



**HAL**  
open science

# Nouveaux polymères de coordination à base de titane et de dérivés phénoliques

Hala Assi

► **To cite this version:**

Hala Assi. Nouveaux polymères de coordination à base de titane et de dérivés phénoliques. Chimie organique. Université Paris Saclay (COMUE), 2016. Français. NNT : 2016SACLV072 . tel-01531560

**HAL Id: tel-01531560**

**<https://theses.hal.science/tel-01531560>**

Submitted on 1 Jun 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 : 2016SACLV072

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

ÉCOLE DOCTORALE N°571  
Sciences chimiques : molécules, matériaux, instrumentation et biosystèmes  
Spécialité de doctorat : Chimie

Par

**Mme Hala ASSI**

Nouveaux polymères de coordination à base de titane et de dérivés phénoliques

**Thèse présentée et soutenue à Versailles, le 21 octobre 2016 :**

**Composition du Jury :**

Mme Laure Catala, Professeur, Université Paris-Sud, Président  
M. Stéphane Cordier, Directeur de recherches, CNRS, Université de Rennes 1, Rapporteur  
Mme Aude Demessence, Chargée de recherches, CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1, Rapporteur  
M. Franck Launay, Professeur, Université Pierre et Marie Curie, Examineur  
M. Christian Serre, Directeur de recherches, CNRS, Université de Versailles Saint-Quentin, Directeur de thèse  
M. Thomas Devic, Chargé de recherches, CNRS, Université de Versailles Saint-Quentin, Co-directeur de thèse



**Titre :** Nouveaux polymères de coordination à base de titane et de dérivés phénoliques

**Mots clés :** Polymères, Polymères organométalliques, Structure cristalline, Titane, Phénols, Photocatalyse

**Résumé :** Les solides hybrides poreux ou les « MOFs » sont l'une des classes les plus récentes de solides poreux cristallisés. En raison de leur variété structurale ou chimique, ces polymères de coordination sont actuellement considérés comme des candidats prometteurs dans divers domaines d'intérêt (stockage de gaz, séparation des fluides, catalyse, biomédecine...). Bien que leur utilisation comme photocatalyseurs hétérogènes puisse être avantageuse par rapport aux semi-conducteurs classiques denses, la littérature relative à leur activité photocatalytique reste encore restreinte. Compte tenu des propriétés photocatalytiques bien établies du  $\text{TiO}_2$ , il semble logique de se concentrer sur le titane(IV) pour la conception de nouveaux MOFs pour de telles applications. Néanmoins, en raison de la difficulté à contrôler la réactivité de cet ion métallique en solution (en particulier en dehors de conditions très acides), très peu de MOFs à base de titane ont été décrits à ce jour. Ainsi, l'obtention de solides cristallins à base de titane dans l'eau et en milieu basique reste un défi majeur dans ce domaine.

Dans nos travaux, certaines stratégies ont été privilégiées afin de bénéficier des avantages de l'utilisation des cations  $\text{Ti}^{4+}$  et tout en contrôlant leur réactivité. Celles-ci portent sur l'exploration de la chimie de ce cation avec divers ligands polytopiques, en particulier les dérivés hydroxycarboxyliques et polycatéchols.

Ces ligands présentent des avantages importants par rapport aux polycarboxylates classiquement utilisés. La fonction phénolate lorsqu'elle est associée au titane permet d'engendrer des liaisons Ti-O plus fortes conduisant à une stabilité chimique améliorée dans l'eau et en milieu basique, ainsi qu'une large absorption dans le visible assurée par un transfert de charge ligand-métal. D'autre part, l'utilisation de complexes moléculaires ou d'oxo-clusters comme précurseurs de titane sera également explorée: leur réactivité moins marquée que celle des alcoxydes permettant de contrôler l'hydrolyse spontanée et ainsi limiter la formation d'oxydes et d'hydroxydes. En privilégiant la synthèse hydro- et solvo-thermale, l'exploration systématique de ces stratégies de synthèse a conduit à l'obtention de nouveaux solides cristallins (composés moléculaires et polymériques 1D, 2D et 3D) à charpente ouverte.

La synthèse, la caractérisation structurale au travers d'une combinaison de différentes techniques (diffraction des rayons X, analyse thermogravimétrique, spectroscopie IR, RMN du solide, porosimétrie d'adsorption...), l'étude de certaines propriétés optiques et les résultats préliminaires d'activité photocatalytique (production de dihydrogène dans l'eau) de ces nouveaux solides seront ainsi discutés dans ce manuscrit.



**Title :** New coordination polymers based on titanium and phenolic derivatives

**Keywords :** Polymers, Organometallic polymers, Crystalline structure, Titanium, Phenols, Photocatalysis

**Abstract :** Metal-Organic Frameworks or « MOFs » are one of the most recent classes of crystalline porous solids. Due to the broad variety of their structure and composition, these coordination polymers are currently considered as promising candidates for various applications (gas storage, fluid separation, catalysis, biomedicine...). However, the literature on the photocatalytic activity of these solids has exploded only very recently, although the use of these materials as heterogeneous photocatalysts might be advantageous when compared with classical semiconductors. Considering the well-established photocatalytic properties of  $\text{TiO}_2$ , it seems logical to focus on titanium in order to design new MOFs for such applications. Nevertheless, because of the difficulty in controlling the reactivity of this ion in solution (especially out of the very acidic conditions), very few crystalline titanium-based MOFs have been described, among the numerous MOFs known in the literature. Thus, obtaining titanium-based MOFs in water and basic medium remains a challenge.

In our work, some strategies have been followed in order to benefit from the advantages of the titanium ions and at the same time confront their limitations. These concern the exploration of the reactivity of  $\text{Ti}^{4+}$  ions with various polytopic ligands, especially hydroxycarboxylic and polycatechols derivatives.

Such ligands provide important advantages in comparison with pure carboxylates: the phenolate function, when combined with titanium lead to strong Ti-O bonds leading to an enhanced chemical stability in water and basic medium, together with a broad absorption in the visible range ensured by a ligand to metal charge transfer. On the other hand, the use of titanium molecular complexes or oxo-clusters will be an also promising opportunity. Thanks to their poor reactivity, they allow controlling the spontaneous hydrolysis of titanium ions and hence limit the formation of oxides or hydroxides species. By privileging the solvo- and hydrothermal synthesis, the exploration of these synthetic strategies leads to new crystalline solids (molecular and 1D, 2D and 3D polymeric compounds).

The synthesis, the structural characterization by a combination of experimental technics (X-ray diffraction, TGA analysis, IR spectroscopy, Solid State NMR, sorption measurement...), the study of some optical properties and the preliminary evaluation of the photocatalytic activity (water splitting reaction) of these new solids will be discussed in this manuscript.



# Remerciements

---

*A la fin de ma thèse, je voudrais remercier toutes les personnes qui ont contribué, de près et de loin, à ce travail et ont fait de cette thèse une expérience inoubliable pour moi.*

*Tout d'abord, je tiens à remercier les membres de jury, les rapporteurs: Dr. **Aude Demessence** et Dr. **Stéphane Cordier** et les examinateurs: Prof. **Laure Catala** et Prof. **Franck Launay** pour avoir accepté d'évaluer ce travail.*

*Ces travaux de thèse ont été réalisés dans le groupe de recherche Solides Poreux de l'Institut Lavoisier de Versailles (ILV-UMR CNRS 8180). Un grand merci pour le soutien du **Ministère Français de l'Education et de la Recherche** dont j'ai bénéficié d'une bourse doctorale qui a aidé ce travail à débiter, progresser et continuer. Je tiens à remercier également l'école doctorale STV de l'Université de Versailles et 2MIB de l'Université Paris-Saclay.*

*Mes sincères gratitude vont à deux personnes, mon directeur et mon co-directeur de thèse, qui m'ont donné l'opportunité de travailler sur un sujet riche qui présente un grand défi dans la recherche scientifique et qui m'a permis de découvrir le domaine de la chimie du titane. Je suis infiniment reconnaissant pour eux, pour leur immense aide et le soutien, la patience, les suggestions scientifiques et tout le temps qu'ils m'ont consacré pour les discussions et l'analyse des résultats expérimentaux. Ils ont contribué principalement à la réalisation de ce travail et à la rédaction de ce manuscrit. J'avais le plaisir et l'honneur de travailler avec eux.*

*En premier lieu, j'adresse mes sincères remerciements à mon directeur de thèse, Dr. **Christian Serre**, de m'avoir accueilli au sein de son équipe durant ces trois années et pour la confiance qu'il m'a accordé. Merci pour toutes les idées, les conseils scientifiques et les discussions qui ont été intéressantes et fructueuses et qui ont aidé à la progression de ces travaux et à l'amélioration de mes compétences sur divers niveaux. Merci également pour toutes les formations et les congrès scientifiques nationaux et internationaux qu'il m'a proposé et qui ont permis sans doute d'améliorer mes connaissances et de rencontrer des personnes de la communauté scientifique.*

*Je tiens à remercier chaleureusement mon co-directeur de thèse, Dr. **Thomas Devic** qui a été directement impliqué dans toutes les particularités de mon travail quotidien. J'ai beaucoup apprécié sa confiance et sa gentillesse. Egalement, pour ses conseils scientifiques et humains. Quelques mots ou quelques lignes ne suffiront jamais pour lui remercier mais tout simplement, merci pour tous ce j'ai appris avec lui à tous les niveaux.*

*Je remercie également Prof. **Jorge Gascon** pour m'avoir accueilli à TUDelft aux Pays-Bas pendant un mois en février 2016 pour réaliser les expériences photocatalytiques qui m'ont permis de découvrir un domaine riche et intéressant dans une ambiance amicale et agréable avec les étudiants de l'équipe dans lequel j'ai pu intégrer facilement dans une courte durée. J'adresse mes remerciements également à ses étudiants: Maxim, Sonia, Riming, Jara et Adrian.*

*Spécialement à **Riming** qui m'a accompagné tout le temps et m'a aidé dans les expériences de la photocatalyse, j'ai vraiment beaucoup bénéficié de son expérience ainsi qu'à **Jara** qui m'a bien aidé pour faire les spectres UV/VIS. Cette expérience m'a permis de rencontrer des nouvelles personnes ainsi que de profiter pour visiter un nouveau pays.*



Dans cette occasion, je remercie sincèrement ma cousine, **Nour**, post-doc au Pays-Bas, avec qui j'ai passé des beaux moments et j'ai visité plusieurs villes ainsi que pour les années qu'on a passé ensemble en France et à Paris durant sa thèse. Un grand merci à elle et à son mari **Abdalla** de m'avoir aidé lors de ma première arrivée en France et pour tout le soutien qu'ils m'ont donné.

Je tiens à remercier Dr. **Georges Mouchaham** pour son aide durant les premiers mois de la thèse qui m'ont permis de continuer de façon autonome et d'être bien organisée dans mon travail. Merci pour le soutien, les conseils, les discussions et la disponibilité même après son départ de l'Institut.

Quant à la caractérisation structurale des solides cristallins, je tiens à remercier Dr. **Nathalie Guillou** d'avoir consacré son temps pour la résolution structurale sur poudre dans une ambiance agréable. Je remercie également Dr. **Charlotte Martineau** pour sa disponibilité et pour toutes les expériences RMN du solide réalisées qui ont sans doute aidées à la résolution structurale des solides et pour toutes les discussions fructueuses. J'adresse aussi mes remerciements à Dr. **Erik Elkaïm** et Dr. **Pierre Fertey** de la ligne de lumière CRISTAL au Synchrotron Soleil. Dans cette occasion, je remercie de nouveau Dr. **Nathalie Guillou**, Dr. **Georges Mouchaham** et Dr. **Sujing Wang** pour les trois jours qu'on a passé ensemble dans une ambiance amicale avec beaucoup de motivation au Synchrotron Soleil et qui resteront sans doute de beaux souvenirs.

J'exprime ma gratitude à Dr. **Farid Nouar** avec qui j'ai appris beaucoup de choses importantes concernant les techniques de laboratoire et surtout l'organisation du travail en équipe. Merci pour son soutien, sa gentillesse, ses conseils utiles et les discussions scientifiques et humaines. En outre, je lui remercie pour les mesures SEM-EDX parfaits et nombreux que j'ai réalisé avec lui dans une ambiance amicale et pleine de motivation.

Je tiens à remercier Dr. **Carine Livage** et Dr. **Nathalie Leclerc** avec qui j'ai pu être formé sur l'appareil d'analyse thermogravimétrique pour être responsable et expert durant trois années. Merci pour votre aide et votre gentillesse.

Je remercie vivement Dr. **Mohamad Haouas** pour avoir consacré son temps sur la partie concernant l'étude en solution par RMN de la réactivité du complexe moléculaire (chapitre II). Un grand merci pour les discussions claires et intéressantes. Ainsi pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Je tiens à remercier Dr. **Olivier David** de l'équipe « Synthèse et réactivité » pour les discussions fructueuses concernant la synthèse organique de ligands. Je remercie également les doctorants **Vincent** et **Pierre** pour leur aide dans certaines synthèses organiques.

Sur le plan administratif, j'adresse mes vifs remerciements à Mme **Véronique Delahaye** de l'université de Versailles UVSQ, Mme **Corinne Ruello** de l'Université Paris-Saclay et particulièrement à tous les membres de la gestion à l'Institut Lavoisier: **Catherine**, **Narymen**, **Sandra** et **Mina**. Vous avez tous contribué intensivement et avec gentillesse à une meilleure et facile gestion concernant mes documents administratifs et mes différentes missions.

*Mes beaux souvenirs au laboratoire ne seraient jamais complets sans les nombreux amis et collègues.*

*Je suis reconnaissante chèrement à toutes les personnes, permanents et non-permanents, avec qui j'ai eu le plaisir de travailler au cours de ces années dans une ambiance très agréable et amicale : **Paul R., Paul F., Elsa, Lucy, Monica, Mazheva, Kevin, Maame, Nastya, Cameron, Monik, Teresa, Farid, Sujing, Georges, Marvoin, Giovanni, Fay, Antoine, Saad, Tania, Clémence, Patricia, Carine, Qi, Tanay, Kevin, Rhizlaine, Ahmad, Narjes** et tous les étudiants qui ont travaillé avec nous pour des durées courtes. Merci pour tous les moments, les sorties, les pauses cafés, les discussions. J'ai apprécié l'ambiance parfois drôle et amusante avec **Paul R.** et **Paul F.** Je suis spécialement reconnaissante à **Paul R., Marvin, Nastya, Maame, Fay** et **Elsa** avec qui j'ai partagé le bureau dans une ambiance très agréable et calme. Merci aux espagnoles surtout pour le soutien et les discussions fructueuses sur le plan scientifique et personnel: **Monica, Teresa** et **Tania**. Je tiens également à remercier **Saad** pour son soutien, son aide et les discussions intéressantes.*

*A mon meilleur ami **Sujing**, j'adresse mes sincères remerciements pour son aide, son soutien et surtout pour les discussions scientifiques et humaines. Merci pour les moments agréables et surtout très drôles qu'on a passé ensemble mais parfois sérieux aussi. Ces souvenirs resteront inoubliables. Il ne faut pas oublier surtout son aide dans l'amélioration de ma langue anglaise ou nos discussions intensives. Je voudrais bien apprendre la langue chinoise et lui faire apprendre également l'arabe et le français mais ce n'était pas possible finalement...En tous cas, rien n'est impossible...*

*Je tiens à remercier également toutes les personnes de l'institut pour leur bienveillance.*

*Je ne peux pas oublier ma collègue universitaire, **Zeinab**, une vraie amie et sœur, j'ai commencé ce long voyage et j'ai eu le grand plaisir d'étudier la chimie avec elle depuis la licence et jusqu'à maintenant, merci pour tous le soutien et pour les moments qu'on a passé ensemble au Liban et en France. Dans cette occasion, je remercie également deux autres collègues universitaires **Douaa** et **Enaam**.*

*Egalement, je ne peux pas oublier Dr. **Mohamad El-Roz**, mon encadrant de stage de Master 2 réalisé en France au sein du laboratoire catalyse et spectrochimie à Caen. Merci pour tous ce que j'ai appris avec lui durant cette expérience qui était le point de départ de ma recherche scientifique et qui m'a ouvert la voie pour trouver la thèse à Versailles. Egalement, pour sa générosité, son aide et son soutien.*

*Je tiens à remercier mes copines libanaises en France : **Nancy, Ihsan** et **Manal**. Merci pour leur aide, leur patience, leur confiance, les sorties et les beaux moments qu'on a passé ensemble. Un Merci spécial à **Nancy** et **Hassan** pour leur gentillesse et leur générosité énorme, merci pour les soirées et les sorties, également pour le soutien et l'aide. A **Ihsan**, un merci particulier pour sa patience et son humeur adorable et appréciable.*

*A mes parents et mes deux frères : Ali et Mahmoud, j'adresse ma sincère gratitude pour leur fort soutien, leur patience et leur pensée toujours à moi avec tendresse. Mon père et ma mère, vous m'avez donné le meilleur départ dans ma vie. Sans vous je ne serais pas là aujourd'hui. Mon seul rêve est de vous rendre fière de moi.*

*Je remercie chaleureusement mon fiancé **Mohamad**, pour le soutien, l'encouragement et la motivation qu'il m'a donné durant ces trois années.*

*Je voudrais aussi remercier la famille, y compris, mes **grands-parents**, mes **tantes**, mes **oncles**, mes **cousines** et mes **cousins**. Un merci spécial à ma cousine **Miras** pour son soutien et sa générosité.*

*Il est tellement adorable de voir qu'il y avait beaucoup de gens qui ont contribué à la réalisation de ce travail et qui sans eux il était impossible qu'il soit complet.*

*Merci enfin à tous ceux que j'aurais pu oublier involontairement.*

***Hala ASSI***

# Sommaire de nomenclature

---

<b>Abz</b>	4-aminobenzoate
<b>ATG</b>	Analyse thermogravimétrique
<b>BET</b>	Brunauer–Emmett–Teller
<b>BNAH</b>	1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide
<b>BuOH</b>	Butanol
<b>Cp</b>	Cyclopentadienyl
<b>CSD</b>	Cambridge Crystallographic Database
<b>Dabco</b>	1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane
<b>DEA</b>	Diéthylamine
<b>DEF</b>	N,N-Diéthylformamide
<b>DMA</b>	Diméthylamine
<b>DMAc</b>	Diméthylacétamide
<b>DMF</b>	N,N-Diméthylformamide
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b>EDA</b>	Ethylènediamine
<b>EDX</b>	Analyse de diffraction électronique
<b>EtOH</b>	Ethanol
<b>EXANFS</b>	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
<b>H<sub>2</sub>-BDC</b>	Acide téréphtalique
<b>H<sub>3</sub>-BHMPC</b>	2,6-bis(hydroxyméthyl)- <i>p</i> -crésol
<b>H<sub>2</sub>-BP</b>	2,2'-biphénol
<b>H<sub>4</sub>-BPT</b>	Biphényl-3',3,4,4'-tétrol
<b>H<sub>2</sub>-can</b>	Acide chloralinique
<b>H<sub>2</sub>-cat</b>	Catéchol
<b>H<sub>2</sub>-CBC</b>	Acide 1,4-cyclohexanedicarboxylique
<b>H<sub>6</sub>-CTC</b>	Cyclotricatéchlène
<b>H<sub>2</sub>-DHBQ</b>	2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone
<b>H<sub>2</sub>-DTBC</b>	3,5-di-tert-butylcatéchol
<b>H<sub>3</sub>-Gal</b>	Acide gallique
<b>H<sub>2</sub>-DOBDC</b>	Acide 2,5-dihydroxytéréphtalique
<b>H<sub>6</sub>-HHTP</b>	2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphénylène
<b>H<sub>3</sub>-Pgal</b>	Pyrogallol
<b>H<sub>2</sub>-Pip</b>	Pipérazinium
<b>H<sub>2</sub>-Sal</b>	Acide salicylique
<b>H<sub>4</sub>-TCPP</b>	Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin
<b>H<sub>3</sub>-THMNM</b>	Tri(hydroxyméthyl)nitrométhane
<b>H<sub>4</sub>-Tzbiscat</b>	5,5'-(1,2,4,5-tétrazine-3,6-diyl)bis(benzène-1,2-diol)
<b>H<sub>6</sub>-Tzgal</b>	5,5'-(1,2,4,5-tétrazine-3,6-diyl)bis(benzène-1,2,3-triol)
<b>LMCT</b>	Transfert de charge Ligand-Métal

<b>MEB</b>	Microscopie Electronique à Balayage
<b>MIL</b>	Matériaux Institut Lavoisier
<b>DOSY</b>	Diffusion-Ordered Spectroscopy
<b>OAc</b>	Acétate
<b>PCET</b>	Proton-Coupled Electron Transfer
<b>PCL</b>	Polycaprolactone
<b>PCM</b>	Partial Charge Model
<b>PCP</b>	Porous Coordination Polymer
<b>PrOH</b>	Propanol
<b>PSM</b>	Post-synthetic metathesis
<b>PSMO</b>	Post-synthetic metathesis and oxidation
<b>PXRD</b>	Powder X-ray diffraction
<b>P4VP</b>	Poly(4-vinyl pyridine)
<b>RMN</b>	Résonance Magnétique Nucléaire
<b>RPE</b>	Résonance Paramagnétique Electronique
<b>SBU</b>	Secondary Building Units
<b>SEM</b>	Scanning Electronic Microscopy
<b>TBOT</b>	Tétra-butylorthotitanate
<b>TEA</b>	Triéthylamine
<b>TEOA</b>	Triéthanolamine
<b>TEMPO</b>	2,2,6,6-tetraméthylpipéridinyloxy
<b>THF</b>	Tetrahydrofuran
<b>TRMC</b>	Time-Resolved Microwave Conductivity
<b>XANES</b>	X-ray Absorption Near Edge Structure
<b>XRD</b>	X-ray diffraction
<b>XRPD</b>	X-ray powder diffraction

<b>Chapitre</b>	<b>Formule</b>	<b>Nom</b>
III	$\text{Ti}(\text{DOBDC})_{1.5}(\text{Et}_2\text{MeNH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	MIL-167
III	$\text{Ti}(\text{DOBDC})(\text{cat})(\text{DEAH})_2$	MIL-168
III	$\text{TiO}_{0.5}(\text{DOBDC})(\text{H}_2\text{O})(\text{pipH}_2)_{0.5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	MIL-169
IV	$\text{Ti}(\text{HHTTP})_{\text{.pip}} \cdot \text{H}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Phase 1(Ti)
IV	$\text{Ti}(\text{OH})(\text{Tzbiscat}) \cdot (\text{Mg})_{0.5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Phase tzbiscat(Ti)

<b>L/M</b>	Rapport molaire Ligand/Cation métallique
<b>C/M</b>	Rapport molaire Catéchol/Cation métallique



# Sommaire générale

<b>Introduction générale</b> .....	<b>1</b>
<b>1 Chapitre I: Etude bibliographique</b> .....	<b>9</b>
1.1 Solides hybrides inorganiques-organiques poreux cristallins (« MOFs »).....	9
1.2 Titanium in coordination chemistry .....	23
1.3 Conclusions.....	59
1.4 Références.....	60
<b>Objectifs de la thèse</b> .....	<b>67</b>
<b>2 Chapitre II : Chimie moléculaire des catécholates de titane</b> .....	<b>71</b>
2.1 Introduction générale .....	71
2.2 Synthèse et caractérisation .....	72
2.3 Etude de la réactivité du complexe moléculaire (2) vis-à-vis de l'acide oxalique ....	86
2.4 Conclusions.....	90
2.5 Références.....	92
<b>3 Chapitre III : Polymères de coordination à base de titane et de ligands hydroxycarboxyliques</b> .....	<b>95</b>
3.1 Introduction générale .....	95
Les ligands hydroxycarboxyliques .....	95
3.2 Résultats - Article 1 .....	104
3.3 Conclusions.....	123
3.4 Références.....	124
<b>4 Chapitre IV : Polymères de coordination à base de titane et de ligands polycatéchols</b> .....	<b>129</b>
4.1 Introduction générale .....	129
4.2 Synthèse et caractérisation de nouveaux polycatécholates de titane .....	138
4.3 Conclusions.....	162
4.4 Références.....	163
<b>5 Chapitre V : Tests de photoactivité</b> .....	<b>167</b>
5.1 Introduction générale .....	167
5.2 La photocatalyse : introduction.....	168
5.3 Etude des propriétés d'absorption optique.....	175
5.4 Mesures de photoconductivité .....	177



5.5	Activité photocatalytique : réduction des protons .....	178
5.6	Conclusions.....	181
5.7	Références.....	182
<b>6</b>	<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>187</b>
6.1	Synthèse et détermination structurale .....	188
6.2	Limitations et problèmes.....	192
6.3	Propriétés et applications potentielles.....	193
<b>7</b>	<b>Annexes .....</b>	<b>199</b>
7.1	Techniques de caractérisation .....	199
7.2	Modes opératoires .....	202
7.3	Données.....	205
7.4	Fichiers CIF .....	235
7.5	Références.....	276

# Introduction générale

---



# Introduction générale

Dans le domaine des composés de coordination cristallins, les solides à charpente ouverte, dénommés également « MOFs » (Metal-Organic Frameworks) occupent une place très importante. Ces solides sont construits à partir d'entités inorganiques (ions, oxo-clusters, chaînes, plans métalliques) et organiques (ligands organiques polytopiques) qui interagissent entre eux à travers de liaisons iono-covalentes pour former des réseaux tridimensionnels potentiellement poreux. L'architecture de ces matériaux dépend d'une part de la nature de l'ion métallique et de celle du ligand organique (espaceur, nombre et nature des fonctions complexantes...), et d'autre part des conditions de synthèse. Ceci permet de faire varier la composition et la structure de ces matériaux selon l'application visée.

De par leur caractère poreux, ces solides sont souvent considérés comme des candidats prometteurs pour une large gamme d'applications telles que la catalyse, la séparation des fluides, le stockage de gaz, ou la biomédecine, entre autres. Leur utilisation en tant que photocatalyseur hétérogène n'a connu un essor que très récemment. Plus précisément, les systèmes photocatalytiques à base de MOFs pourraient s'avérer bénéfiques en raison de leur porosité intrinsèque. Celle-ci permettrait de faciliter la diffusion des produits et des substrats vers les centres métalliques, et donc augmenterait potentiellement l'efficacité, tout en permettant d'introduire de la sélectivité (en jouant sur la taille, la forme et la polarité des pores).

Parmi les nombreux MOFs connus dans la littérature, la majorité est construite à partir de cations métalliques divalents ( $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ...) et de ligands organiques de type polycarboxylates. Dans ces systèmes, la liaison cation-ligand est sensible à l'hydrolyse et peut-être facilement rompue en présence d'eau. Par contre, les MOFs construits à partir de cations possédant une densité de charge plus élevée peuvent conduire à des liaisons plus fortes, et donc des solides plus stables chimiquement. Cependant, la densité de charge plus élevée de ces cations rend le contrôle de leur réactivité plus difficile, en particulier en conditions neutres et basiques, du fait de leur propension à former les oxydes et hydroxydes correspondant. Ainsi, à l'exception récente du cation  $Zr^{4+}$ , la découverte de nouvelles structures à base de ces ions métalliques reste donc à ce jour limitée.

Dans le but de combiner la stabilité chimique et une photoactivité sous irradiation dans le domaine du visible, rarement observée dans les MOFs, mes travaux de thèse ont visé à la conception de nouveaux polymères de coordination poreux cristallins actifs en photocatalyse et stables chimiquement.

L'étape initiale a consisté à choisir un système ligand/cation métallique pouvant répondre à nos objectifs. Tout d'abord, nous avons choisi le titane(IV) en raison des propriétés photocatalytiques bien établies de  $TiO_2$ . En plus, ce cation métallique tétravalent (valence élevée) permettra d'accéder, *a priori*, à des systèmes avec des liaisons cation-ligand fortes et donc des solides stables chimiquement. Néanmoins, parmi les nombreux MOFs reportés à ce jour, ceux à base de titane sont encore rares. En 2006, le MIL-91(Ti), un diphosphonate de

titane, est le premier exemple de MOF au titane poreux à avoir été décrit. En 2009, le premier polycarboxylate de titane, MIL-125(Ti), présentant des propriétés photocatalytiques et une porosité élevée a été préparé. Depuis lors, quelques polycarboxylates poreux et photoactifs à base de titane(IV), tels que le MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub>, le porphyrinetétracarboxylate de titane, PCN-22, le 1,4-cyclohexanedicarboxylate de titane, COK-69, ainsi que le téréphtalate de titane (III), MIL-101, ont été décrits. Dans tous les cas, les conditions de synthèse (solvant, précurseurs...) et la nature des briques de construction formées diffèrent fortement d'un solide à l'autre traduisant le manque de contrôle de la formation de ce type de solide, comme indiqué précédemment. En outre, l'absorption de la lumière dans le visible a toujours été associée à l'absorption intrinsèque du ligand. Très récemment, le NTU-9, le premier polyhydroxycarboxylate de titane poreux, a montré cependant une forte absorption dans le visible avec une photoactivité et une photostabilité importante.

Ces observations nous ont poussé vers des stratégies, à priori, efficaces pour atteindre notre objectif principal. Celles-ci portent sur :

1. L'utilisation de ligands organiques phénoliques (acides polyhydroxycarboxyliques et polycatéchols). Ces derniers présentent un intérêt particulier dû à la présence de la fonction phénolate. Celle-ci, lorsqu'elle est associée au titane(IV), peut engendrer plusieurs avantages :
  - ✓ **Un renforcement de la stabilité chimique dans des milieux neutres ou/et basiques (liaisons Ti-O plus fortes)**
  - ✓ **Une absorption importante de la lumière dans le visible assurée par un transfert de charge ligand-métal.**
2. L'utilisation de complexes moléculaires, oxo-clusters et/ou des structures polymériques (1D) préformées comme une source de titane. Ces composés représentent une opportunité particulière en raison de leur réactivité plus faible que celle des alcoxydes de titane. Celle-ci peut être plus facilement contrôlée et permettra, *a priori*, de limiter la vitesse de précipitation du MOF et donc à améliorer la cristallinité.

Après avoir choisi le système ligand/cation métallique, l'étude de la réactivité de l'ion Ti<sup>4+</sup> vis-à-vis de certains ligands organiques spécifiques a été entreprise.

Ce manuscrit de thèse s'articule autour de cinq chapitres principaux :

### **Chapitre I-Etude bibliographique :**

Il porte sur une présentation de l'état de l'art des solides hybrides poreux cristallins « MOFs » : historique, méthodes de synthèse, stabilité et applications potentielles. Une seconde partie se focalise sur la chimie de coordination du titane(IV) ainsi que sur des rappels bibliographiques

relatifs aux composés moléculaires et polymériques à base de ce cation métallique (synthèses, structures et propriétés).

### **Chapitre II-Chimie moléculaire des catécholates de titane :**

Cette partie met en avant la chimie moléculaire du titane (IV) avec le catéchol. Nous présenterons la synthèse et la caractérisation de deux nouveaux catécholates de titane moléculaires en conditions hydrothermales. Enfin, nous décrirons des résultats préliminaires portant sur l'étude de la réactivité d'un catécholates de titane en solution vis-à-vis d'un autre ligand organique, l'acide oxalique, suivie par RMN <sup>1</sup>H (coll. Dr. M. Haouas, Institut Lavoisier de Versailles).

### **Chapitre III-Polymères de coordination à base de titane et de ligands hydroxycarboxyliques :**

Quelques exemples de composés moléculaires et polymériques à base de ligands hydroxycarboxyliques connus dans la littérature introduisent ce chapitre. Ensuite, nous décrirons la synthèse, la caractérisation, la détermination structurale [coll. Dr. N. Guillou (DRX) et Dr. C. Martineau (RMN), Institut Lavoisier de Versailles] et l'étude de certaines propriétés de nouveaux polymères de coordination cristallins (1D, 2D et 3D) formés entre le titane(IV) et l'acide 2,5-dihydroxytéréphtalique en conditions solvo- et hydrothermales.

### **Chapitre IV-Polymères de coordination à base de titane et de ligands polycatéchols :**

Une introduction générale met en avant l'intérêt du catéchol et quelques exemples de polymères de coordination hybrides à base de ligands polycatéchols. L'étude exploratoire de la réactivité de précurseurs de titane préformés (oxalates de titane et catécholates de titane) avec des ligands polycatéchols en conditions hydrothermales sera détaillée. Nous décrirons ensuite la synthèse et la caractérisation d'un nouveau polymère de coordination 3D cristallin formé entre le titane(IV) et le 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphénylène. Enfin, la synthèse et la caractérisation d'une nouvelle phase cristalline poreuse à base de titane et du 5,5'-(1,2,4,5-tétrazine-3,6-diyl)bis(benzène-1,2-diol) sera décrite.

### **Chapitre V-Tests de photoactivité :**

Nous débuterons ce chapitre par un bref rappel bibliographique sur la photocatalyse hétérogène et l'utilisation des semi-conducteurs classiques. Ensuite, nous présenterons l'utilisation des solides hybrides poreux de type « MOFs » en tant que photocatalyseurs hétérogènes en mettant en avant leurs avantages et limitations actuels. Les résultats relatifs aux propriétés optiques ainsi que les mesures de photoconductivité des solides obtenus au cours des chapitres précédents seront discutés. Nous clôturons ce chapitre par les résultats des tests photocatalytiques préliminaires portant sur la production de dihydrogène (coll. Prof. J. Gascon, TUDelft, Pays-Bas).



# Chapitre I

---

## **Etude bibliographique**



# **Sommaire**

1.1	Solides hybrides inorganiques-organiques poreux cristallins (« MOFs »).....	9
1.1.1	Introduction générale .....	9
1.1.2	Méthodes et conditions de synthèses .....	13
1.1.2.1	Synthèses conventionnelles .....	13
1.1.2.1.1	La température .....	14
1.1.2.1.2	Le solvant.....	15
1.1.2.1.3	Le pH .....	15
1.1.2.1.4	L'ajout d'un inhibiteur .....	16
1.1.2.1.5	Le choix du précurseur métallique.....	17
1.1.2.2	Synthèses alternatives .....	18
1.1.3	Stabilité des MOFs.....	18
1.1.3.1	Stabilité thermique .....	18
1.1.3.2	Stabilité Chimique .....	19
1.1.3.2.1	Stabilité en présence d'eau .....	19
1.1.3.2.2	Stabilité en pH.....	20
1.1.3.2.3	Stabilité en présence d'autres espèces .....	21
1.1.4	Applications potentielles.....	22
1.2	Titanium in coordination chemistry .....	23
1.2.1	The chemistry of Titanium : introduction .....	23
1.2.1.1	Early structures .....	26
1.2.1.2	Carboxylate based linkers .....	28
1.2.1.2.1	Molecular and 1D polymeric compounds.....	28
1.2.1.2.2	Titanium-based MOFs .....	32
1.2.1.2.3	Indirect synthesis of MOFs through ionic exchange .....	41
1.2.1.3	Phenolate based linkers.....	44
1.2.1.3.1	Hydroxycarboxylates .....	45
1.2.1.3.2	Phenolates .....	47
1.2.1.3.3	Catecholates .....	49
1.3	Conclusions.....	59
1.4	Références.....	60
	Objectifs de la thèse .....	67

# 1 Chapitre I : Etude bibliographique

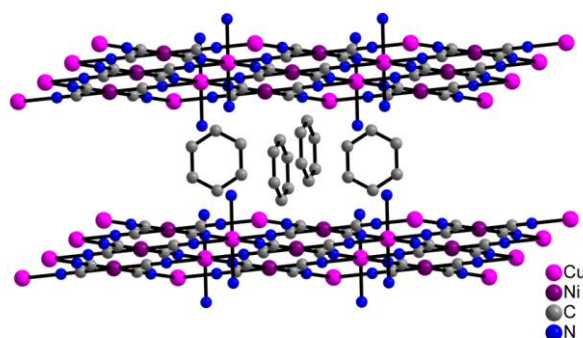
## 1.1 Solides hybrides inorganiques-organiques poreux cristallins (« MOFs »)

### 1.1.1 Introduction générale

Un matériau hybride est un matériau constitué à la fois d'une partie inorganique et d'une partie organique. Ceci permet, *a priori*, de combiner les propriétés (physico-chimiques, électriques, optiques...) des deux parties, avec à la clé un intérêt potentiel pour ce type de matériaux dans des domaines d'applications variés.

Dans cette partie, nous nous sommes focalisés sur les matériaux hybrides poreux cristallins de type « MOFs : Metal-Organic Frameworks »<sup>[1]</sup> ou « PCPs: Porous coordination Polymers » qui présentent l'une des catégories les plus récentes des matériaux poreux. Ce sont des polymères de coordination construits en associant des unités organiques et inorganiques par des liaisons fortes de type iono-covalentes.

L'histoire des MOFs et de leurs origines a été déjà discutée plusieurs fois dans la littérature ainsi que dans des mémoires de doctorat antérieures. Dans les années 60, le terme « coordination polymer » a été utilisé pour la première fois par J. Bailer pour décrire certaines structures comme le cyanure de nickel.<sup>[2]</sup> Néanmoins, ce type de composé était déjà connu. Un pigment de couleur bleu foncée, « le bleu de Prusse », a été mis au point dès le 18<sup>ème</sup> siècle. Ce pigment synthétique, utilisé en peinture est un polymère de coordination cristallin tridimensionnel de formule  $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6].x\text{H}_2\text{O}$ .<sup>[3]</sup> Au début du 20<sup>ème</sup> siècle, un autre exemple de polymères de coordination à charpente ouverte a été synthétisé. Ce sont les clathrates d'Hoffman, connus depuis longtemps, de formule:  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4].n(\text{solvant})$  constitués d'un réseau de plans formés par des cations de nickel  $\text{Ni}^{2+}$  qui se connectent à des ligands de type cyano. La coordinance du nickel est complétée par deux molécules d'ammoniaque.<sup>[4]</sup> (Figure 1)

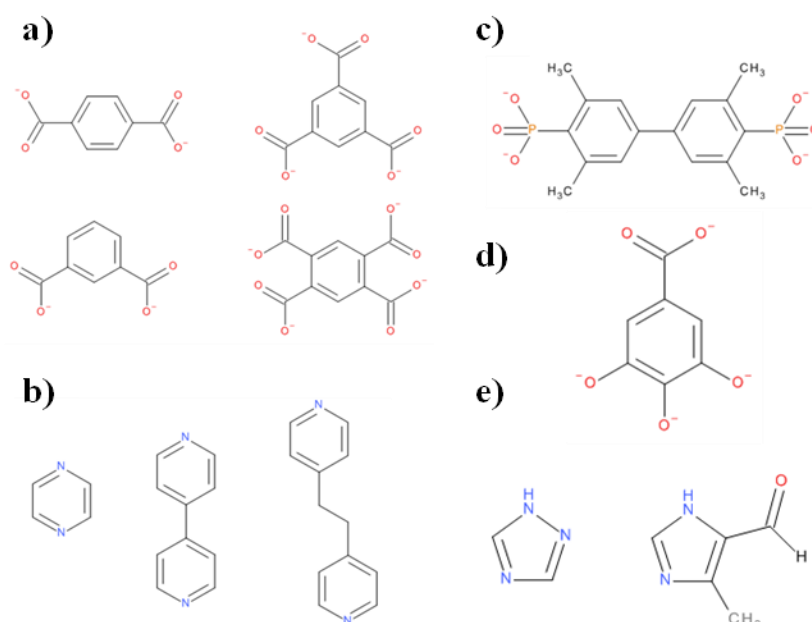


**Figure 1.** Structure cristalline du clathrate d'Hoffman de formule  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4].n(\text{solvant})$  [ $n = 2$  et solvant =  $\text{C}_6\text{H}_6$ ].<sup>[4]</sup>

Ce type de matériau a permis de mettre en évidence dans les années 70 de nouveaux solides similaires aux clathrates d'Hoffman avec d'autres cations métalliques (Mn, Fe, Zn, Cd, Co ou Cu) et divers molécules « hôte » comme le pyrrole, le thiophène, le dioxane...<sup>[4-6]</sup> Ces

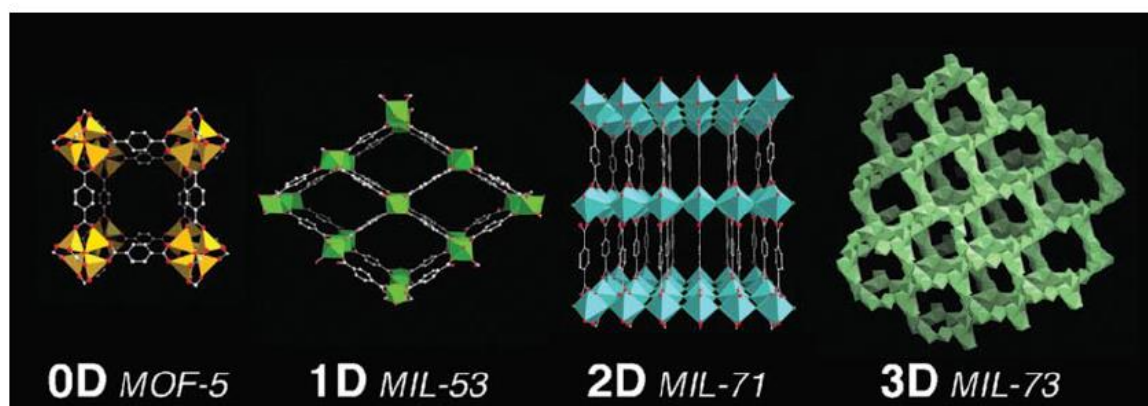
premiers polymères de coordination à charpente ouverte se limitent à l'utilisation de métaux de transition divalents et de ligands azotés neutres et anioniques et présentent en plus de liaisons de coordination, des liaisons relativement faibles (liaisons de type van der Waals ou hydrogène).<sup>[7]</sup> A l'approche des années 90, le domaine de polymères de coordination a connu un essor nouveau. Les travaux de Robson et Hoskins<sup>[8]</sup> ont abouti à la découverte d'un solide à charpente ouverte formé à partir de l'assemblage de cations  $\text{Cu}^+$  et de ligands organiques tétraédriques 4,4',4'',4'''-tétracyanotétraphénylméthane  $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4$ , la topologie du réseau final (ici, de type diamant) étant imposée/contrôlée par la géométrie du constituant organique et la sphère de coordination du cation. La porosité potentielle de tels solides pourrait être utilisée pour des applications variées (tamis moléculaires, échangeurs d'ions...) et a par la suite conduit à les considérer comme une nouvelle classe de polymères de coordination. En particulier, du fait de leur caractère hybride, ces matériaux présentent une grande variété de composition, de structure et de porosité. Ces aspects en ont fait des candidats intéressants pour le stockage de gaz stratégiques<sup>[9]</sup> (hydrogène et méthane), la capture du dioxyde de carbone<sup>[9]</sup>, ou encore comme catalyseurs hétérogènes<sup>[10]</sup>... Il est commun de nommer ces composés en fonction du nom du laboratoire où ils ont été découverts: MIL-*n* pour Matériaux de l'Institut Lavoisier, HKUST-*n* pour Hong Kong University of Science and Technology, etc...

