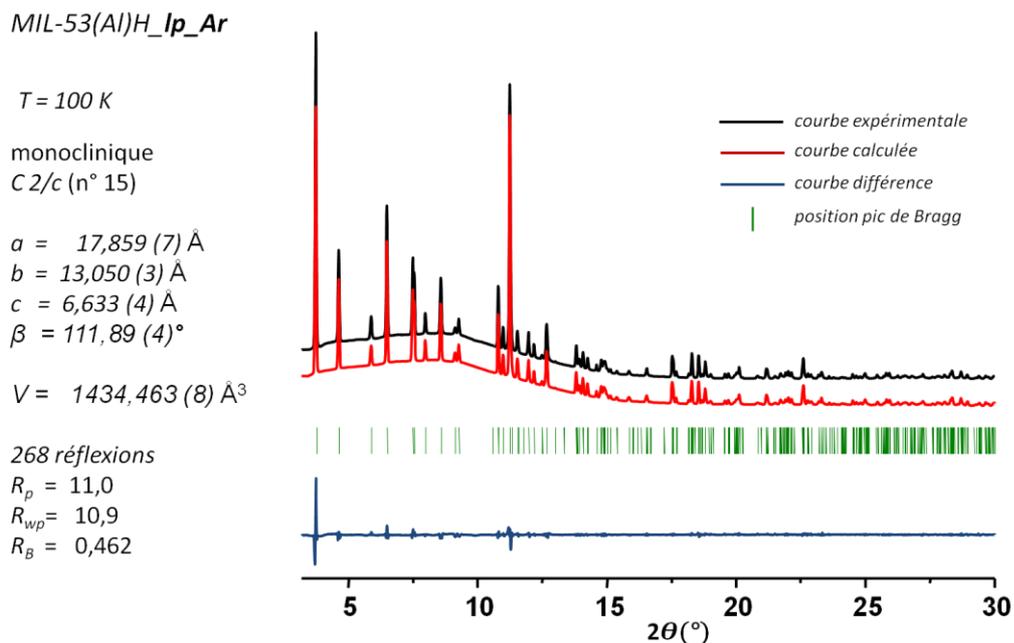


Figure A.3.4. Affinement Le Bail du diagramme du MIL-53(Al)_lp_Ar acquis à 100 K sur la ligne CRISTAL ($\lambda = 0,7252\text{ \AA}$).

MIL-53(Al)H_lp_O₂

monoclinique
C 2/c (n° 15)

$a = 17,754 (5) \text{ \AA}$
 $b = 13,229 (3) \text{ \AA}$
 $c = 6,640(1) \text{ \AA}$
 $\beta = 112,03 (2)^\circ$

$V = 1434,463 (8) \text{ \AA}^3$

268 réflexions

$R_p = 10,9$

$R_{wp} = 11,4$

$R_B = 0,296$

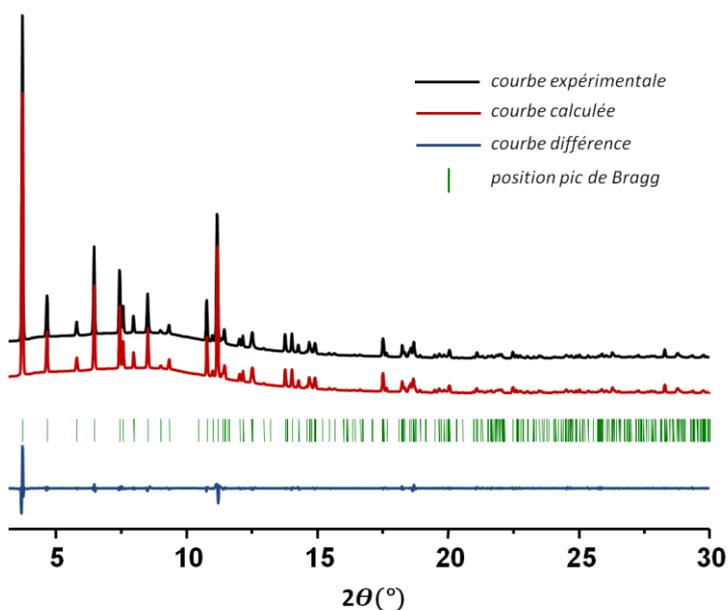


Figure A.3.5. Affinement Le Bail du diagramme du MIL-53(Al)_lp_O₂ acquis à 100 K sur la ligne CRISTAL ($\lambda = 0,7252 \text{ \AA}$).

MIL-53(Al)H_lp_N₂

$T = 100 \text{ K}$

monoclinique
C 2/c (n° 15)

$a = 17,571 (8) \text{ \AA}$
 $b = 13,471 (5) \text{ \AA}$
 $c = 6,629 (2) \text{ \AA}$
 $\beta = 112,31 (4)^\circ$

$V = 1434,463 (8) \text{ \AA}^3$

268 réflexions

$R_p = 16,1$

$R_{wp} = 18,3$

$R_B = 0,423$

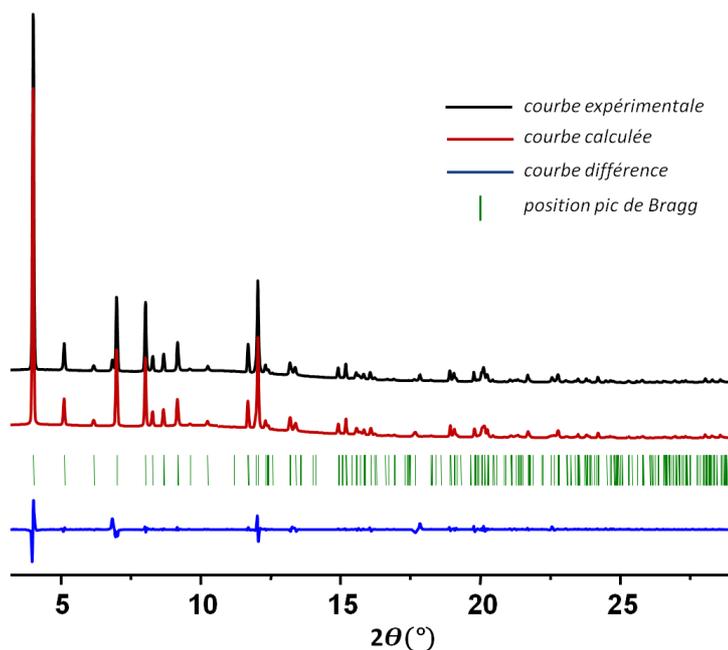


Figure A.3.6. Affinement Le Bail du diagramme du MIL-53(Al)_lp_N₂ acquis à 100 K sur la ligne CRISTAL ($\lambda = 0,7252 \text{ \AA}$).

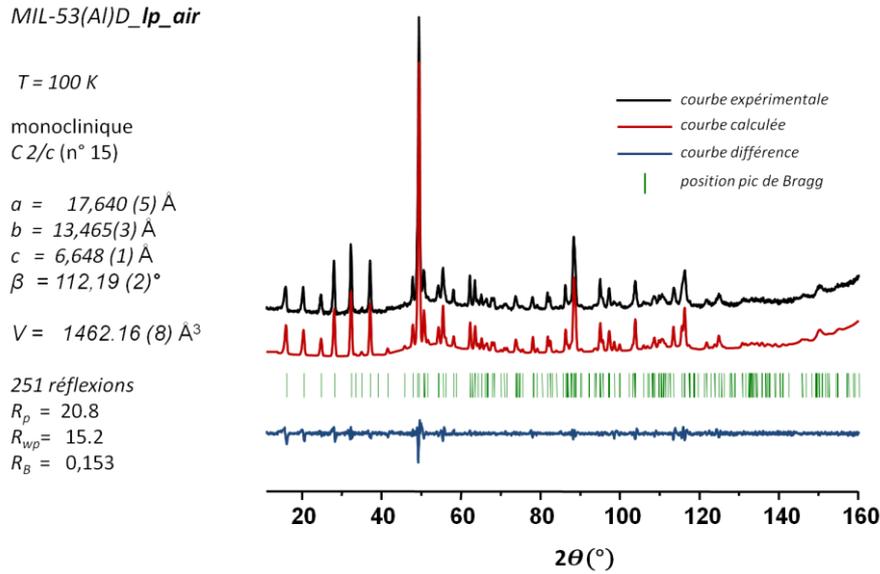


Figure A.3.7. Affinement Le Bail du diagramme du MIL-53(Al)D_lp_air acquis à 100 K sur le diffractomètre G4.4 ($\lambda = 2,895\text{ \AA}$).

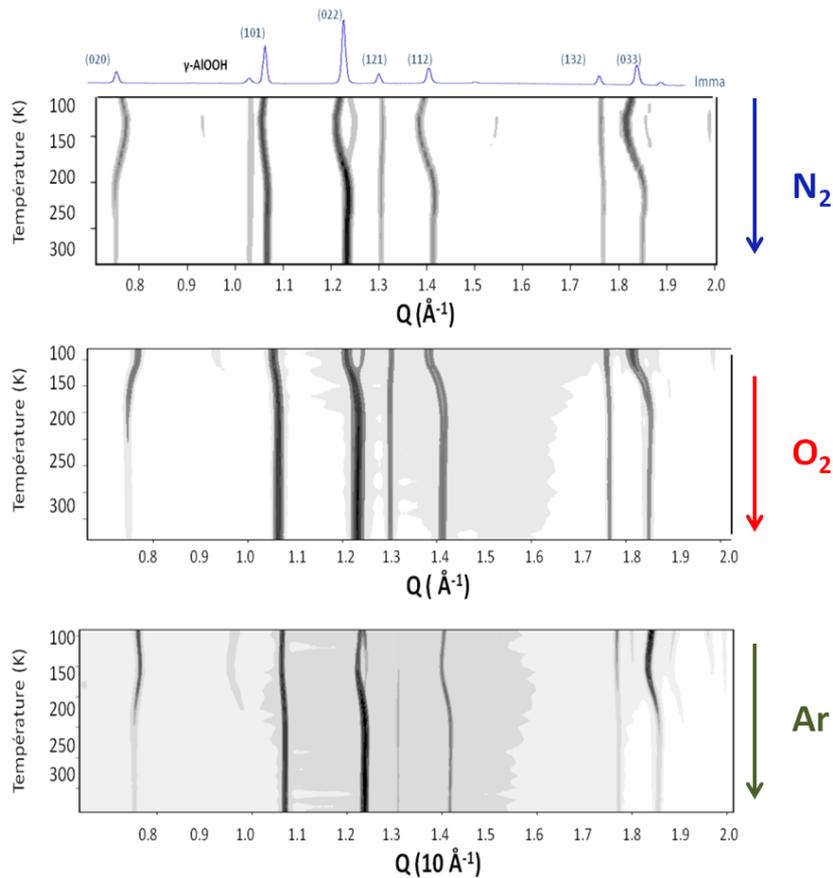


Figure A.3.8. Représentations 2D contour des thermodiffractogrammes du MIL-53(Al) sous pression (1 bar) de N_2 , O_2 et Ar.