Dans ces solides, les unités organiques sont en général des ligands polytopiques, donc présentant au moins deux fonctions complexantes qui pouvant se coordiner à des cations métalliques selon divers modes de coordination. Les fonctions les plus souvent rencontrées sont les groupes phosphonates, azolates, ligands neutres N-donneurs et surtout carboxylates, et plus récemment phénolates. Quelques exemples de ligands sont représentés dans la figure ci-dessous.



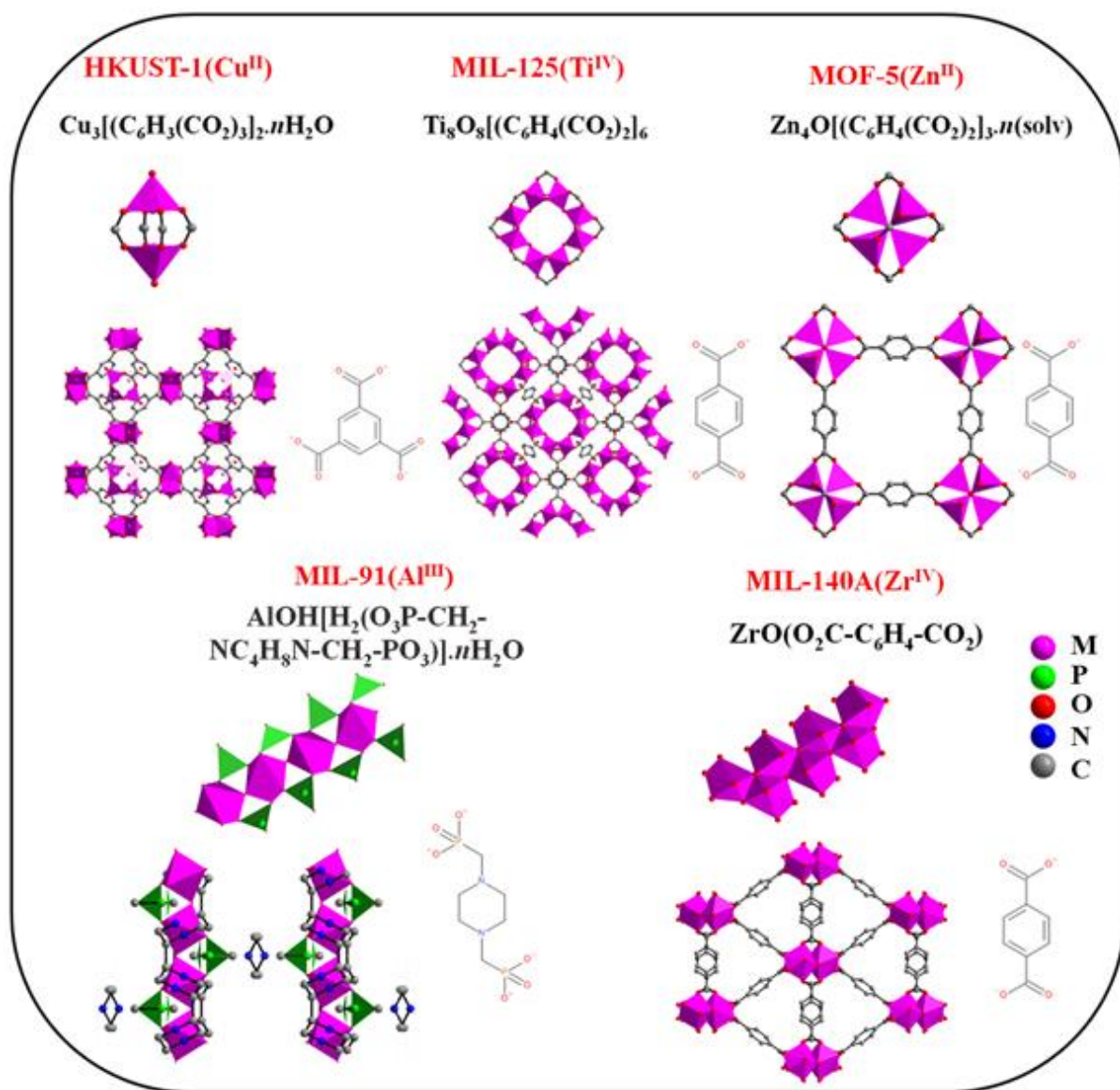
**Figure 2.** Exemples de ligands organiques polytopiques représentatifs avec différentes fonctions complexantes et géométries: a) carboxylates, b) ligands N-donneurs, c) phosphonates, d) carboxy-phénolate et e) azolates.

Concernant la partie inorganique, elle peut être construite quasiment à partir de n'importe quel cation : ainsi, même si les métaux de transition sont les plus communément utilisés, les lanthanides, les actinides, les éléments du bloc *p* ainsi que ceux du bloc *s* sont également considérés. Dans les premiers MOFs décrits, la partie inorganique était constituée soit de polyèdres isolés ou de clusters moléculaires, des motifs communs en chimie de coordination. Il a par la suite été démontré que ces solides hybrides pouvaient être construits à partir de briques inorganiques de dimensionnalité plus élevée : chaînes (1D), plans (2D), voire réseaux (3D) inorganiques.



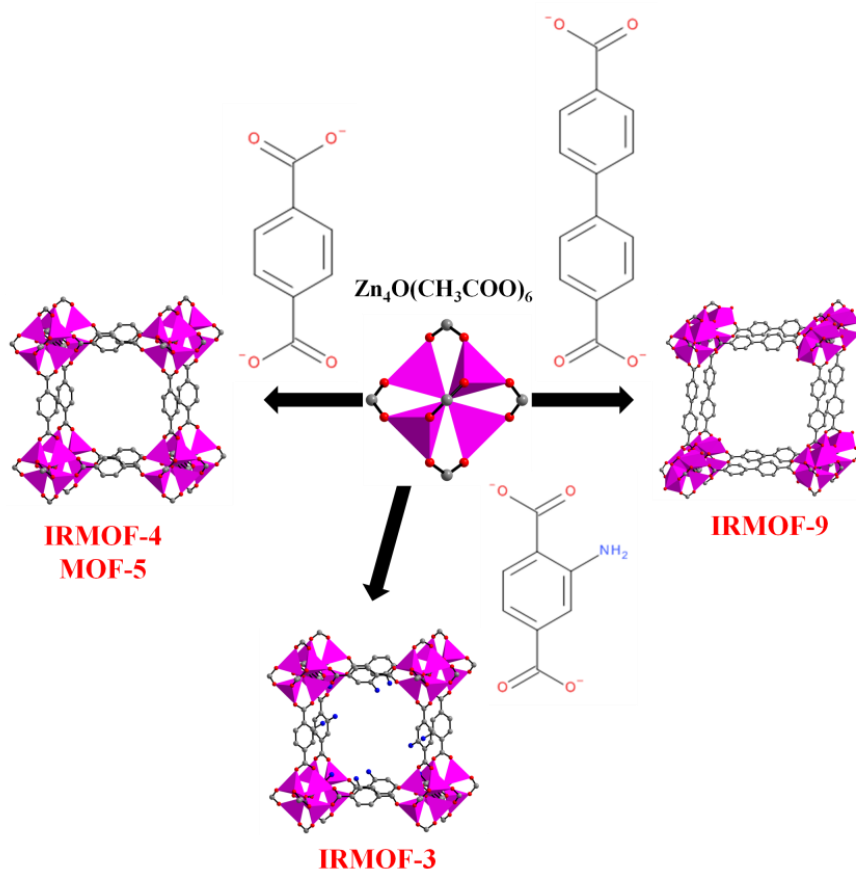
**Figure 3.** Exemples de MOFs à base d'unités organiques de dimensionnalité variable.<sup>[11,12]</sup> MOF-5<sup>[13]</sup> :  $Zn_4O[(C_6H_4)(CO_2)_2]_3$ ; MIL-53<sup>[11,14-16]</sup> :  $M(OH)[C_6H_4(CO_2)_2]$  avec  $M = Fe^{(III)}$ ,  $V^{(III/IV)}$  (MIL-47),  $Cr^{(III)}$ ,  $Al^{(III)}$ ,  $In^{(III)}$ ,  $Ga^{(III)}$  et  $Sc^{(III)}$ ; MIL-71<sup>[17]</sup> :  $V^{III}_2(OH)_2F_2[O_2C-C_6H_4-CO_2] \cdot H_2O$  et MIL-73<sup>[12]</sup> :  $[Ni_7(C_4H_4O_4)_4(OH)_6(H_2O)_3] \cdot 7H_2O$ .

La topologie du réseau final dépend de la géométrie des deux constituants, les MOFs ont été décrits de la même façon que les solides poreux inorganiques classiques comme les zéolithes et les métallophosphates. En effet, le squelette tridimensionnel peut être décrit pour chacun d'entre eux par l'association d'unités secondaires de construction (SBU). Alors que dans les composés zéolithiques la SBU est purement inorganique (entités tétraédriques  $SiO_4$ ,  $PO_4$ ,  $AsO_4$ ,  $SO_4$ , associées à des cations métalliques en coordination quatre, cinq ou six), dans les solides hybrides, des SBUs inorganiques et organiques coexistent.<sup>[1]</sup> Par conséquent, les possibilités de structures de MOFs deviennent quasi-infinies dépendant de la géométrie des briques inorganiques et organiques et de leurs combinaisons. Dans la Figure 4, nous représentons quelques exemples de structures de MOFs les plus connues et étudiées jusqu'à présent.



**Figure 4.** Représentations de cinq exemples de structures types de MOFs : HKUST-1<sup>[18]</sup>, MIL-125<sup>[19]</sup>, MOF-5<sup>[20]</sup>, MIL-91<sup>[21]</sup> et MIL-140A<sup>[22]</sup>. (M = cation métallique).

D'autre part, il est possible d'utiliser la richesse de la chimie organique, pour moduler, à géométrie du ligand fixée, les propriétés (d'adsorption, ou physiques) du solide final. Les MOFs peuvent être fonctionnalisés via l'introduction d'une fonction chimique à la surface ou à l'intérieur du réseau ou des pores, par voie directe ou post-synthèse. Il est de plus envisageable, en augmentant la taille de l'espaceur constitutif du ligand, de produire des solides « isoréticulaires », présentant la même topologie, mais des pores de plus grande dimension. Un des premiers exemples est la série de dicarboxylates de Zn(II) « IRMOFs » représentée dans la figure ci-dessous.<sup>[23]</sup>



**Figure 5.** Illustration de la formation du réseau étendu IRMOF-9 et de celui fonctionnalisé par le groupe amino IRMOF-3.<sup>[23]</sup>

### 1.1.2 Méthodes et conditions de synthèses

Les méthodes de synthèse utilisées pour la préparation des MOFs ont été décrites en détail dans la revue de Stock et Biswas<sup>[24]</sup> dans laquelle sont distinguées les méthodes de synthèse par voie conventionnelle des autres par voies alternatives (micro-ondes, électrochimique ou mécanique). Dans cette partie, les méthodes de synthèse conventionnelles, en particulier en conditions solvothermales, seront tout particulièrement abordées, car ce sont celles qui ont été utilisées au cours de cette thèse.

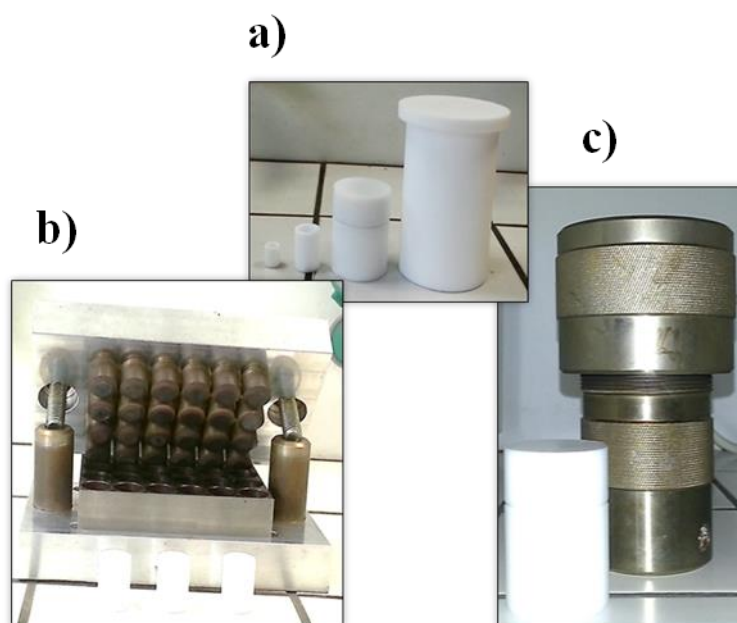
#### 1.1.2.1 Synthèses conventionnelles

La plupart des MOFs sont synthétisés en solution (eau, solvant organique), à partir du ligand organique (généralement sous sa forme acide) et de sels métalliques, le tout étant initialement plus ou moins soluble. On distingue généralement les synthèses hydro/solvo-thermales, qui ont lieu en enceinte fermée à des températures supérieures à la température d'ébullition du solvant, des synthèses qui ont lieu au-dessous ou au point d'ébullition du solvant sous pression ambiante (par exemple : synthèse au reflux). L'une des principales difficultés expérimentales lors de la synthèse des MOFs est de déterminer les conditions de synthèse qui conduisent à des blocs de construction inorganiques bien définis, leurs formes dépendant à la fois de la nature de la fonction complexante en jeu, de la chimie en solution spécifique du

système métallique considéré, et des conditions de synthèse, le ligand lui restant généralement intact durant la synthèse.

Une deuxième difficulté est-elle reliée aux aspects cinétiques : la vitesse de réaction doit être appropriée pour permettre la nucléation et la croissance d'une phase donnée, le but étant d'obtenir des composés bien cristallisés, de préférence sous la forme de monocristaux de dimension suffisante (> micron). Suivant la nature du cation, la maîtrise de ces paramètres sera plus ou moins difficile (voir plus loin le cas du titane).

Ainsi, la découverte de nouveaux MOFs passe le plus souvent par une étape de synthèse exploratoire, dans laquelle de nombreux paramètres expérimentaux sont testés. Dans cette partie, il est intéressant de relier certains paramètres physico-chimiques (température, solvant, pH...voir plus bas) et leurs effets sur la synthèse. Pour cela, l'utilisation des réacteurs « haut-débit », qui combinent miniaturisation et parallélisation de réacteurs conventionnels, est pertinente : elle permet d'effectuer un grand nombre de synthèse simultanément afin d'optimiser dans un temps minimal la cristallinité et d'établir les diagrammes de phase. Un exemple de réacteur solvothermal « haut-débit », consistant en une série de 24 réacteurs de 1.5 mL, et comparé à un réacteur Paar conventionnel de 25 mL est décrit dans la Figure 6.



**Figure 6.** a) Réacteurs de différents volumes (0.5, 1.5, 25 et 125 mL), b) exemple de réacteur solvothermal « haut-débit », consistant en une série de 24 réacteurs de 1.5 mL et c) un autoclave conventionnel avec un réacteur de 25 mL.

L'effet de certains de ces paramètres physico-chimiques sur la synthèse des MOFs est brièvement décrit ci-dessous.

#### 1.1.2.1.1 La température

La température de réaction est l'un des facteurs les plus importants en synthèse hydro-/solvothermale, même si elle est rarement mesurée in-situ dans le milieu réactionnel (en cas d'utilisation des réacteurs en téflon). Elle a différents effets :

- Elle influe sur la nature du produit formée : de manière générale, l'augmentation de la température favorise l'augmentation de la dimensionnalité de la SBU inorganique et du solide final, ainsi que sa densité. Ceci a par exemple été démontré en 2005 par Forster et al.<sup>[25]</sup> dans le cas du couple acide succinique/cobalt (II) : cinq succinates de cobalt de dimensionnalités variées ont été obtenus en variant la température.
- Elle influe sur la cristallinité des produits formés : dans certains systèmes, par exemple dans le cas des carboxylates de Cr(III), le cation étant peu réactif, il est nécessaire d'utiliser des températures élevées (> 130°C) pour atteindre une cristallinité appropriée.<sup>[26]</sup> A l'inverse, pour d'autres cations, il est possible de produire des solides bien cristallisés même à température ambiante, c'est par exemple le cas du MOF-5<sup>[20]</sup>. Enfin, une température élevée peut même conduire à la dégradation du MOF obtenu.
- Elle peut aussi influencer fortement la morphologie des cristaux (taille et forme) en impactant les mécanismes de nucléation et de croissance. Par exemple, le benzènetricarboxylate de Cu(II), HKUST-1, a été obtenu à basse température de réaction (75°C) sous forme de cristaux octaédriques (~15 µm), tandis que des températures plus élevées ont conduit à des cristaux avec des faces et des arêtes moins définies.<sup>[27]</sup>

#### 1.1.2.1.2 Le solvant

La synthèse conventionnelle nécessite la présence d'un solvant qui peut-être soit l'eau (synthèse hydrothermale) soit un solvant organique (synthèse solvothermale). Celui-ci permet de solubiliser (au moins dans une certaine mesure) les réactifs de départ et peut dans certains cas jouer le rôle d'un agent « template ». Les solvants organiques les plus couramment utilisés sont polaires, tels que le N,N-diméthylformamide, le N,N-diéthylformamide, l'acétonitrile, l'acétone, l'éthanol, le méthanol... Des mélanges de solvants ont également été utilisés : par exemple, le MIL-125(Ti)<sup>[19]</sup> a été obtenu dans un mélange DMF/MeOH. Dans certains cas, en partant du même ligand organique et précurseur métallique et en utilisant différents solvants, on peut obtenir différentes structures. Li et al.<sup>[28]</sup>, en partant du nitrate de Cd(II) comme précurseur métallique et de l'acide diphenyle tricarboxylique et par l'utilisation de différents solvants (DEF, DMA et DEA), trois polymères de coordination avec différents modes de coordination entre le cation métallique et le ligand organique ont été obtenus. En plus, Seoane et al.<sup>[29]</sup> ont démontré que le rapport molaire H<sub>2</sub>O/EtOH influe sur la synthèse des trimésates d'Al(III). Un rapport molaire de 1.5 favorisant la formation du MIL-100(Al)<sup>[30]</sup> pur alors que l'augmentation de la concentration en eau favorise la formation de la phase du MIL-96(Al)<sup>[31]</sup>.

#### 1.1.2.1.3 Le pH

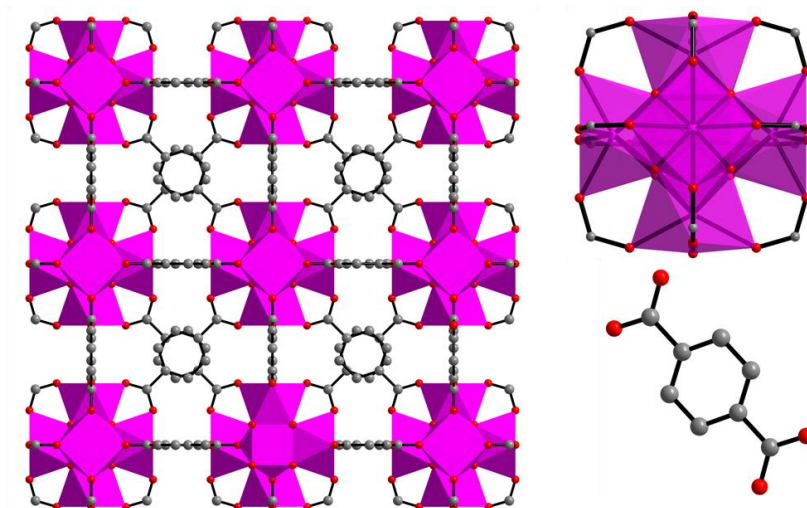
Le pH est un facteur très important lors de la synthèse des MOFs. Cela contrôle à la fois l'état de protonation du ligand et la nature des espèces métalliques présents dans le milieu (oxydes, hydroxydes, espèces moléculaires) qui dépend fortement de la nature du cation métallique. Pour des cations fortement chargés, les oxydes dominant même en conditions acides. C'est pourquoi la synthèse des MOFs à base des métaux tri- et tétravalent s'effectue en conditions acides.<sup>[32]</sup> Par conséquent, cela peut avoir un effet sur :

- la nature du MOF formé : l'état de protonation du ligand organique influe sur le mode de coordination avec le cation et la nature de la brique inorganique formée. Le pH a par exemple



été un paramètre important dans la synthèse du MIL-96<sup>[31]</sup>, MIL-100,<sup>[30]</sup> et MIL-110.<sup>[33]</sup> Ce paramètre conditionne le produit final [MIL-96 (pH 1 à 3), MIL-100 (pH 0.5 à 0.7), et MIL-110 (pH 3.5 à 4)].<sup>[29]</sup>

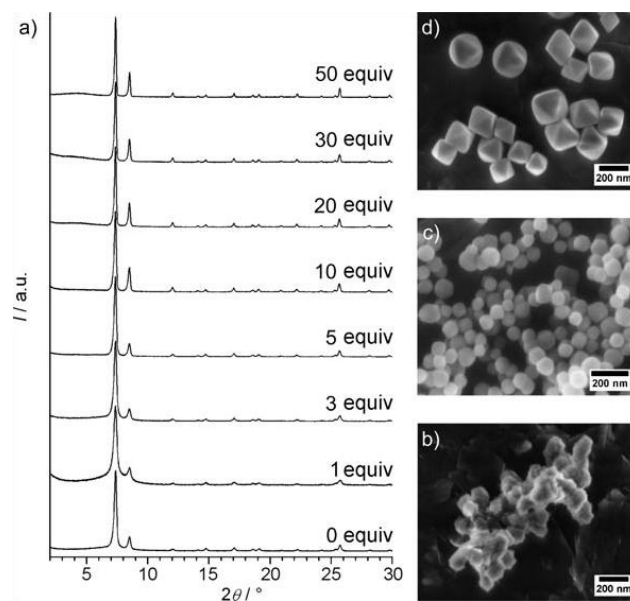
- la cinétique de cristallisation : le pH peut aussi influencer la vitesse de cristallisation et la cristallinité. Dans certains cas, l'ajout d'une solution d'acide chlorhydrique HCl peut ralentir la déprotonation du ligand organique et ainsi la vitesse de cristallisation, et permet d'améliorer la croissance cristalline dans le cas par exemple de l'UiO-66(Zr<sup>IV</sup>).<sup>[34]</sup>



**Figure 7.** Structure cristalline du dicarboxylate de zirconium (IV), l'UiO-66(Zr<sup>IV</sup>)<sup>[35]</sup> de formule  $Zr_6O_4(OH)_4[(C_6H_4(CO_2)_2)]_6$ .

#### 1.1.2.1.4 L'ajout d'un inhibiteur

L'inhibiteur est en général un ligand organique monotopique ajouté au milieu réactionnel en excès (par rapport au cation métallique) qui rentre en compétition avec le ligand organique polytopique pour la coordination du cation métallique. Il va ainsi ralentir la cristallisation, et donc permettre de moduler la taille des cristallites. Cette approche a été utilisée par Tsuruoka et al.<sup>[36]</sup> ainsi que Diring et al.,<sup>[37]</sup> qui par ajout d'acide acétique et d'acide dodecanoïque ont produit certains MOFs sous forme de nanoparticules. Elle a été aussi utilisée par Abid et al.<sup>[38]</sup> qui ont observé que l'ajout de l'hydroxyde d'ammonium NH<sub>4</sub>OH favorise la formation des cristaux d'UiO-66(Zr<sup>IV</sup>), de plus petite taille (compris entre 63 et 17 nm). De même, Schaate et al.<sup>[39]</sup> ont mené une étude sur l'influence de certains modulateurs et ont démontré que l'addition de l'eau entraîne une diminution de la taille des cristallites. A l'inverse, suivant cette même méthode tout en diminuant le nombre de germes, cela conduit à des cristallites de plus grande taille. Cette méthode a été utilisée par Schaate et al.<sup>[39]</sup> avec une taille et morphologie des produits changeant avec l'augmentation de la concentration des modulateurs (acide acétique et benzoïque) pour produire des carboxylates de zirconium sous forme monocristalline. Les images SEM montre que l'augmentation de la quantité de l'acide benzoïque entraîne une formation de larges cristaux (Figure 8).



**Figure 8.** a) Diffractogrammes des rayons X du benzènedicarboxylate de zirconium (IV) préparés avec différentes quantités d'acide benzoïque comme modulateur. Images SEM de ces MOFs en présence de b) 0, c) 10, et d) 30 équivalents d'acide benzoïque par rapport au  $ZrCl_4$ .<sup>[39]</sup>

Très récemment, certains acides aminés se sont révélés être des modulateurs efficaces pour la préparation de monocristaux de MOFs à base de zirconium et de hafnium.<sup>[40]</sup>

#### 1.1.2.1.5 Le choix du précurseur métallique

La nature du précurseur métallique influence la réactivité du cation métallique en solution. Prenons l'exemple du titane(IV). Le  $TiCl_4$  est le précurseur de Ti(IV) le plus réactif. En présence de traces d'eau, il s'hydrolyse très rapidement pour former du  $TiO_2$ . L'utilisation d'alcoxydes de titane tel que l'isopropoxyde de titane, permet de diminuer cette réactivité même s'il s'avère toujours très difficile de la contrôler en milieu aqueux. La force de complexation a par ailleurs un effet important sur la réactivité du précurseur métallique [alcooolates vis à vis des acétylacétates tel que l'oxyacétylacétate de titane(IV) ou  $TiO(acac)_2$ ]. De plus, l'utilisation de précurseurs métalliques avec un encombrement stérique plus important permet de diminuer cette activité et ainsi de mieux contrôler la cristallisation. Ceci ouvre la voie vers la synthèse de MOFs à partir de précurseurs métalliques sous forme de complexes moléculaires de titane en présence du ligand organique polytopique désiré. Cette voie de synthèse sera décrite dans les chapitre III et IV. Cela conduit à l'idée de la synthèse par échange de ligand (monotopique du complexe moléculaire par le ligand polytopique pour le MOF) et ainsi passer de l'échelle moléculaire à l'échelle polymérique. Par contre, la conservation de cette brique n'est pas garantie dans tous les cas.

### 1.1.2.2 Synthèses alternatives

Le Tableau 1 résume brièvement les différentes méthodes de synthèses alternatives.

**Tableau 1.** Différentes méthodes de synthèses alternatives pour les MOFs.

Synthèse	Conditions de synthèse	Principe	Avantages	Limitations
<b>Par irradiation micro-ondes</b>	Variable	Phénomène physique : absorption des rayonnements électro-magnétiques (chauffage homogène et rapide) Ex : MIL-100(Cr). <sup>[41]</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Vitesse de réaction rapide</li> <li>• Contrôle de la taille des particules</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Enceinte fermée</li> <li>• Reproductibilité</li> </ul>
<b>Par voie électro-chimique</b>	Variable	Synthèse des poudres et des films micro-cristallins par électro-cristallisation. Ex : HKUST-1. <sup>[42]</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Synthèse en continu</li> <li>• Absence de contre-ions</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Difficile à manipuler</li> </ul>
<b>Par voie mécanique</b>	Pression atmosphérique	Formation d'un solide à partir de précurseurs purs sous forme de poudre par broyage. Ex: ZIF-8. <sup>[43]</sup>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Absence de solvants</li> <li>• Vitesse de réaction rapide</li> <li>• Rendements élevés</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Nombre restreints de composés</li> </ul>

### 1.1.3 Stabilité des MOFs

La stabilité des MOFs, en température et/ou vis à vis de différentes espèces est un paramètre critique en vue d'applications.

#### 1.1.3.1 Stabilité thermique

Les MOFs sont généralement stables sous air jusqu'à une température comprise entre 200 et 400°C, parfois 500°C. Cette stabilité relative limitée (par rapport aux matériaux poreux

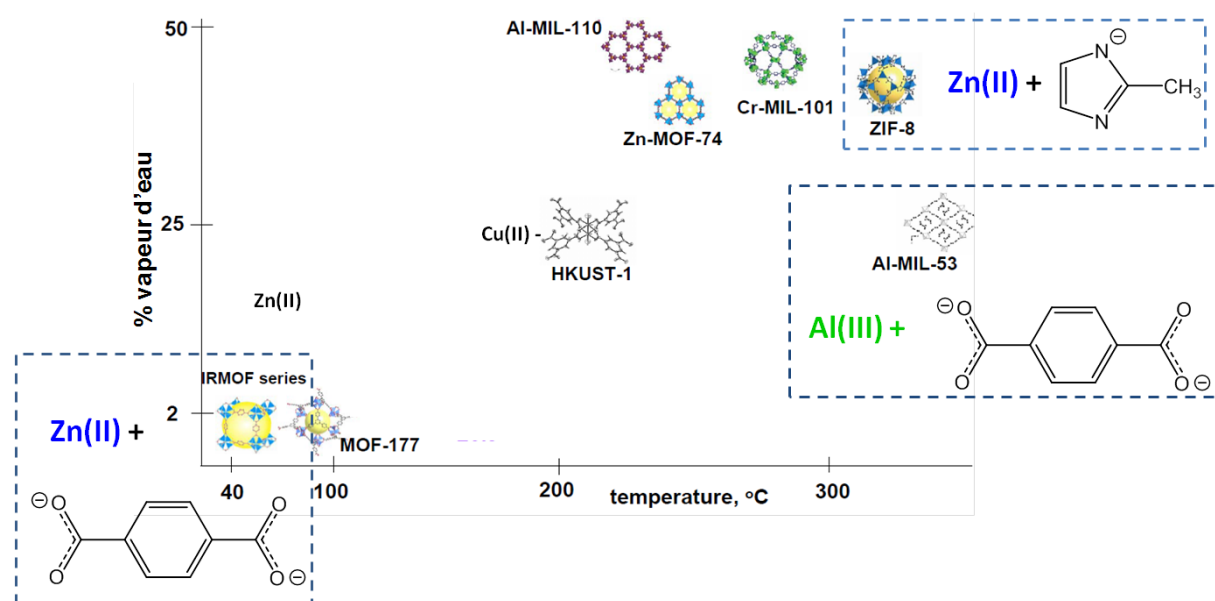
inorganiques comme les zéolithes) est principalement associée à la combustion du ligand organique, et donc dépendante de sa nature intrinsèque. Ainsi, la stabilité thermique des MOFs à base des carboxylates et d'imidazolates est souvent supérieure à celle des phénolates, du fait de l'oxydation aisée de ces groupements.<sup>[44]</sup> A fonction complexante fixée, l'ajout de fonctions supplémentaires sur le ligand conduit souvent à un abaissement significatif de la stabilité thermique : c'est par exemple le cas des fonctions amino-, nitro- et méthyl dans MIL-125(Ti), MIL-53(Fe) et MIL-53(Al) respectivement.<sup>[45]</sup> Enfin, à structure fixée (par exemple MIL-53), le cation métallique a aussi un effet important : les composés à base d'Al(III) sont généralement plus stables que les composés à base de cations de métaux de transition (Fe, Cr).

### 1.1.3.2 Stabilité Chimique

Du fait de la relative instabilité du MOF-5 en présence d'eau (longtemps considéré comme l'archétype du MOF), ces solides ont la réputation d'être assez instables chimiquement. Cette instabilité est principalement associée à la rupture de la liaison cation-ligand, via l'insertion d'une espèce en compétition. Elle est donc dépendante de la force de cette liaison et du mode de coordination, et donc très variable d'un solide à l'autre.

#### 1.1.3.2.1 Stabilité en présence d'eau

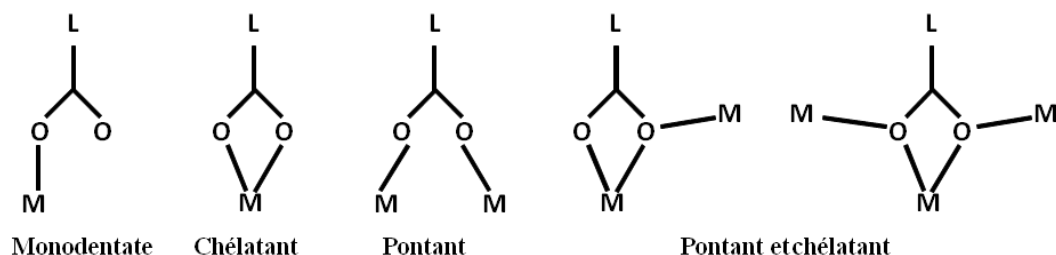
L'eau, qu'elle soit présente sous forme gazeuse ou liquide (solvant), peut facilement entrer en compétition avec le ligand dans la sphère de coordination du cation pour conduire à l'hydrolyse de la liaison cation-ligand et par la suite la destruction du réseau. Ceci constitue un frein au développement des MOFs pour de nombreuses applications impliquant la présence d'eau. Cette instabilité est cependant fortement dépendante du couple cation/ligand. Dans une étude publiée en 2009, Low et al.<sup>[46]</sup> ont étudié la stabilité hydrothermale de divers MOFs, notamment les composés « de référence » : MOF-5, MOF-74, MIL-101(Cr), etc...



**Figure 9.** Digramme représentant la stabilité à l'eau de différents MOFs (Low et al.<sup>[46]</sup>).

Les résultats de cette étude sont regroupés dans la Figure 9, qui indique la stabilité maximale en température de chaque MOF en présence de vapeur d'eau. A ligand donné (par exemple le téréphtalate), comme le montre la comparaison entre le MOF-5 (très instable) et les solides MIL-101(Cr) et MIL-53(Al), la stabilité d'un MOF augmente avec la densité de charge du cation métallique (acidité), du fait d'une liaison cation-ligand plus forte. D'autre part, à cation donné ( $Zn^{II}$ ), les MOFs à base de ligands imidazolates sont plus stables que ceux construits à partir de ligands carboxylates en rapport avec une modification du  $pK_a$  de la fonction complexante. Low et al.<sup>[46]</sup> ont également observé que, à cation fixé (par exemple dans le cas des MOFs au Zn, MOF-5 et MOF-74), les MOFs dans lesquels le cation est hexacoordiné (généralement octaédrique) sont plus stables que ceux dans lesquels il est tetracoordiné (généralement tétraédrique). Une explication est qu'un nombre de coordination plus faible rend plus aisée l'approche d'une molécule d'eau pour se coordiner.

Par ailleurs, pour un cation et un ligand fixé, les modes de coordination entre le métal et le ligand jouent aussi un rôle. Par exemple, dans le cas des ligands carboxylates bidentates (les plus utilisés à l'heure actuelle dans la préparation des MOFs), les modes de coordination entre le cation et le ligand sont assez variés (Figure 10).



**Figure 10.** Représentations des modes de coordination entre un cation M et un ligand carboxylate (reproduit d'après la thèse de Nguyen<sup>[47]</sup>).

En chimie de coordination, les modes chélatant et pontant comme mode de coordination entre le cation et le ligand (carboxylates, catécholates...) conduisent à des structures généralement plus stables que le mode monodentate, comme dans le cas des complexes moléculaires.

### 1.1.3.2.2 Stabilité en pH

Le cation métallique et le ligand influent sur la stabilité en pH. D'une part, une valeur de  $pK_a$  du ligand plus élevée conduit à des MOFs plus stables en milieu neutre et basique (liaison ligand-cation plus forte). Par exemple, les carboxylates métalliques ( $pK_a \sim 4-5$ ) sont généralement plus stables en milieu acide que les catécholates ( $pK_a$  de l'ordre de 10) qui sont plus stables en milieu neutre et basique.

Pour des applications dans le domaine biomédical, la stabilité des MOFs en milieu physiologique est un paramètre clé. Dans une première approche, la stabilité des MOFs en milieu PBS a été étudiée. Le milieu PBS est un tampon phosphate salin, couramment utilisé en biomédecine pour mimer le milieu physiologique, de pH 7.4 et contient une grande quantité d'espèces phosphates, susceptible d'entrer en compétition avec le ligand organique pour complexer les cations. Alors que les carboxylates de  $Fe^{[48]}$  et de  $Zn^{[49]}$  se sont révélés instables en milieu PBS à 37°C, le MIL-163( $Zr^{IV}$ )<sup>[49]</sup>, construit à partir d'un ligand

polyphénolate (ici gallate), s'est révélé très stable. Ici, la force de complexation relative des trois fonctions (carboxylates, phosphates et gallates) expliquerait ce phénomène.

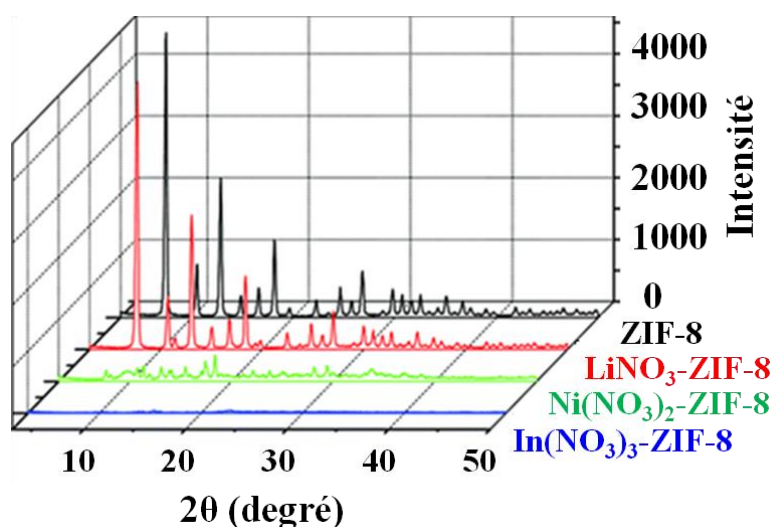
D'autre part, la nature du cation influence la stabilité en pH. Kang et al.<sup>[50]</sup> ont par exemple étudié la stabilité relative de la série de composés isotypes MIL-53/MIL-47 formulés  $M^{III}(OH)(BDC)$   $M = Al$ ,<sup>[15]</sup>  $Cr$ <sup>[11]</sup> et  $V(O)BDC$ <sup>[16]</sup>. La stabilité chimique aux acides, aux bases, et à l'eau diminue dans l'ordre de  $Cr-BDC > Al-BDC > V-BDC$ . Les auteurs proposent que cette différence soit liée à la réactivité des cations, le Cr(III) étant connu pour être relativement inerte.

### 1.1.3.2.3 Stabilité en présence d'autres espèces

Suivant l'application visée, l'eau n'est pas la seule espèce qui peut rentrer en contact avec le MOF et influencer sa stabilité. Toute autre espèce susceptible de substituer le ligand organique ou le cation inorganique peut avoir un effet.

En 2009, Hamon et al.<sup>[51]</sup> ont étudié l'adsorption de  $H_2S$  par plusieurs MOFs à base de cations trivalents, MIL-53( $Al^{III}$ ,  $Cr^{III}$ ,  $Fe^{III}$ ...) et tétravalents, MIL-47( $V^{IV}$ ). Cette étude a montré que les dicarboxylates à base des cations tétravalents et trivalents (V, Cr, Al) avec des structures comportant des chaînes d'octaèdres sont plus stables que celles présentant des trimères d'octaèdres MIL-100/101(Cr), en accord avec la présence potentielle de sites de coordination libres dans ces derniers. Dans le cas du MIL-53( $Fe^{III}$ ), une dégradation immédiate du composé est observée, associée à la formation de  $Fe^{II}S$ .

Enfin, l'exposition du MOF à un autre cation métallique en solution a été considérée. Dispersé dans une solution saline aqueuse, l'imidazolate de Zn(II), ZIF-8, s'est révélé stable en présence d'un sel de cation monovalent, puis a commencé à se dégrader en présence de cation divalent et enfin est totalement instable en présence d'un cation métallique trivalent. Ce comportement est à relier à la force de la liaison cation-ligand, qui augmente avec la charge du cation : lorsque le cation en solution conduit à des liaisons avec le ligand aussi forte (ou plus forte) que dans le MOF, celui-ci se dégrade (Figure 11).



**Figure 11.** Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du ZIF-8 exposé à différentes solutions salines.<sup>[52]</sup>

#### 1.1.4 Applications potentielles

Les MOFs ont reçu une attention considérable ces dernières années en raison de leurs potentialités dans de nombreux domaines, tels que :

- Le stockage de gaz (en particulier énergétique).<sup>[53,54]</sup>
- La séparation des fluides (gaz, liquides).<sup>[55,56]</sup>
- La biomédecine (en particulier le relargage contrôlé de principes actifs...)<sup>[48]</sup>.
- La catalyse hétérogène<sup>[57]</sup>.

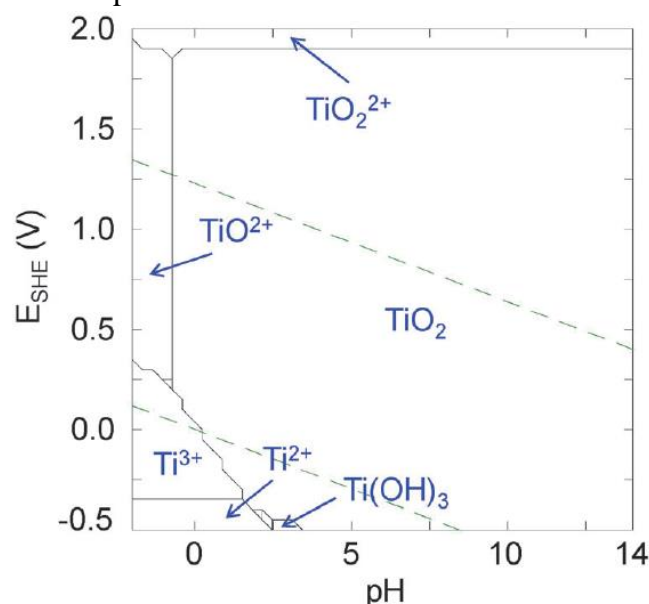
Cette thèse étant surtout centrée sur l'étude de la réactivité et la synthèse de nouveaux MOFs titane-phénolates. Ces applications ne seront pas décrites en détail, le lecteur intéressé pourra se tourner vers les articles de revue cités en référence. Le cas de la photocatalyse sera lui décrit en introduction du chapitre V.

La suite de ce chapitre permet d'introduire le sujet de thèse portant sur le choix du titane(IV) comme cation métallique et des ligands phénolates comme des ligands organiques, ainsi qu'un rappel sur la chimie de coordination du titane(IV), à la fois en solution et à l'état solide. Elle est présentée sous la forme d'une revue qui sera soumise ultérieurement.