Chapitre 4. MIL-53(Al) et eau : réinvestigation RMN.

Les expériences RMN ont été réalisées avec un spectromètre Bruker Avance 500 d'un champ magnétique de 11,7 Tesla, dans lequel les noyaux ^{27}Al , ^{13}C et ^1H résonnent à 130,3 puis 125,7 et 500,0 MHz respectivement. Une sonde H/X 4 mm et un rotor de zircone mis en rotation à une vitesse de 10 kHz ont été utilisés.

Pour l'acquisition des spectres ^{27}Al , le champ radio-fréquence, la durée de pulse, le nombre de scans et le temps de répétition étaient respectivement de 50 kHz, 1,5 μs , 1910 scans et 400 ms. Les paramètres correspondant étaient de 50 kHz, 5 μs , 16 scans et 2 s pour les spectres ^1H .

Pour les spectres de polarisation croisée CPMAS ^{13}C avec un découplage ^1H , les champs radio-fréquence de 47,5 et 60 kHz sur les canaux ^{13}C et ^1H ont été utilisées. Le temps de contact était de 3 ms et le temps de répétition de 2s pour 2048 scans.

Les références secondaires de déplacement chimique sont l'adamantane (tricyclo[3.3.1.1]décane, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$) pour les spectres ^1H (1.8 ppm / TMS) et ^{13}C (39.4 et 28.5 ppm / TMS), et une solution d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ à 0,1M pour les spectres ^{27}Al .

Chapitre 5. Adsorption et désorption de l'eau dans MIL-53(Al).

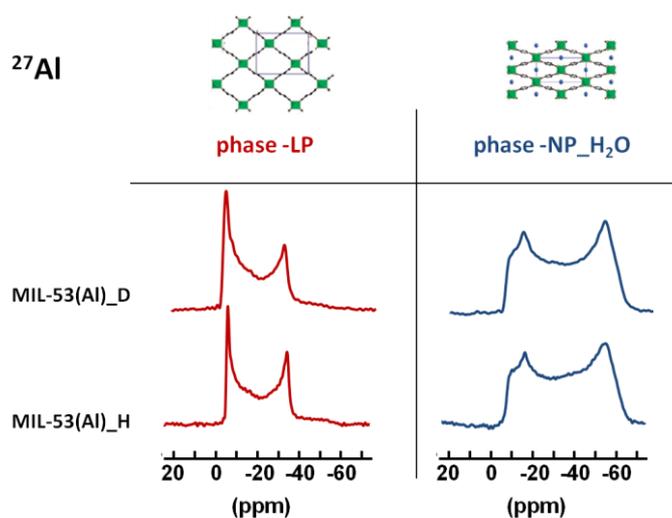


Figure A.5.1. Spectres RMN écho de Hahn MAS ^{27}Al des MIL-53(Al)_H et MIL-53(Al)_D sous leur configuration **lp** et **np_H₂O**.

Les spectres ^{27}Al du MIL-53(Al)_D deutéré sont équivalents aux spectres du MIL-53(Al)_H standard.

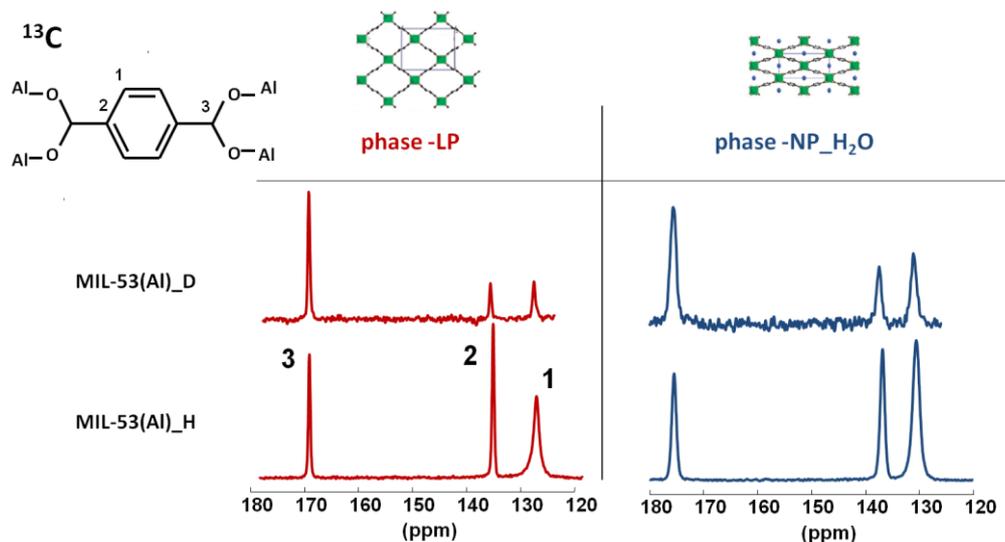


Figure A.5. 2. Spectres RMN CP-MAS ^{13}C des MIL-53(Al)_H et MIL-53(Al)_D sous leur configuration *lp* et *np_H2O*.

Les spectres ^{13}C du MIL-53(Al)_D deutéré sont équivalents aux spectres du MIL-53(Al)_H standard.