## 1.2 Titanium in coordination chemistry

### 1.2.1 The chemistry of Titanium : introduction

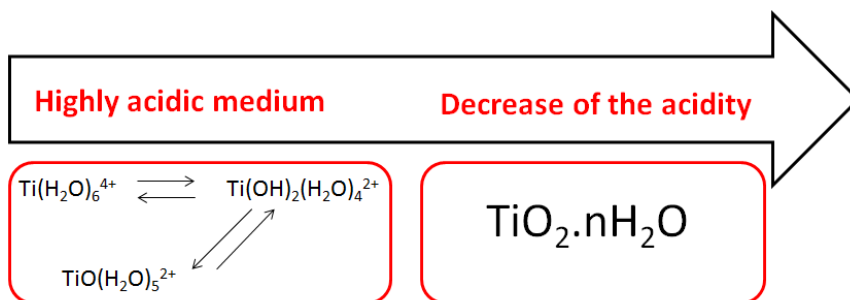
Among the numerous MOFs described in the literature, the metal parts consist primarily of divalent and trivalent transition metal (Zn, Cu, Fe, Co, Ni ...). This leads to thousands of open framework architectures but in most cases to poorly water stable MOFs. Increasing the charge of the metal cation is a powerful strategy to enhance the metal-ligand bond and thus the chemical stability. If the use of trivalent cation has been successful (Cr, Al, Fe...) to obtain porous water stable MOFs, tetravalent cations based MOFs are still scarce although very recent progresses have been achieved with zirconium. In this context, titanium as a tetravalent  $\text{Ti}^{4+}$  cation is a very attractive candidate to produce MOFs not only due to its high charge density favoring stronger coordination bonds but also to its low toxicity, redox activity ( $\text{Ti}^{4+}$  cation may be reduced to  $\text{Ti}^{3+}$  by photo-reduction) and photocatalytic properties. Thus, many research groups have focused on the incorporation of this cation into organic-inorganic hybrid compounds, porous or not, and their applications.<sup>[58-60]</sup> However, the  $\text{Ti}^{4+}$  cation with its high formal charge has a tendency to undergo spontaneous hydrolysis in aqueous media leading to an uncontrolled precipitation of  $\text{TiO}_2$ . This is demonstrated on the titanium pourbaix diagram (Figure 12) whereas that the area of titanium oxide is strongly dominating in comparison with soluble species.



**Figure 12.** Pourbaix diagrams of titanium calculated for  $[\text{Ti}^{4+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  at  $25^\circ\text{C}$  using the Hydra and Medusa software.<sup>[61]</sup> Green dashed lines :  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$  redox couples.

The condensation process of titanium in terms of acidity has been already proposed in the literature (Figure 13).<sup>[62-64]</sup> In an extremely acidic media,  $\text{TiO(H}_2\text{O)}_5^{2+}$  ions exist in equilibrium with  $\text{Ti(OH)}_2(\text{H}_2\text{O)}_4^{2+}$  species and  $\text{Ti(H}_2\text{O)}_6^{4+}$  cations. The progressive increase in pH induce the formation of  $\text{Ti}_3\text{O}_4^{4+}$  oligomers type, whose condensation eventually lead to colloidal species or  $\text{TiO}_2.n\text{H}_2\text{O}$  oxohydroxides type.





**Figure 13.** Hypothetic process of condensation of Titanium ions in solution at room temperature with the decreasing acidity. <sup>[62–64]</sup>

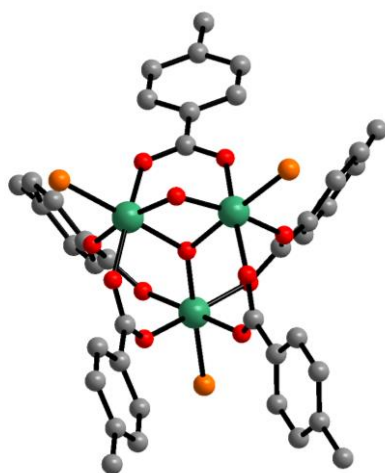
Consequently, the choice of the titanium precursor and the power of the complexing ligand are key factors to stabilize this ion in solution.

Titanium alkoxides, owing to their encumbered organic groups, stabilize to some extent titanium in solution by slowing down its rate of hydrolysis. Another way to circumvent this problem lies in the preparation of titanium oxo-clusters<sup>1</sup> based on organic complexing ligands such as carboxylate and phenolate derivatives. In these entities, titanium ions are surrounded by organic complexing linkers and thus more stable in comparison with titanium alkoxides. Since two decades there has been a strong effort to prepare new hybrid materials derived from such oxo-clusters.

In this part of the chapter, we propose an overview on the titanium coordination chemistry including the most relevant crystalline molecular coordination compounds as well as crystalline polymeric coordination networks, particularly, Metal-Organic Frameworks.

Titanium coordination chemistry is primarily based on the use of two types of precursors: titanium chloride and titanium alkoxides. First of all and although the challenging experimental conditions related to the use of  $\text{TiCl}_4$  (violent hydrolysis), a few attempts have been made to use this precursor to avoid the formation of alkoxides/aryloxides residues as impurities. For instance, the reaction of  $\text{TiCl}_4$  with *para*-substituted benzoic acids ( $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$ ; X = Me, Et, F or I),<sup>[65]</sup> leads to trinuclear oxo-clusters  $[\text{Ti}_3\text{Cl}_3(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{X-p})_5(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})]$  (Figure 14) with a good yield either in refluxing light petroleum or in the absence of solvent. These clusters show high stability even in the presence of an excess of acid ( $\text{TiCl}_4\text{:RCO}_2\text{H}$  1:4)

<sup>1</sup> In this manuscript « cluster » designates « oxo-cluster » and it is not limited to compounds presenting metal-metal bonds.



**Figure 14.** Molecular structure of  $[\text{Ti}_3\text{Cl}_3(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_4\text{X-p})_5(\mu\text{-O})(\mu_3\text{-O})]$ .<sup>[65]</sup>

In addition, the reaction of  $\text{TiCl}_4$  with  $\text{RCO}_2\text{H}$ , ( $\text{R} = \text{Me, Et or Bu}$ ) was studied under different conditions.<sup>[66]</sup> For example, a 1:1  $\text{TiCl}_4:\text{RCO}_2\text{H}$  ratio in light petroleum led to the formation of dinuclear species  $[\text{Ti}_2\text{Cl}_7(\text{O}_2\text{CR})(\text{RCO}_2\text{H})]$  ( $\text{R} = \text{Et or Bu}$ ) sensitive to air.  $^1\text{H}$  NMR and IR spectra suggest that in these structures, an acid molecule coordinated to one of two titanium ions, which are connected by a carboxylate (bridging bond) and two chlorine atoms.

Secondly, titanium alkoxides  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  can also easily lead to the formation of titanium oxo-clusters with a general formula of  $\text{Ti}_n\text{O}_m(\text{OR})_x(\text{L})_y$  whereas  $\text{Ti}_n\text{O}_m$  is the inorganic core around which an organic crown is linked to the titanium atom through strong bonds (ionocovalent). The chemistry of these clusters offers a high diversity in terms of size, geometry, solubility, reactivity, degree of O/Ti condensation, coordination number of titanium atoms and the variety of the organic complexing linkers (carboxylates, phosphonates,  $\beta$ -diketonates, phenolates...). They are synthesized in solution from a metal precursor in the presence either of a complexing ligand or in a controlled amount of water (control of  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$  ratio or water generated in situ by esterification). The main parameters to be controlled are : the nature of the metal precursor, the ligand (type and amount), the solvent (nature and amount), the amount of water added and the reaction conditions (time, pressure, inert atmosphere...).

$\text{TiCl}_4$  is far more reactive than alkoxides leading to strongly acidic conditions and explain why titanium alkoxides are typically used. Their reactivity towards multipodal ligands, such as 1,3-propanediol<sup>[67]</sup>, has been thoroughly studied and follows two main rules. The first one shows that bridging OR groups are systematically more basic than terminal ones and thus should be selectively attacked or substituted by OH or OX groups. This has been confirmed through the analysis of the chemical reactivity of  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  with tris(hydroxymethyl)nitromethane ( $\text{H}_3\text{-THMNM}$ ) based on the partial charge distribution and NMR spectroscopy<sup>[68]</sup>. The second main rule is related to the electrophilic character of titanium in solution and explains why it is so difficult to control the spontaneous hydrolysis of titanium alkoxides. This is demonstrated through the change in coordination number from 4 or 5 in  $\text{Ti}(\text{OR})_4$  to 6 in  $\text{TiO}_x(\text{OR})_y(\text{Oac})_z$  derivatives, as evidenced through the use of ESR, IR, XANES/EXAFS and  $^{13}\text{C}$  CPMAS NMR.

### 1.2.1.1 Early structures

The structure of series of titanium-based hydrid materials (clusters, coordination polymers, MOFs...) have been reported showing the various coordination modes between the titanium and the organic linkers. Generally, these compounds are characterized by single-crystal (or powder) X-ray diffraction, while  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  and  $^{17}\text{O}$  NMR are used to follow their stability and reactivity in solution.

The reactivity of  $\text{TiCl}_4$  with inorganic anionic ligands has been already studied with fluorides, chlorides, sulfates and phosphates.<sup>[63,69–72]</sup> In the field of inorganic molecular sieves<sup>[73]</sup>, the first microporous reported materials were zeolites, natural aluminosilicates, known since the 18<sup>th</sup> century. Then the attention was turning to the development of new synthetic molecular sieve materials, composed from interconnected octahedral and tetrahedral oxide polyhedra, to obtain new topologies, novel compositions or larger pores.<sup>[74]</sup> A particular attention has been devoted to the introduction of active heteroelements into the frameworks mainly for catalytic or separation purposes. Microporous titanium silicates have particularly attracted interest since the discovery of the first titanium silicate TS-1 an active catalyst in oxidation reactions.<sup>[75]</sup> In 1989, a new family of microporous three dimensional titanosilicates frameworks was discovered and named ETS (ETS stands for Engelhard Corporation TitanoSilicate). The structure of ETS-10 or  $[(\text{Na},\text{K})_2\text{TiSi}_5\text{O}_{13}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$  has been reported in 1994 by Anderson and al.,<sup>[76]</sup> and consists of a mixture of  $\text{TiO}_6$  octahedra and  $\text{SiO}_4$  tetrahedra connected together to form microporous three dimensional structure. This material is an active base catalyst in the dehydration of tertbutyl alcohol<sup>[77–79]</sup>, or the dehydrogenation of alcohols<sup>[79,80]</sup>. This is due to the presence of  $\text{TiO}_6$  bearing two negative charges balanced by  $\text{K}^+$  and  $\text{Na}^+$  cations. The effect of ionic-exchange has also been studied showing the fragility of this material upon ionic-exchange treatments under acidic conditions.<sup>[81]</sup> In addition, ETS-4, known also as a precursor for the synthesis of microporous titanium-niobium-silicates materials,<sup>[82]</sup> has been investigated as a size-selective adsorbent<sup>[83]</sup>. By adjusting the pore size of this material, it can be used for the mixture gas separation ( $\text{N}_2/\text{CH}_4$ ,  $\text{Ar}/\text{O}_2$  et  $\text{N}_2/\text{O}_2$ ).

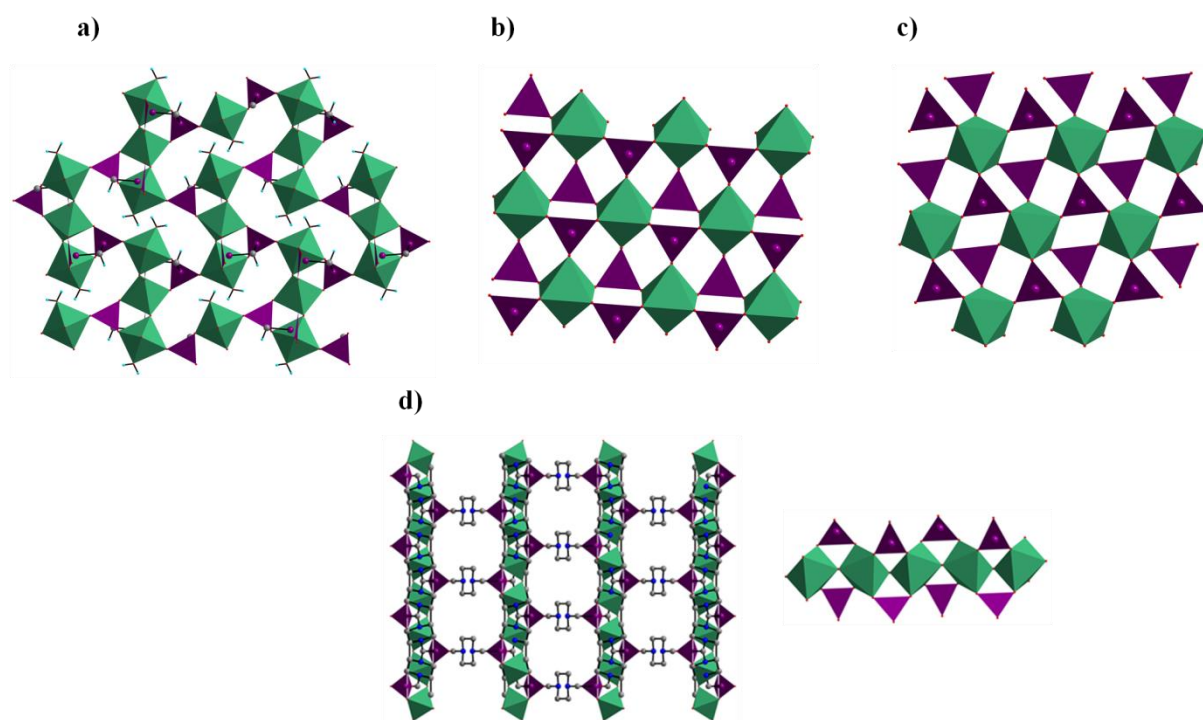
Focusing on crystalline titanium phosphates, these compounds have been investigated for ion exchange, heterogeneous catalysis, proton conduction...<sup>[84]</sup> They are generally obtained by refluxing insoluble salts of amorphous titanium phosphates, already obtained from  $\text{TiCl}_4$  under acidic conditions in the presence of an excess of phosphoric acid. Alberti et al.<sup>[84]</sup> reported almost 50 years ago the synthesis of monohydrated titanium phosphates of formula  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$  while the dihydrated form  $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  was disclosed in 1977 by Alluli et al.<sup>[85]</sup> The degree of hydration strongly affects the nature of the resulting structure and the arrangement of layers ( $\alpha\text{TiP}$  and  $\gamma\text{TiP}$ ) – the interlayer distance is ca. 11.6 Å for the dehydrated form and ca. 7.56 Å for the monohydrate – and the arrangement of the phosphate groups in the lattice. Similar observations have been reported later for zirconium phosphates by Clearfield et al.<sup>[86]</sup> Noteworthy, these changes in the crystal structure leads to large differences in the resulting ionic exchange properties. The dihydrated titanium phosphates have shown high stability towards the hydrolysis as well as a highly ionic exchange capacity in a strongly acidic medium to sodium and strontium ions. At that time, the crystalline structure of these two arrangements of layers was not known. Though, in 1990, the structure of  $\alpha\text{TiP}$  and  $\gamma\text{TiP}$  were solved from XRD data,<sup>[87]</sup> these two compounds were found to be

very similar. Their structure consists of layers of  $\text{TiO}_6$  octahedra connected together by phosphate groups to form a two-dimensional structure. In the case of  $\alpha\text{TiP}$ , the  $\text{HPO}_4$  groups are distributed alternately above and below the Ti octahedra planewise while in the case of  $\gamma\text{TiP}$  these groups are either  $\text{PO}_4$  or  $\text{H}_2\text{PO}_4$ . Later, in 1997, Bortun et al.<sup>[88]</sup> have studied in details the  $\text{TiCl}_4/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$  system in order to get new structures. Two new crystalline fibrous titanium(IV) oxophosphates were obtained, in addition to  $\alpha\text{TiP}$ , denoted  $\pi\text{-TiP}$  and  $\rho\text{-TiP}$ .

This work has been later pursued through the in depth investigation of these systems in the presence of fluorine, phosphates and/or amines or surfactants leading to series of new structures denoted MIL-*n* (MIL stands for Materials of Institute Lavoisier). Hydrothermal conditions were selected to study the formation mechanisms of micro or mesoporous titanium phosphates, oxyfluorinated or not. In the following text, we will briefly revisit these studies. First of all, the  $\text{TiO}_2/\text{HF}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{amine}/\text{water}$  system was the starting point of this work. Two new layered oxyfluorinated titanium phosphates have been reported,  $\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_4\cdot\text{N}_2\text{C}_2\text{H}_{10}$  (MIL-6<sub>2</sub>) and  $\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_4\cdot\text{N}_2\text{C}_3\text{H}_{12}\cdot\text{H}_2\text{O}$  (MIL-6<sub>3</sub>) using either ethylenediamine or 1,3-diaminopropane respectively.<sup>[89]</sup> Their structures were solved from powder data and consist of  $\text{TiO}_4\text{F}_2$  octahedra connected together by the  $\text{PO}_4$  octahedra, the protonated diamines being located into the interlayer space in strong interaction with the terminal fluorine atoms further stabilizing these structures. The first mixed valence metal MIL-15 or  $\text{Ti}^{\text{III}}\text{Ti}^{\text{IV}}\text{F}(\text{PO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  was described exhibiting three-dimensional framework built up from  $\text{TiO}_6$  or  $\text{TiO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$  octahedra and  $\text{PO}_4$  groups delimiting small channels.<sup>[90]</sup> Noteworthy, a microporous solid labeled MIL-18 or  $\text{Ti}^{\text{IV}}_6\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_3\cdot(\text{PO}_4)_7\cdot(\text{X})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{X} = \text{H}_3\text{O}$  or  $\text{NH}_4$ ) based on dimers of Ti octahedral was reported however as an impurity preventing from the study of its properties.<sup>[91]</sup> Finally, MIL-28*n* or  $\text{Ti}_3\text{O}_2\text{X}_2\text{H}_y(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_y\cdot(\text{N}_2\text{C}_n\text{H}_{2n+6})_z\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $n = 2, 3$ ;  $x = 0, 2$ ;  $y = 4$ ;  $z = 3, 2$ ) were obtained; these layered samples, built up from corner sharing chains of  $\text{TiO}_5\text{X}$  octahedra and  $\text{HPO}_4$  groups possess perforated layers where the protonated diamines interact with the terminal Ti-X groups ( $\text{X} = \text{F}$  et  $\text{OH}$ ).<sup>[92]</sup> However, in general, the use of organic templates raises several drawbacks such as the impossibility to access to the porosity due to the destruction of the structure upon the removal of the organic moities.

Thus, the use of diphosphonic acid instead of phosphoric acid is an alternative to develop open framework solids without the use of templates. It led to 3D open framework structures such as MIL-22 or  $\text{Ti}_3\text{O}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{O}_3\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{PO}_3)_2\cdot(\text{H}_2\text{O})_2$ ; noteworthy, this solids built up from trimers of  $\text{TiO}_6$  or  $\text{TiO}_5(\text{H}_2\text{O})$  octahedra and  $\text{PO}_4$  groups, possesses a 2D array of microporous channels filled with free and coordinated water molecules, although their removal does not lead to any accessible BET surface area (Figure 15a).<sup>[93]</sup> Another series of 3D pillared-titanium bisphosphonate structures, although nonporous, has been highlighted by Serre et al. MIL-25*n* ( $n = 2, 3$ ), formulated  $\text{Ti}(\text{O}_3\text{P}-(\text{CH}_2)_n-\text{PO}_3)$  (MIL-25<sub>2</sub> in b and MIL-25<sub>3</sub> in Figure 15b and Figure 15c).<sup>[94]</sup> In 2006, Serre et al.<sup>[21]</sup> reported the first porous Titanium-based Metal-Organic Framework, denoted MIL-91(Ti) or  $\text{TiO}(\text{H}_2\text{-L})\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n \sim 4.5$ ) with  $\text{L} = \text{O}_3\text{P-CH}_2\text{-NC}_4\text{H}_8\text{N-CH}_2\text{-PO}_3$  or N,N-piperazinebismethylenephosphonic acid. Its structures is reminiscent of the Tancoite architecture with corner-sharing chains of  $\text{TiO}_6$  octahedra surrounded by  $\text{HPO}_3\text{C}$  groups (Figure 15d). This delimits a 4 Å pore size associated with a

noticeable BET surface area close to 500 m<sup>2</sup>/g. A recent study<sup>[95]</sup> revealed that MIL-91(Ti) is a very promising candidate for the capture of CO<sub>2</sub>. Not only its hydrothermal stability was confirmed but a very high CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity was measured under post-combustion conditions due to the high adsorption enthalpy of the MOF for CO<sub>2</sub> (~ 40 kJ/mol) related to the strong confinement effect and the presence of polar P-OH groups.

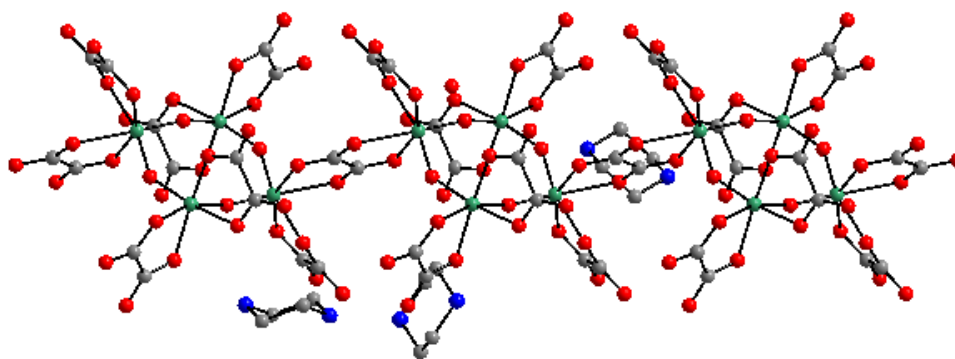


**Figure 15.** Crystalline structures based on diphosphonate : a) MIL-22<sup>[93]</sup>, b) MIL-25<sub>2</sub><sup>[94]</sup>, c) MIL-25<sub>3</sub><sup>[94]</sup> and d) MIL-91(Ti) and the corner-sharing of TiO<sub>6</sub> octahedra.<sup>[21]</sup>

### 1.2.1.2 Carboxylate based linkers

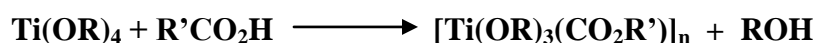
#### 1.2.1.2.1 Molecular and 1D polymeric compounds

This part relates the chemistry of carboxylates based titanium oxo-clusters. Carboxylic acids are an important family of bidentate ligands. In the case of titanium, they are often connected in a bridging mode. For example, in 2002, Fu et al.<sup>[96]</sup> have reported the hydrothermal synthesis and characterization of four oxalatotitanates, all built up from Ti<sub>4</sub>O<sub>4</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>8</sub> tetramers. Titanium oxalates are widely used in the synthesis of electronic and ceramic materials<sup>[97]</sup>. The synthesis of these complexes was carried out in water the presence of organic amines as templates. In one of these complexes, the tetramers are connected by sharing the oxalates as bridging ligands to form a one-dimensional chain with negative charges neutralized by piperazinium cations. Figure 16 shows the crystalline structure of this compound.



**Figure 16.** Crystalline structure of  $\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7 \cdot 3\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (section of the chain).<sup>[96]</sup>

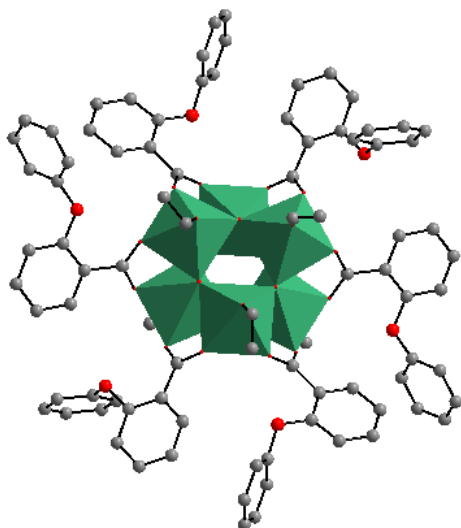
Generally, titanium oxo-carboxylates clusters are usually formed from titanium alkoxide and anhydrous carboxylic acid with or without solvent according to the following reaction :



**Equation 1.** Reaction between titanium alkoxide and carboxylic acid.

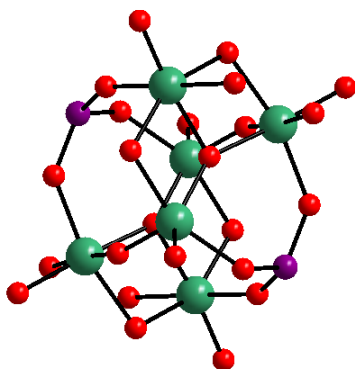
This reaction releases the alcohol ROH, which then reacts with the free acid through an esterification reaction to slowly produce water which can be used to control the growth of oxo-species via hydrolysis-condensation of alkoxo groups. Reaction of alkoxides precursor with carboxylic acids often leads to the formation of products in which the two ligands (alkoxides and carboxylates) are present. The acid/titanium ratio plays therefore a key role in the reaction of the carboxylic acid with the titanium alkoxide. Different compounds will thus be obtained by varying this ratio starting from the same carboxylic acid and titanium alkoxide. Many titanium oxo-clusters are synthesized from solutions containing an acid/titanium ratio in the range  $1 < \text{R} < 3$ . The resulting condensation rate of the oxo-clusters is generally between  $0.33 < \text{O}/\text{Ti} < 1$ .

Frot et al.<sup>[98]</sup> have focused their studies on titanium oxo-alkoxo-carboxylate clusters of general formula  $[\text{Ti}_n\text{O}_x(\text{OR})_y(\text{O}_2\text{CR}')_z]$  ( $n = 2x+y+z$ ) and particularly on the synthesis and characterization of two titanium oxo-clusters  $[\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{OR})_6(\text{O}_2\text{CR}')_6]$  and  $[\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{O}^i\text{Pr})_2(\text{O}_2\text{CPh})_{10}]$ . The first one is already known; the  $[\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{OEt})_6(\text{O}_2\text{C-Ph-OPh})_6]$  oxo-cluster (Figure 17) is the first structure solved from single crystal data by Papiernik et al.<sup>[99]</sup> This type of cluster possesses two different and well localized types of ligands.



**Figure 17.** Crystalline structure of  $[\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{OEt})_6(\text{O}_2\text{C-Ph-O})_6]$  oxo-cluster.<sup>[99]</sup> The ethoxy groups are omitted for clarity.

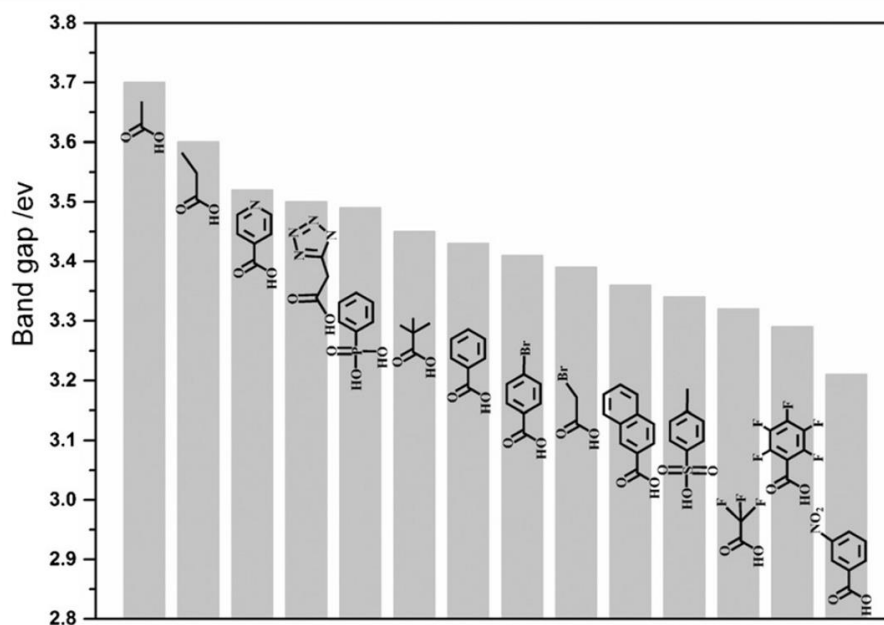
Whereas carboxylate-substituted titanium oxo/alkoxo clusters have been largely investigated<sup>[100–102]</sup>, phosphonates based Ti oxoclusters are very scarce although potentially of a great interest due to the strong bond Ti-O-P. Recently, Czakler and al.<sup>[103]</sup> have reported the synthesis of phosphonates substituted titanium oxo-cluster using  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  and bis-(trimethylsilyl) esters of phosphonic acids with a large variety of functional and non-functional R groups (R = ethyl, vinyl, allyl, benzyl, bromopropyl...) in the presence of acetic acid. This was the first example of a mixed-ligand titanium oxo-cluster (NB : ligand other than alkoxide). The presence of acetic acid led to an increase of the degree of condensation. Figure 18 shows the core structure of this oxo-cluster. It consists of two triangular  $\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})$  subunits in which there are three labile coordination sites : two six-coordinated titanium atoms bridged by acetates (weak bond) and one five-coordinated. These subunits are held together by two  $\mu_2\text{-O}^{2-}$  ions and two bridging phosphonate linkers.



**Figure 18.** Core structure of the  $[\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{O}^i\text{Pr})_{10}(\text{OAc})_2(\text{O}_3\text{PR})_2]$  oxo-cluster.<sup>[103]</sup> The substituents are omitted for clarity.

Very recently, in order to study the band-gap engineering in titanium oxo-clusters, Liu et al.<sup>[104]</sup> have used this type of oxo-cluster which exhibit three labile coordination sites that can be used for ligand substitution by other functional linkers. They first succeeded to synthesize

$[\text{Ti}_6\text{O}_4(\text{O}^i\text{Pr})_{10}(\text{OAc})_2(\text{O}_3\text{P-Phen})_2]$  (R = phenol) oxo-cluster with a similar core structure as those reported by Czakler et al.<sup>[103]</sup> Then, they successfully introduced different O/N-donor ligands including carboxylates, phosphonates, and sulfonates instead of acetate without modifying the core structure. This has allowed tuning its band gap energy to drive the absorption of light into the visible range. Figure 19 shows the experimental band gap summary for the different donor ligands. This work has highlighted the interest of the bandgap engineering for well-understanding the relationship between the structure, the UV/Visible absorption and the photocatalytic activity.



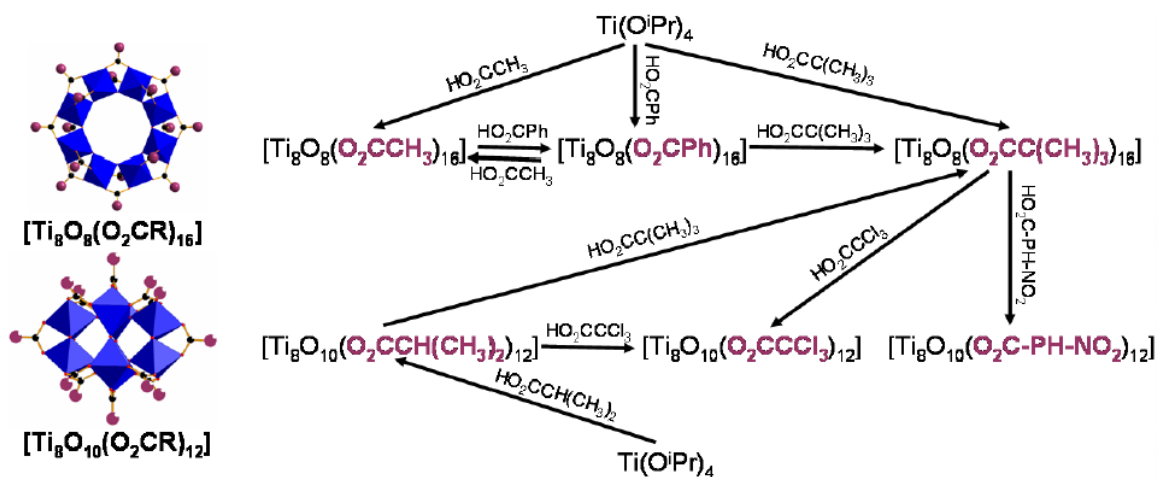
**Figure 19.** Bandgap summary of the titanium oxo-cluster after adding of different electron donor ligands.<sup>[103]</sup>

This exchange of ligands while keeping intact the oxo-cluster core illustrates the stability of these titanium oxo-clusters and make valuable their use as secondary building units for the preparation of titanium-based hybrid networks.<sup>[19]</sup> Consequently, the functionalization of titanium oxo-clusters can be performed by post-modification via linker exchange, without destroying the inorganic core. This looks very advantageous particularly when dealing with polyfunctional organic linkers to move from discrete coordination complexes to coordination polymers (1D, 2D and 3D) or Porous Coordination Polymers PCPs or Metal-Organic frameworks MOFs.

On the other hand, pure titanium oxo-carboxylate clusters are more scarce compared to those based on alkoxides, aryloxides or mixture of ligands. They mainly involve simple acids such as acetic acid, benzoic acid or other carboxylic acids. Figure 20 shows some pure titanium-carboxylates oxo-clusters synthesized by Frot et al.<sup>[98]</sup>  $[\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCR})_{16}]$  was obtained from a mixture of  $[\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4]$  with a large excess of isobutyric acid (10:1) in toluene. The second cluster was obtained from a mixture of  $[\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4]$  with a large excess of benzoic acid (10:1) in acetonitrile. Similarly,  $[\text{Ti}_8\text{O}_{10}(\text{OOC}\text{CCl}_3)_{12}]$  oxo-clusters were obtained from



$[\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOC}^t\text{Bu})_{16}]$ . The fact that the ligand exchange can take place with a rearrangement of the oxo-core highlights the probable destruction of precondensed brick in solution particularly in the presence of a second carboxylic acid in excess.



**Figure 20.** Scheme summarising the synthesis of titanium oxo-carboxylate clusters from  $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  and their trans-esterification reaction<sup>[98]</sup>.

In addition, Fenton et al.<sup>[105]</sup> have reported two new titanium complexes; the first one denoted  $\text{Ti}(\text{pic})_4$  (pic : picolinato ligand or pyridine 2-carboxylato) exhibits a symmetrical sixfold octahedral environment which is of interest to generate metal-organic frameworks. The second one is an hexaprismatic carboxylato titanium complex formulated as  $\text{Ti}_6(\mu_3\text{-O})_6(\text{O}^i\text{Pr})_6(\mu\text{O}_2\text{CC}_5\text{H}_3\text{NCOO}^i\text{Pr})_6$  obtained from a dissymmetric anhydride pyridine carboxylic precursor. This latter approach is attractive because anhydrides are generally much more soluble than carboxylic acids.

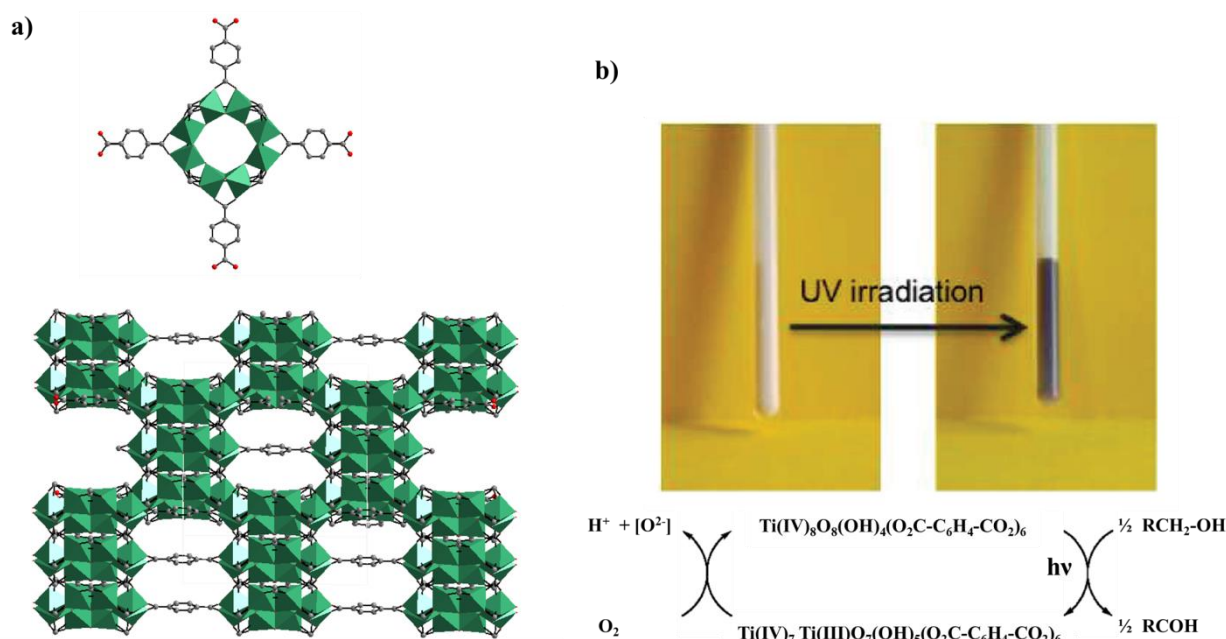
The next part will discuss the state of the art of titanium-based MOFs based carboxylates and hydroxycarboxylates. (See appendix 7.3.1 Table 3; summary of Ti-MOFs structures known in the literature).

#### 1.2.1.2.2 Titanium-based MOFs

Three years after the discovery of MIL-91, the first crystalline and porous titanium carboxylate MOF, namely MIL-125(Ti), was reported by Dan-Hardi et al.<sup>[19]</sup> It is formulated  $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4(\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2)_6$ . Noteworthy, only the use of an adequate DMF/MeOH solvent mixture in the presence of titanium isopropoxide  $[\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4]$  and terephthalic acid at  $150^\circ\text{C}$ , yielded MIL-125(Ti) with a very good crystallinity. It is worthy to mention that MIL-125(Ti) could also be obtained later with higher yields starting from precondensed precursor  $[\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OOCR})_{16}]$  instead of the highly reactive titanium isopropoxide<sup>[101]</sup> demonstrating, as discussed above, the possibility of obtaining Metal-Organic Frameworks by using titanium oxo-clusters as secondary building units and keeping intact the oxo-core.

MIL-125(Ti) crystallizes in a quasi-cubic tetragonal lattice and its framework is based on cyclic octamers of edge- and corner-sharing  $\text{TiO}_5(\text{OH})$  octahedral connected to each other

through terephthalates linkers defining both tetrahedral and octahedral cages with respective diameters of 6 and 12.5 Å (Figure 21). MIL-125(Ti) shows a significant permanent microporosity ( $S_{\text{BET}} = 1550 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ;  $V_p = 0.65 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ), high enough for the adsorption of gases and various organic molecules. Interestingly, when alcohols (methanol, ethanol ...) are adsorbed in the cavities under nitrogen, a fast photochromic effect is observed under UV irradiation. A color change from white to purple takes place without any loss of crystallinity. This behavior is attributed to the reduction of  $\text{Ti}^{4+}$  to  $\text{Ti}^{3+}$  ions<sup>[106]</sup>, allowing the photo-oxidation of alcohols to aldehydes. A simple exposure to oxygen allows returning to the initial state indicating the total reversibility of the process. This experiment clearly shows the photo-redox properties of the material as well as the promising potential of Ti-based MOFs as photoactive porous materials.



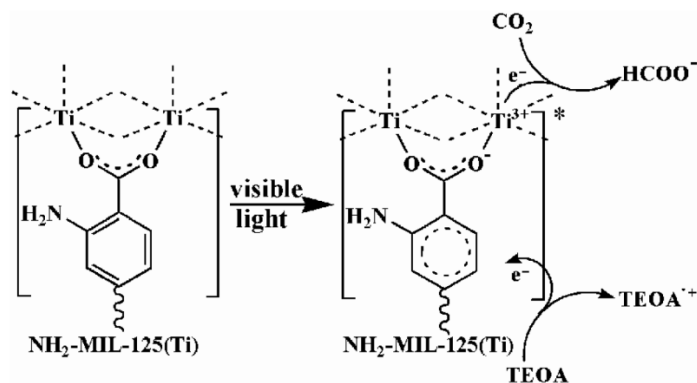
**Figure 21.** a) Crystalline structure of MIL-125(Ti) and b) MIL-125(Ti) in the presence of benzyl alcohol before and after UV irradiation and the mechanism proposed for the reduction of MIL-125(Ti) in the presence of alcohol under UV irradiation.<sup>[19]</sup>

Indeed, the discovery of MIL-125(Ti) was the starting point of various studies not only to obtain new porous Ti-MOFs but also to develop new applications based on their photoactivity. Since it was not obvious to synthesize new crystalline Ti-MOFs, efforts have been first focused on tailoring the photocatalytic properties of MIL-125(Ti).

MIL-125(Ti), reported initially with benzene dicarboxylate ligand, possesses a photocatalytic activity only under UV irradiation with an optical bandgap of ca. 3.6 eV ( $\lambda = 345 \text{ nm}$ ). In order to drive the photoactivity to the visible domain, lowering the Highest Occupied Molecular Orbital-Lowest Unoccupied Molecular Orbital (HOMO-LUMO) gap of the carboxylated linker was a first approach. Fu et al.<sup>[107]</sup> prepared the monoaminated analogue of MIL-125(Ti) reported initially by Zlotea et al.<sup>[108]</sup>  $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$  which is a light yellow colored solid with an extra absorption band in the visible-light region [than the one at 345 nm of MIL-125(Ti)], extending absorption band to ca. 550 nm. As expected, this colored analogue has shown photocatalytic activity under visible-light irradiation with the

photoreduction of CO<sub>2</sub> into formate ions in the presence of acetonitrile with triethanolamine (TEOA) as sacrificial agent.

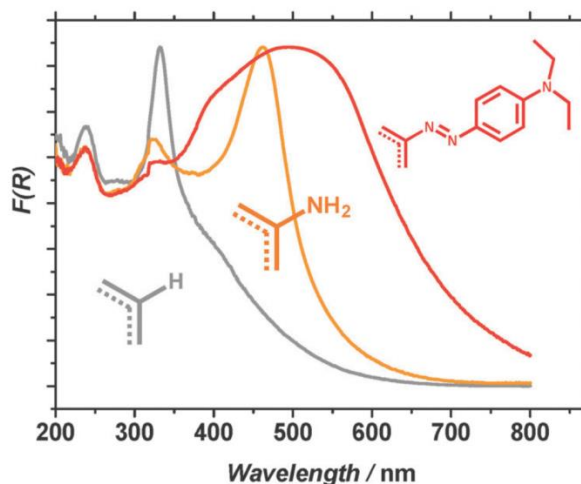
Similarly, NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) showed a reversible photochromism during the photocatalytic process highlighting, as for MIL-125(Ti), Ti<sup>4+</sup>-Ti<sup>3+</sup> inter-valence charge transfer in titanium oxo-cluster induced by a charge transfer from the organic linker to the inorganic cluster TiO<sub>5</sub>(OH) (LMCT) (at the origin of the photocatalytic activity) (Figure 22). As already observed in the literature for NH<sub>2</sub>-UiO-66(Zr),<sup>[109]</sup> this behavior in the visible range is driven by the NH<sub>2</sub> group of the organic linker and associated with a reduction of the width of the bandgap down to 2.6 eV.