Tableau A.5.1. Déplacements chimique des spectres ^1H , ^{13}C et ^{27}Al du MIL-53(Al)_D en phase *lp* et *np_H2O*.

Noyau	<i>lp</i>	<i>np_H2O</i>	Attribution
^1H δ_{iso} (ppm)	2,6	2,9	Al-OH-Al
	—	5,7	Al-OH-Al + H₂O
	8,1	7,7	C-H (résiduel)*
^{13}C δ_{iso} (ppm)	129,2	130,5	C-H
	137,2	136,8	C₄
	171,3	175,4	COO
^{27}Al C _Q (MHz)	8,4	10,6	

* faible signal, données moins précises.

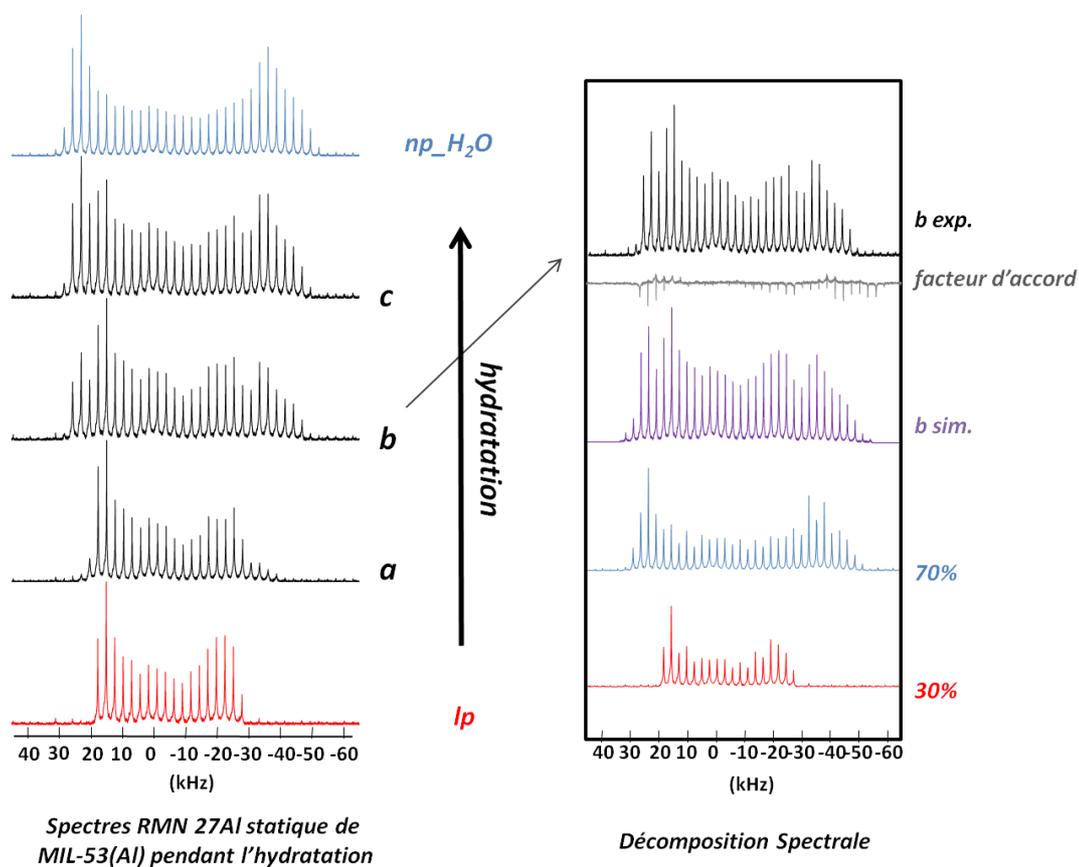


Figure A.5.1. Détermination des quantités des phases l_p et np_H_2O à partir de la décomposition des spectres ^{27}Al statique acquis sur le spectromètre Bruker Avance III de champ magnétique 4,7 Tesla.

Tableau A.5.2. Données cristallographiques du MIL-53(Al)H_{np}H₂O de la structure affinée à partir du diagramme neutron (G4.4 LBB); groupe d'espace Cc, a = 19,508 (8) Å, b = 7,605 (2) Å, c = 6,568(2) Å, $\beta = 104,16(4)^\circ$, V = 944,8(5) Å³. Z = 4.

Atome	X	Y	Z	1 Occ	2 B _{iso} (Å ²)
Al	0,388	0,499	0,574	1	0,72
O2	0,448	0,328	0,504	1	0,41
O4	0,480	0,413	0,242	1	0,41
C1	0,496	0,328	0,411	1	2,99
C7	0,570	0,285	0,502	1	2,99
C6	0,618	0,303	0,383	1	2,99
C3	0,560	0,233	0,706	1	2,99
C4	0,689	0,268	0,470	1	2,99
C5	0,660	0,198	0,793	1	2,99
C8	0,708	0,217	0,674	1	2,99
C2	0,782	0,173	0,771	1	2,99
O3	0,824	0,186	0,663	1	0,41
O5	0,800	0,164	0,963	1	0,41
D2	0,552	0,238	0,754	1	1,51
D3	0,725	0,280	0,384	1	1,51
D4	0,680	0,158	0,954	1	1,51
D5	0,603	0,345	0,226	1	1,51
O1	0,386	0,390	0,877	1	1,50
H1	0,408	0,274	0,921	1	1,50
Ow	0,910	0,450	0,282	1	2,68
Hwa	0,933	0,413	0,174	1	2,68
Hwb	0,864	0,514	0,201	1	2,68