**Figure 22.** Proposed mechanism for the photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub> with NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) under visible light irradiation.<sup>[107]</sup>

This lowering of the bandgap induced by -NH<sub>2</sub> groups was further exploited through a combined experimental and computational study by Walsh et al.<sup>[110]</sup> Authors showed that grafting a -NH<sub>2</sub> group on the phenyl ring resulted into a lowering the bad gap of the corresponding MOF to ca. 2.6 eV/475 nm while the hypothetical diaminated (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-MIL-125 would exhibit an even lower bad gap of ca. 1.3 eV.

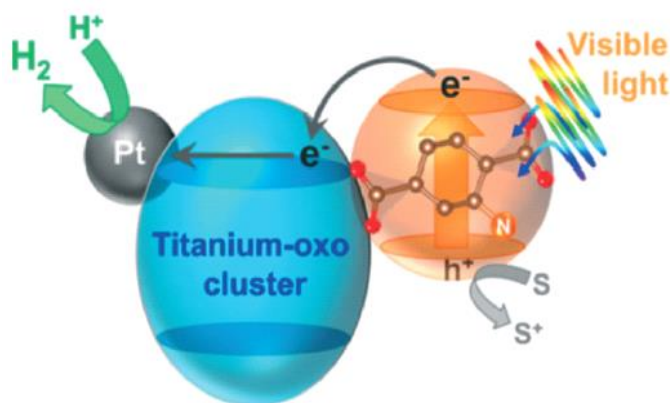
Besides, in order to improve the photocatalytic activity under visible-light irradiation, Nasalevich and collaborators<sup>[111]</sup> have succeeded in post-modifying NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) by converting (up to 30 %) its aminated linkers to a dye-like molecular fragments. The obtained MR-MIL-125(Ti) [MR stands for the dye Methyl Red or N<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] shows a significant improvement in this visible domain (reaching almost 700 nm) due to the extended conjugation of the aromatic system of the dye-like ligand (Figure 23).



**Figure 23.** Diffuse reflectance spectra of MIL-125(Ti) : Grey, NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) : Orange and MR-MIL-125(Ti) : Red.<sup>[111]</sup>

This solid was later evaluated in the oxidation reaction of benzyl alcohol. An improvement in the photocatalytic performance of 40% in the visible range was observed in comparison to the pristine NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti). However, this is still lower than the 100% improvement observed in photon absorption for MR-MIL-125(Ti). This difference in performance is attributed to other factors affecting the photocatalytic activity apart from optical absorption properties such as the molecular adsorption/diffusion properties of the MOF and the mobility of charges generated (electrons and holes).

Zhou and collaborators followed another approach to improve photocatalytic performance by encapsulating an active site, i.e. platinum nanoparticles on the surface of NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) to obtain the Pt/NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti). The composite material showed significant photocatalytic activity in the visible (500nm) towards H<sub>2</sub> production.<sup>[112]</sup>

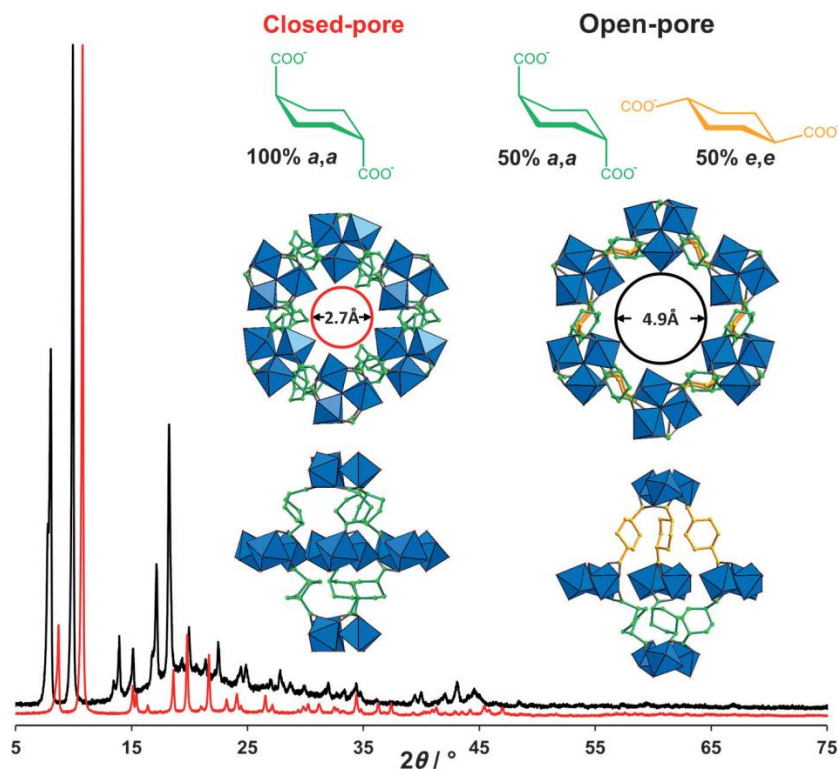


**Figure 24.** Diagram of the photocatalytic H<sub>2</sub> production in the presence of Pt/NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti).<sup>[112]</sup>

Due to the very promising photocatalytic properties of MIL-125(Ti) and its derivatives, discovering new titanium MOFs is still very attractive. However, new porous Ti-MOFs started to appear only a few years after the discovery of MIL-125's. This is certainly due to the rather unpredictable polycondensation/hydrolysis of titanium cations in solution, controlling this step being a key prerequisite for obtaining crystallized Ti-MOFs. This poor control of the chemistry of titanium is illustrated by the very different synthetic procedures followed for the few Ti-MOF reported to date. Two main strategies can however be highlighted :

1. The use of either titanium precursors capable of slowing down the hydrolysis (hydrolytically more robust) such as organometallic complexes<sup>[113]</sup> or preformed polycondensed titanium oxo-clusters<sup>[114,115]</sup>.
2. The post-synthetic metathesis (PSM) of metal ions and post-synthetic metathesis and oxidation (PSMO).<sup>[116-121]</sup>

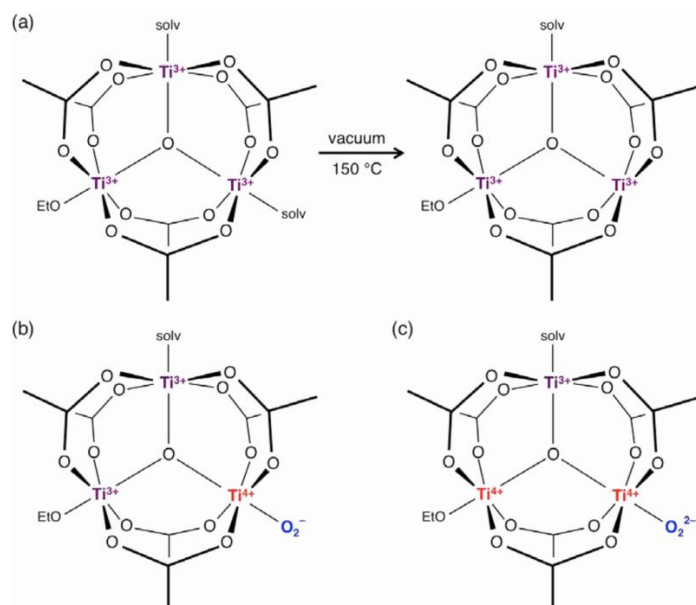
Very recently, Bueken et al.<sup>[113]</sup> have reported a new Ti-MOF based on trinuclear titanium-oxocarboxylate  $[\text{Ti}^{\text{IV}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O})_2(\text{COO})_6]$  cluster. This MOF, denoted COK-69 and formulated  $[\text{Ti}^{\text{IV}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O})_2(\text{CBC})_3\cdot\text{DMF}]$ , was prepared by reacting dicyclopentadienyl titanium(IV) dichloride ( $\text{Cp}_2\text{Ti}^{\text{IV}}\text{Cl}_2$ ) and 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid ( $\text{H}_2\text{-CBC}$ ) in DMF and acetic acid under inert atmosphere and solvothermal conditions. The reduced form was first obtained  $[\text{COK-69}(\text{Ti}^{\text{III}})]$  and later oxidized under air exposure  $[\text{COK-69}(\text{Ti}^{\text{IV}})]$ . The crystalline structure of COK-69 showed that it resembles closely to MIL-88 and presents also a flexible 3D framework (Figure 25). Note that because of the close pore phase obtained after activation, COK-69 shows a very low porosity towards  $\text{N}_2$  ( $S_{\text{BET}} = 29 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ). Authors assume that the synthesis of this MOF is induced first by the preformation of cyclopentadienyl-capped  $\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})$  cluster allowing, by the more stable Cp ligand, to avoid titanium cations from hydrolysis and, hence, the direct formation of the  $[\text{Ti}^{\text{IV}}_3(\mu_3\text{-O})(\text{O})_2(\text{COO})_6]$ .



**Figure 25.** Powder X-ray diffraction patterns ( $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ ) and structures of COK-69 (closed and open form).<sup>[113]</sup>

COK-69 (bandgap 3.77 eV) showed, under UV irradiation and without any loss of crystallinity, a reversible photoreduction and reoxidation activity in the presence of ethanol and upon air exposure, respectively. It was demonstrated that this process involves simultaneous transfer of both an electron and a proton [proton-coupled electron transfer (PCET)].

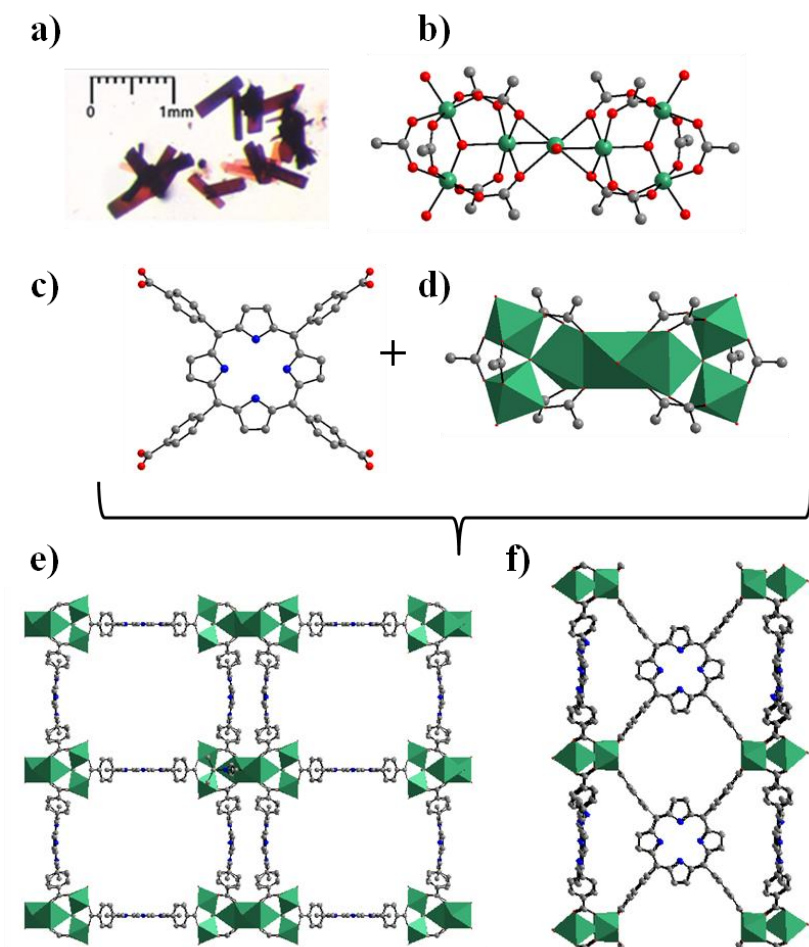
Similarly although based on more reactive titanium precursors, Long et al.<sup>[122]</sup> have succeeded in preparing the Ti(III) analogue of MIL-101, a MOF based on trinuclear oxo-carboxylate M(III) cluster. As for COK-69, Ti(III)-MIL-101 or  $\text{Ti}^{\text{III}}_3\text{O}(\text{EtO})(\text{BDC})_3(\text{DMF})_2$  was synthesized under inert atmosphere in DMF under solvothermal conditions, by reacting  $\text{H}_2\text{-BDC}$  with  $\text{TiCl}_3$ . Illustration of the proposed composition of the  $\text{Ti}_3\text{O}$  clusters is shown in Figure 26. Each titanium is coordinated to five oxygen atoms in addition to one labile ligand (solvent molecule). The unsaturated five-coordinated  $\text{Ti}^{\text{III}}$  (obtained after activation) has shown its ability to react with  $\text{O}_2$  molecules generating  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  superoxo and peroxy species. Note that this allows an irreversible step adsorption of  $\text{O}_2$ .



**Figure 26.** Illustration of the proposed composition of the  $Ti_3O$  clusters after : a) heating at  $150^\circ C$  vacuum, b) reacting with  $O_2$  to form titanium (IV) superoxide and c) reacting with  $O_2$  to form titanium (IV) peroxide. Note that the cluster likely distorts.<sup>[122]</sup>

If the direct synthesis (one pot reaction) using titanium salts (generally, isolated Ti-cation) as precursors under inert conditions have led to two additional new Ti-carboxylated MOFs initially with Ti ions under a trivalent state, attempts using preformed titanium(IV) oxo-clusters have also been a fruitful alternative. As for metallocenes complexes, using precondensed carboxylates based titanium oxo-cluster as a source of titanium should allow a slower reaction between Ti-cations and carboxylate functions. Consequently, two possibilities have been considered. In the best case, a slow exchange between the monotopic and polytopic ligands might take place without altering the nuclearity and the geometry of the preformed oxo-cluster.<sup>[115,123–126]</sup> Contrarily, the oxo-cluster could undergo a complete or partial reorganization but still permitting to slow down the reaction between cations and ligands.<sup>[114]</sup>

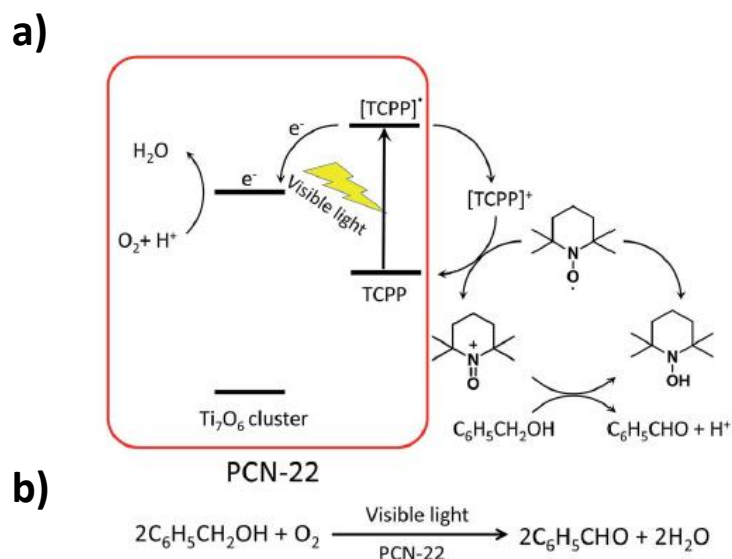
Accordingly, Yuan and al.<sup>[114]</sup> highlighted a new porphyrinic carboxylated Ti-MOF obtained by mixing, under solvothermal conditions, a preformed titanium oxo-carboxylate cluster  $Ti_6O_6(O^iPr)_6(abz)_6$  ( $abz$  : 4-aminobenzoate), with porphyrin-based linker  $H_4$ -TCPP (Tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin) in the presence of benzoic acid. The structure of PCN-22 revealed that  $Ti_6$  oxo-cluster was completely transformed during the reaction and the obtained 3D framework is based on an unprecedented  $Ti_7O_6$  oxo-cluster connected to each other by TCPP linkers (Figure 27).  $Ti_7O_6$  could be described as a pair of  $Ti_3O_3$  clusters bridged by a Ti-cation. It is a 12-connected cluster composed of seven  $Ti^{4+}$  ions, two  $\mu_3-O^{2-}$  ions, two terminal  $O^{2-}$  ions, two terminal  $OH^-$  ions and two bridging solvent molecules (DEF).



**Figure 27.** a) Microscope image of PCN-22 crystals, b) structure of the  $\text{Ti}_7\text{O}_6$  cluster (only O atoms of DEF molecules are shown for clarity), c) representation of the tetratopic TCPP linker (left) and d) 12-connected  $\text{Ti}_7\text{O}_6$  cluster (right), e) views of the structure of PCN-22 along a-axis and f) b-axis.<sup>[114]</sup>

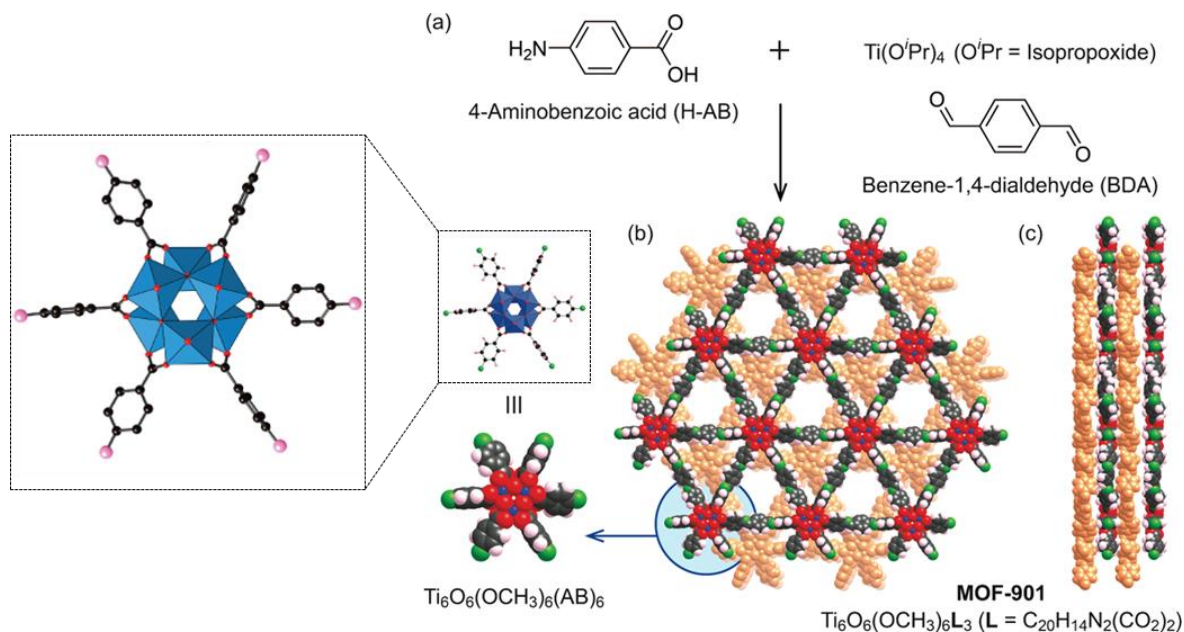
PCN-22 presents a high permanent porosity towards  $\text{N}_2$  ( $S_{\text{BET}} = 1284 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Besides, thanks to the TCPP moieties, this Ti-MOF shows a broad range of light absorption from 200 nm to 640 nm with a calculated bandgap 1.93 eV, the smallest reported to date for pure carboxylates based Ti-MOFs. In addition, the photocurrent measurements indicated that PCN-22 is photoactive under visible-light illumination ( $> 450 \text{ nm}$ ). Finally, studies revealed that PCN-22 acts as heterogeneous photocatalyst capable under visible-light to promote alcohol oxidation reaction converting benzyl alcohol to the corresponding aldehyde (conversion rate of 28% after 2 hours and TON over 100). The proposed mechanism is depicted in Figure 28.





**Figure 28.** Proposed mechanism for the photocatalytic oxidation reaction of benzyl alcohol for the PCN-22/TEMPO system. (TEMPO : 2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy).<sup>[114]</sup>

The same hexameric Ti-oxo-cluster,  $\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{O}^i\text{Pr})_6(\text{abz})_6$ , was also used very recently to elaborate a new Ti-MOF. Reported by Nguyen et al.<sup>[115]</sup>, MOF-901, formulated  $\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{OCH}_3)_6(\text{L})_3$  ( $\text{L} = \text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2(\text{CO}_2)_2$ ), is the first MOF obtained by combining the chemistry of Metal- and Covalent-Organic Frameworks. Its synthesis consists of connecting preformed  $\text{Ti}_6$  oxo-carboxylated clusters using tools of organic chemistry. The crystalline structure of MOF-901 revealed that the hexameric clusters are connected to each other throughout Amine-Aldehyde condensation reaction between  $-\text{NH}_2$  groups decorating the aforementioned clusters and  $-\text{CH}=\text{O}$  groups belonging to benzene-1,4-dialdehyde spacer. The overall structure of MOF-901 can be described as 2D layered showing triangular apertures and stacked in an imperfect AB fashion (Figure 29). MOF-901 exhibits a permanent porosity towards  $\text{N}_2$  with a calculated  $S_{\text{BET}}$  of  $550 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . It is to note that the best crystallinity was achieved by mixing all reactants in one-pot; however, using the preformed hexameric cluster for the synthesis allows also forming the MOF with lower crystallinity.



**Figure 29.** a) Crystal structure of MOF-901 along  $c$ -axis (b) and  $a$ -axis (c). The discrete hexameric cluster, now incorporated into an extended, crystalline structure, is presented in insets of (b). Atom colors : Ti, blue; C, black; O, red; N, green; H, pink; and second layer, orange. Capping methoxide moieties are removed for clarity.<sup>[115]</sup>

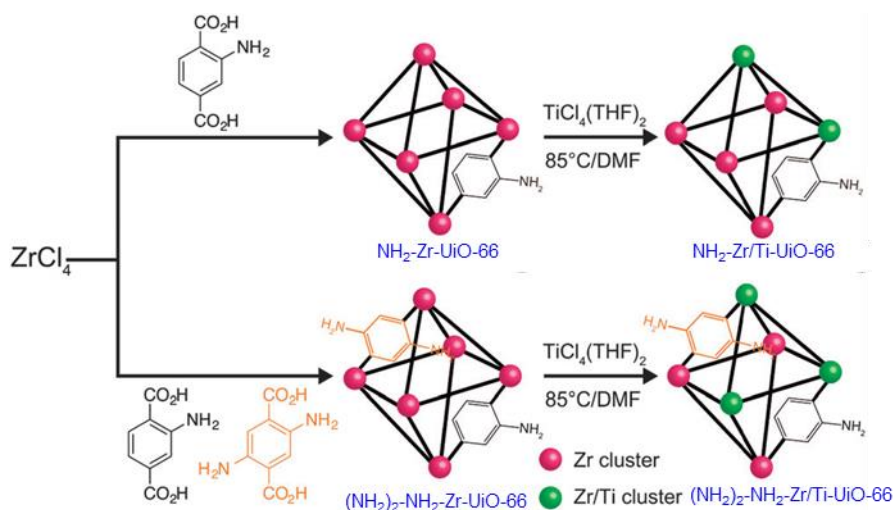
The yellow colored MOF-901 possesses a large absorption spectrum ranging from 340 to 550 nm with a maximum located at 360 nm and bandgap of 2.67 eV, slightly higher than that calculated for PCN-22 and  $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$ . Moreover, MOF-901 was successfully used, without loss of crystallinity, as a heterogeneous photocatalyst under visible-light mediated radical polymerization of methyl methacrylate with ethyl  $\alpha$ -bromophenylacetate as co-initiator, outperforming P-25  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{O}^i\text{Pr})_6(\text{abz})_6$ , VNU-1 (VNU stands for Vietnam National University),  $\text{NH}_2\text{-MIL-125}$  and  $\text{NH}_2\text{-UiO-66}$ .

### 1.2.1.2.3 Indirect synthesis of MOFs through ionic exchange

Before the burgeoning of new Ti carboxylate based MOFs, post-synthetic metathesis (PSM) has been used to introduce heteroelements into established porous solids. This approach was carried out first with nanocrystals,<sup>[120]</sup> and later on with other inorganic materials.<sup>[127–129]</sup> It was then reported with MOFs in 2009<sup>[130]</sup> allowing to complete fully reversible exchange between  $\text{M}^1(\text{II})$  and  $\text{M}^2(\text{II})$  as well as  $\text{M}^1(\text{II})$  and  $\text{M}^3(\text{III})$ . This approach appeared to be a very good alternative to avoid the spontaneous hydrolysis of titanium precursors and the high reactivity of titanium ion. Ultimately, it allows targeting a specified topology and cavity size and/or shape for a pre-selected application. And finally, the replacement of low charge density cations with ones of higher charge density [*ie.*  $\text{M}(\text{II}) \rightarrow \text{M}(\text{III}) \rightarrow \text{M}(\text{IV})$ ] should also lead to more chemically stable MOF analogues.<sup>[32,131]</sup>

Consequently, following this strategy, Cohen and collaborators have succeeded to partially transform existing MOFs into their titanium analogues, among others. They prepared Zr/Ti-UiO-66<sup>[116]</sup> ( $\text{Zr}/\text{Ti} < 0.1$ ) and two aminated derivatives<sup>[117]</sup>:  $\text{NH}_2\text{-Zr}/\text{Ti-UiO-66}$  ( $\text{Zr}/\text{Ti} = 3.03$ ), and  $(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_2\text{-Zr}/\text{Ti-UiO-66}$  ( $\text{Zr}/\text{Ti} = 2.52$ ). These Ti-analogues were obtained by exposing

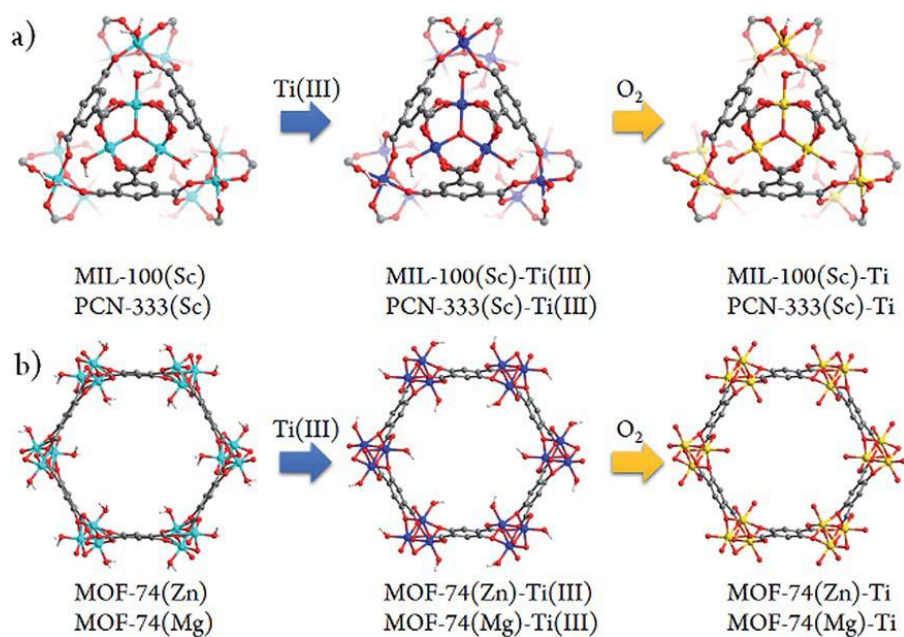
crystalline Zr-MOFs to a solution of  $\text{TiCl}_4/(\text{THF})_2$  (THF = tetrahydrofuran) at  $85^\circ\text{C}$  during 5 days (Figure 30).



**Figure 30.** Synthesis of aminated Zr- and Zr/Ti-MOF 1(Zr):  $\text{NH}_2\text{-Zr/Ti-UiO-66}$  ( $\text{Zr}_{4.5}\text{Ti}_{1.5}\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N})_6$ ), and  $(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_2\text{-Zr/Ti-UiO-66}$  ( $\text{Zr}_{4.3}\text{Ti}_{1.7}\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_4\text{N})_{5.17}(\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4\text{N}_2)_{0.83}$ ).<sup>[117]</sup>

If no photocatalytic study were reported for Ti-UiO-66, both aminated Ti-analogues showed photocatalytic  $\text{CO}_2$  reduction under visible-light irradiation in the presence of triethanolamine TEOA, and 1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide BNAH, as a sacrificial donor reagents.  $(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_2\text{-Zr/Ti-UiO-66}$  showed a better photocatalytic properties than  $\text{NH}_2\text{-Zr/Ti-UiO-66}$  (turnover numbers after 6 hours of 6.27 and 4.66, respectively), in agreement with the calculated bandgap energies (2.46 eV and 1.66 eV for  $(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_2\text{-Zr/Ti-UiO-66}$  and 2.67 eV for  $\text{NH}_2\text{-Zr/Ti-UiO-66}$ ). It shall be pointed out that very recently a computational study published by Yasin et al.<sup>[121]</sup> showed that the hypothetical fully substituted  $\text{NH}_2\text{-Ti-UiO-66}$  presents predicted bandgap energy of 1.62 eV.

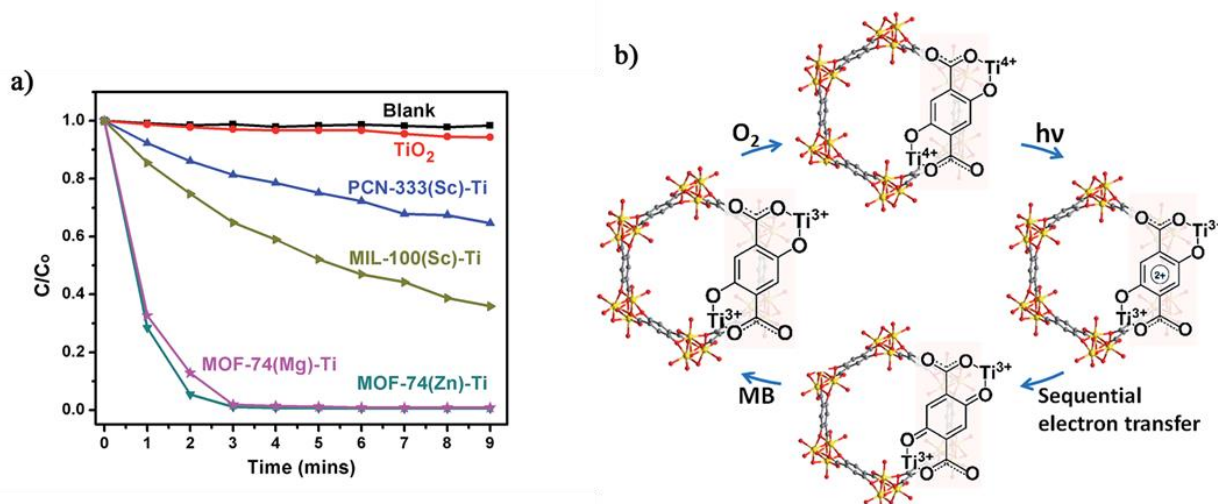
Few other studies on Post-synthetic exchange (PSE) with Ti-ion have been also reported.<sup>[114,119,132,133]</sup> Among them, the one published by Zou et al.<sup>[118]</sup> highlighted a systematic study where two metal(III) carboxylate MOFs [based on  $\text{M}^{\text{III}}_3\text{O}_3$  trimers: MIL-100(Sc), PCN-333(Sc)], and two metal(II) hydroxycarboxylate solids [based on  $\text{M}^{\text{II}}\text{O}$  polyhedra chains: MOF-74(Zn) and MOF-74(Mg)] were converted partially into their corresponding Ti-analogues, and finally tested as photocatalysts. The synthetic strategy, termed High Valence Metathesis and Oxidation (HVMO), consists of post-exchanging cations with Ti(III) to obtain intermediate Ti(III)-MOF analogue followed by mild oxidizing under air to yield Ti(IV)-MOF (Figure 31).



**Figure 31.** Schematic illustration of the stepwise HVMO procedure for the design of Ti-MOFs from the template MOFs : a) MIL-100(Sc) and PCN- 333(Sc) metal metathesis with Ti(III), followed by metal node oxidation in the air (PCN-333(Sc) and MIL-100(Sc) have same topology but different structures) and b) similar process for MOF-74(Zn) and MOF-74(Mg).<sup>[118]</sup>

The crystalline structure integrity of the obtained Ti-MOFs was attested by PXRD and N<sub>2</sub> sorption measurements. The metal exchange ratio indicate variable exchange rate, from 37.9% to 94.7%.

Besides, diffuse reflectance UV-Vis absorption spectroscopy showed absorption edge at 380 nm for PCN-333(Sc)-Ti and MIL-100(Sc)-Ti and extended absorption up to 660 nm for both MOF(74)-Ti in agreement with the LMCT occurring between 2,5-dihydroxyterephthalic acid (H<sub>2</sub>-DOBDC) and Ti centers. Therefore, the photocatalytic potential of the Ti-MOFs was examined using the photo-degradation, under visible-light irradiation, of methylene blue (MB) as a probe reaction. While PCN-333(Sc)-Ti and MIL-100(Sc)-Ti showed only moderate photo-degradation activity after 9 minutes (35% and 64%, respectively), both MOF(74)-Ti revealed excellent conversions up to 98% only after 3 minutes of irradiation (Figure 32a). The excellent photocatalytic performance of Ti-MOF-74 can be attributed to its capability of absorbing a broader range of the irradiating light as attested by the diffuse reflectance UV-Vis absorption spectroscopy and a longer excitation lifetime, most probably due the chain-like arrangement of Ti-ion. The proposed mechanism is depicted in Figure 32b.



**Figure 32.** a) Photodegradation of MB using no catalyst (blank), TiO<sub>2</sub>, PCN-333(Sc)-Ti, MIL-100(Sc)-Ti, MOF-74(Zn)-Ti and MOF-74(Mg)-Ti with 300 W Xenon light irradiation and b) proposed mechanism of MB degradation of Ti-MOF-74 in the presence of air.<sup>[118]</sup>

### 1.2.1.3 Phenolate based linkers

As demonstrated by the very good photoactivity of Ti-MOF-74 under visible-light illumination, the combination between 2,5-dihydroxyterephthalate and Ti-cations succeeded in driving the photoactivity of Ti-MOFs to the visible-light range. This can be accounted for Ti<sup>IV</sup>-O<sub>phenolate</sub> bonds, known to lead ligand-to-metal charge transfer (LMCT; between the lone pairs of oxygen atoms and the empty 3d-orbitals of Ti atoms), giving rise to strong absorption band the visible range.<sup>[134–138]</sup>

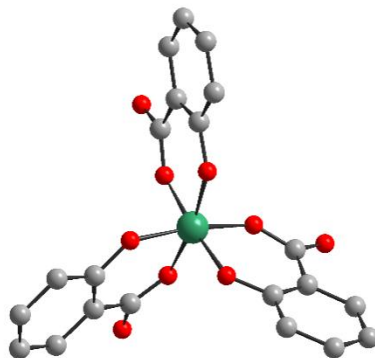
MOFs, in a general manner, suffer from a limited chemical stability. Studies have already proven that generally, combining metal cation of high charge density and ligand showing high pK<sub>a</sub> values is a fruitful strategy towards obtaining highly chemically stable MOFs.<sup>[32,49,139,140]</sup>

Hence, constructing MOFs with Ti-O<sub>phenolate</sub> bonds might offer a double advantage: in addition to providing red-shift in the light absorption spectrum, the high basicity of phenolates (much higher than carboxylates) combined to the high oxophilic character of Ti-cations might lead to a considerable strengthening of the interaction between Ti-centers and linkers yielding to a higher chemical stability.

It is worthy to remind that the combination between highly reactive species (highly basic phenolates and highly oxophilic Ti-cations) might turn the crystal growth of extended frameworks, ie. MOFs, into a more complicated task, particularly when considering one-pot synthesis. Even though, few crystalline coordination polymers and MOFs based on either carboxyphenolate or pure phenolates derivatives have been reported so far. In this section, an overview on these materials will be given. Additionally, light will be shed on Ti-phenolate molecular complexes.

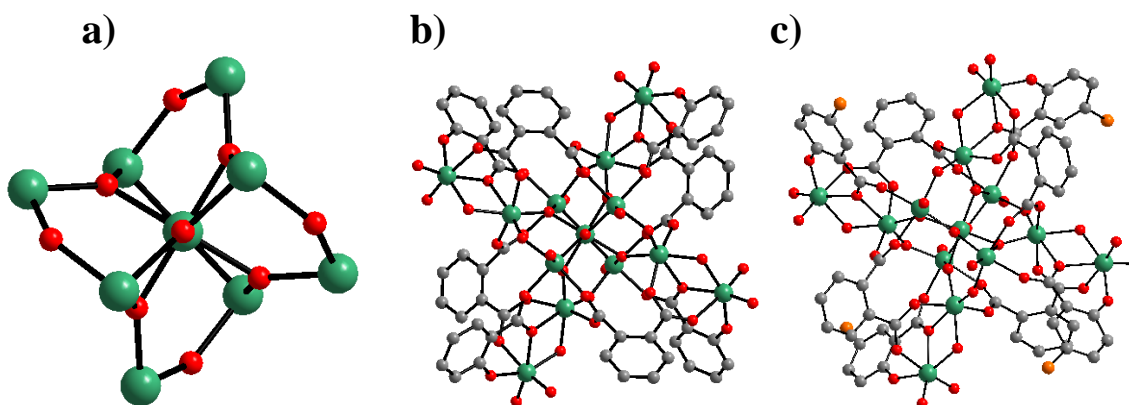
### 1.2.1.3.1 Hydroxycarboxylates

Crystalline compounds based on titanium-oxo and oxo-carboxylate derivatives remain still very scarce. To our knowledge, only one type of complex prepared with purely  $\alpha$ -hydroxybenzoic acid (or Salicylic acid,  $H_2\text{-Sal}$ ) has been reported so far. In any case, neutral  $[\text{Ti}(\text{Sal})(\text{H-Sal})_2](n\text{BuOH})_2$ <sup>[134]</sup> or salts<sup>[141–143]</sup>, tris(salicylato)titanate(IV) is constructed from isolated Ti-center with an octahedral geometry. Ti-cation is hexacoordinated by three chelating Sal ligands through one  $O_{\text{phenolate}}$  and one  $O_{\text{carboxylate}}$  atoms (Figure 33).



**Figure 33.** Crystalline structure of tris(salicylato)titanate(IV).<sup>[134]</sup>

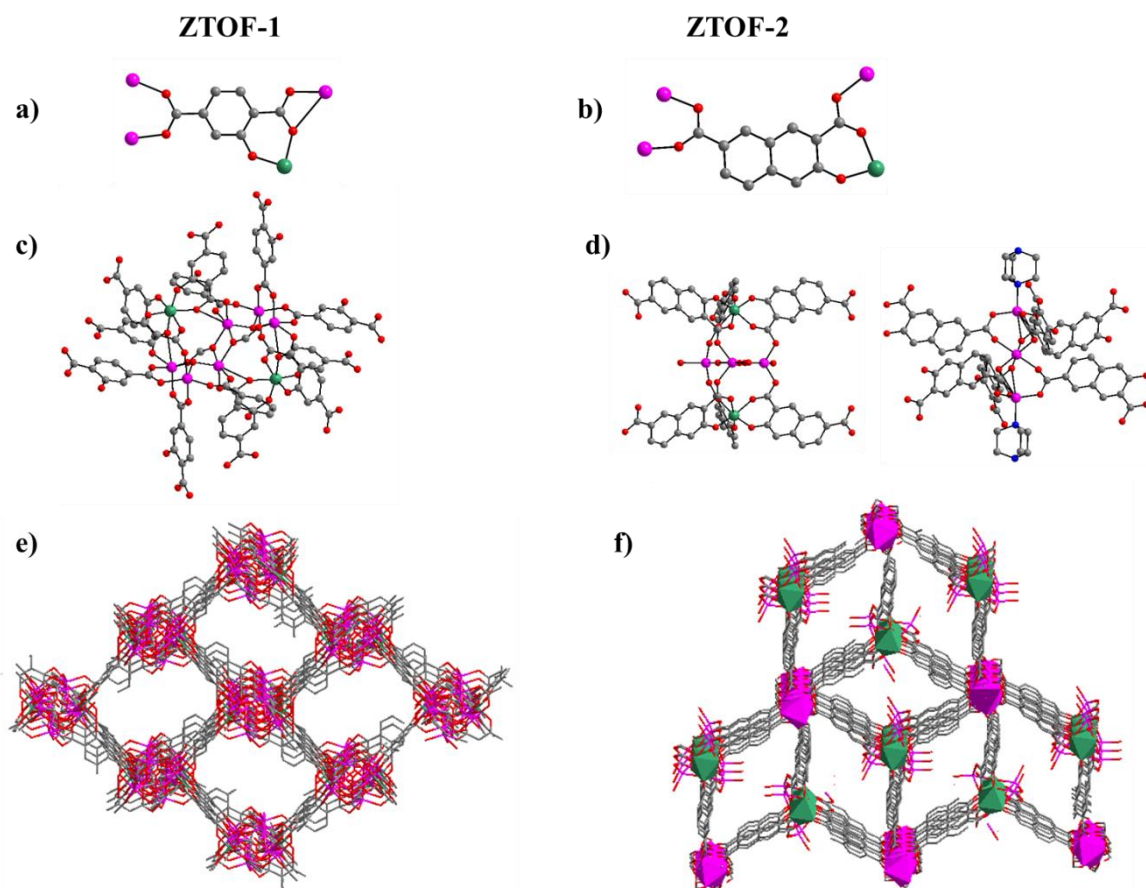
Very recently Hou et al.<sup>[144]</sup> reported two isostructural Ti-oxo-clusters with a high nuclearity:  $\text{Ti}_{13}\text{O}_{10}(\text{o-BDC})_4(\text{Sal})_4(\text{O}^i\text{Pr})_{16}$  and  $\text{Ti}_{13}\text{O}_{10}(\text{o-BDC})_4(\text{Sal-Cl})_4(\text{O}^i\text{Pr})_{16}$  prepared under solvothermal conditions. Their crystal structures revealed that the Ti(IV) ions are all octahedrally coordinated and assembled together through  $\mu_2\text{-O}$  and  $\mu_3\text{-O}$  bridges, oxygen atoms of chelating BDC, Sal ligands with  $\text{O}^i\text{Pr}$  as terminal ligands (Figure 34). Despite the fact that these  $\text{Ti}_{13}$ -clusters are not bearing only Sal ligands, they showed under full-wavelength light source, similar photocurrent densities of ca.  $0.30 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ .



**Figure 34.** a) Cluster core illustrating the  $\mu_3\text{-O}$  and  $\mu_2\text{-O}$  bridges, b) and c) crystalline structures of  $\text{Ti}_{13}\text{O}_{10}(\text{o-BDC})_4(\text{Sal})_4(\text{O}^i\text{Pr})_{16}$  and  $\text{Ti}_{13}\text{O}_{10}(\text{o-BDC})_4(\text{Sal-Cl})_4(\text{O}^i\text{Pr})_{16}$  clusters, respectively.<sup>[144]</sup>

Due to the potential benefits of photocatalysis in the visible-light range, the use of carboxyphenolate ligands has led to very few crystalline extended coordination frameworks. The first cases are heterometallic (Ti/Zn), labeled ZTOF-1<sup>[145]</sup> and ZTOF-2<sup>[146]</sup>, obtained using asymmetrical linkers, 2-hydroxyterephthalic acid and 3-hydroxy-2,7-

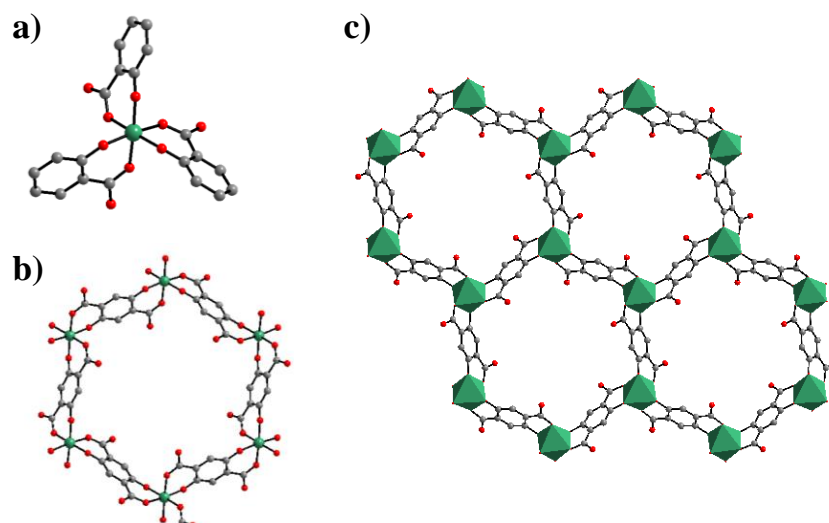
naphthalenedicarboxylic acid respectively. If their crystalline structures totally differ, the connectivity of their  $Zn_6Ti_2$  oxo-clusters to the linker remains similar with Ti-cations being coordinated by one  $O_{phenolate}$  and one  $O_{carboxylate}$  atoms (Figure 35). Both MOFs showed air-stable frameworks and permanent porosity towards different gases ( $N_2$ , Ar,  $CO_2$  and  $H_2$ ).



**Figure 35.** a) and b) Schemes illustrating the coordination mode between ligands and metal cations; c) and d) molecular views for the  $Zn_6Ti_2$ -oxo-clusters; e) and f) crystalline structures of ZTOF-1<sup>[145]</sup> and ZTOF-2<sup>[146]</sup>, respectively.

NTU-9<sup>[140]</sup> (NTU stands for Nanyang Technological University) is one of the scarce MOFs constructed from purely  $Ti^{4+}$  and oxo-phenolate derivative. It is obtained as deep-red single crystals after reacting, under solvothermal conditions,  $Ti(O^iPr)_4$  with  $H_4$ -DOBDC in acetic acid. The structure of NTU-9 or  $[Ti_2(H-DODBC)_2(H_2-DOBDC)]_n$ , is built up from Ti-cations octahedra, the six oxygen atoms being issued from hydroxide and carboxylate groups, connected together via the organic ligands to form two dimensional perforated honeycomb-like layers. The coordination geometry of titanium ions is here very similar to the one of tris(salicylato)titanate described above. The stacking of these layers generates 1D channels showing  $11 \text{ \AA} \times 11 \text{ \AA}$  hexagonal apertures (Figure 36). Despite its stability under air, in water and common organic solvents and after guest removal at  $120^\circ\text{C}$ , the permanent porosity of NTU-9 has not yet been assessed. Nevertheless, owing to the LMCT [confirmed by the density of states calculation (DOS)], at the origin of its deep-color, NTU-9 shows a broad

range of light absorption in the visible region with a maximum at ca. 520 nm associated with a calculated bandgap of 1.74 eV. Photoelectrochemical studies revealed that the aforesaid MOF shows a rather weak cathodic photocurrent of ca. 60 nA.cm<sup>-2</sup> (measured on NTU-9/FTO electrode). Finally, NTU-9 showed, under visible-light, a good photocatalytic activity towards the degradation of organic dyes (rhodamine B and methylene blue; degradation completed after 80 min and 20 min, respectively).



**Figure 36.** a) Coordination mode of the Ti-atom, b) coordination mode of the DOBDC ligand and c) 1D channels of NTU-9 viewed along the *c*-axis.<sup>[140]</sup>

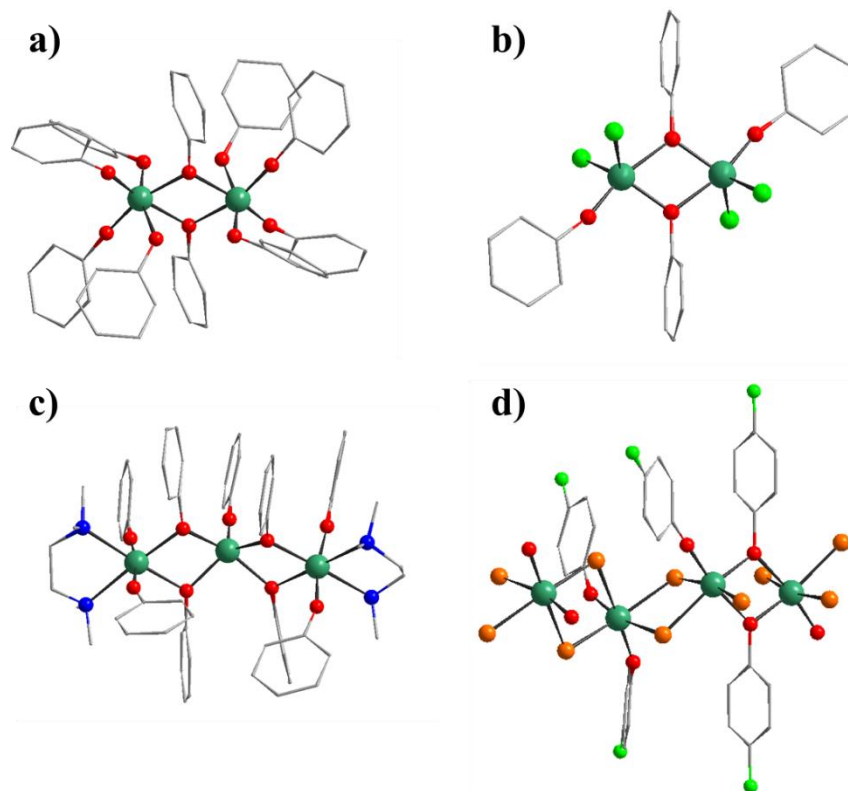
Very recently, we have reported three additional Ti carboxyphenolate MOFs denoted MIL-167, MIL-168 and MIL-169<sup>[138]</sup>, based on DOBDC ligand.

### 1.2.1.3.2 Phenolates

Several crystalline coordination complexes based on titanium and monotopic phenolate derivatives<sup>2</sup> have been reported. They range from mono-,<sup>[147-149]</sup> di-, tri-nuclear<sup>[147]</sup> oxo-cluster up to polymeric arrangement (showing  $\mu_2$ -Cl and  $\mu_2$ -O bridges)<sup>[150]</sup>. The most common is the di-nuclear one of which different analogues can be found : hexacoordinated to only phenolates<sup>[151]</sup> or phenolate and terminal ligands,<sup>[147,152,153]</sup> and pentacoordinated<sup>[154]</sup> (phenolates and chlorine).

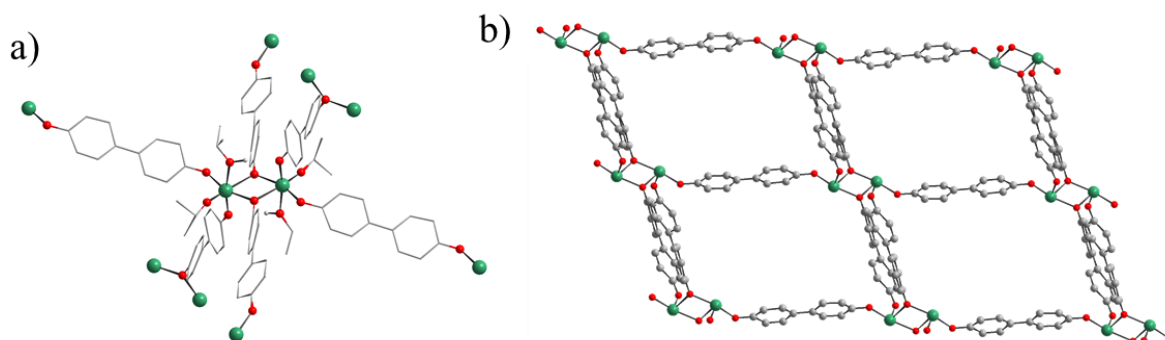
<sup>2</sup> Our research on the CSD data base (version 5.37) was limited to phenol/-ate derivatives where *o*-position were strictly H-atoms.





**Figure 37.** Crystal structures of (a) and c) 6-coordinated<sup>[151]</sup> di- and tri-nuclear<sup>[147]</sup>, b) 5-coordinated<sup>[154]</sup> and d) polymeric<sup>[150]</sup> phenolate oxo-clusters.

Ditopic phenolate derivatives have also led to a few Ti-oxo-phenolate coordination polymers. Reported by Wolczanski and collaborators, these polymers presents two- or three-dimensional networks based on isolated Ti-centers or dinuclear oxo-cluster (with or without terminal ligands) connected through various phenolate derivatives.<sup>[155–158]</sup> The nature of the organic solvent seemed to play a role toward the coordination mode and, thus, the resulting coordination network. Among these coordination polymers, the one obtained by reacting  $\text{Ti}(\text{tPrO})_4$  and 4,4'-dihydroxybiphenyl in THF under inert atmosphere, showed a 3D open framework based on Ti-dimers (Figure 38).<sup>[158]</sup> If a large opening of the 3D networks is of interest, the porosity is strongly reduced due the presence of an interpenetrated network.

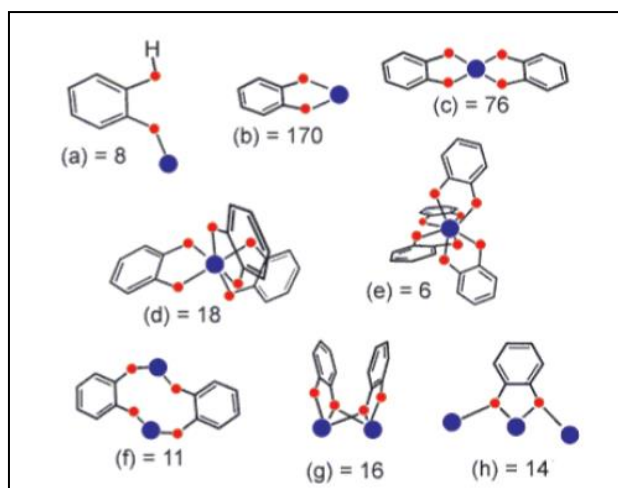


**Figure 38.** Crystal structure of Ti-oxo-biphenolate<sup>[158]</sup> : a) view of the dinuclear oxo-cluster and b) one coordination network down the *b*-axis. Hydrogen atoms and pore filling molecules were omitted for sake of clarity.

### 1.2.1.3.3 Catecholates

Among the different possible phenolate derivatives, catechol ( $H_2$ -cat) is an interesting candidate due to its interest in biology, electrochemistry and catalysis. In addition, it is rather cheap and easy to handle which is ideal for industrial applications. In biology<sup>[159]</sup>, one can cite siderophores a class of functionalized catechols. In catalysis, titanium aryloxides are used as homogeneous catalysts for instance for olefines polymerization<sup>[160]</sup>, oxidation<sup>[161]</sup>, epoxidation<sup>[162]</sup> or the enantioselective formation of carbon-carbon bonds<sup>[163]</sup>. In coordination chemistry, catechol ligands stabilize various cations in solution<sup>[134]</sup>, and it allows tuning their electrochemical properties. Yuen et al.<sup>[164]</sup> demonstrated that in solution the bidentate catechol can be coordinated to iron(III) to form extremely stable complexes with a stability constant of  $10^{44.9}$  for  $[Fe(cat)_3]^{3-}$ . Catechols have also been used to graft Ru(II) photosensitizers on the surface of  $TiO_2$  photoelectrodes in photovoltaic cells<sup>[165]</sup>. The use of polycatechol derivatives to build up new Ti-MOFs and benefit from the optical/electrochemical properties already demonstrated at the molecular scale and transfer them into crystalline extended porous frameworks is of a strong interest. In this part, we will highlight some of the most relevant reported titanium-catecholate complexes that could be considered as secondary building units for the preparation of new hybrid porous solids (MOFs) based on titanium.

According to the literature<sup>[134]</sup>, catechol can coordinate metal ions into different fashions (chelation or  $\mu_2$ -coordination mode). Figure 39 summarizes the various coordination modes known to date for catechol and its derivatives.



**Figure 39.** Coordination modes of the catechol ligand characterized through single-crystal X-ray diffraction. The number after the letter in the occurrence found in the 5.21 release (January 2001) of the Cambridge Crystallographic Database. Metal and Oxygen atoms are colored in blue and red, respectively.<sup>[134]</sup>

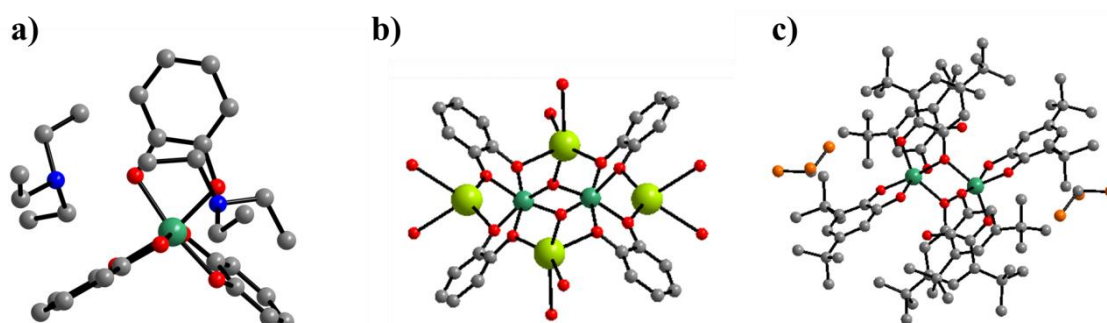
In 1920, Roseinhem et al.<sup>[166]</sup> observed that catechol has an enormous affinity for titanium Ti(IV), considered as a strong Lewis acid. They have reported the synthesis of  $[\text{NH}_4]_2[\text{Ti}(\text{cat})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ , prepared from  $\text{TiCl}_4$  in  $\text{HCl}$  1M solution of catechol in a deoxygenated solution of 15%  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Hexagonal rods (red/yellow) were formed after heating the solution at  $80^\circ\text{C}$  for 1 hour. They pointed out that a catechol solution is able to dissolve hydrated titanium oxides (which are relatively insoluble) illustrating the high affinity of catechol to strong Lewis acids ( $\text{Ti}^{4+}$  ions). According to the authors, this system appeared to be limited to acidic environments, probably because of the effects of hydrolysis and polymerization of titanium (IV).

In 1984, Borgias et al.<sup>[167]</sup> reported the solution chemistry of  $[\text{Et}_3\text{NH}]_2[\text{Ti}(\text{cat})_3]$  (**1**) and two dimers: bis( $\mu$ -oxo) $\text{K}_4[\text{TiO}(\text{cat})_2]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (**2**) and  $[\text{Et}_3\text{NH}]_2[\text{Ti}(\text{DTBC})_2(\text{HDTBC})]_2 \cdot 2\text{CHCl}_3$  (**3**) (with  $\text{H}_2$ -DTBC 3,5-Di-tert-butylcatechol).  $[\text{Et}_3\text{NH}]_2[\text{Ti}(\text{cat})_3]$  was obtained as red crystals using similar procedure reported for  $[\text{NH}_4]_2[\text{Ti}(\text{cat})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ <sup>[166]</sup>. The first dimer was obtained as yellow crystals by refluxing a solution of  $\text{KOH}$  1M mixed with  $[\text{NH}_4]_2[\text{Ti}(\text{cat})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Finally, the second dimer was obtained as red crystals by refluxing a solution of  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ <sup>[168]</sup> dissolved in a mixture of TEA and Hexane with  $\text{H}_2$ -DTBC. Table 1 summarizes the different synthesis conditions of the three complexes discussed above.

**Table 1.** Experimental conditions of synthesis of titanium-based catecholate complexes.<sup>[167]</sup>

Metal complex	Titanium Source	Catechol	Solvent	Synthesis conditions
$[\text{Et}_3\text{NH}]_2[\text{Ti}(\text{cat})_3]$	$\text{TiCl}_4$ 53 mmol	Catechol 180 mmol	1M HCl +15% $\text{NH}_4\text{OH}$	Stirring 1h at 80°C
$\text{K}_4[\text{TiO}(\text{cat})_2]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	$[\text{NH}_4]_2[\text{Ti}(\text{cat})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 3.4 mmol		1M KOH + EtOH	Reflux 30 min
$[\text{Et}_3\text{NH}]_2[\text{Ti}(\text{DTBC})_2(\text{HDTBC})]_2 \cdot 2\text{CHCl}_3$	$\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 1.6 mmol	3,5-Di-tert-butylcatechol 5 mmol	Hexane + TEA	Reflux overnight

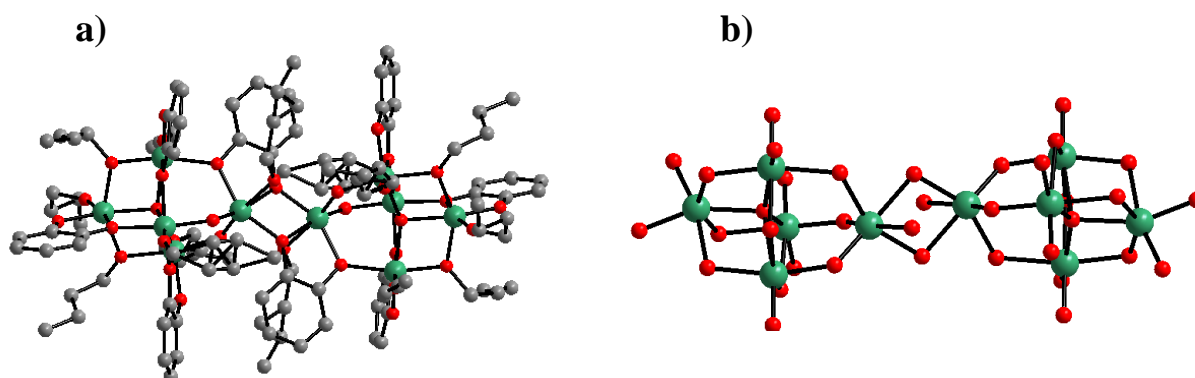
The crystalline structure of these compounds is shown in Figure 40 .

**Figure 40.** Molecular structures illustrating the various catechol-titanium coordination modes : a)  $[\text{Et}_3\text{NH}]_2[\text{Ti}(\text{cat})_3]$ , b)  $\text{bis}(\mu\text{-oxo})\text{K}_4[\text{TiO}(\text{cat})_2]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  and c)  $[\text{Et}_3\text{NH}]_2[\text{Ti}(\text{DTBC})_2(\text{HDTBC})]_2 \cdot 2\text{CHCl}_3$ .<sup>[167]</sup>

The optical spectrum of  $[\text{NH}_4]_2[\text{Ti}(\text{cat})_3]$  has shown that  $\text{Ti}^{4+}$  ions are able to stabilize the  $\text{cat}^{2-}$  anion more strongly than the  $\text{Fe}^{3+}$  under acidic conditions. Note that the spectrum does not change from pH 6 to pH 12 even in the absence of an excess of catechol, suggesting that the complex is unaffected. Only strong basic conditions lead to an increase of the condensation level, with a ligand exchange occurring between the  $\text{O}^{2-}$  anion and the catecholate of  $\text{Ti}(\text{cat})_3^{2-}$  to give rise to the  $[\text{TiO}(\text{cat})_2]_2^{4-}$  dimer.

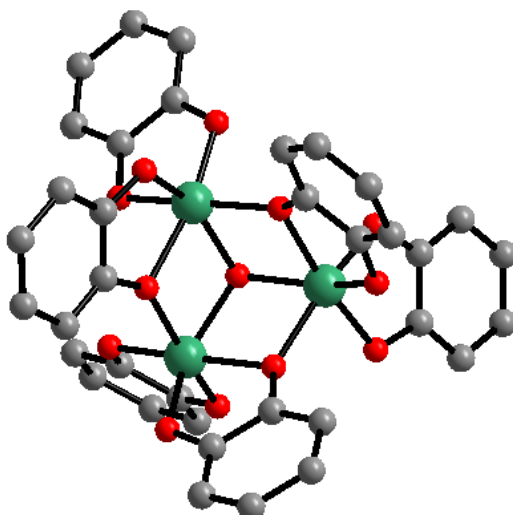
In 2001, Gigant et al.<sup>[134]</sup> reported a new crystalline titanium catecholate polynuclear complex. In agreement with previous studies (1996)<sup>[169]</sup>, it was not possible to obtain single crystals from a molar ratio  $R = \text{Catechol}/\text{Ti}$  greater than 1. Depending on the amount of water added ( $h = \text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$ ) to the resulting clear solution, a good yield of microcrystalline precipitate was observed for  $h = 0.3$  and  $R = 0.75$  with the  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Bu})_4$  or  $h = 0.4$  and  $R = 0.8$  for  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ . Figure 41 shows the crystalline structure of the complex obtained with  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Bu})_4$ :

$[\text{Ti}_{10}\text{O}_6(\text{OBu}^n)_{12}(\text{HOBu}^n)_2(\text{cat})_8]^{[134]}$ . It consists of two tetrahedral  $(\mu_4\text{-O})\text{Ti}_4$  building blocks sharing corners with one central edge-sharing dioctahedral unit and leading to a bowtie-shaped molecule.  $\text{TiO}_6$  octahedra are linked together through three catechol and two butoxy ligands.



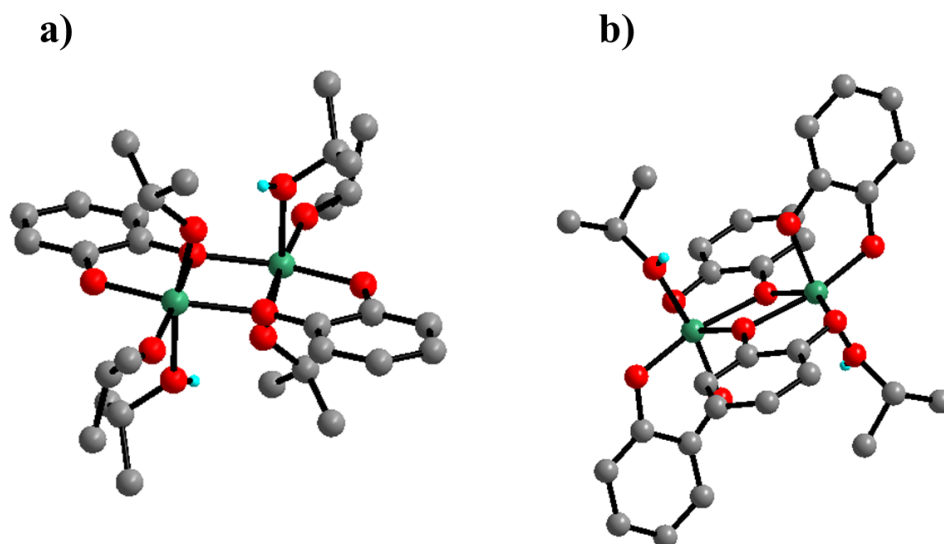
**Figure 41.** a) Molecular structure of  $[\text{Ti}_{10}\text{O}_6(\text{OBu}^n)_{12}(\text{HOBu}^n)_2(\text{cat})_8]$  and b) oxo-titanium coordination polyhedron.<sup>[134]</sup>

In 2005, Boyle et al.<sup>[170]</sup> have studied the structural modification of a titanium alkoxide  $[\text{Ti}(\mu\text{-ONep})(\text{ONep})_3]_2$  ( $\text{ONep} = \text{OCH}_2\text{CMe}_3$ ) through its reaction with catechol. A titanium oxo-cluster was selected as precursor to reduce the inherent sensitivity of the metal alkoxides to hydrolysis. This reaction is a simple alcoholysis generating titanium cations substituted by catecholate ligands. Previous reports have indicated that the fully substituted species are difficult to isolate. Thus, two equivalents of catechol ( $\text{H}_2\text{-cat}$ ) were reacted with  $[\text{Ti}(\mu\text{-ONep})(\text{ONep})_3]_2$  in anhydrous THF at  $65^\circ\text{C}$  for 5 min to isolate the fully substituted catechol derivative. The resulting red powder of titanium catecholate, identified as  $\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-cat})_3(\text{cat})(\text{cat-H})_2$ , was then recrystallized in pyridine. Its structure is shown in Figure 42 and consists of a trinuclear complex in which a  $\mu_3\text{-O}$  bridge relates the three titanium atoms. Each metal center is octahedrally coordinated to one  $\mu_3\text{-O}$ , one chelating catechol and two bridging-chelating catechols. Based on charge balance, two catechols may bear hydroxide group ( $-\text{OH}$ ). However, these protons could not be located and are expected to be disordered on the whole oxo-cluster or on pyridine molecules that co-crystallizes.



**Figure 42.** Molecular Structure of  $\text{Ti}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-cat})_3(\text{cat})(\text{H-cat})_2$  complex.<sup>[170]</sup>

In 2006, Davidson et al.<sup>[171]</sup> have been reported a series of titanium-catecholates complexes labeled (**1a-7a**) synthesized by the reaction of 1 equivalent of catechol derivative with  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  and complex (**1b**) prepared by reaction of 2 equivalent of ligand with  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ . Contrary to previous reports<sup>[134]</sup>, attempts to form single crystals under anhydrous conditions were successful. Reactions were performed under an inert atmosphere in dichloromethane by stirring for 1 hour. While unsubstituted catechol was used for the complex (**1a**) and (**1b**), 4-methylcatechol; 4-tertbutyl-catechol; 3,5-tertbutyl-catechol; 3-methoxycatechol; 4-nitrocatechol; and 3-methylcatechol were used for (**2a-7a**) complexes, respectively. Figure 43 shows the molecular structures of (**1a**) and (**1b**) formulated  $\text{Ti}_2(\text{cat})_2(\text{HO}^i\text{Pr})_2(\text{O}^i\text{Pr})_4$  and  $\text{Ti}_2(\text{cat})_4(\text{HO}^i\text{Pr})_2 \cdot (\text{CH}_2\text{Cl}_2) \cdot (\text{H}^i\text{OPr})$ , respectively. The molecular structures of complexes (**2a-7a**) are similar to that for complex (**1a**). All are dimers in which a catecholate bridges between two titanium centers and 2-propanol ligand on each titanium center forming pseudo-octahedral metal centers. In addition, in complex (**1b**), each titanium is capped by a catecholate moiety and is more tightly coordinated to the 2-propanol ligand. It was the first example showing both a bridging and capping dianionic catecholate ligand with titanium ion in the same structure.



**Figure 43.** Molecular structures of complexes **(1a)** (a) and **(1b)** (b) reported by Davidson et al.<sup>[171]</sup>

All complexes were tested for the ring-opening-polymerization of caprolactone to afford polycaprolactone (PCL) which have been attracted interest due to the potential application of these polymers as biodegradable polymers.<sup>[172]</sup> Complex **(1a)** has shown the highest activity (79%).

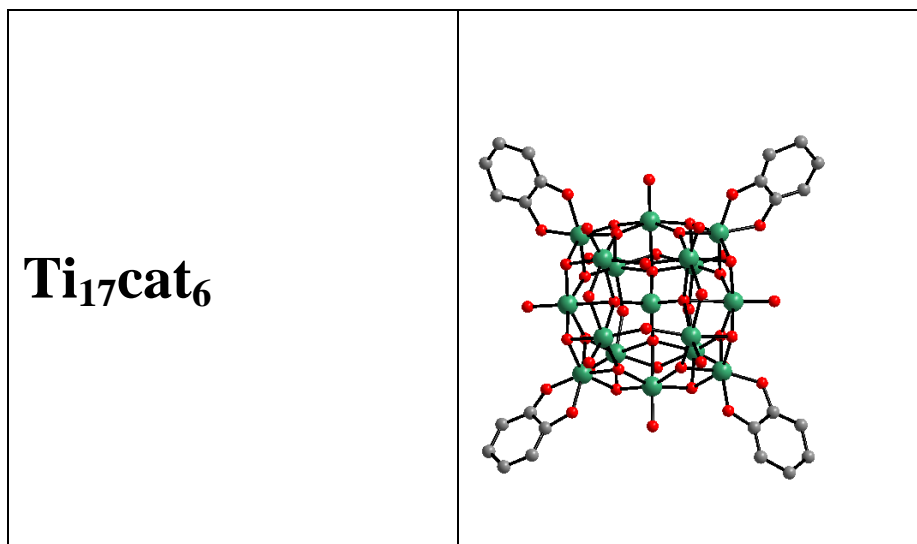
In 2010, Benedict et al.<sup>[173]</sup> described a series of titanium oxo-clusters functionalized with catechol (ie. dye, photosensitizer) having a deep-red color. Two synthetic strategies were used: the first one consists of reacting titanium alkoxide with or without a photosensitizer (catechol) added to the reaction mixture. Progressively larger clusters with  $n(\text{Ti}) = 2, 3, 4, 6$  and 17 were obtained by increasing the temperature. The second strategy consists on reacting larger clusters of titanium with  $n(\text{Ti}) = 17$  (obtained from the first procedure) with catechol. Reactions and recrystallizations of the titanium compounds were performed under argon. Four titanium oxo-clusters were obtained (Table 2);  $\text{Ti}_2\text{cat}_2$ :  $\text{Ti}_2(\text{cat})_2(\text{O}^i\text{Pr})_4(\text{HO}^i\text{Pr})_2$  and  $\text{Ti}_2\text{cat}_6$ :  $\text{Ti}_2(\text{cat})_2(\text{cat-H})_4$  with a similar structure to that obtained by Davidson et al.<sup>[171]</sup>  $\text{Ti}_6\text{cat}_6$ :  $\text{Ti}_6(\mu_4\text{-O})(\text{cat})_6(\text{O}^i\text{Pr})_{10}.\text{toluene}$  and  $\text{Ti}_{17}\text{cat}_6$ :  $\text{Ti}_{17}(\mu_4\text{-O})_4(\mu_3\text{-O})_{16}(\mu_2\text{O})_4(\text{cat})_4(\text{O}^i\text{Pr})_{16}$ . Red crystals of  $\text{Ti}_2$  and  $\text{Ti}_6$  clusters were prepared at 100°C in toluene starting from on a mixture of catechol and  $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$  with Catechol/Titanium ratio = 3 and 1, respectively. Red crystals of the  $\text{Ti}_{17}\text{cat}_4$  complex was prepared from a solution [ $\text{Ti}_{17}(\mu_4\text{-O})_4(\mu_3\text{-O})_{16}(\mu_2\text{-O})_4(\text{O}^i\text{Pr})_{20}$ ] complex in toluene on which catechol was added<sup>[174]</sup>. In the structure of  $\text{Ti}_2\text{cat}_2$ , which is a novel polymorph of a previously reported structure, the two dianions catecholates bind to titanium in a  $\mu_2\text{-(O, O', O')}$  coordination mode.  $\text{Ti}_2\text{cat}_6$  was the first titanium-catecholate complex reported with a large catechol/Titanium molar ratio of 3 and having three crystallographically independent catecholate: a dianion and two anions, illustrates the variety of ligand binding to the Ti-O clusters. There are three coordination modes : monodentate, bidentate and  $\mu_2\text{-(O, O', O')}$ . In the  $\text{Ti}_6\text{cat}_6$  cluster, the six catecholates

ligands are connected to the metal by a pseudo- $C_2$  axis, but only two coordination modes exist :  $\mu_2$ -(O,O',O') for two ligands and  $\mu_2$ - (O,O',O,O') for the others.

**Table 2.** Molecular structure of the isolated titanium-catecholato oxo-cluster:  $Ti_2cat_2$ ,  $Ti_2cat_6$ ,  $Ti_6cat_6$  and  $Ti_{17}cat_4$ .<sup>[173]</sup>

Oxo-cluster	Molecular structure
$Ti_2cat_2$	
$Ti_2cat_6$	
$Ti_6cat_6$	





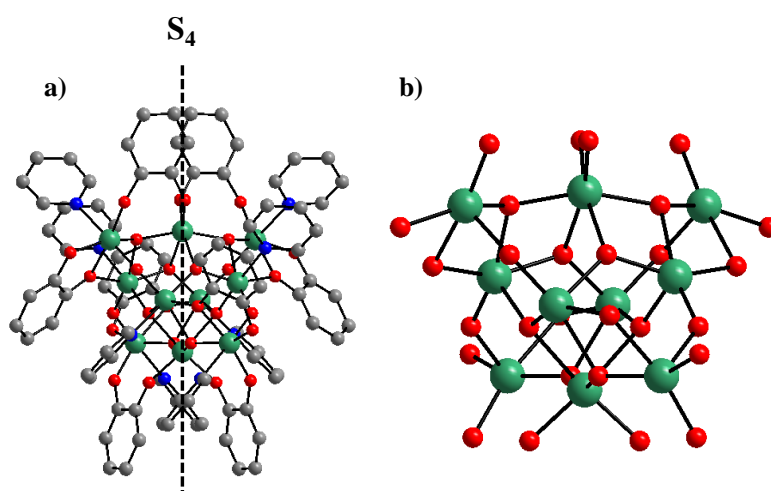
Henry et al. pursued the search of new titanium-based hybrid materials absorbing into the visible-light regions.

The self-assembly of a double stranded biphenolate-based Ti(IV)-Helicate in solution was first reported by Diebold et al.<sup>[175]</sup> in 2010. It was characterized by <sup>1</sup>H and <sup>47,49</sup>Ti NMR as well as EXAFS/XANES measurements, in order to prove that the tetrahedral symmetry remains in solution. The study of helicate-type complexes based on titanium-catecholate has been already seen in the literature by Albrecht and al.<sup>[176–179]</sup>. In this case, the self-recognition of ligands in the formation of helicates is affected by the number of binding sites of the ligands and also coordination geometry that the metal ions will prefer in combination with the structure of the ligands.

Senouci et al.<sup>[180]</sup>, in 2010, have performed a full spectroscopic characterization of an hydrolytically stable and colored Ti(IV)-precursor in solution and used the partial charge model approach to predict the <sup>13</sup>C NMR shifts directly from the knowledge of the molecular structure. This compound has a formula of [Ti<sub>2</sub>O(bhmpc)(H-BHMPC)(H<sub>2</sub>-BHMPC).C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>.HX]<sub>2</sub> (with H<sub>3</sub>-BHMPC = 2,6-bis(hydroxymethyl)-*p*-cresol and X = OEt or CCl<sub>3</sub>) obtained from Ti(OEt)<sub>4</sub>. They confirmed that the structure of this compound is maintained in solution (Chloroform CDCl<sub>3</sub>). The H<sub>3</sub>-BHMPC was previously observed in 2001 by Rammal et al.<sup>[181]</sup> which studied the molecular recognition of this ligand with titanium(IV) alkoxides to gain understanding on the interactions between organic and inorganic chemical species.

Recently, Chaumont et al.<sup>[136,182,183]</sup> prepared several complexes incorporating Ti-O bonds (phenolate) which absorb between 300 nm and 500 nm (red-orange). Authors were mainly interested in a sequential approach to design new colored hybrid materials based on titanium. This strategy led to several new titanium oxo-clusters with a *S*<sub>4</sub> symmetry formulated [Ti<sub>10</sub>O<sub>12</sub>(cat)<sub>8</sub>(pyr)<sub>8</sub>]<sup>[183]</sup> including labile pyridin molecules at its periphery (Figure 44). This study allowed also to isolate three other titanium oxo-clusters similar to the one mentioned above. They first studied the reactivity of catechol with a titanium oxo-carboxylate complex of formula Ti<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OOCCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>16</sub> having at its periphery carboxylate ligands substituted with tert-butyl groups, such groups being used to significantly increase the solubility of the

complex in solution.<sup>[136]</sup> This study was of interest particularly to assess the robustness of the inorganic core  $Ti_8O_8$  considering the much higher pKa of catechol (9.5) compared with the carboxylic acid (~ 4). In situ  $^1H$  NMR studies showed that catechol by its hydroxyl groups -OH (chelate effect) is the origin of a high reactivity of this complex. At low catechol ratio (1 to 7 equivalent of catechol per  $Ti_8O_8$  cluster), it was possible to generate titanium complexes incorporating both carboxylate and catecholate ligands. Upon an excess of catechol (32 equivalent), the complex was completely converted in the presence of DMAc and DMF to produce other complexes exclusively containing catecholate as ligand, and formulated  $Ti_2(cat)_4(DMAc)_2$  or  $Ti_2(cat)_4(DMF)_2$ . Noteworthy, from the recrystallization of these complexes, they were also able to isolate a new  $[Ti_{10}O_{12}(cat)_8(pyr)_8]$  oxo-cluster. In this cluster, two coordination modes exist: bridging  $\mu_2-(O, O')$  and bridging-chelating  $\mu_2-(O, O', O')$ .



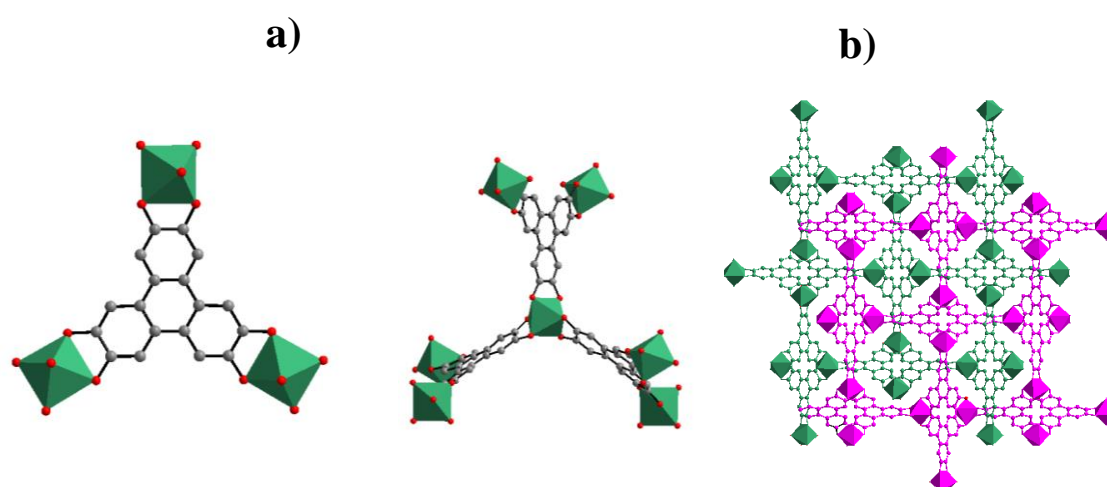
**Figure 44.** a) Structure of the  $[Ti_{10}O_{12}(cat)_8(pyr)_8]$  complex with symmetry axis  $S_4$  and two inequivalent catecholate ligands and b) representation of the inorganic core.<sup>[183]</sup>

NMR DOSY studies in solution have demonstrated the lability of the pyridine ligands present at the periphery of the cluster and three complex could be obtained by exchanging pyridine ligands with other nitrogen ligands by adding a slight excess of picoline, 4-phenylpyridine or 2-methoxy-5-(pyridin-4-yl)-benzaldehyde. These post-synthetic modifications of titanium oxo-cluster led however to a partial or total reorganization of the starting cluster. This family of oxo-clusters shows an absorbance in the visible-light range ( $\lambda_{max} = 411$  nm) resulting into an intense red color. The second step of their sequential approach consisted in the exploiting of the stability of the  $[Ti_{10}O_{12}(cat)_8(pyr)_8]$  complex in solution and the lability of the pyridine ligands through their substitution by 4,4'-bipyridine which led to a poorly crystalline hybrid network. When using poly(4-vinyl pyridine) P4VP, incorporation of the cluster into the polymer matrix of P4VP led to a rather water stable hybrid material.

These results have highlighted the richness of the titanium-catecholate molecular chemistry. At the sight of these works, the use of phenolate linkers allows obtaining different SBUs from those obtained with carboxylates but as well the robustness is limited.

However, only one example of titanium-based polycatecholate MOFs was reported to date. Published very recently by Yaghi's et al., MOF Ti-CAT-5 was obtained as a crystalline

powder after reacting, under solvothermal conditions, the tritopic catechol derivative ligand (2,3,6,7,9,11-hexahydroxytriphenylene, H<sub>6</sub>-HHTP) and titanium isopropoxide Ti(O<sup>i</sup>Pr)<sub>4</sub> under basic conditions in DMF.<sup>[184]</sup> The structure of this MOF (Figure 45) consists of an anionic 3D framework based on isolated Ti-centers octahedrally coordinated to 3 chelating HHTP ligands. The large aperture of this network is occupied by an identical interpenetrated network and organic cations (DMA) leading to a strong reduction of the accessible surface area (BET surface area of 450 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>). Noteworthy, iron and vanadium analogues of Ti-CAT-5 could be isolated. Proton conductivity measurements revealed lower conductivity values for Ti-CAT-5 in comparison with the Iron-based structure ( $\sigma = 8.2 \cdot 10^{-4}$  and  $5.0 \cdot 10^{-2}$  S·cm<sup>-1</sup>, respectively, at 25°C and 98 % relative humidity RH). Authors attributed this to the differences of pore content between the two forms (DMA vs sulfates in addition to water).



**Figure 45.** Crystalline structure of titanium-polycatecholate based MOFs labeled Ti-CAT-5: a) coordination modes between titanium ions and organic linker and b) view of the two interpenetrated networks.<sup>[184]</sup>

### 1.3 Conclusions

If the chemistry of titanium based coordination compounds (molecular, extended) is not « new » in a sense that it has been initiated more than a few decades ago, first through the exploration of new Ti alkoxide oxoclusters and/or inorganic layered or open frameworks based Ti solids, there has been since then a continuous effort to develop new architectures with a high degree of structural and chemical diversity in a view of potential applications (photocatalysis...).