Tableau A.5.3. Distances autour de la molécule d'eau susceptible de constituer des liaisons hydrogène ($\leq 3 \text{ \AA}$) :

Atome a	Atome b	Distance (\AA)	Atome a	Atome b	Distance (\AA)
Ow	O1	2,73	Ow	H1	1,94
Ow	Oc	3,23	Oc1	Hwb	2,41
Ow	Ow'	3,37	Ow	Hwa'	3,10
Oc2	Hwa	2,20	Ow	Hwb'	2,71

Tableau A.5.4. Données cristallographiques du MIL-53(Al)H_{np} pompé 4h sous vide primaire à 300 K, groupe d'espace C 2/c, a = 20,724(3) \AA , b = 7,145(1) \AA , c = 6,606(2) \AA , $\beta = 113,4(2)^\circ$, V = 897,2(3) \AA^3 . Z = 4.

Atome	X	Y	Z	Occ	$B_{iso} (\text{\AA}^2)$
Al	0,5	0	0	0,5	2,19
O1	0	0,626	0,25	0,5	0,843
O2	0,063	0,693	-0,323	1	2,24
O3	0,165	-0,169	0,159	1	2,24
C1	0,186	0,732	-0,044	1	1,05
C2	0,226	0,699	0,170	1	1,05
C3	0,106	0,680	-0,121	1	Aniso.
C4	0,299	0,722	0,239	1	1,05

Atome	$B_{11} (\text{\AA}^2)$	$B_{22} (\text{\AA}^2)$	$B_{33} (\text{\AA}^2)$	$B_{12} (\text{\AA}^2)$	$B_{13} (\text{\AA}^2)$	$B_{23} (\text{\AA}^2)$
C3	0,008	0,042	0,026	-0,006	0,010	0,013

Désorption du MIL-53(Al)D expérience $^1\text{H} - ^1\text{H}$ EXSY.

L'expérience $^1\text{H} - ^1\text{H}$ EXSY¹ (Exchange SpectroscopY, appelé aussi zz-exchange) est similaire à la NOESY et repose sur l'effet NOE, mais l'interprétation des spectres est différente. En effet elle permet d'avoir accès à l'étude des échanges chimiques lents entre les noyaux étudiés grâce à l'utilisation de temps de mélange long. Les spectres obtenus (Figure A.5.) montrent des pics de corrélation dont les coordonnées dans chacune des dimensions (direct F1 et indirecte F2) sont les fréquences de déplacement chimiques des noyaux en échange.

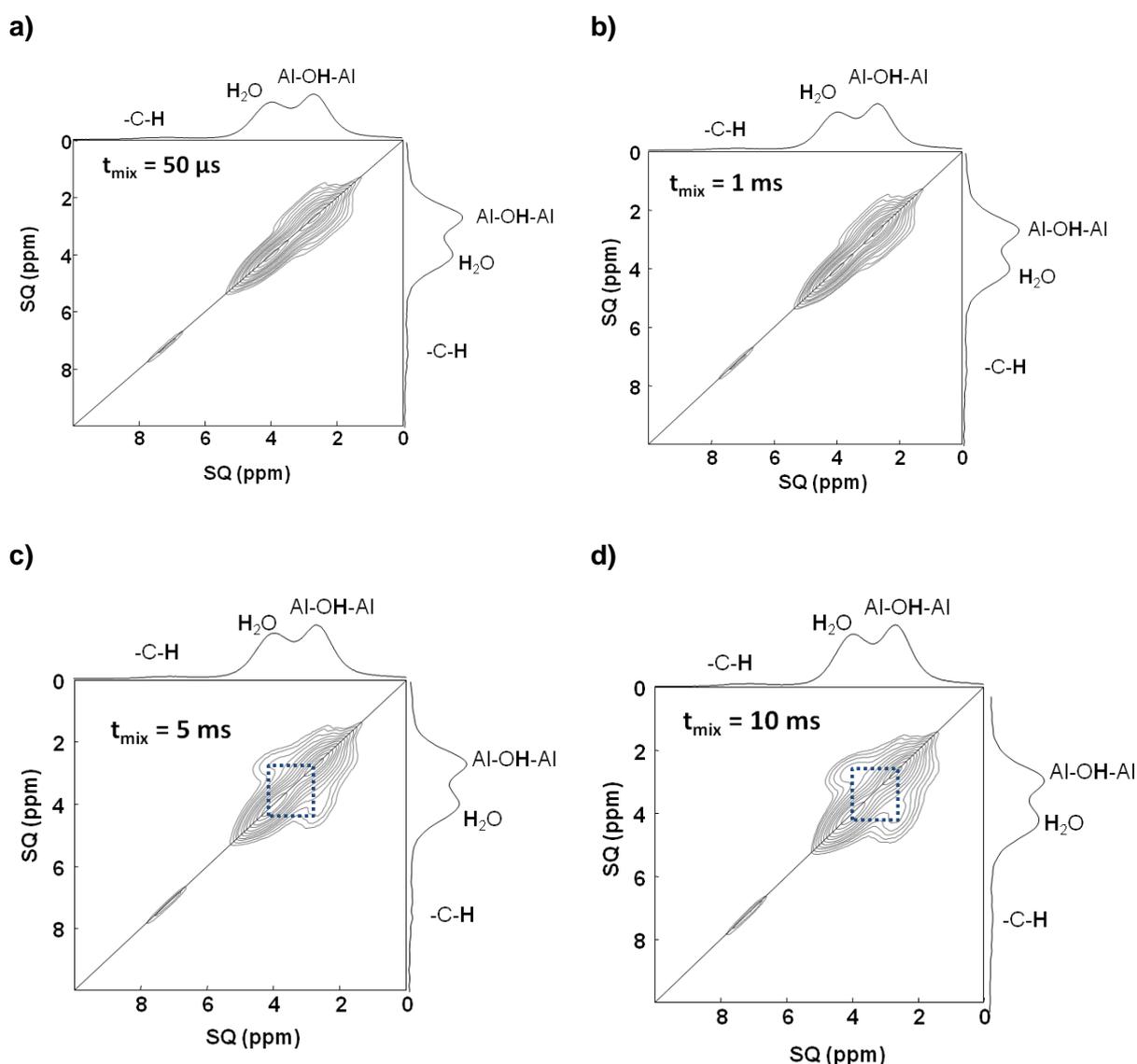


Figure A.5.4. Spectres 2D $^1\text{H} - ^1\text{H}$ MAS RMN EXSY du MIL-53(Al)_D-H₂O partiellement déshydraté avec les projections horizontale et verticale. La diagonale du spectre et les corrélations hors diagonales sont représentées par une droite et un carré en pointillés bleus respectivement. Les temps de mélange sont indiqués : a) $t_{\text{mix}} = 50 \mu\text{s}$, b) $t_{\text{mix}} = 1 \text{ ms}$, c) $t_{\text{mix}} = 5 \text{ ms}$ et d) $t_{\text{mix}} = 10 \text{ ms}$.

Pour les temps de mélange courts (50 μ s et 1 ms), trois pics de corrélations sont présents sur la diagonale, correspondant aux trois protons inéquivalents dans la structure. Bien que les ligands de l'échantillon soient deutérés, la présence d'un pic à 7,8 ppm est liée à la présence de proton ^1H résiduels, présents aussi sur les spectres 1D.

Des pics de corrélations (pointés par les rectangles bleus sur la Figure A.5.4) apparaissent et confirme la présence d'un échange chimique entre les protons des molécules d'eau et les hydroxyles pour des temps de mélange compris entre 1 et 5 ms. Même à temps de mélange long (10 ms), aucune corrélation entre les molécules d'eau et les protons aromatiques n'est observée contrairement lors de l'expérience NOESY sur l'échantillon MIL-53(Al)H où des résonnances était visible à 5 ms.

La quantité de proton aromatique étant faible dans l'échantillon, la probabilité pour être en interaction avec un partenaire l'est encore plus ; l'intensité du pic de corrélation qui en résulte est très inférieure à ceux créés par les autres protons du matériau (molécules d'eau entre elles par exemple) et n'entre pas en compte dans l'échelle définie du spectre.

La deutération permet donc là encore d'avoir une meilleure résolution sur les interactions impliquant les molécules d'eau, qui sont 'cachées' par les interactions avec les protons aromatiques sur l'échantillon classique aux ligands non deutérés.

Réversibilité de la désorption – adsorption.

Figure A.5.5. Spectres CPMAS ^{13}C H du MIL-53(Al)D lors de sa désorption (spectres en noir) et de sa réhydratation (spectres en bleu) en fonction de la fraction de molécules d'eau $x(\text{H}_2\text{O})$ présente dans l'échantillon.

Expériences additionnelles.

Activations en température de MIL-53(Al) désorbés :

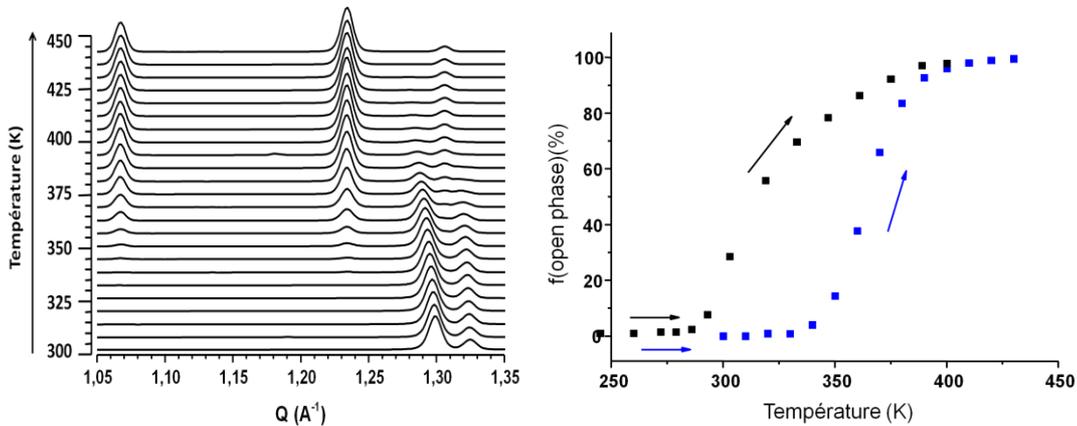


Figure A.S.1. à gauche, thermodiffractogramme de l'activation du MIL-53(Al)_{np}-H₂O. A droite, quantité de phase ouverte **Ip** de MIL-53(Al) désorbé à température ambiante (bleu) et après une descente à 50 K (noir).

Des activations ont été réalisées sur deux matériaux désorbés : l'un à température ambiante a vu sa structure s'ouvrir entre 320 et 400 K alors que l'autre après activation et un passage à 50 K s'est ouvert entre 280 et 400 K. L'ouverture débute avec 40 K d'écart selon le passé thermique de l'échantillon.