This review has summarized the current status of the chemistry of titanium oxo-clusters and how their structural and chemical diversity has been significantly expanded so far through a careful control of the synthetic parameters (precursor, hydrolysis rate...) to finally incorporate almost all types of organic linkers bearing oxygenated functional groups (carboxylate, carboxy-phenolate, phenolate and catecholate). This particularly highlights the richness of the chemistry of titanium oxo-clusters as a function of the different strategies implemented so far for the preparation of related hybrid materials (coordination polymers, MOFs ...) mainly through a careful control of the chemical reactivity. One can raise several intermediate conclusions from this study : (i) on a qualitative basis, the design of Ti coordination compounds is still hardly achievable due to a lower level of control and predictability compared to other systems based on di-, tri-valent<sup>[185–188]</sup> and Zr<sup>[189]</sup> cations based MOFs, (ii) from the structural point of view, depending mainly on the nature of the ligand, the nuclearity and condensation rates strongly varies; one can estimate that the stronger the complexing ability of the ligand is, the more difficult one can obtain large oxoclusters. For instance, when Ti alkoxides are considered, the nuclearity of the oxo-cluster ranges from Ti<sub>3</sub> to Ti<sub>34</sub> while Ti oxo-carboxylate clusters span from tri-, hexa-, hepta-, and octa-nuclear clusters; when turning to phenolates based systems, most structures exhibit a lower degree of nuclearity, typically from single Ti octahedra to dimers or trimers of octahedra, and only very specific strategies can lead to larger clusters.

In terms of optical properties, which are one of the key targets here, the consequences of their chemical or structural characteristics, particularly in the visible-light region, have been discussed. If one shall mainly follow post-functionalisation strategies (ligand, inclusion of metal complexes or nanoparticles) to introduce visible light absorption in most cases (phosphonates, carboxylates), the LMCT occurring in Ti-O<sub>phenolate</sub> bonds is strongly beneficial to the Ti phenolate based systems with a significant enhancement in light absorption in the visible-light range. Although these solids have still been less explored and suffer from a lower thermal stability, this makes such systems very promising in photocatalysis or optoelectronics.

If one considers more specifically Ti based MOFs, the recent progresses obtained within the past decade with series of new microporous solids, from phosphonates, carboxylates to phenolates, through specific direct synthesis or post-synthetic strategies, this shows all the promises of these systems. Although still one of the most challenging domain of MOF chemistry, there is certainly still a strong interest to pursue efforts to rationalize and expand the scope of chemical and structural diversity of Ti based MOFs or molecular solids in a view of new potential applications.

#### 1.4 Références

- [1] G. Férey, *Chem Soc Rev* **2008**, 37, 191.
- [2] J. Bailer, *Preparative Inorganic Reactions*, **1964**, p. 1.
- [3] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 2704.
- [4] T. Miyoshi, T. Iwamoto, Y. Sasaki, *Inorganica Chim. Acta* **1973**, 7, 97.
- [5] T. Iwamoto, T. Nakano, M. Morita, T. Miyoshi, T. Miyamoto, Y. Sasaki, *Inorganica Chim. Acta* **1968**, 2, 313.
- [6] T. Iwamoto, S. Nishikiori, T. Kitazawa, H. Yuge, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 4127.
- [7] J. H. Rayner, H. M. Powell, *J. Chem. Soc. Resumed* **1952**, 319.
- [8] B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1546.
- [9] H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8571.
- [10] H.-C. Zhou, J. R. Long, O. M. Yaghi, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 673.
- [11] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 13519.
- [12] N. Guillou, C. Livage, M. Drillon, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 5314.
- [13] W. Morris, B. Voloskiy, S. Demir, F. Gándara, P. L. McGrier, H. Furukawa, D. Cascio, J. F. Stoddart, O. M. Yaghi, *Inorg. Chem.* **2012**, 51, 6443.
- [14] N. Guillou, R. I. Walton, F. Millange, *Z. Für Krist.* **2010**, 225, 552.
- [15] T. Loiseau, C. Serre, C. Huguenard, G. Fink, F. Taulelle, M. Henry, T. Bataille, G. Férey, *Chem. - Eur. J.* **2004**, 10, 1373.
- [16] K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 281.
- [17] K. Barthelet, K. Adil, F. Millange, C. Serre, D. Riou, G. Férey, *J Mater Chem* **2003**, 13, 2208.
- [18] S. S. Chui, *Science* **1999**, 283, 1148.
- [19] M. Dan-Hardi, C. Serre, T. Frot, L. Rozes, G. Maurin, C. Sanchez, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 10857.
- [20] M. E. H. Li, *Nature* **1999**, 276.
- [21] C. Serre, J. A. Groves, P. Lightfoot, A. M. Z. Slawin, P. A. Wright, N. Stock, T. Bein, M. Haouas, F. Taulelle, G. Férey, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 1451.
- [22] V. Guillerm, F. Ragon, M. Dan-Hardi, T. Devic, M. Vishnuvarthan, B. Campo, A. Vimont, G. Clet, Q. Yang, G. Maurin, G. Férey, A. Vittadini, S. Gross, C. Serre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 9267.
- [23] M. Eddaoudi, *Science* **2002**, 295, 469.
- [24] N. Stock, S. Biswas, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 933.
- [25] P. M. Forster, A. R. Burbank, C. Livage, G. Férey, A. K. Cheetham, *Chem Commun* **2004**, 368.
- [26] D. Jiang, L. L. Keenan, A. D. Burrows, K. J. Edler, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 12053.
- [27] E. Biemmi, S. Christian, N. Stock, T. Bein, *Microporous Mesoporous Mater.* **2009**, 117, 111.
- [28] L. Li, S. Wang, T. Chen, Z. Sun, J. Luo, M. Hong, *Cryst. Growth Des.* **2012**, 12, 4109.
- [29] B. Seoane, A. Dikhtiarenko, A. Mayoral, C. Tellez, J. Coronas, F. Kapteijn, J. Gascon, *CrystEngComm* **2015**, 17, 1693.

- [30] C. Volkringer, D. Popov, T. Loiseau, G. Férey, M. Burghammer, C. Riekkel, M. Haouas, F. Taulelle, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5695.
- [31] T. Loiseau, L. Lecroq, C. Volkringer, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, M. Latroche, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10223.
- [32] T. Devic, C. Serre, *Chem Soc Rev* **2014**, *43*, 6097.
- [33] C. Volkringer, D. Popov, T. Loiseau, N. Guillou, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, C. Mellot-Draznieks, M. Burghammer, C. Riekkel, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 760.
- [34] F. Ragon, P. Horcajada, H. Chevreau, Y. K. Hwang, U.-H. Lee, S. R. Miller, T. Devic, J.-S. Chang, C. Serre, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 2491.
- [35] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850.
- [36] T. Tsuruoka, S. Furukawa, Y. Takashima, K. Yoshida, S. Isoda, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4739.
- [37] S. Diring, S. Furukawa, Y. Takashima, T. Tsuruoka, S. Kitagawa, *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 4531.
- [38] H. R. Abid, H. M. Ang, S. Wang, *Nanoscale* **2012**, *4*, 3089.
- [39] A. Schaate, P. Roy, A. Godt, J. Lippke, F. Waltz, M. Wiebcke, P. Behrens, *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 6643.
- [40] R. J. Marshall, C. L. Hobday, C. F. Murphie, S. L. Griffin, C. A. Morrison, S. A. Moggach, R. S. Forgan, *J Mater Chem A* **2016**, *4*, 6955.
- [41] S. H. L. S. H. jung, J.-S. Chang, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, *26*, 880.
- [42] R. Ameloot, L. Stappers, J. Fransaeer, L. Alaerts, B. F. Sels, D. E. De Vos, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 2580.
- [43] P. J. Beldon, L. Fábíán, R. S. Stein, A. Thirumurugan, A. K. Cheetham, T. Friščić, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 9640.
- [44] L. Cooper, N. Guillou, C. Martineau, E. Elkaim, F. Taulelle, C. Serre, T. Devic, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 6281.
- [45] V. Guillermin, Synthèse, Fonctionnalisation et Propriétés D'adsorption de Nouveaux Solides Hybrides Poreux, Université de Versailles Saint-Quentin en yvelines, **2011**.
- [46] J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak, J. F. Abrahamian, S. A. Faheem, R. R. Willis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15834.
- [47] T. L. A. Nguyen, Synthèse et Caractérisation de Polymères de Coordination Présentant Des Propriétés Redox, Université de Versailles Saint-Quentin en yvelines, **2010**.
- [48] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris, C. Serre, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 1232.
- [49] G. Mouchaham, L. Cooper, N. Guillou, C. Martineau, E. Elkaim, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Allain, G. Clavier, C. Serre, T. Devic, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13297.
- [50] I. J. Kang, N. A. Khan, E. Haque, S. H. Jung, *Chem. - Eur. J.* **2011**, *17*, 6437.
- [51] L. Hamon, C. Serre, T. Devic, T. Loiseau, F. Millange, G. Férey, G. D. Weireld, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8775.
- [52] L. Zhang, Y. H. Hu, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 7967.
- [53] S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 14176.

- [54] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1304.
- [55] L. Huang, *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *58*, 105.
- [56] 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, D. E. De Vos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4293.
- [57] Y. Zhou, J. Song, S. Liang, S. Hu, H. Liu, T. Jiang, B. Han, *J. Mol. Catal. Chem.* **2009**, *308*, 68.
- [58] G. Fornasieri, L. Rozes, S. Le Calvé, B. Alonso, D. Massiot, M. N. Rager, M. Evain, K. Boubekour, C. Sanchez, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 4869.
- [59] L. Nicole, C. Boissière, D. Grosso, A. Quach, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3598.
- [60] C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3559.
- [61] I. Puigdomenech, *L'analyse Quantitative Minérale*, KTH Royal Institute of Technology, **2004**.
- [62] P. Comba, A. Merbach, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 1315.
- [63] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Butterworth-Heinemann, Oxford ; Boston, **1997**.
- [64] H. Stuenzi, W. Marty, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2145.
- [65] A. Bashall, D. A. Brown, M. McPartlin, M. G. H. Wallbridge, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2529.
- [66] H. Barrow, D. A. Brown, N. W. Alcock, W. Errington, M. G. Wallbridge, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 3533.
- [67] F. Biechel, J. Dubuc, M. Henry, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 764.
- [68] S. Weymann-Schildknecht, M. Henry, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, 2425.
- [69] P. Pascal, *Nouveau traité de chimie minérale 6, 6*, Masson, Paris, **1962**.
- [70] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*, Wiley, New York, **1988**.
- [71] J. Livage, M. Henry, J. Livage, *De la solution a l'oxide*, InterEditions ; CNRS, Paris, **1994**.
- [72] H. Auterhoff, *Arch. Pharm. (Weinheim)* **1965**, *298*, 400.
- [73] *J. Chromatogr. Sci.* **1975**, *13*, 18A.
- [74] D. M. Chapman, A. L. Roe, *Zeolites* **1990**, *10*, 730.
- [75] Marco Taramasso, Giovanni Perego, Bruno Notari, *Preparation of Porous Crystalline Synthetic Material Comprised of Silicon and Titanium Oxides*, **1983**.
- [76] M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, A. Philippou, S. P. MacKay, A. Ferreira, J. Rocha, S. Lidin, *Nature* **1994**, *367*, 347.
- [77] A. Philippou, M. Naderi, J. Rocha, M. W. Anderson, *Catal. Lett.* **1998**, *53*, 221.
- [78] J. Rocha, P. Brandão, J. D. Pedrosa de Jesus, A. Philippou, M. W. Anderson, *Chem. Commun.* **1999**, 471.
- [79] P. Brandão, A. Philippou, A. Valente, J. Rocha, M. Anderson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 1773.
- [80] S. Lima, A. S. Dias, Z. Lin, P. Brandão, P. Ferreira, M. Pillinger, J. Rocha, V. Calvino-Casilda, A. A. Valente, *Appl. Catal. Gen.* **2008**, *339*, 21.
- [81] Y. K. Krisnandi, E. E. Lachowski, R. F. Howe, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 928.

- [82] Paula Brandão João Rocha, *Sept. 5 1996 n.d.*, 100, 14978.
- [83] S. M. Kuznicki, V. A. Bell, S. Nair, H. W. Hillhouse, R. M. Jacubinas, C. M. Braunbarth, B. H. Toby, M. Tsapatsis, *Nature* **2001**, 412, 720.
- [84] G. Alberti, P. Cardini-Galli, U. Costantino, E. Torracca, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1967**, 29, 571.
- [85] S. Allulli, C. Ferragina, A. La Ginestra, M. A. Massucci, N. Tomassini, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, 39, 1043.
- [86] A. Clearfield, J. A. Stynes, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, 26, 117.
- [87] A. N. Christensen, E. K. Andersen, I. G. K. Andersen, G. Alberti, M. Nielsen, M. S. Lehmann, T. Tokii, *Acta Chem. Scand.* **1990**, 44, 865.
- [88] A. I. Bortun, S. A. Khainakov, L. N. Bortun, D. M. Poojary, J. Rodriguez, J. R. Garcia, A. Clearfield, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1805.
- [89] C. Serre, G. Férey, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 579.
- [90] C. Serre, N. Guillou, G. Férey, *J. Mater. Chem.* **1999**, 9, 1185.
- [91] C. Serre, G. Férey, *Comptes Rendus Académie Sci. - Ser. IIC - Chem.* **1999**, 2, 85.
- [92] C. Serre, F. Taulelle, G. Férey, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 998.
- [93] C. Serre, G. Férey, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 5370.
- [94] C. Serre, G. Férey, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 5350.
- [95] V. Benoit, R. S. Pillai, A. Orsi, P. Normand, H. Jobic, F. Nouar, P. Billefont, E. Bloch, S. Bourrelly, T. Devic, P. A. Wright, G. de Weireld, C. Serre, G. Maurin, P. L. Llewellyn, *J Mater Chem A* **2016**, 4, 1383.
- [96] Y. Fu, Y. Liu, Z. Shi, B. Li, W. Pang, *J. Solid State Chem.* **2002**, 163, 427.
- [97] H.-L. Choi, C. Park, *J. Mater. Sci.* **1999**, 34, 3591.
- [98] T. Frot, Elaboration de Matériaux Hybrides À Partir D'oxo-Clusters de Titane, Université Pierre et Marie Curie, **2009**.
- [99] R. Papiernik, L. G. Hubert-Pfalzgraf, J. Vaissermann, M. C. H. B. Goncalves, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2285.
- [100] U. Schubert, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 3701.
- [101] L. Rozes, C. Sanchez, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 1006.
- [102] S. Gross, *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 15853.
- [103] M. Czakler, C. Artner, U. Schubert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014, 2038.
- [104] J.-X. Liu, M.-Y. Gao, W.-H. Fang, L. Zhang, J. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 5160.
- [105] J. L. Fenton, A. Laaroussi, P. Mobian, C. Chaumont, G. Khalil, C. Huguenard, M. Henry, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014, 357.
- [106] A. Walsh, C. R. A. Catlow, *ChemPhysChem* **2010**, 11, 2341.
- [107] Y. Fu, D. Sun, Y. Chen, R. Huang, Z. Ding, X. Fu, Z. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 3364.
- [108] C. Zlotea, D. Phanon, M. Mazaj, D. Heurtaux, V. Guillermin, C. Serre, P. Horcajada, T. Devic, E. Magnier, F. Cuevas, G. Férey, P. L. Llewellyn, M. Latroche, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 4879.
- [109] C. Gomes Silva, I. Luz, F. X. Llabrés i Xamena, A. Corma, H. García, *Chem. - Eur. J.* **2010**, 16, 11133.



- [110] C. H. Hendon, D. Tiana, M. Fontecave, C. Sanchez, L. D'arras, C. Sassoey, L. Rozes, C. Mellot-Draznieks, A. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10942.
- [111] M. A. Nasalevich, M. G. Goesten, T. J. Savenije, F. Kapteijn, J. Gascon, *Chem Commun* **2013**, *49*, 10575.
- [112] Y. Horiuchi, T. Toyao, M. Saito, K. Mochizuki, M. Iwata, H. Higashimura, M. Anpo, M. Matsuoka, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 20848.
- [113] 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, J. M. Mayer, D. De Vos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13912.
- [114] S. Yuan, T.-F. Liu, D. Feng, J. Tian, K. Wang, J. Qin, Q. Zhang, Y.-P. Chen, M. Bosch, L. Zou, S. J. Teat, S. J. Dalgarno, H.-C. Zhou, *Chem Sci* **2015**, *6*, 3926.
- [115] H. L. Nguyen, F. Gándara, H. Furukawa, T. L. H. Doan, K. E. Cordova, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4330.
- [116] M. Kim, J. F. Cahill, H. Fei, K. A. Prather, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18082.
- [117] Y. Lee, S. Kim, J. K. Kang, S. M. Cohen, *Chem Commun* **2015**, *51*, 5735.
- [118] L. Zou, D. Feng, T.-F. Liu, Y.-P. Chen, S. Yuan, K. Wang, X. Wang, S. Fordham, H.-C. Zhou, *Chem Sci* **2016**, *7*, 1063.
- [119] C. K. Brozek, M. Dincă, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12886.
- [120] D. H. Son, *Science* **2004**, *306*, 1009.
- [121] A. S. Yasin, J. Li, N. Wu, T. Musho, *Phys Chem Chem Phys* **2016**, *18*, 12748.
- [122] J. A. Mason, L. E. Darago, W. W. Lukens, J. R. Long, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10096.
- [123] V. Guillermin, S. Gross, C. Serre, T. Devic, M. Bauer, G. Férey, *Chem Commun* **2010**, *46*, 767.
- [124] S. Surblé, C. Serre, C. Mellot-Draznieks, F. Millange, G. Férey, *Chem Commun* **2006**, 284.
- [125] S. Hausdorf, F. Baitalow, T. Böhle, D. Rafaja, F. O. R. L. Mertens, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10978.
- [126] C. Serre, F. Millange, S. Surblé, G. Férey, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6285.
- [127] J. Zhao, L. Mi, J. Hu, H. Hou, Y. Fan, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15222.
- [128] H. Fei, M. R. Bresler, S. R. J. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 11110.
- [129] H. Fei, C. H. Pham, S. R. J. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 10729.
- [130] S. Das, H. Kim, K. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3814.
- [131] T.-F. Liu, L. Zou, D. Feng, Y.-P. Chen, S. Fordham, X. Wang, Y. Liu, H.-C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 7813.
- [132] R. J. Comito, K. J. Fritzsche, B. J. Sundell, K. Schmidt-Rohr, M. Dinca, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, DOI 10.1021/jacs.6b05200.
- [133] A. Wang, Y. Zhou, Z. Wang, M. Chen, L. Sun, X. Liu, *RSC Adv* **2016**, *6*, 3671.
- [134] K. Gigant, A. Rammal, M. Henry, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11632.
- [135] P. Persson, R. Bergström, S. Lunell, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10348.
- [136] C. Chaumont, E. Huen, C. Huguenard, P. Mobian, M. Henry, *Polyhedron* **2013**, *57*, 70.

- [137] D. M. Weekes, C. Diebold, P. Mobian, C. Huguenard, L. Allouche, M. Henry, *Chem. - Eur. J.* **2014**, *20*, 5092.
- [138] H. Assi, L. C. Pardo Pérez, G. Mouchaham, F. Ragon, M. Nasalevich, N. Guillou, C. Martineau, H. Chevreau, F. Kapteijn, J. Gascon, P. Fertey, E. Elkaim, C. Serre, T. Devic, *Inorg. Chem.* **2016**, DOI 10.1021/acs.inorgchem.6b01060.
- [139] L. Cooper, N. Guillou, C. Martineau, E. Elkaim, F. Taulelle, C. Serre, T. Devic, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 6281.
- [140] J. Gao, J. Miao, P.-Z. Li, W. Y. Teng, L. Yang, Y. Zhao, B. Liu, Q. Zhang, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3786.
- [141] Y.-L. Fu, Z.-W. Xu, J.-L. Ren, S. W. Ng, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **2005**, *61*, m1733.
- [142] Y.-L. Fu, Z.-W. Xu, J.-L. Ren, S. W. Ng, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **2005**, *61*, m1730.
- [143] A. K. Babko, O. I. Volkova, T. E. Get'man, *Zh Neorg Khim* **1961**, *6*, 354.
- [144] J.-L. Hou, W. Luo, Y.-Y. Wu, H.-C. Su, G.-L. Zhang, Q.-Y. Zhu, J. Dai, *Dalton Trans* **2015**, *44*, 19829.
- [145] K. Hong, W. Bak, H. Chun, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5645.
- [146] K. Hong, H. Chun, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10953.
- [147] R. Minhas, R. Duchateau, S. Gambarotta, C. Bensimon, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4933.
- [148] A. J. Nielson, J. A. Harrison, C. Shen, J. M. Waters, *Polyhedron* **2006**, *25*, 1729.
- [149] A. N. Desnoyer, B. Fartel, K. C. MacLeod, B. O. Patrick, K. M. Smith, *Organometallics* **2012**, *31*, 7625.
- [150] J. A. Sutil, D. S. McGuinness, M. Pichler, M. G. Gardiner, D. H. Morgan, S. J. Evans, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 6625.
- [151] G. W. Svetich, A. A. Voge, *Acta Crystallogr. B* **1972**, *28*, 1760.
- [152] R. R. Gowda, D. Chakraborty, V. Ramkumar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 2981.
- [153] P. J. Fischer, P. Yuen, V. G. Young, J. E. Ellis, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5980.
- [154] K. Watenpaugh, C. N. Caughlan, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1782.
- [155] T. P. Vaid, E. B. Lobkovsky, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8742.
- [156] T. P. Vaid, J. M. Tanski, J. M. Pette, E. B. Lobkovsky, P. T. Wolczanski, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3394.
- [157] J. M. Tanski, T. P. Vaid, E. B. Lobkovsky, P. T. Wolczanski, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4756.
- [158] J. M. Tanski, E. B. Lobkovsky, P. Wolczanski, *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 130.
- [159] K. N. Raymond, C. J. Carrano, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 183.
- [160] D. C. H. Oakes, B. S. Kimberley, V. C. Gibson, D. J. Jones, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **2004**, 2174.
- [161] M. Fujiwara, Q. Xu, Y. Souma, T. Kobayashi, *J. Mol. Catal. Chem.* **1999**, *142*, 77.
- [162] Y. Pérez, I. del Hierro, M. Fajardo, A. Otero, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *679*, 220.
- [163] Y. Chen, S. Yekta, A. K. Yudin, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 3155.
- [164] A. K. L. Yuen, G. A. Hutton, A. F. Masters, T. Maschmeyer, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 2545.
- [165] W. R. Duncan, O. V. Prezhdo, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 365.

- [166] A. Rosenheim, O. Sorge, *Berichte Dtsch. Chem. Ges. B Ser.* **1920**, *53*, 932.
- [167] B. A. Borgias, S. R. Cooper, Y. B. Koh, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1009.
- [168] D. C. Bradley, R. Gaze, W. Wardlaw, *J. Chem. Soc. Resumed* **1955**, 721.
- [169] X. Lei, M. Shang, T. P. Fehlner, *Organometallics* **1996**, *15*, 3779.
- [170] T. J. Boyle, L. J. Tribby, T. M. Alam, S. D. Bunge, G. P. Holland, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1143.
- [171] M. G. Davidson, M. D. Jones, M. D. Lunn, M. F. Mahon, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2282.
- [172] A.-C. Albertsson, I. K. Varma, *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1466.
- [173] J. B. Benedict, P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2938.
- [174] N. Steunou, G. Kickelbick, K. Boubekour, C. Sanchez, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3653.
- [175] C. Diebold, P. Mobian, C. Huguenard, L. Allouche, M. Henry, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6369.
- [176] M. Albrecht, H. Röttele, P. Burger, *Chem.-Eur. J.* **1996**, *2*, 1264.
- [177] M. Albrecht, M. Schneider, R. Fröhlich, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 753.
- [178] M. Albrecht, M. Schneider, H. Röttele, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 557.
- [179] M. Albrecht, I. Janser, J. Runsink, G. Raabe, P. Weis, R. Fröhlich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6662.
- [180] H. Senouci, B. Millet, C. Volkringer, C. Huguenard, F. Taulelle, M. Henry, *Comptes Rendus Chim.* **2010**, *13*, 69.
- [181] A. Rammal, F. Brisach, M. Henry, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5612.
- [182] C. Chaumont, Vers La Conception de Matériaux Hybrides Colorés À Base de Titane, Université de Strasbourg, **2014**.
- [183] C. Chaumont, P. Mobian, M. Henry, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 3416.
- [184] N. T. T. Nguyen, H. Furukawa, F. Gándara, C. A. Trickett, H. M. Jeong, K. E. Cordova, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15394.
- [185] D. J. Tranchemontagne, J. R. Hunt, O. M. Yaghi, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 8553.
- [186] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, *423*, 705.
- [187] W. Lu, Z. Wei, Z.-Y. Gu, T.-F. Liu, J. Park, J. Park, J. Tian, M. Zhang, Q. Zhang, T. Gentle III, M. Bosch, H.-C. Zhou, *Chem Soc Rev* **2014**, *43*, 5561.
- [188] N. W. Ockwig, O. Delgado-Friedrichs, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 176.
- [189] Y. Bai, Y. Dou, L.-H. Xie, W. Rutledge, J.-R. Li, H.-C. Zhou, *Chem Soc Rev* **2016**, *45*, 2327.

## Objectifs de la thèse

Le premier chapitre de ce manuscrit comporte à la fois une introduction générale aux solides hybrides poreux organiques-inorganiques cristallisés de type MOFs ainsi qu'un état de l'art sur la chimie du titane en solution et de ses conséquences en chimie de coordination (complexes moléculaires et polymères de coordination). De cet inventaire, il est possible de confirmer que la chimie du titane est difficile à maîtriser et que la cristallisation d'architectures hybrides avec cet élément est le plus souvent limitée à l'utilisation des solvants organiques ou des conditions hydrothermales. Il s'avère en particulier que les ions  $Ti^{4+}$  sont extrêmement acides et tendent à réagir le plus souvent de manière incontrôlée en particulier en présence d'eau ou en dehors de conditions très acides. Le grand défi dans ce domaine reste donc de trouver une stratégie efficace afin de maîtriser la cristallisation de nouvelles structures poreuses et stables en jouant un choix judicieux des paramètres de synthèse, notamment la nature du précurseur métallique et les fonctions complexantes du ligand organique. Par ailleurs, il apparaît qu'à ce jour, les "MOFs" à base de titane n'ont pas fait l'objet d'une attention significative en photocatalyse notamment par rapport à d'autres domaines d'application (ex : la séparation de gaz, la catalyse...).

L'objectif de cette étude a donc été de réussir à trouver une stratégie de synthèse efficace afin d'accéder à de nouvelles architectures hybrides au titane à charpente ouverte et stables chimiquement. Nous avons privilégié ici l'utilisation de ligands de type hydroxycarboxyliques et polycatécols, peu usuels pour les solides de coordination à base de titane, susceptibles d'apporter à la fois une forte absorption dans le visible au travers du transfert de charge métal-ligand attendu, une stabilité chimique renforcée notamment en dehors des conditions acides et finalement une diversité structurale par rapport aux systèmes polycarboxylates ou biphosphanates utilisés à ce jour. Pour y accéder, nous avons joué sur les paramètres de synthèse à notre disposition, en particulier la nature du précurseur métallique en utilisant dans certains cas soit des complexes ou des oxo-clusters moléculaires préformés, soit des polymères de coordination 1D comme source de titane afin de mieux contrôler la réactivité du titane et/ou de limiter la formation d'oxyde de titane. Outre l'exploration systématique des conditions de synthèse, plusieurs solides cristallisés ont été obtenus possédant soit une structure moléculaire ou étendue avec un réseau hybride mono, bi ou tridimensionnel. Leur caractérisation a nécessité systématiquement une combinaison de données de diffraction des rayons X (poudre ou monocristal) et de RMN du solide. Dans tous les cas, l'introduction des fonctions phénolates est traduite par une forte absorption dans le visible pour ces solides. Finalement, des tests photocatalytiques préliminaires portant sur la production de  $H_2$  viennent conclure cette étude.



# Chapitre II

---

## **Chimie moléculaire des catécholates de titane**

# Sommaire

2.1	Introduction générale .....	71
2.2	Synthèse et caractérisation .....	72
2.2.1	Les oxalates de titane/pipérazinium $Ti_4O_4(C_2O_4)_8.4C_4N_2H_{12}.8H_2O$ .....	72
2.2.2	Un nouveau catécholates de titane moléculaire (1).....	73
2.2.2.1	Synthèse, réactivité et observations .....	73
2.2.2.2	Caractérisation .....	74
2.2.2.2.1	Diffraction des rayons X sur monocristal .....	74
2.2.2.2.2	Diffraction des rayons X sur poudre .....	75
2.2.2.3	Influence des paramètres de synthèse .....	76
2.2.3	Un catécholates de titane moléculaire incorporant des ions magnésium (2).....	78
2.2.3.1	Synthèse, réactivité et observations .....	78
2.2.3.2	Caractérisation .....	78
2.2.3.2.1	Diffraction des rayons X sur monocristal .....	78
2.2.3.2.2	RMN du solide.....	79
2.2.3.2.3	Analyse par EDX et analyse thermogravimétrique .....	79
2.2.3.3	Etude de stabilité et mesures de solubilité .....	80
2.2.3.3.1	Stabilité hydrothermale .....	80
2.2.3.3.2	Stabilité thermique .....	81
2.2.3.4	Synthèse au reflux et mise à l'échelle .....	81
2.2.3.5	Optimisations des paramètres de synthèse au reflux .....	83
2.2.3.5.1	Impact des additifs .....	83
2.2.3.5.2	Impact de la quantité de $Mg(OH)_2$ .....	84
2.2.3.5.3	Rapport molaire Catéchol/Titane .....	84
2.2.3.5.4	Rendements et morphologie des cristaux .....	85
2.3	Etude de la réactivité du complexe moléculaire (2) vis-à-vis de l'acide oxalique ....	86
2.4	Conclusions.....	90
2.5	Références.....	92

## 2 Chapitre II : Chimie moléculaire des catécholates de titane

### 2.1 Introduction générale

Avant toute autre chose, il est important dans ce manuscrit de s'intéresser à la chimie moléculaire du titane et ainsi de revisiter les composés moléculaires à base de titane déjà reportés, afin de mettre en avant des éléments cristalochimiques intéressants préalablement à la conception de nouveaux solides hybrides poreux cristallins organiques-inorganiques. Cela a été déjà en partie discuté dans le premier chapitre au travers de la chimie du titane en solution, et de quelques exemples de composés moléculaires à base de titane impliquant différents ligands organiques. Ainsi, cette étude a permis de mieux comprendre les différents paramètres de synthèse à l'origine de la réactivité de certains ligands organiques avec les alcoxydes de titane en solution.

Les MOFs sont quant à eux généralement préparés en utilisant des précurseurs métalliques en solution qui peuvent être des composés simples, monométalliques tel que des sels « simples » (chlorures, nitrates,...) ou bien dans certains cas des complexes moléculaires préformés. L'utilisation d'oxo-clusters métalliques pour construire des matériaux hybrides par échange de ligand a ainsi été déjà décrit dans la littérature.<sup>[1]</sup> Ces oxo-clusters présentent un grand intérêt pour la synthèse de matériaux innovants car ils permettent le contrôle de la réactivité du précurseur dans les procédés sol-gel et la mise au point d'interfaces hybrides pour la préparation de matériaux hybrides organiques-inorganiques.<sup>[2-4]</sup> Ceci nous a conduit à considérer cette stratégie dans le cadre de cette étude. Des précurseurs moléculaires de titane, beaucoup plus stables en solution par rapport aux précurseurs très réactifs que sont  $\text{TiCl}_4$  et les alcoxydes de titane, ont ainsi été préparés. Par conséquent et comme déjà évoqué au sein du chapitre I, l'intérêt du catéchol comme ligand constitutif pour former des complexes moléculaires de titane a déjà été mis en évidence par plusieurs groupes de recherche.<sup>[5-9]</sup> Ces composés présentent une stabilité importante dans l'eau et en milieu basique. Cela permettra sans doute de contrôler la vitesse de réaction voire même, si la brique est suffisamment stable, la géométrie de la SBU dans le MOF et donc la structure finale. Ils présentent également une forte absorption dans le visible due à la présence de la fonction phénolate.<sup>[10]</sup> Par la suite, ces solides moléculaires seront utilisés comme précurseurs stables dans la synthèse de nouveaux MOFs à base de titane en privilégiant des conditions neutres ou basiques pour déprotoner le ligand.

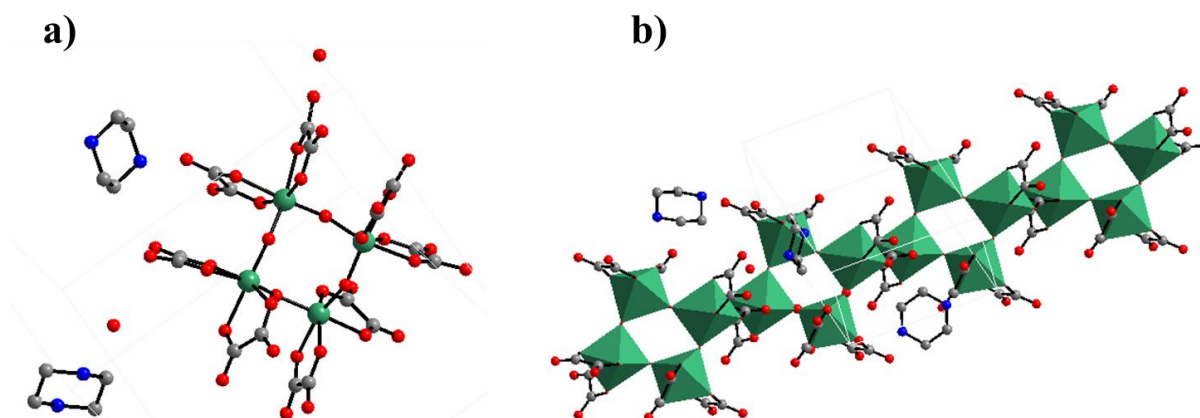
Dans ce chapitre, nous nous sommes focalisés sur la mise au point de tels complexes moléculaires en conditions solvothermales sans limiter la quantité d'eau ajoutée lors de la synthèse comme c'est le cas typiquement en chimie sol-gel à base de titane, en escomptant que cela puisse favoriser la formation d'oxo-clusters de titane. Les procédés de synthèse et la caractérisation de ces complexes seront ainsi décrits.



## 2.2 Synthèse et caractérisation

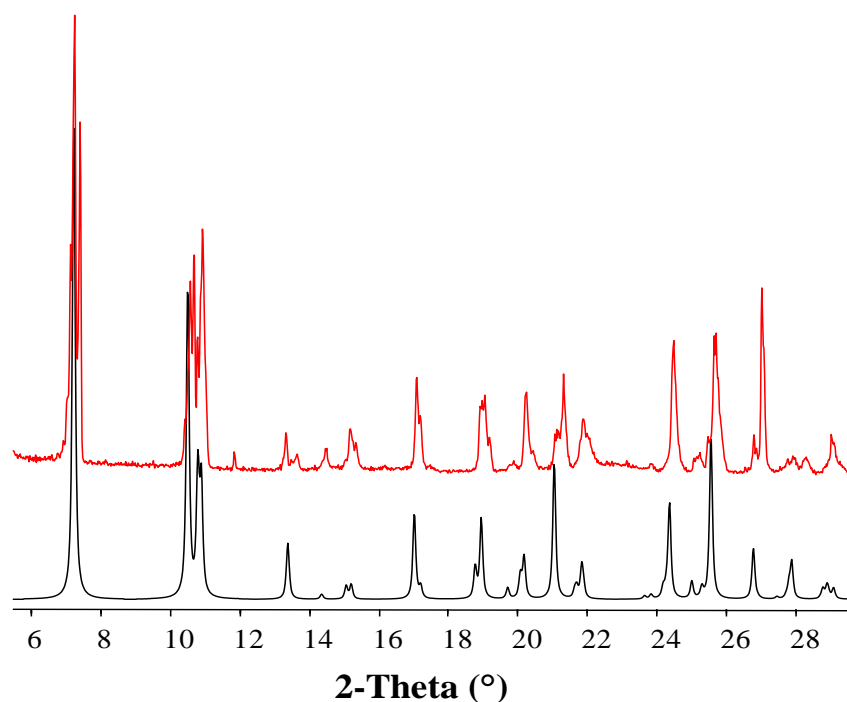
### 2.2.1 Les oxalates de titane/pipérazinium $\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_8 \cdot 4\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Le point de départ de la mise au point des complexes moléculaires a été ici la publication de Fu et al.<sup>[11]</sup> décrivant en conditions hydrothermales et en présence d'amines organiques (agents structurants) la synthèse de quatre oxalates de Ti(IV) cristallisés. La structure de celles-ci est construite à partir d'un tétramère  $\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_8$  comme unité secondaire de construction (SBU). Trois de ces composés sont des complexes moléculaires incorporant le même tétramère mais avec comme contre-ion organique les formes protonées de la pipérazine ou d'autres amines telles que l'éthylènediamine (EDA) ou le 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (Dabco). Le quatrième est un polymère de coordination de structure unidimensionnelle de formule  $\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_7 \cdot 3\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dans lequel les tétramères  $\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_8$  sont connectés par les oxalates pontant pour former des chaînes anioniques neutralisées par des cations pipérazinium.



**Figure 46.** Structure cristalline du composé moléculaire (a) et polymérique (b) incorporant la pipérazinium.<sup>[11]</sup>

Notre idée était initialement de préparer le polymère de coordination et de l'utiliser comme précurseur de titane pour pouvoir passer d'une structure 1D à une structure 3D à charpente ouverte par échange des ligands oxalates par des ligands polytopiques. En s'inspirant des conditions de synthèse de la phase cristalline polymérique, la diffraction des rayons X sur poudre (Annexes 7.1.5.2) a démontré la formation de la structure cristalline du composé moléculaire de formule  $\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_8 \cdot 4\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (Figure 47). Ce résultat s'explique sans doute par les conditions de synthèse très similaires pour le complexe ou le polymère de coordination lorsque la pipérazine est utilisée comme amine. Dans les chapitres suivants, nous présenterons les essais effectués en utilisant ce composé comme précurseur de titane pour la synthèse de nouvelles structures cristallines polymériques (2D et 3D).

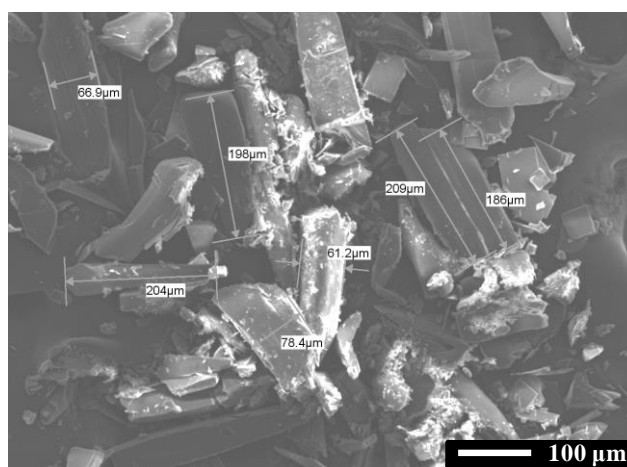


**Figure 47.** Diffractogrammes des rayons X expérimental (rouge) et théorique (noir) du complexe moléculaire  $\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4)_8 \cdot 4\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{12} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  dénommé phase 2 dans la publication de Fu et al.<sup>[11]</sup>

## 2.2.2 Un nouveau catécholates de titane moléculaire (1)

### 2.2.2.1 Synthèse, réactivité et observations

L'idée sous-jacente était ici de s'inspirer des conditions de synthèse des oxalates de titane/pipérazinium en remplaçant l'acide oxalique par du catéchol. Cela a permis de préparer un nouveau catécholates de titane(IV) **(1)** en conditions hydrothermales en utilisant le *n*-butoxide de titane  $\text{Ti}[\text{O}(n\text{-Bu})_4]$  comme précurseur (Annexes 7.2.2.1). Après une étape de refroidissement de 48 heures, un mélange de poudre de couleur marron clair et de cristaux de forme parallélépipédique de couleur rouge foncé a été obtenu avec un rendement en titane de près de 85% (Figure 48). Une inhomogénéité de taille et de forme est cependant observée.



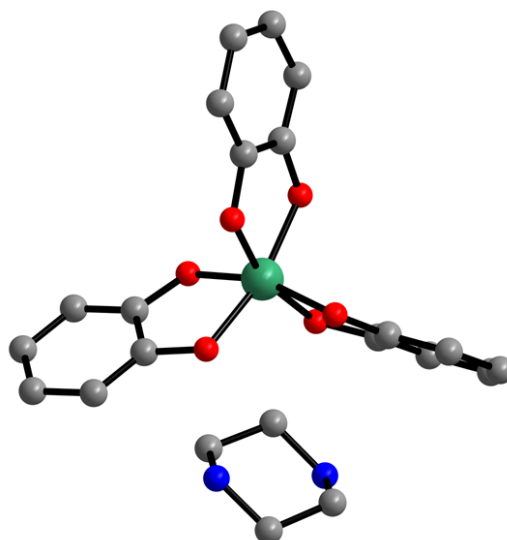
**Figure 48.** Image MEB du complexe moléculaire **(1)** sous sa forme brute de synthèse.

Le mélange réactionnel a été préparé de la façon suivante : une solution aqueuse de catéchol (3M) de pH autour de 2 de couleur rouge rosâtre a été préparée (catéchol sous sa forme protonée). Suite à l'ajout de la pipérazine sous agitation à température ambiante, la coloration devient rose blanchâtre et plus limpide (pH ~ 9). Finalement, le précurseur de titane est ajouté avec un rapport molaire Catéchol/Titane C/M = 6 pour induire la formation d'un précipité rouge foncé. Cette couleur est typique des complexes de titane décrits dans la littérature et incorporant les ligands catécholates.<sup>[6]</sup> Ces observations permettent de confirmer le fait que le catéchol présente une très forte affinité pour le Ti(IV) qui est considéré comme un acide de Lewis fort.<sup>[12]</sup> Cela permet également d'aller à l'encontre de ce qui a été précédemment suggéré, c'est à dire le fait qu'un rapport molaire Catéchol/Titane supérieur à 1 ne favorise pas la formation de monocristaux.<sup>[6,13]</sup> Cet essai a donc constitué une étape importante pour la formation de complexes à base de titane, sans ajout d'acide ou de base et en présence d'eau comme solvant.

## 2.2.2.2 Caractérisation

### 2.2.2.2.1 Diffraction des rayons X sur monocristal

Les cristaux rouges foncés obtenus ont été analysés par diffraction des rayons X sur monocristal sous leur forme brute, dans leur solution mère afin de ne pas les détériorer (Annexes 7.4.1). Le complexe cristallise dans le groupe d'espace  $P-1(2)$  avec un volume de maille de  $1281.38(5) \text{ \AA}^3$  et les paramètres de maille suivants :  $a = 10.5589(2) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.7538(2) \text{ \AA}$  et  $c = 12.7962(3) \text{ \AA}$ ;  $\alpha = 114.823(1)^\circ$ ,  $\beta = 101.464(1)^\circ$  et  $\gamma = 91.871(1)^\circ$ . Dans cette structure le titane(IV) est connecté à trois ligands catécholates par le mode chélate. Ce type de complexe moléculaire a été déjà reporté précédemment avec d'autres cations organiques :  $[\text{NH}_4]_2[\text{Ti}(\text{cat})_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et  $[\text{Et}_3\text{NH}]_2[\text{Ti}(\text{cat})_3]$ .<sup>[5,14]</sup> Par contre, nos conditions de synthèse sont beaucoup plus simples à mettre en œuvre, ne nécessitant pas l'utilisation d'une atmosphère d'argon ni celle du précurseur extrêmement réactif  $\text{TiCl}_4$ . En particulier, malgré la présence d'eau en excès (solvant), aucun pont oxo ou hydroxo n'est observé. Ceci est donc très différent de ce qui a été observé dans la littérature avec les ligands carboxylates (chapitre I), dans lesquels même la présence de faible quantité d'eau conduit à l'apparition d'espèces avec un taux de condensation plus élevé.