Le matériau vidé s'ouvre à des températures plus faibles que le matériau hydraté dont l'ouverture débute à 350 K. La force des liaisons avec les molécules d'eau est donc supérieure à l'énergie de métastabilité du réseau.

Etude de la phase hydratée de MIL-53(Al)_{np}-H₂O à basse température.

Comme attendu, la baisse en température d'une phase hydratée entraîne une légère diminution du volume de maille ($\approx 40 \text{ \AA}^3$). Aucun changement de symétrie n'est observé. Différence par rapport au gaz : les molécules de gaz semble s'ordonner à partir de 170K, alors que l'eau est déjà ordonnées à température ambiante par le biais de liaisons hydrogènes avec la structure du MOF.

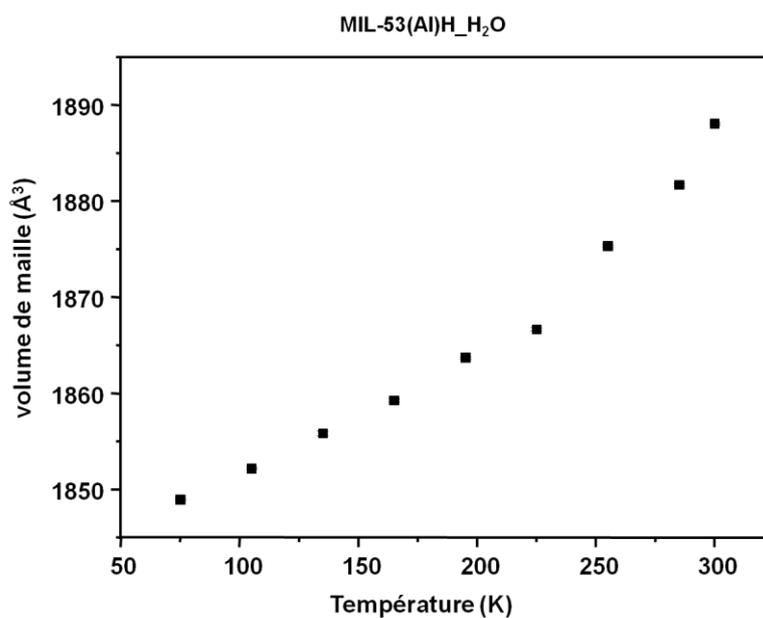


Figure A.S.2. Variation du volume de maille (Å³) de MIL-53(Al)H₂O entre 300 et 70 K.

Manip 2D sur MIL-53(Al)₂H avec D₂O.

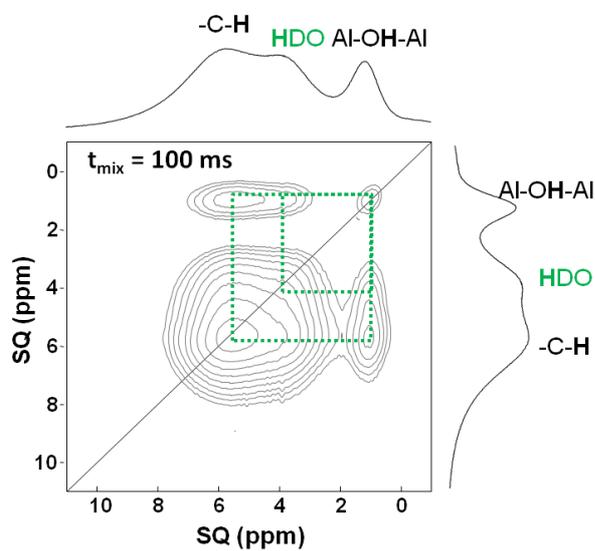


Figure A.S.3. Spectres ¹H-¹H NOESY du MIL-53(Al)₂H-NP_H₂O pour un temps de mélange de 100 ms.

On voit échange faible entre OH et les molécules d'eau résiduelles.

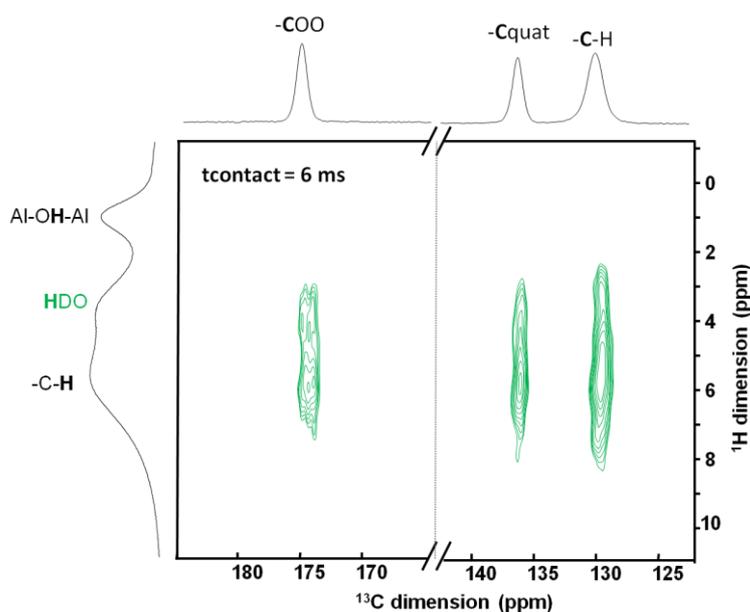


Figure A.S.4. Spectres ^1H - ^{13}C HETCOR du MIL-53(AI)_H-NP_{HDO} pour un temps de contact de 100 ms.