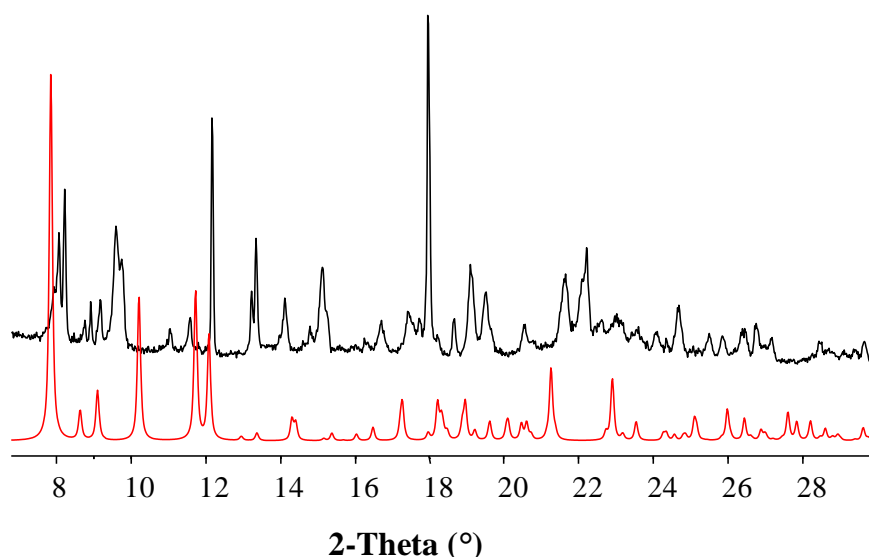


**Figure 49.** Structure moléculaire du complexe (1).

Vu la mauvaise qualité des cristaux, il n'a pas été possible de mener la résolution structurale à son terme : en particulier, le composé présente des molécules d'eau dans la structure, ainsi que sans doute des espèces organiques (pipérazine ou catéchol) désordonnées. Finalement, un modèle a été proposé avec un double désordre. En plus du complexe et du pipérazinium, il y a soit un catéchol (position A, taux d'occupation 0.5), soit un demi-catéchol et une molécule d'eau (position B, taux d'occupation 0.5). Pour cette position B, les oxygènes du catéchol seraient eux même désordonnés. Ceci conduit à la formule globale  $\text{Ti}(\text{cat})_3(\text{H}_2\text{-pip})(\text{H}_2\text{O})_{1.5}(\text{H}_2\text{-cat})_{0.75}$ .

#### 2.2.2.2.2 Diffraction des rayons X sur poudre

Dans le but de vérifier la pureté de cette phase cristalline, on a comparé le diffractogramme des rayons X sur poudre théorique obtenu à partir de la résolution structurale sur monocristal avec son diffractogramme expérimental (Figure 50). Il est clair que les deux diagrammes de diffraction ne sont pas en corrélation. Cette observation n'est pas surprenante, l'échantillon étant hétérogène à l'œil nu, et seuls les cristaux rouges foncés ayant été analysés par la diffraction des rayons X sur monocristal. Ceci pourra aussi être dû à la formation de plusieurs formes cristallines. La contribution d'autres techniques de caractérisation est nécessaire pour identifier ces ambiguïtés. On ne peut exclure également l'évolution rapide à l'air ambiant des cristaux conduisant à une maille cristalline légèrement différente.



**Figure 50.** Diffractogrammes des rayons X expérimental (noir) et théorique (rouge) du catécholate de titane moléculaire (**1**).

### 2.2.2.3 Influence des paramètres de synthèse

Il a été mentionné dans la partie relative à la synthèse du complexe moléculaire (**1**) que le mode opératoire s'inspire de celui des oxalates de titane<sup>[11]</sup> (température, durée de synthèse, le rapport molaire Catéchol/Titane C/M, concentration). Pour tenter de produire ce composé sous forme pure, nous avons étudié l'effet de la variation de certains paramètres de synthèse (température, rapport molaire Catéchol/Titane C/M, pH et nature de l'amine ajoutée), comme résumé dans le Tableau 2 .

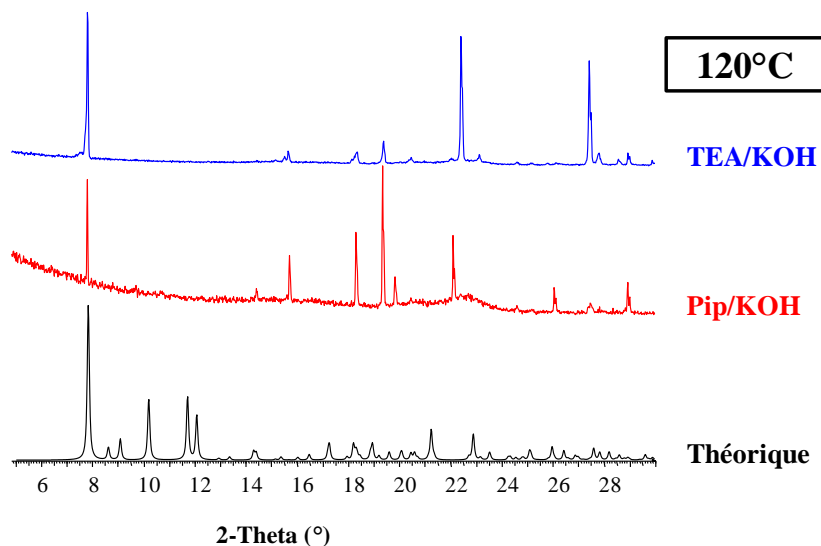
**Tableau 2.** Etude de l'influence de paramètres de synthèse du complexe moléculaire (**1**).

Essai	Température	Rapport molaire Catéchol/Titane	Rapport molaire KOH/Ti	Amine
A	120°C	6		Pipérazine
B	120°C	6	5	Pipérazine
C	120°C	10		Pipérazine
D	120°C	6		Triéthylamine
E	120°C	6	5	Triéthylamine
F	120°C	10		Triéthylamine
G	180°C	6		Pipérazine
H	180°C	6	5	Pipérazine
I	180°C	10		Pipérazine

L'analyse de ces essais a permis de dégager certaines tendances :

- Le changement de l'amine organique (en absence de KOH et pour un rapport C/M = 10) influe la phase cristalline du précipité obtenu. Cependant, en présence du triméthylamine (TEA), il a été impossible de résoudre la structure sur monocristal.
- L'augmentation de la température et du rapport molaire Catéchol/Titane conduit à une certaine perte de cristallinité.

- L'augmentation du pH (~ 10) par ajout d'une solution KOH 5M, favorise la formation d'une autre phase cristalline (Figure 51). Celle-ci est similaire quelle que soit l'amine ajoutée. Signalons que la synthèse de complexes catéchol-titane en milieu fortement basique a été déjà étudiée dans la littérature, favorisant la formation de pont  $\mu_2$ -oxo conduisant notamment à un complexe incorporant le dimère  $Ti_2O_2$ .<sup>[5]</sup> Il n'a cependant ici pas été possible de caractériser structuralement le produit formé et également de résoudre la structure sur monocristal.



**Figure 51.** Diffractogrammes des rayons X sur poudre des précipités obtenus à partir des essais B et E indiqués dans le Tableau 2.

- Une synthèse à reflux a été menée dans les mêmes conditions de synthèse que celle du complexe **(1)** et a abouti à la formation d'un solide amorphe.

Deux tests ont été réalisés en l'absence de pipérazine avec le *n*-Butoxide de titane  $Ti[O(n-Bu)_4]$  ou TBOT et l'oxyacétylacétonate de titane  $TiO(acac)_2$  comme précurseurs, ce dernier étant moins réactif que l'alcoxyde. Toutes conditions égales par ailleurs (température, temps de synthèse, stœchiométries), des précipités rouges foncés amorphes sont obtenus avec un rendement plus important avec le  $TiO(acac)_2$  par rapport au  $Ti[O(n-Bu)_4]$ . Ce résultat a confirmé l'effet important de la présence d'un agent structurant sur la cristallisation. Cependant, une coloration rouge foncé est toujours observée, suggérant que la réaction entre le cation métallique et le catéchol a bien eu lieu.

### ***Cations minéraux alcalins et alcalino-terreux***

L'obtention d'un complexe à base de catéchol et de titane incorporant le cation pipérazinium en conditions hydrothermales « simples », avec certaines ambiguïtés et des résultats qui ne sont pas assez concluants, nous a conduit à tenter l'échange du cation organique par un cation inorganique alcalin ou alcalino-terreux.

Les premiers essais de synthèse de MOF à partir du sel de pipérazinium ayant conduit à l'insertion du cation dans les cavités du solide obtenu (voir chapitre IV), réduisant d'autant la capacité poreuse, le passage à des cations inorganiques permettrait d'une part de moduler la solubilité du précurseur  $Ti(cat)_3^{2-}$  et d'autre part d'augmenter la porosité résultante dans le

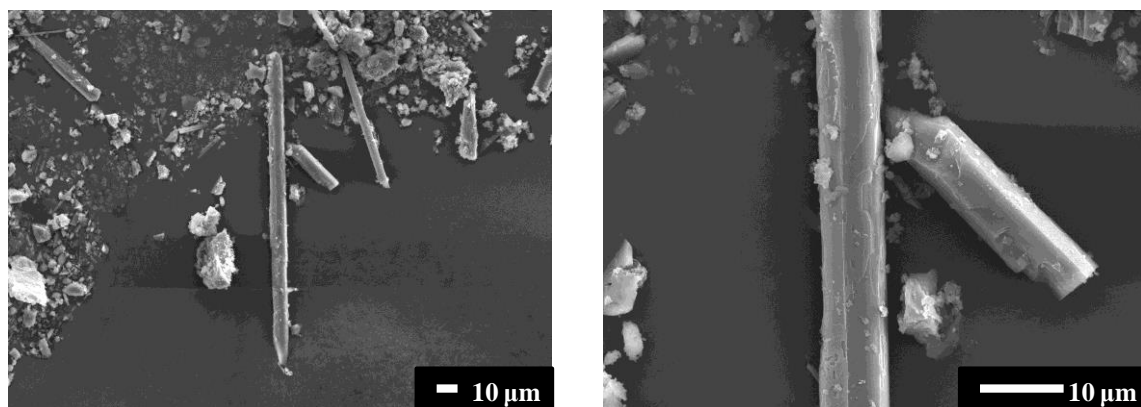
MOF. Plusieurs essais ont été effectués avec KOH en présence soit du  $\text{Ti}[\text{O}(n\text{-Bu})_4]$  ou du  $\text{TiO}(\text{acac})_2$ . Cependant, ils n'ont abouti qu'à l'obtention de solides amorphes. Ces résultats nous ont conduit à passer à un cation alcalino-terreux, le magnésium.

Un complexe (2) à base de catéchol, titane et magnésium de formule :  $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3 \cdot \text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$  a finalement été obtenu sans aucune ambiguïté au contraire de ce qui a été observé dans le cas du pipérazinium. Dans la partie suivante, nous décrirons sa synthèse et sa caractérisation.

### 2.2.3 Un catécholates de titane moléculaire incorporant des ions magnésium (2)

#### 2.2.3.1 Synthèse, réactivité et observations

L'idée était ici de partir des conditions de synthèse du complexe moléculaire (1) en remplaçant la pipérazine par l'hydroxyde de magnésium avec un rapport molaire  $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Ti}$  de l'ordre de 1 (similaire à celui du Pipérazine/Ti). Nous avons ainsi pu préparer le complexe  $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3 \cdot \text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$  (2) en conditions hydrothermales en utilisant dans un premier temps le *n*-butoxide de titane  $\text{Ti}[\text{O}(n\text{-Bu})_4]$  comme précurseur (Annexes 7.2.2.2). Nous sommes par la suite passés au  $\text{TiO}(\text{acac})_2$ , qui conduit à de meilleurs rendements. Des cristaux rouges foncés en forme d'aiguilles ont été obtenus (Figure 52).



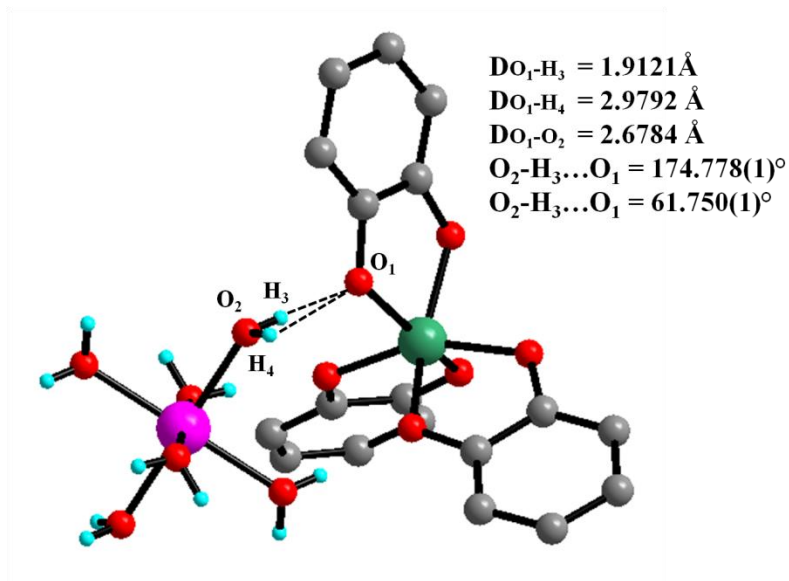
**Figure 52.** Images MEB du complexe moléculaire (2) sous sa forme brute de synthèse.

#### 2.2.3.2 Caractérisation

##### 2.2.3.2.1 Diffraction des rayons X sur monocristal

Les cristaux ont été analysés par diffraction des rayons X sur monocristal sans être extraits de leur solution mère afin de préserver leurs cristallinités (Annexes 7.4.2). Le complexe cristallise dans le groupe d'espace  $R\text{-}3c(167)$ , avec un volume de maille de  $1073.60(6) \text{ \AA}^3$  et les paramètres de maille suivants :  $a = 10.3211(2) \text{ \AA}$  et  $\alpha = 82.515(1)^\circ$ . Dans cette structure le titane(IV) présente les mêmes modes de coordination que ceux observés dans le complexe moléculaire (1) (Figure 53) : il est entouré de trois ligands catécholates en adoptant une coordination octaédrique. Les cations magnésium sont eux entourés exclusivement de molécules d'eau, ces molécules d'eau pouvant former des liaisons hydrogènes relativement fortes avec les oxygènes phénoliques. Des distances O-H très courtes ont démontré que des interactions par des liaisons hydrogènes sont présentes. Aucune ambiguïté n'a été observée

lors de la résolution structurale de cette phase cristalline.

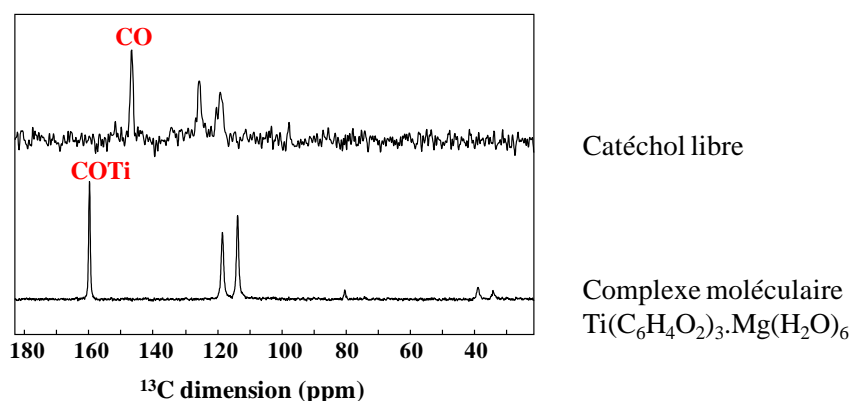


**Figure 53.** Structure moléculaire du complexe (2).

Les diffractogrammes des rayons X expérimental et théorique sont en très bonne corrélation (Annexes 7.3.2 Figure 127).

#### 2.2.3.2.2 RMN du solide

Une expérience de RMN  $^{13}\text{C}$  solide a été réalisée (Annexes 7.1.8). La Figure 54 montre le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du complexe comparé à celui du catéchol libre. Ces résultats sont en très bon accord avec la structure résolue par DRX sur monocristal, tant au niveau des molécules de catéchol qui sont tous connectées au titane que de l'absence de catéchol libre. A priori, les catéchols sont complètement déprotonés (déplacement chimique élevé de la raie CO-Ti).



**Figure 54.** Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  CPMAS du complexe moléculaire (2) comparé à celui du catéchol libre.

#### 2.2.3.2.3 Analyse par EDX et analyse thermogravimétrique

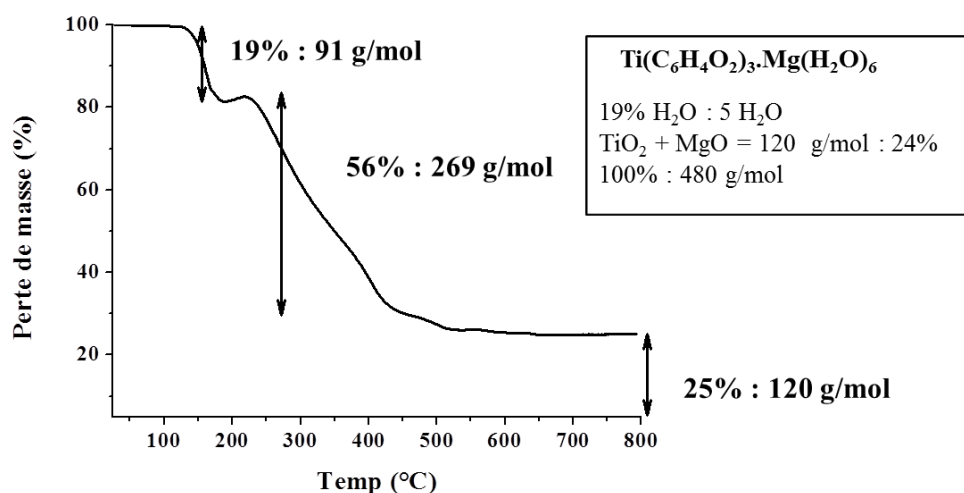
Dans le but de confirmer la présence du magnésium avec un rapport atomique Mg/Ti = 1 au sein de ce complexe, l'analyse EDX a été réalisée (Annexes 7.1.4) sur le complexe moléculaire (2). Les résultats confirment la présence du magnésium avec un rapport atomique  $Mg^{2+}/Ti^{4+}$  proche de 1.



**Tableau 3.** Résultats de l'analyse EDX du complexe moléculaire (2). Rapport atomique moyenne  $Mg^{2+}/Ti^{4+}$  de l'ordre de 1.

Résultats	Pourcentage atomique	
	$Mg^{2+}$	$Ti^{4+}$
Maxi	64	57
Mini	43	36
Moyenne	54	46
Ecart-type	7	7

L'analyse thermogravimétrique du complexe moléculaire sous sa forme brute de synthèse a été réalisée sous oxygène (Annexes 7.1.1). Dans un second temps, en s'appuyant sur la formation d'oxydes ( $TiO_2$  et  $MgO$ ) lors de la calcination se produisant durant l'analyse thermogravimétrique, les calculs théoriques et expérimentaux ont été réalisés (Figure 55) et ont montré un bon accord.

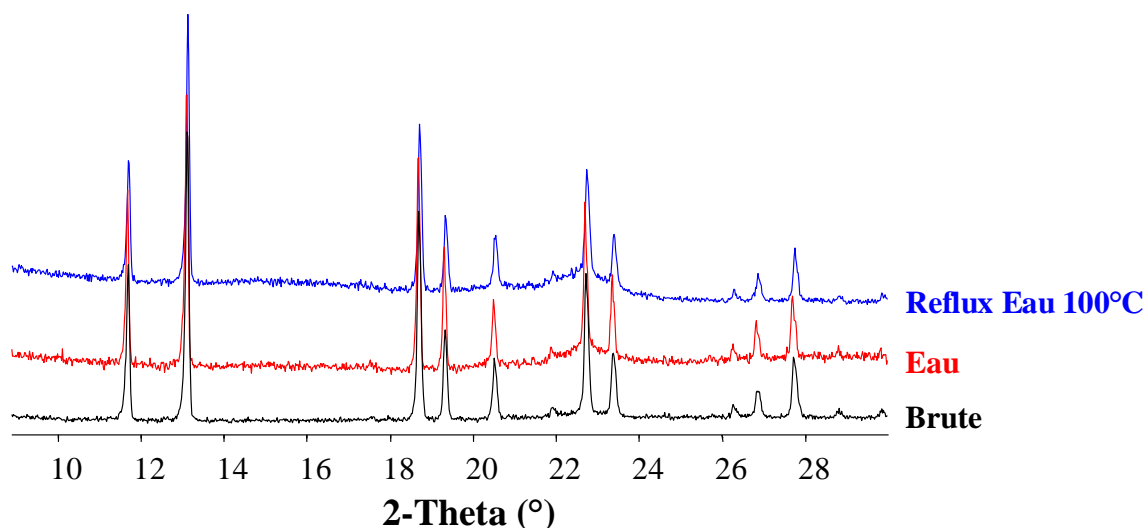


**Figure 55.** Analyse thermogravimétrique sous  $O_2$  du complexe moléculaire (2) sous sa forme brute de synthèse.

### 2.2.3.3 Etude de stabilité et mesures de solubilité

#### 2.2.3.3.1 Stabilité hydrothermale

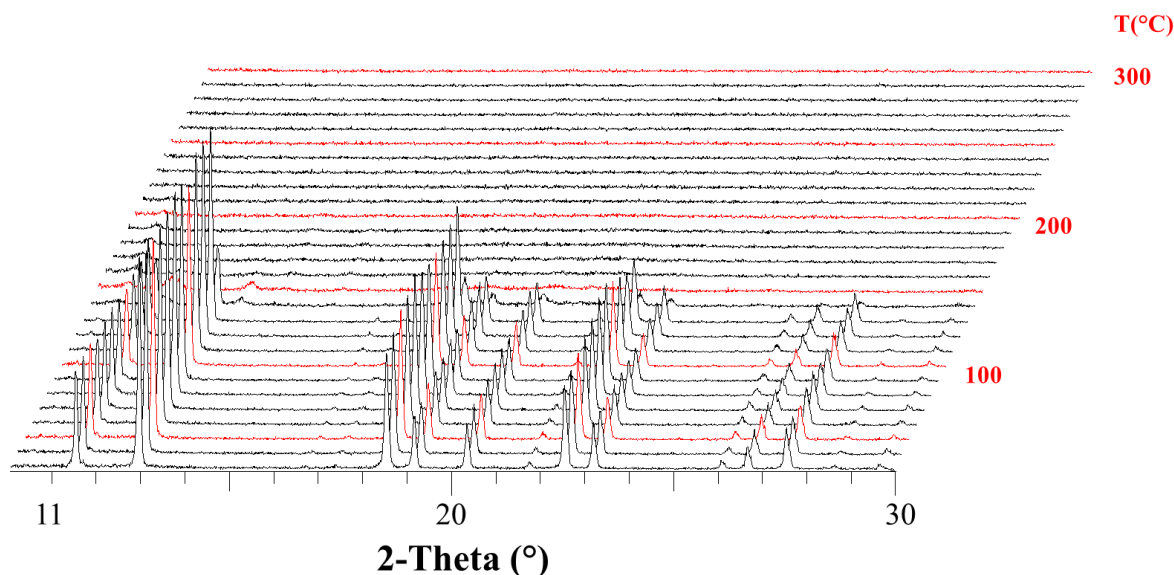
Suite à l'étape de lavage dans l'eau à température ambiante ou à reflux pour une durée de quelques heures (~ 4 heures), le mélange est ensuite filtré. L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre (Figure 56) démontre une bonne stabilité hydrothermale de la structure cristalline au contraire de ce qui a été observé pour la structure cristalline à base de la pipérazinium comme contre-ion qui a subi une amorphisation totale durant le traitement hydrothermal. Ceci pourra être dû à des liaisons hydrogènes plus fortes que celles qui existent dans le complexe moléculaire (1) et qui rendent l'arrangement cristallin plus robuste. Cependant, il n'y a aucune raison pour que le composé  $Ti(cat)_3^{2-}$  présente une stabilité chimique notablement différente selon la nature du contre-ion.



**Figure 56.** Diffractogrammes des rayons X sur poudre du complexe moléculaire (2) brut de synthèse, après lavage dans l'eau (température ambiante) et après reflux dans l'eau à 100°C.

#### 2.2.3.3.2 Stabilité thermique

Dans le but d'étudier sa stabilité thermique, le complexe (2) a été analysé par diffraction des rayons X sur poudre à température sous air. Les diagrammes ont été collectés chaque 10°C entre 30°C et 200°C. Le complexe est stable jusqu'à seulement 130°C. Ce résultat est en bon accord avec l'analyse thermogravimétrique qui montre une perte de masse autour de cette température et qui s'accompagne d'une amorphisation de la phase cristalline. Celle-ci est *a priori* dû à la perte de molécules d'eau (~ 6 H<sub>2</sub>O) coordonnées au cation Mg<sup>2+</sup>.

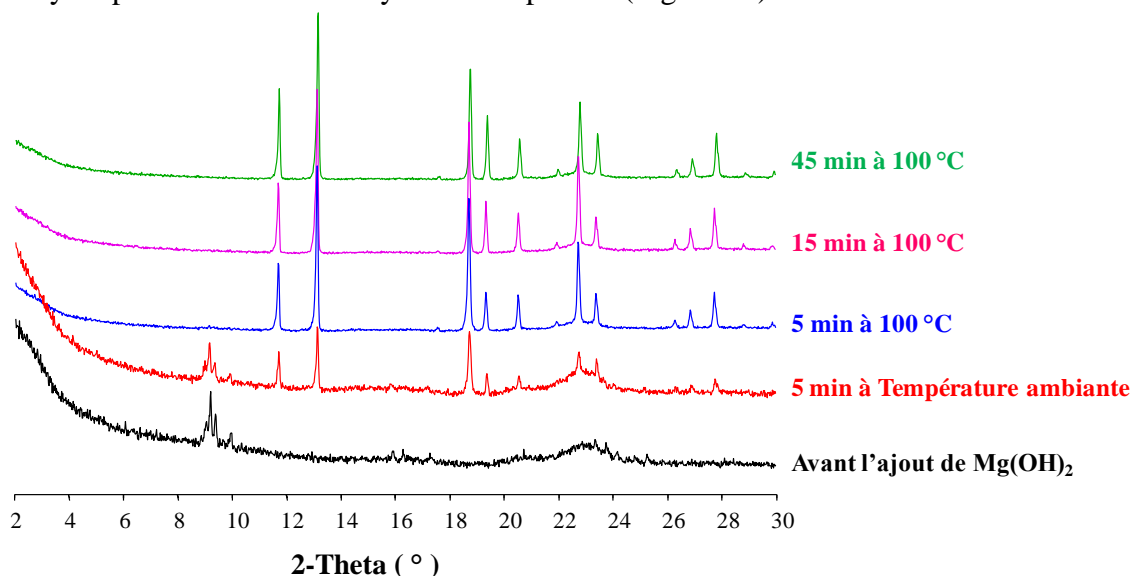


**Figure 57.** Thermodiffraction des rayons X sur poudre sous air du complexe moléculaire (2).

#### 2.2.3.4 Synthèse à reflux et mise à l'échelle

En suivant les mêmes conditions de synthèse hydrothermale mais à reflux dans l'eau, il a été possible de former le même complexe à partir de TiO(acac)<sub>2</sub> comme précurseur en témoignent les différentes caractérisations (DRX sur poudre, ATG, EDX). Par la suite, un suivi de la cinétique de cristallisation de ce complexe moléculaire a été entrepris.

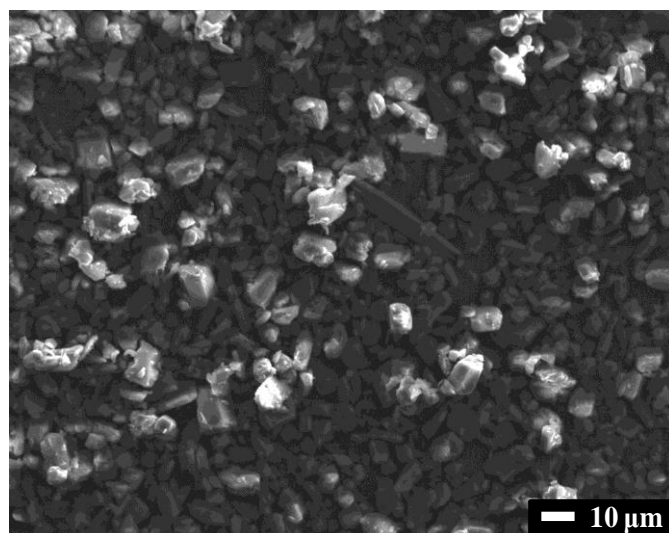
Un mélange de catéchol,  $\text{TiO}(\text{acac})_2$  et de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  dans l'eau a été introduit dans un ballon de 25 mL sous agitation à température ambiante. Un prélèvement a été effectué avant l'ajout de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Dans un second temps, un autre prélèvement a été effectué après 5 minutes de l'ajout de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Enfin, le même mélange a été porté au reflux ( $100^\circ\text{C}$ ) avec des prélèvements après 5, 15 et 45 minutes. Les solides récupérés ont été séchés sous air et analysés par diffraction des rayons X sur poudre (Figure 58).



**Figure 58.** Diffractogrammes des rayons X sur poudre des précipités formés avant l'ajout de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (noir), après 5 min d'ajout de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (rouge) à température ambiante et après 5 (bleu), 15 (rose) et 45 (vert) minutes au reflux.

Il est intéressant de constater qu'au bout de 5 min sous agitation à température ambiante après l'ajout de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , des pics d'intensité faible apparaissent. Leur position correspond à celle du complexe moléculaire (2) avec la présence supplémentaire d'autres pics dont la position correspond à celle des pics observés pour le précipité formé avant l'ajout de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  issu d'un mélange de  $\text{TiO}(\text{acac})_2$  avec le catéchol et qui pourraient être dus à la formation d'un complexe entre le titane et le catéchol. Le mélange est hétérogène avec une poudre de coloration marron claire majoritaire correspondant au complexe moléculaire (2) en présence d'un peu de poudre de coloration marron très foncé. Lorsque la température de synthèse augmente (reflux) l'apparition du complexe désiré est quasi immédiate (5 min) avec une coloration homogène dès les premiers instants. Cette cristallisation rapide, en accord avec le fort pouvoir complexant du catéchol, est associée à un rendement assez élevé (~ 89 %).

Une image MEB de l'échantillon obtenu après 45 min (Figure 59) montre une morphologie différente par rapport au solide issu de la synthèse hydrothermale (Figure 52). Cette observation n'est pas surprenante parce que durant la synthèse à reflux une agitation continue est appliquée et l'observation d'aiguilles n'est pas possible même si le composé a tendance à cristalliser sous la même forme.



**Figure 59.** Image MEB du complexe moléculaire (2) obtenu après la synthèse au reflux sous sa forme brute de synthèse.

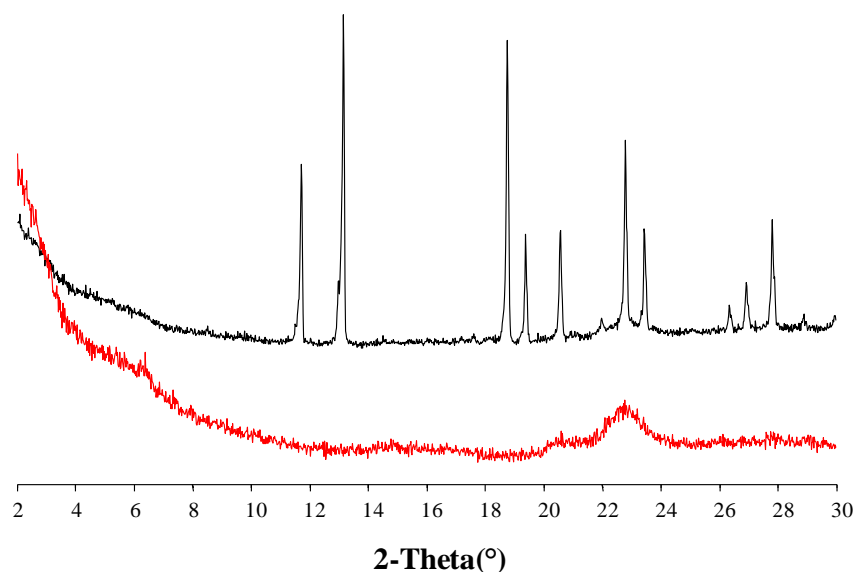
#### 2.2.3.5 Optimisations des paramètres de synthèse à reflux

Dans le but d'étudier l'influence d'autres paramètres de synthèse, nous avons testé l'influence de la source de magnésium (chlorure ou hydroxyde de magnésium) avec ou sans ajout de base. La quantité de magnésium ainsi que le rapport molaire Catéchol/Titane ont été variés. Ci-dessous sont décrits brièvement les résultats obtenus en changeant ces paramètres.

##### 2.2.3.5.1 Impact des additifs

Afin de vérifier si le complexe pourra être formé en présence d'autres précurseurs de magnésium (sels de  $Mg^{2+}$ ), dans les mêmes conditions que celles utilisées pour la synthèse au reflux, le chlorure de magnésium  $MgCl_2$  a été utilisé avec un rapport molaire  $Mg^{2+}/Ti^{4+} = 1$ . Le milieu résultant est acide ( $pH < 3$ ). Des prélèvements après 10, 30, 60, 120 min et une nuit ont été effectués et montrent dans tous les cas des précipités amorphes. Leur couleur est cependant rouge foncé montrant ainsi une réaction entre le titane et le catéchol pour former un complexe  $Ti(cat)_3^{2-}$ .

Après 120 minutes d'agitation, 2 équivalents KOH 5M par mole de titane ont été ajoutés avec à la clé un pH autour de 10, et stable au cours de la réaction. Un prélèvement a été effectué après environ 5 min d'agitation en présence de base. La figure ci-dessous montre les diffractogrammes des rayons X sur poudre des précipités formés au bout d'une nuit en absence de base et après 5 min d'ajout de base.



**Figure 60.** Diffractogrammes des rayons X sur poudre des précipités formés au bout d'une nuit en absence de base (rouge) et après 5 min d'ajout de base (noir).

Ces essais ont démontré que l'utilisation d'un sel de magnésium ( $\text{MgCl}_2$ ) en absence de base ne permet pas d'aboutir à la formation du complexe **(2)**. Ceci signifie que la basicité du  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  joue un rôle important sur la cristallisation. Cependant, l'utilisation de  $\text{KOH}$  aboutit à la solubilisation du complexe et par conséquent à un rendement faible par comparaison à l'utilisation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Une analyse EDX a été réalisée sur le précipité formé en présence de  $\text{KOH}$  dans le but de vérifier si le cation alcalin  $\text{K}^+$  est présent dans la structure. L'absence totale de ces cations est avérée tout en conservant le rapport molaire  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ti}^{4+} \sim 1$  (Annexes 7.3.2 Tableau 10).

#### 2.2.3.5.2 Impact de la quantité de $\text{Mg}(\text{OH})_2$

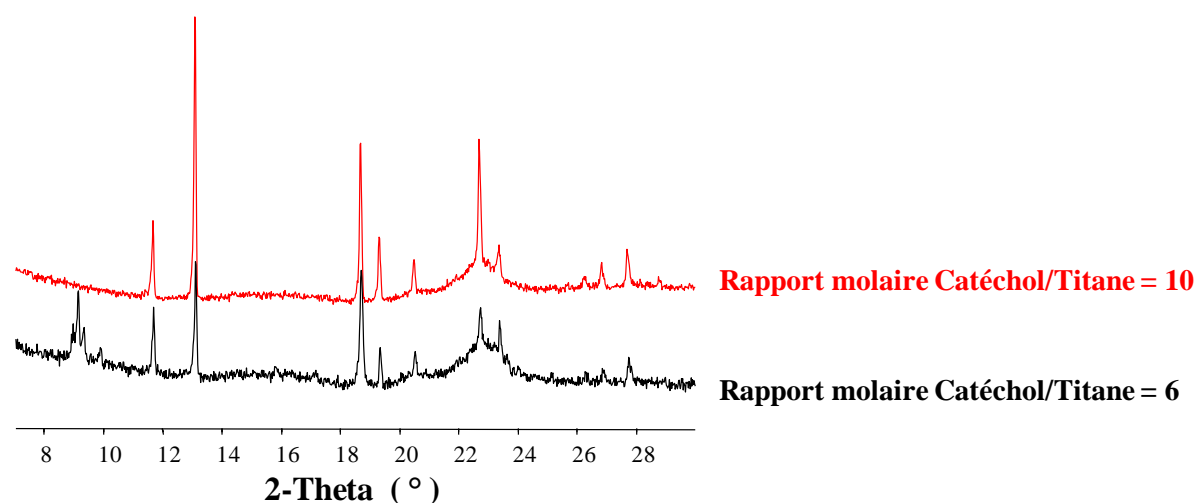
Le but était ici d'évaluer l'effet de la quantité de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (source de basicité) ajoutée sur la cristallisation du complexe moléculaire **(2)**. Les conditions initiales optimisées correspondent à un rapport molaire  $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Titane}$  de l'ordre de 1 et donc à  $2(\text{HO}^-)/\text{Ti}^{4+}$  avec un pH autour de 8. La cristallisation de ce complexe se produit après 5 min d'agitation du mélange réactionnel au reflux à  $100^\circ\text{C}$  même si le rapport molaire optimal est diminué de moitié [ $1(\text{HO}^-)/\text{Ti}^{4+}$ ] avec un pH autour de 7. Ainsi l'analyse EDX montre des valeurs similaires dans le solide final avec un rapport de l'ordre de 1 (% atomique moyenne de  $\text{Ti}^{4+} = 53$  et de  $\text{Mg}^{2+} = 47$ ).

#### 2.2.3.5.3 Rapport molaire Catéchol/Titane

Toujours en suivant les conditions initiales optimisées, le rapport molaire Catéchol/Titane est augmenté d'abord jusqu'au 6. La cristallisation de ce complexe se produit au bout de 5 min sous agitation à température ambiante en présence d'autres espèces (cf. discussion précédente). Lorsque la quantité du catéchol augmente jusqu'à 10 équivalents/Ti, la cristallinité devient meilleure et ces espèces secondaires ne sont pas présentes.

Ce résultat permet de conclure que l'augmentation de la quantité du catéchol favorise une meilleure cristallinité au bout de 5 min à température ambiante sans avoir besoin de reflux.

Ce résultat montre clairement que la réaction est plus rapide en présence d'un excès plus important de catéchol.

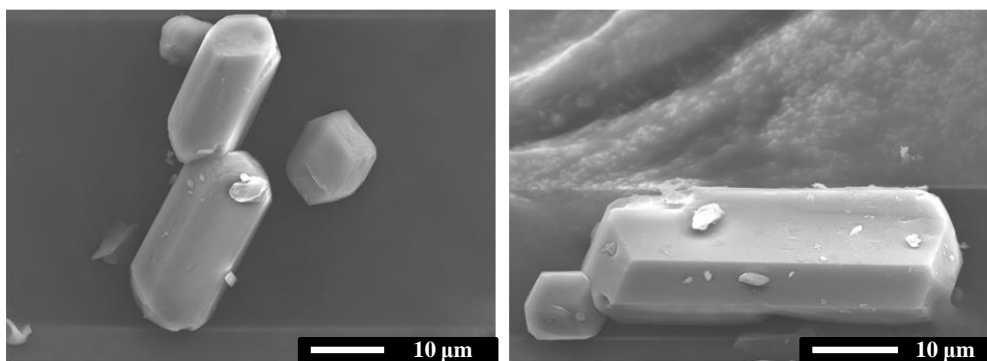


**Figure 61.** Diffractogrammes des rayons X sur poudre des deux précipités formés après 5 minutes d'agitation à température ambiante pour un rapport molaire Catéchol/Titane = 6 et 10.

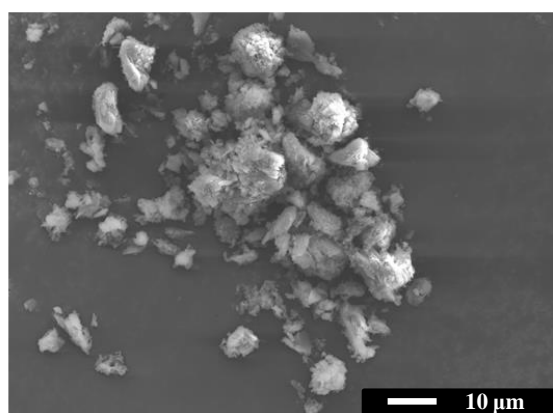
#### 2.2.3.5.4 Rendements et morphologie des cristaux

Les résultats précédents démontrent que dans la plupart des cas la cristallisation du complexe moléculaire (**2**) de formule  $\text{Ti}(\text{cat})_3.\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$  se produit rapidement au reflux. Il est intéressant cependant de voir de quelle manière ces paramètres peuvent influencer à la fois le rendement de la réaction et la morphologie des cristaux ainsi formés. En utilisant les conditions initiales standards optimisées en présence de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , le rendement le plus élevé est atteint, de l'ordre de 89% (~ 2 g) alors qu'une diminution de la quantité relative de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , se traduit par une diminution du rendement jusqu'à 79% (~ 1g de précipité). Cependant, l'ajout de KOH en présence de  $\text{MgCl}_2$  a tendance à solubiliser le complexe et donc se traduit par une diminution du rendement. De plus, en suivant à l'œil nu le couleur du complexe moléculaire se formant, cela s'accompagne de l'apparition d'un solide plus foncé. L'observation à l'aide d'une loupe binoculaire puis par MEB (Figure 62) montre que le solide obtenu en utilisant 1 équivalent  $\text{MgCl}_2/\text{Ti}$  ( $1\text{Mg}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ ) avec l'ajout de 2 équivalents KOH par mole de titane est constitué de bâtonnets rouges foncés de taille et forme homogènes. Cependant, l'utilisation d'un équivalent  $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Ti}$  et qui correspond à  $2\text{HO}^-/\text{Ti}^{4+}$  et à  $1\text{Mg}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$  conduit à la formation de particules de petites tailles n'ayant pas une morphologie bien définie.