La résonance à 5,5 ppm voit les trois carbones inéquivalents de la structure. Il n'y a pas de corrélation avec les OH même à temps long.

Références.

- [1] J. Rodríguez-Carvajal, "Rietveld refinement of complex inorganic materials using FullProf," in *Rietveld refinement of complex inorganic materials using FullProf*, 2003.
- [2] J. Rodríguez-Carvajal, "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction," *Phys. B Condens. Matter*, **1993**, 192, 55–69.
- [3] J. Rodriguez-Carvajal, M. T. Fernandez-Diaz, and J. L. Martinez, "Neutron diffraction study on structural and magnetic properties of La₂NiO₄," *J. Phys. Condens. Matter*, **1991**, 3, 3215.
- [4] M. Mendt, B. Jee, N. Stock, T. Ahnfeldt, M. Hartmann, D. Himsl, and A. Pöpl, "Structural phase transitions and thermal hysteresis in the metal-organic framework compound MIL-53 as studied by electron spin resonance spectroscopy," *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 19443–19451.
- [5] Y. Liu, J. H. Her, A. Dailly, A. J. Ramirez-Cuesta, D. a. Neumann, and C. M. Brown, "Reversible structural transition in MIL-53 with large temperature hysteresis," *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 11813–11818.

Titre : Impact de l'eau sur la flexibilité des MOFs

Mots clés : MOFs, flexibilité, RMN du solide, diffraction, neutron, synchrotron

Résumé : Les MOFs sont des matériaux hybrides (organiques/inorganiques), nanoporeux et cristallin. La périodicité et la porosité apportent à ces matériaux des propriétés modulables par la topologie des réseaux et par les interactions entre le réseau et les molécules qui peuvent pénétrer dans les nanopores. L'adsorption de molécules dans les pores permet les séparations de mélanges, la séquestration sélective de molécules, la catalyse, le stockage de l'énergie etc. La flexibilité de certains MOFs est caractérisée par des variations de volume, parfois extrêmes, pouvant modifier de manières significatives les propriétés de ces matériaux. L'eau est tout à la fois une impureté inévitable dans les usages pratiques de ces composés mais également un composant important dans la modulation de la flexibilité. Bien que les nombreuses études publiées offrent une vision globale de la flexibilité et des interactions mises en jeu lors de l'adsorption de molécules de différentes natures, l'eau reste cependant une de celles qui résistent le plus aux mesures et aux interprétations. Cette thèse a eu pour objet d'utiliser de façon conjointe la diffraction des rayons-X synchrotron, des neutrons et

la résonance magnétique nucléaire (RMN), pour ré-investiguer le rôle de l'eau dans la flexibilité de deux MOFs archétypiques, le UiO-66 (ZrCDC) et le MIL-53(Al). Nos résultats ont permis d'éclairer plusieurs points critiques. Avec ZrCDC il a pu être montré qu'en présence d'eau, les deux briques de constructions, inorganique et organique, sont couplées tout en ayant chacune une flexibilité distincte. Pour MIL-53(Al), la réinvestigation a été notablement plus conséquente, reprenant le suivi de la flexibilité en température de la phase anhydre et sous l'influence des gaz composants de l'air, oxygène et azote, puis l'étude du rôle de l'eau par RMN qui permet de caractériser les modifications structurales et dynamiques des phases anhydre et hydratée. Le suivi progressif de l'adsorption et de la désorption a notamment permis de mettre en évidence des phénomènes d'échange protoniques lents responsables des hystérèses observés. Ces résultats permettent de remettre en perspective les études antécédentes et de proposer une description renouvelée de la flexibilité de ces composés, comme une "horlogerie cristalline" des mouvements moléculaires.

Title : Impact of water on the flexibility of MOF

Keywords : MOFs, flexibility, solid-state NMR, diffraction, neutron, synchrotron

Abstract : MOFs (metal-organic-frameworks) are hybrid (organic/inorganic) crystalline nanoporous materials. Periodicity and porosity provide to these materials modularity of properties by the topology of networks, and interactions between the framework and penetrating molecules in nanopores. Adsorption of molecules in pores allows for mixtures separation, selective sequestration of molecules, catalysis, storage of energy etc. Flexibility of some MOFs is characterized by extremes volume variations modifying properties of these materials. Water is at the same time an inevitable impurity in practical uses of such compounds and an equally significant component for modulation of flexibility. Although many published studies provide comprehensive views of the flexibility and interactions involved in the adsorption of molecules of different types, however water is one of those most resistant to measurements and interpretations. This thesis has been using jointly X-rays synchrotron and neutrons diffractions

as well as nuclear magnetic resonance, to re-investigate water role on two archetypical MOFs, UiO-66 (ZrCDC) and MIL-53(Al). Our results obtained along this thesis shed some light on several critical points. With ZrCDC it has been demonstrated that both building blocks, inorganic and organic, exhibit each of them, in the presence of water a distinct flexibility, coupled together. For MIL-53(Al), this reinvestigation was noticeably more studied, covering flexibility in temperature of the anhydrous phase and under the influence of the components of air, oxygen and nitrogen. Then the study of water role in the anhydrous and hydrated phase by NMR characterized structural and dynamic changes. A progressive monitoring of adsorption and desorption, brought out slow proton exchange phenomena responsible of the hysteresis. These results allow for redefined a perspective of previous investigations and to propose a renewed description of flexibility of these materials, as a "crystalline clockwork" of molecular motions.