**a)  $\text{MgCl}_2$  en présence de 2 équivalents  $\text{KOH/Ti}$**



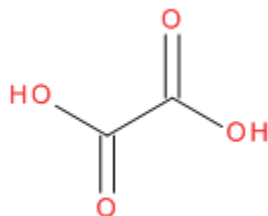
**a) 1 équivalent  $\text{Mg(OH)}_2/\text{Ti}$**



**Figure 62.** Images MEB du complexe moléculaire (2) obtenu: a) en utilisant le  $\text{MgCl}_2$  en présence de 2 équivalents  $\text{KOH/Ti}$  et b) en utilisant 1 équivalent  $\text{Mg(OH)}_2/\text{Ti}$

**2.3 Etude de la réactivité du complexe moléculaire (2) vis-à-vis de l'acide oxalique**

Après avoir caractérisé le complexe moléculaire  $\text{Ti}(\text{cat})_3.\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ , nous nous sommes intéressés à étudier sa stabilité en solution et sa réactivité avec divers ligands organiques en fonction du pH, un facteur clé dans la formation de celui-ci, comme démontré précédemment. Nous présenterons dans cette partie les résultats préliminaires obtenus récemment lors de l'étude de la réactivité de ce complexe vis-à-vis de l'acide oxalique.



**Figure 63.** L'acide oxalique.

Cette étude a été menée en solution ( $3 \cdot 10^{-3}$  M) et suivie par RMN  $^1\text{H}$  (Annexes 7.1.7). La préparation des tubes RMN a été réalisée à l'air à température ambiante. Dans un pilulier en verre (1 mL), le mélange a été préparé et agité pendant 5 minutes et 0.5 mL ont été transférés ensuite dans un tube RMN de 5 mm. Le solvant utilisé est le  $\text{D}_2\text{O}$ .

En premier lieu, trois solutions de  $\text{Ti}(\text{cat})_3 \cdot \text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$  similaires ont été préparées. Signalons qu'une solution de ce complexe moléculaire possède un pH initial autour de 7. Le pH a été ensuite ajusté à 2, 4 et 9 en utilisant deux solutions  $\text{HCl}$  et  $\text{NaOH}$  de concentration 0.5 M et 0.1 M, respectivement. Ces trois tubes préparés ont servi comme des références.

En parallèle, des essais ont été réalisés en ajoutant des quantités croissantes d'acide oxalique (2 et 4 équivalents/Ti) à des solutions de  $\text{Ti}(\text{cat})_3 \cdot \text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ . Pour chaque stœchiométrie, le pH a été également ajusté à 2, 4 et 9.

Le tableau ci-dessous montre les différents paramètres étudiés ainsi que les colorations observées pour chaque solution.

**Tableau 4.** Etude de l'influence de certains paramètres sur la réactivité du complexe  $\text{Ti}(\text{cat})_3 \cdot \text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$  vis-à-vis de l'acide oxalique.

Tube	Nombre d'équivalent acide oxalique/Titane	pH	Couleur
1	0	<b>2</b>	Incolore
2	2		Incolore
3	4		Incolore
4	0	<b>4</b>	Marron clair
5	2		Marron clair
6	4		Incolore
7	0	<b>9</b>	Marron clair
8	2		Marron clair
9	4		Marron clair

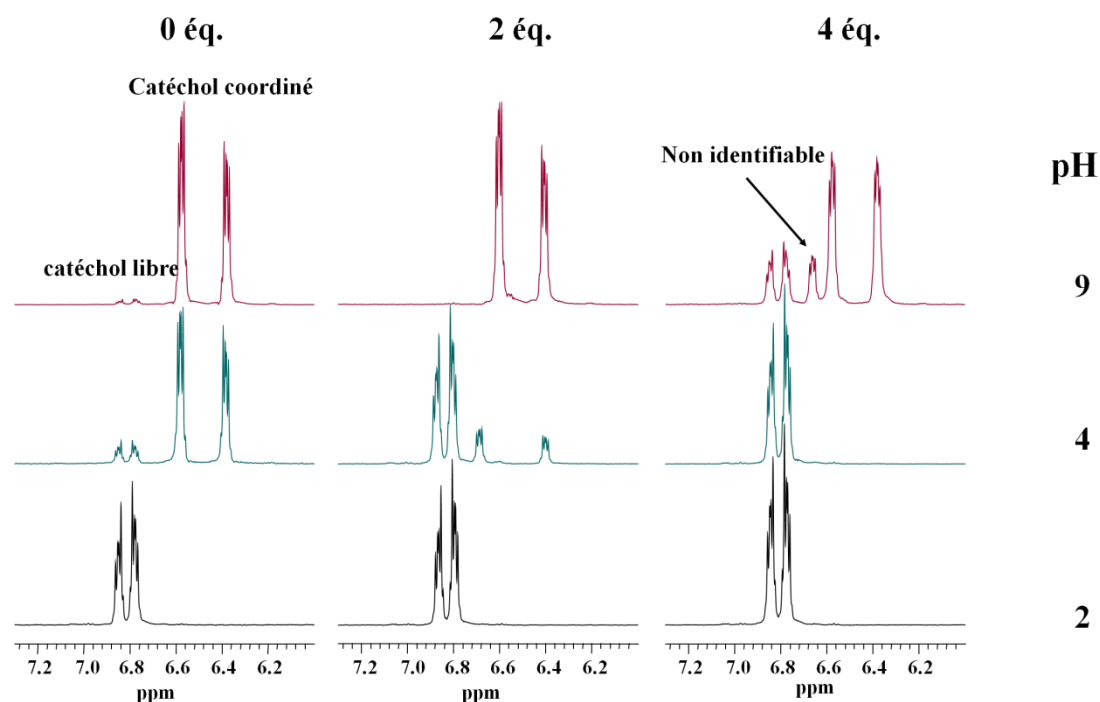
Lors de la préparation des différentes solutions, plusieurs observations ont été possibles. En premier lieu, la solution de  $\text{Ti}(\text{cat})_3 \cdot \text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$  (pH autour de 7) est d'une couleur marron clair. L'ajustement du pH à 2 a abouti à une décoloration immédiate. Cependant, pour les pH autour de 4 et 9, la couleur de la solution est conservée.

Dans un second temps, l'ajout de 2 ou 4 équivalents d'acide oxalique à une solution de  $\text{Ti}(\text{cat})_3 \cdot \text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$  conduit également à une décoloration immédiate s'accompagnant d'une diminution du pH de 7 (complexe seul) vers 3 et 1.8, respectivement. D'une part, l'ajustement du pH vers une valeur autour de 4 a abouti à une recoloration de la solution (marron clair) préparée en présence de 2 équivalents d'acide oxalique. Cependant, celle préparée en présence de 4 équivalents d'acide oxalique, conserve sa décoloration. D'autre part, lorsque le pH est ajusté à une valeur autour de 9, une recoloration est observée dans les deux cas.

L'apport de la RMN  $^1\text{H}$  a été nécessaire dans le but de mieux comprendre ces observations. Les résultats sont présentés dans la Figure 64.



## Nombre d'équivalents acide oxalique par mole de titane



**Figure 64.** Spectres RMN  $^1\text{H}$  des différentes solutions préparées sans et avec ajout de 2 et 4 équivalents d'acide oxalique/Ti à trois pH différents (2, 4 et 9).

L'analyse de ces résultats ont permis de dégager plusieurs interprétations :

- En absence d'acide oxalique, un effet important du pH en corrélation avec les changements de couleurs a été observé. A pH 2 (solution incolore), toutes les molécules de catéchol sont libres. L'augmentation du pH vers une valeur autour de 4 (solution marron clair) aboutit à la diminution de l'intensité des signaux qui correspondent aux catéchols libres qui disparaissent presque tous lorsque le pH est autour de 9 (solution marron clair). Dans ces deux cas, une coordination des molécules de catéchols au titane se produit. Ces résultats ont clairement démontré que le catéchol devient très complexant à pH basique avec à la clé une stabilité nettement renforcée pour le complexe qui est alors complètement soluble. La déprotonation du ligand ( $\text{pK}_a = 9.3$  et  $13$ ) favorise en effet la complexation du titane. De plus, il a été démontré l'absence de produits intermédiaires : le catéchol est présent soit sous forme de complexe  $\text{Ti}(\text{cat})_3^{2-}$  (couleur marron clair) soit sous forme de molécules libres (décoloration) mettant ainsi en relief un équilibre en fonction du pH (réversibilité).

- En présence d'acide oxalique : à pH 2, en présence de 2 ou 4 équivalents d'acide oxalique, les spectres RMN  $^1\text{H}$  sont globalement similaires à ceux obtenus en l'absence d'acide oxalique. Cependant, il était intéressant d'observer qu'à pH intermédiaire, la quantité d'acide oxalique ajoutée a un effet important sur la coordination des molécules de catéchols. Avec 2 équivalents d'acide oxalique, les signaux correspondants aux catéchols coordonnés sont moins intenses en comparaison avec le spectre de référence. Cependant, ceux qui correspondent aux

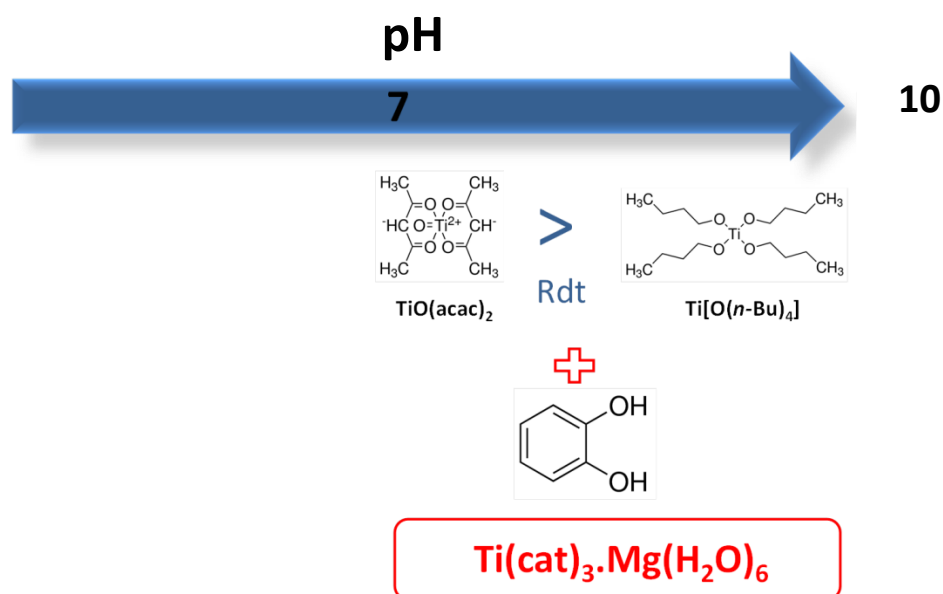
catéchols libres sont beaucoup plus intenses. La fraction de catéchols complexés a baissé de 87% à 23%. L'augmentation de la quantité d'acide oxalique à 4 équivalents aboutit à une décoordination complète. Ces résultats démontrent sans doute l'effet important d'acide oxalique qui rentre en compétition avec le catéchol et aboutit à sa libération même à pH très basique (autour de 9). Notons également qu'à pH très basique et en présence d'un large excès d'acide oxalique, des nouveaux signaux de catéchol sont observés qui pourraient correspondre à la formation d'un complexe mixte oxalate-catéchol avec le titane.

Cette étude a permis d'une part de mieux comprendre qualitativement la compétition de complexation du titane existante entre l'acide oxalique et le catéchol ainsi que le rôle fondamental du pH sur la stabilité de ces complexes. Cela sera sans doute très utile pour mieux appréhender certains résultats obtenus lors de l'utilisation de complexes oxalates préformés lors de la synthèse de MOFs (cf. chapitres III et IV). Cependant, des expériences plus approfondies seraient nécessaires pour traiter les résultats quantitativement. D'autres ligands organiques présentant une sonde RMN (acide salicylique, acide benzoïque..) pourraient également être utilisés dans une étude comparable afin d'observer les effets sur les deux ligands compétitifs simultanément (catéchol et acide carboxylique).

## 2.4 Conclusions

L'analyse de l'impact des différents paramètres de synthèse sur la cristallisation de complexes moléculaires catécholates de titane conduit aux conclusions suivantes :

- La synthèse d'un complexe à base de catéchol, en tant que précurseur de titane avec le magnésium comme contre-ion, peut s'effectuer à l'aide d'un procédé simple (reflux) en conditions vertes (eau).
- Ce complexe présente une stabilité satisfaisante dans l'eau à température ambiante.
- La formation du complexe avec un rendement important est favorisée par une température croissante et un pH basique allant jusqu'à une valeur autour de 10 en utilisant le  $\text{TiO}(\text{acac})_2$  en présence de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .



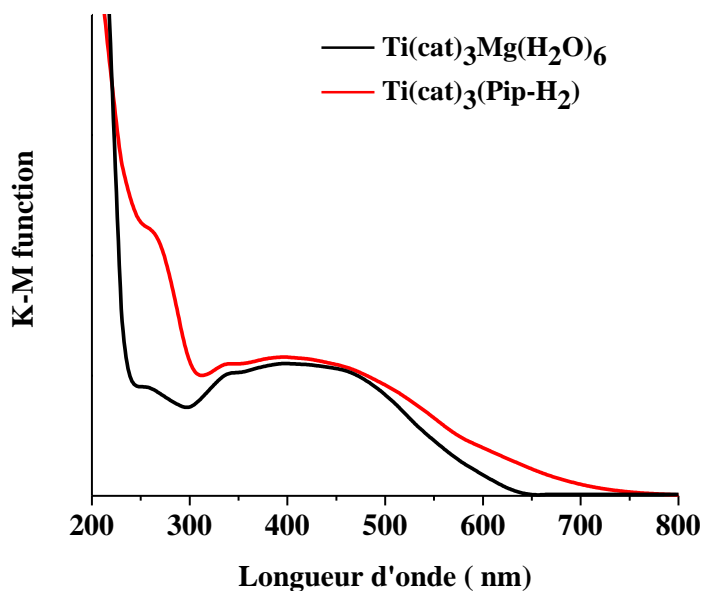
**Figure 65.** Schéma représentatif du domaine de cristallisation du complexe moléculaire (2) avec un rendement important en fonction du pH.

Bien que ces travaux aient permis par ailleurs de mettre en relief la chimie moléculaire des catécholates de titane et de proposer des conditions permettant de s'affranchir en partie des limitations réactionnelles notamment en présence de l'eau tout en pouvant contrôler le rendement et la taille de particules, il n'a pas été possible d'isoler de composés polynucléaires avec des ponts oxo/hydroxo dans ces conditions. La réactivité de ces systèmes dans l'eau est donc différente de celle observée dans les études antérieures reportées dans la littérature en milieu organique (décrits au sein du chapitre I) où l'obtention de complexe  $\text{Ti}(\text{cat})_3^{2-}$  a été limitée en milieu acide et l'augmentation du pH a favorisé la formation d'un dimère avec un pont oxo.<sup>[5]</sup> Cela ne signifie pas que de telles espèces ne se forment pas dans nos conditions mais il n'a pas été possible de les obtenir sous forme cristallisée.

Dans un second temps et dans le but de classer les ligands oxygénés susceptibles de coordonner le titane(IV), une étude par RMN  $^1\text{H}$  de la réactivité de ce complexe avec l'acide oxalique a été réalisée. Les résultats préliminaires ont clairement démontré l'influence de pH en absence

d'acide oxalique et la compétition entre les oxalates en excès et les catécholates à pH intermédiaire et basique. Cela démontre également qu'il n'y a aucune raison de ne pouvoir faire un MOF au titane à base de ligands phénolates à température ambiante.

Finalement, des spectres UV/VIS ont été réalisés pour les deux complexes moléculaires, complexes (1) et (2) avec pour contre-ions pipérazinium et magnésium, respectivement. Ces spectres démontrent dans les deux cas une large absorption dans le visible.



**Figure 66.** Spectres UV/VIS des complexes moléculaires (1) et (2).

Ces travaux constituaient une étape indispensable pour passer de l'échelle moléculaire à l'échelle polymérique pour la conception des matériaux hybrides photoactifs à base de titane de type "Metal-Organic Frameworks" absorbant dans le visible.

Nous nous sommes par la suite focalisés sur l'utilisation de ces complexes moléculaires ainsi que des oxalates de titane<sup>[11]</sup> comme précurseurs de titane stables dans l'eau pour la synthèse de MOFs à base de ligands polycatéchols et/ou hydroxycarboxyliques.

## 2.5 Références

- [1] T. Frot, Elaboration de Matériaux Hybrides à Partir D'oxo-Clusters de Titane, Université Pierre et Marie Curie, **2009**.
- [2] L. Rozes, C. Sanchez, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1006.
- [3] L. Nicole, C. Boissière, D. Grosso, A. Quach, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 3598.
- [4] C. Chaumont, Vers La Conception de Matériaux Hybrides Colorés à Base de Titane, Université de Strasbourg, **2014**.
- [5] B. A. Borgias, S. R. Cooper, Y. B. Koh, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1009.
- [6] K. Gigant, A. Rammal, M. Henry, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11632.
- [7] M. G. Davidson, M. D. Jones, M. D. Lunn, M. F. Mahon, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 2282.
- [8] C. Chaumont, E. Huen, C. Huguenard, P. Mobian, M. Henry, *Polyhedron* **2013**, *57*, 70.
- [9] T. J. Boyle, L. J. Tribby, T. M. Alam, S. D. Bunge, G. P. Holland, *Polyhedron* **2005**, *24*, 1143.
- [10] H. Senouci, B. Millet, C. Volkringer, C. Huguenard, F. Taulelle, M. Henry, *Comptes Rendus Chim.* **2010**, *13*, 69.
- [11] Y. Fu, Y. Liu, Z. Shi, B. Li, W. Pang, *J. Solid State Chem.* **2002**, *163*, 427.
- [12] A. Rosenheim, B. Raibmann, G. Schendel, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1931**, *196*, 160.
- [13] X. Lei, M. Shang, T. P. Fehlner, *Organometallics* **1996**, *15*, 3779.

# Chapitre III

---

## **Polymères de coordination à base de titane et de ligands hydroxycarboxyliques**

## **Sommaire**

3.1	Introduction générale .....	95
	Les ligands hydroxycarboxyliques .....	95
3.1.1	Acide salicylique.....	97
3.1.2	Acide 2,5-dihydroxytéréphtalique .....	98
3.1.3	Acide gallique .....	101
3.2	Résultats - Article 1 .....	104
3.3	Conclusions.....	123
3.4	Références.....	124

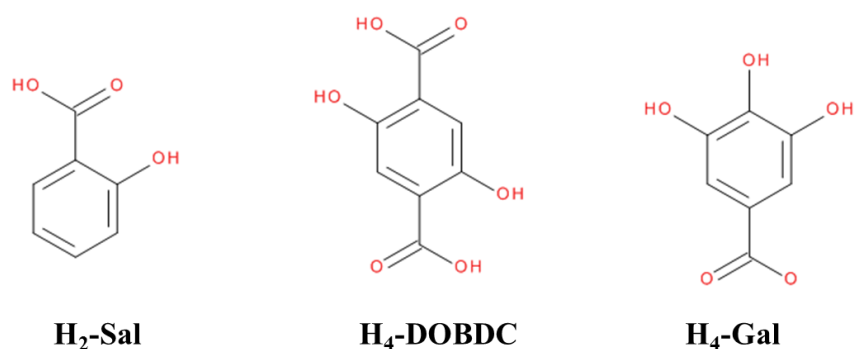
### 3 Chapitre III : Polymères de coordination à base de titane et de ligands hydroxycarboxyliques

#### 3.1 Introduction générale

Alors que le premier chapitre a porté sur l'introduction de ce sujet et le second sur la chimie de coordination *moléculaire* du titane, celui-ci se concentre sur la synthèse et la caractérisation de composés de coordination *polymériques*, avec pour but final l'obtention de nouveaux solides hybrides à charpente ouverte à base de titane et de ligands comportant la fonction phénolate, mais également l'amélioration de notre connaissance de la réactivité de tels systèmes. Nous nous intéresserons ici en particulier à l'utilisation d'un ligand de type acide  $\alpha$ -hydroxycarboxylique, l'acide 2,5-dihydroxytéréphtalique H<sub>4</sub>-DOBDC. Les travaux sur la réactivité du couple H<sub>4</sub>-DOBDC/Ti(IV) ont débuté dans l'équipe il y a plusieurs années<sup>[1-3]</sup>, à travers les thèses de Vincent Guillerme et Florence Ragon, le stage de M2 de Laura Pardo Pérez et le stage postdoctoral de Georges Mouchaham. Bien que de nombreuses phases cristallines aient été identifiées, seule la structure de l'une d'entre elles avait pu être résolue. Mon travail a donc consisté à poursuivre ces travaux, notamment en continuant à explorer la réactivité de ce système, en travaillant à la résolution structurale et en étudiant leurs propriétés photocatalytiques (voir chapitre V). Avant de présenter les résultats de ces travaux, sous la forme de l'article correspondant, je présenterai quelques exemples de complexes moléculaires et de polymères de coordination connus à base de ligands hydroxycarboxyliques aromatiques et de cations métalliques.

#### Les ligands hydroxycarboxyliques

En général, ce type de ligand présente deux fonctions différentes, un groupement -OH et un autre -COOH. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement aux ligands hydroxycarboxyliques aromatiques contenant une fonction alcool (ici phénol) en  $\alpha$  de la fonction acide carboxylique. Deux exemples parmi les plus simples, l'un monotopique (acide salicylique), et l'autre ditopique (acide 2,5-dihydroxytéréphtalique), sont représentés dans la figure ci-dessous. Nous présenterons aussi l'acide gallique, un autre exemple d'acide hydroxycarboxylique aromatique dont l'utilisation pour élaborer des MOFs a été reportée très récemment.



**Figure 67.** Exemples de ligands hydroxycarboxyliques aromatiques: l'acide salicylique H<sub>2</sub>-Sal et l'acide 2,5-dihydroxytéréphtalique H<sub>4</sub>-DOBDC ( $\alpha$ -hydroxycarboxyliques) ainsi que l'acide gallique H<sub>4</sub>-Gal.



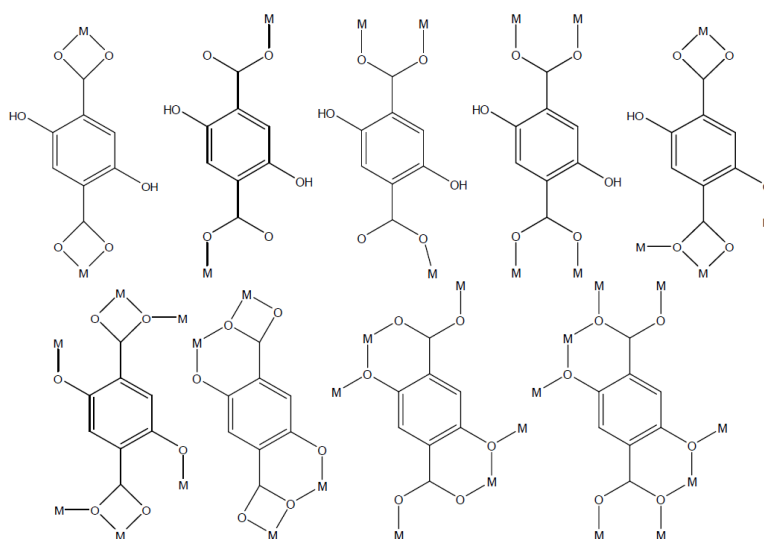
L'un des objectifs liés à l'utilisation de ligand  $\alpha$ -hydroxycarboxylique est d'accéder à des polymères de coordination (ou complexes moléculaires) avec une stabilité chimique différente de celle des systèmes purs carboxylates: en particulier, leur basicité supérieure à celle des carboxylates (par exemple, le groupe carboxyle de l'acide benzoïque possède une valeur de pKa de 4.2 alors que celui du groupe phénol est de 10, tandis que celui du groupe carboxyle de l'acide salicylique est de 3 à mettre en rapport avec celui de son groupe phénol en position  $\alpha$  par rapport au groupe carboxyle est autour de 13.4).<sup>[4,5]</sup> Cela doit dans tous les cas conduire à une meilleure stabilité des complexes ou polymères de coordination à base de ces groupements phénolates supérieure en conditions de pH intermédiaires.

Au cours des années 60, la chimie de Zr(IV) en présence de divers composés phénoliques et/ou d'acides  $\alpha$ -hydroxycarboxyliques a été explorée en solution aqueuse<sup>[6-12]</sup> ainsi que dans le benzène<sup>[10]</sup>, en utilisant principalement des méthodes potentiométriques. Il a été conclu que ces systèmes ont un degré élevé de complexité, avec des espèces moléculaires multiples qui peuvent soit polymériser ou dépolymériser à l'issue de variations des paramètres expérimentaux. Plus récemment, quelques composés, essentiellement moléculaires, ont été isolés à partir d'une solution organique et identifiés par diffraction des rayons X sur monocristal.<sup>[13-17]</sup> Plus particulièrement, il a été démontré que la force de complexation de l'ion carboxylate par rapport au cation Zr(IV) est bien moindre que celle de l'ion alcoolate. Ceci est sans doute dû à la densité de charge de l'ion carboxylate inférieure à celle de l'ion alcoolate. Par conséquent, l'ion hydroxyle est le groupement le plus complexant étant donné sa petite taille et donc sa densité de charge élevée. Par ailleurs, les complexes à base de zirconium et de ligands carboxylates aliphatiques présentent un mode de coordination bidentate pontant, alors que l'incorporation d'un groupement hydroxyle en position  $\alpha$  par rapport aux groupements carboxylates conduit à un mode de coordination chélate pontant plus stable. Ainsi, l'utilisation de ligands oxygénés basiques nous paraît être une alternative prometteuse. Par exemple, en 1957, Kapoor et al.<sup>[10,18]</sup> ont reporté la synthèse de mandélates et de salicylates de Zr(IV). La précipitation de ces complexes dans des milieux aqueux fortement acides est par ailleurs remarquable vu l'hydrolyse immédiate des alcoxydes et des tricarboxylates de Zr(IV) dans l'eau. Ceci est sans doute dû à la forte basicité de ce type de ligand. Ce comportement s'explique par la formation d'une structure chélate stable dans une large gamme de pH. Intorre et al.<sup>[7]</sup> ont aussi mené des études dans le but de suivre une variété des agents chélatants interagissant avec ce cation métallique pour déterminer le type de la structure qui se forme et qui peut être très stable à pH élevé. Les complexes les plus stables sont ceux formés avec l'acide N-hydroxyéthylènediaminotriacétique, le N-hydroxyéthyliminodiacétique et le N,N-dihydroxyéthylglycine. Il a été conçu que dans le cas de Zr(IV), la coordination qui conduit à un cycle chélate à 5 est plus stable que celle conduisant à un cycle à 6.

Enfin, un intérêt spécifique du groupe phénol réside, en général, dans le transfert électronique. La liaison M-O<sub>(phénolate)</sub> permet d'accéder, selon la nature du cation, à un transfert de charge ligand-métal (LMCT) entre les orbitales HOMO du ligand qui joue le rôle d'un donneur d'électrons et les orbitales 3d vides LUMO du cation métallique qui joue le rôle d'un accepteur d'électrons. Cela se traduit, en particulier dans le cas du titane, par une forte absorption dans le visible, non observée dans le cas des liaisons Ti-O<sub>(carboxylate)</sub>. Ce transfert de

charge est dû à une délocalisation électronique entre le cation métallique et l'oxygène du groupe phénolate. Cette propriété ouvre la voie vers des applications dans le domaine de l'énergie qui nécessite dans certains cas une conductivité électronique (utilisation des MOFs comme des électrodes dans les batteries à base de lithium). Par exemple, une étude a démontré que seul le catéchol, au contraire de l'acide benzoïque, est capable de favoriser un transfert de charge avec le  $\text{TiO}_2$ .<sup>[19]</sup> Ceci est dû à une interaction entre l'orbitale  $\pi$ -HO du catéchol et les orbitales 3d du cation métallique situés en bas de la bande de conduction entraînant la formation d'une orbitale liante et permettant un transfert de charge.<sup>[20]</sup> C'est pourquoi ces complexes sont très colorés (rouge foncé) et considérés comme des candidats pour les applications photocatalytiques (voir chapitre V) et en particulier dans les cellules photovoltaïques à colorant de type Grätzel.

Comparé aux ligands purs carboxylates, ce type de groupement conduit par ailleurs à une plus grande variété cristallochimique, du fait des nombreux modes de coordination possibles. La figure suivante illustre les exemples de modes de coordination entre un métal et le ligand dérivé de l'acide 2,5-dihydroxytéréphtalique.



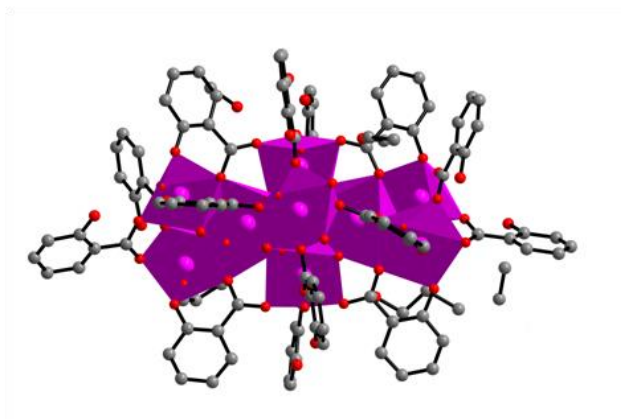
**Figure 68.** Les différents modes de coordination possibles entre un cation et l'acide 2,5-dihydroxytéréphtalique  $\text{H}_4$ -DOBDC (Wang et al.<sup>[21]</sup>).

Plusieurs exemples de structures moléculaires ou polymériques à base de ligands hydroxycarboxyliques ont été décrits, dont deux exemples à base de  $\text{Ti(IV)}$  ont déjà été présentés dans le chapitre I : une structure moléculaire à base de salicylate de formule  $(\Delta, \Delta)$ - $[\text{Ti}(\text{Sal})(\text{H}_2\text{-Sal})](n\text{BuOH})_2$ <sup>[22]</sup> et une structure polymérique bidimensionnelle, le NTU-9<sup>[23]</sup> à base de l'acide 2,5-dihydroxytéréphtalique. Des exemples construits à partir d'autres cations métalliques sont présentés ci-dessous.

### 3.1.1 Acide salicylique

L'acide salicylique est un composé phénolique d'origine naturelle, il a été reconnu par son activité métabolique et physiologique.<sup>[24]</sup> En 1999, Kickelbick et Schubert<sup>[16]</sup> ont décrit un premier salicylate de  $\text{Zr(IV)}$  moléculaire. Ce solide cristallin incolore est obtenu à partir d'un

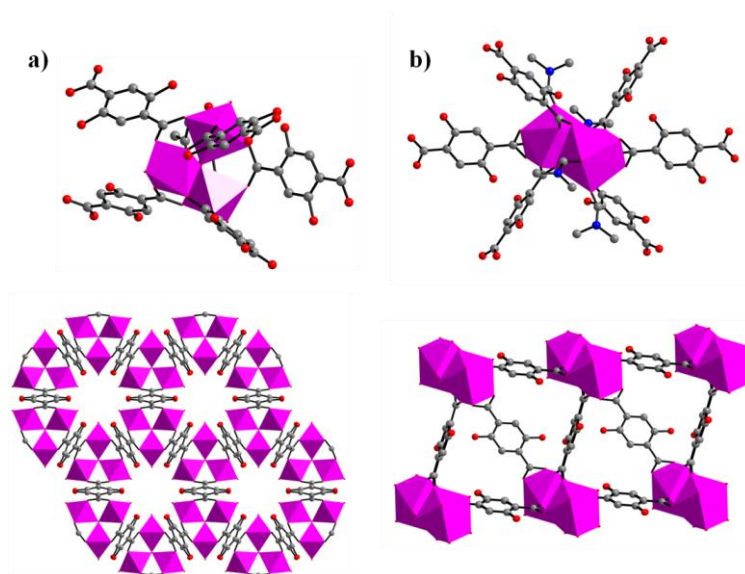
mélange de  $Zr(OPr)_4$  et d'un excès d'acide salicylique dans le propanol (PrOH) sous argon à température ambiante. La structure de ce composé moléculaire, de formule  $Zr_{10}O_6(OH)_4(Sal)_8(H-Sal)_8 \cdot 6PrOH$ , est représentée dans la Figure 69. Elle consiste en un cluster central de formule  $Zr_6O_4(OH)_4(-COO)_{12}$  très proche de celui constitutif de l'UiO-66(Zr)<sup>[25]</sup> dont la structure est déjà décrite au sein du chapitre I. Ce cluster central est entouré de deux unités  $[Zr_2O(-COO)_2]$ . Le cœur inorganique est entouré de seize ligands salicylates, dont huit sont connectés uniquement par la fonction carboxylate, et huit à la fois par les fonctions carboxylates et phénolates. Cette structure est fortement condensée et aucun alcoolate n'est présent dans la sphère de coordination. Les deux fonctions hydroxyles et carboxyles forment avec un cation métallique Zr(IV) un cycle chélate à 6. La présence de la fonction hydroxyle ne contribue pas seulement à la formation de ce cycle chélate mais aussi à connecter entre elles les unités du cluster.



**Figure 69.** Structure moléculaire du  $Zr_{10}O_6(OH)_4(sal)_8(salH)_8 \cdot 6PrOH$ .<sup>[16]</sup>

### 3.1.2 Acide 2,5-dihydroxytéréphtalique

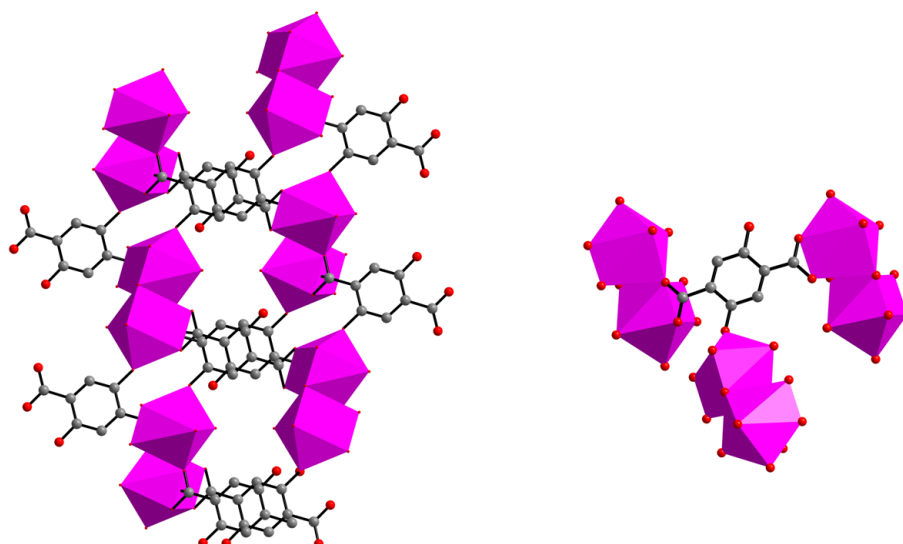
Plusieurs composés polymériques comportant des cations métalliques comme le Fe(III), Al(III), Zr(IV), Mg(II), Co(II)...ont été décrits avec l'acide 2,5-dihydroxytéréphtalique comme ligand organique polytopique. Dans certaines structures, comme le MIL-53-(OH)<sub>2</sub><sup>[26,27]</sup> à base d'ions métalliques trivalents (Al<sup>III</sup> et Fe<sup>III</sup>); le MIL-88B-(OH)<sub>2</sub><sup>[28]</sup> à base de Fe (III); l'UiO-66-(OH)<sub>2</sub><sup>[29,30]</sup> à base de Zr(IV); le CPO-26 à base du Mg(II)<sup>[31]</sup> ou Mn(II)<sup>[32]</sup> ainsi que la série de MOFs avec des cations trivalents (Lanthanides Ln : La<sup>III</sup>, Nd<sup>III</sup>, Sm<sup>III</sup>, Gd<sup>III</sup>, Er<sup>III</sup>) publié par Wang et al.<sup>[21]</sup> en 2011, la fonction phénol est libre, le carboxylate étant seul lié au cation métallique. Par contre, une différence dans la brique inorganique existe entre ces différentes structures. Dans la Figure 70, nous présentons deux exemples différents de ces structures, le MIL-88B-(OH)<sub>2</sub> à base de Fe(III) et une structure de la série publiée par Wang et al.<sup>[21]</sup> à base de Gd(III).



**Figure 70.** a) Structure cristalline du MIL-88B-(OH)<sub>2</sub><sup>[28]</sup> et b) structure cristalline à base de gadolinium Gd(III) de la série publiée par Wang et al.<sup>[21]</sup>

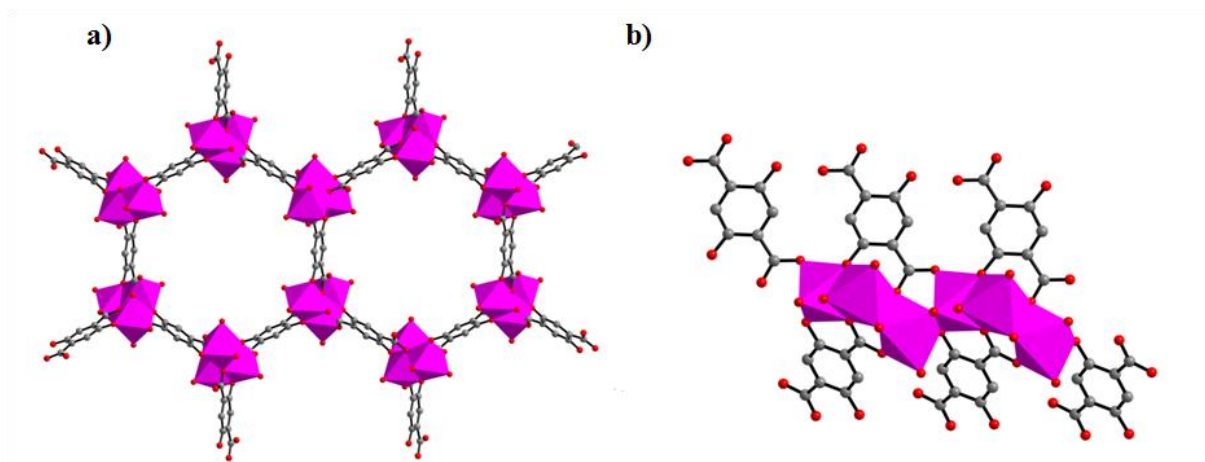
Le MIL-88B-(OH)<sub>2</sub> (Figure 70a) été obtenu sous forme d'un solide orange par synthèse solvothermale à 100°C pendant 12 heures à partir du Chlorure de fer(III) et du ligand organique dans le DMF. Dans cette structure, chaque cation métallique est coordonné à 6 atomes d'oxygène dont quatre proviennent de deux groupements carboxylates des deux ligands différents et deux autres des deux molécules d'eau. Un pont  $\mu_3$ -oxo existe entre trois cations Fe(III) pour former un trimère d'octaèdre de formule Fe<sub>3</sub>[H<sub>2</sub>-DOBDC]<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>. Ainsi, ces trimères sont connectés entre eux par le ligand organique pour former une structure 3D flexible. Dans la deuxième structure (Figure 70b), chaque cation métallique est coordonné à 8 atomes d'oxygène dont six proviennent des groupements carboxylates de cinq ligands et deux autres des deux molécules DMF. Quatre groupements carboxylates viennent se lier aux deux cations métalliques pour former un dimère de formule Gd<sub>2</sub>[H<sub>2</sub>-DOBDC]<sub>6</sub>(DMF)<sub>4</sub>. Ainsi, les dimères sont connectés entre eux par le ligand organique pour former une structure 3D. Celle-ci a été obtenue sous forme d'un solide marron à partir du nitrate de Gd(III) et du ligand organique dans le DMF à 90°C pendant deux jours.

Dans d'autres structures, des liaisons M-O<sub>phénolate</sub> existent, avec soit les deux fonctions phénols participant à la coordination, soit une seule. Par exemple dans le CPO-20<sup>[32]</sup> à base de Ca(II) qui a été obtenu par synthèse hydrothermale à 120°C pendant 24 heures sous forme de cristaux en forme d'aiguilles à partir d'un mélange de nitrate de Ca(II) avec le ligand organique en ajoutant de l'hydroxyde de tétrabutylammonium, une seule fonction phénol est connectée au cation métallique. Dans cette structure, chaque cation métallique est coordonné à 8 atomes d'oxygène, un oxygène provenant de la fonction phénolate, deux autres de deux molécules d'eau, les oxygènes restant provenant des fonctions carboxylates qui forment deux ponts  $\mu_2$ -oxo. Ainsi, la structure est construite à base de dimères de polyèdres CaO<sub>8</sub> et chaque ligand est lié à trois dimères. Les dimères sont connectés entre eux par le ligand pour former une structure 3D (Figure 71).



**Figure 71.** Structure cristalline du CPO-20 à base de Ca(II).<sup>[32]</sup>

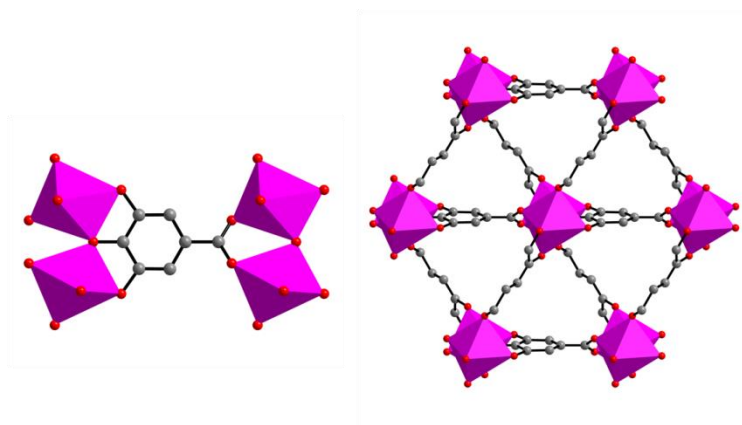
D'autre part, dans le CPO-21<sup>[32]</sup> à base de Ca(II) et le CPO-22<sup>[32]</sup> à base de Sr(II) qui sont des composés isostructuraux ainsi que le CPO-27 ou le MOF-74 à base de cations divalents (Ni<sup>[33]</sup>, Mg<sup>[31]</sup>, Mn<sup>[34]</sup>, et Fe<sup>[35]</sup>), les deux fonctions phénols sont connectées au cation métallique. Ce dernier est de loin le MOF le plus connu à base de ce ligand, en particulier pour des applications potentielles dans le domaine de la capture et l'adsorption sélective.<sup>[36,37]</sup> Prenons l'exemple du CPO27(Co)<sup>[38]</sup>, celui-ci a été obtenu par synthèse solvothermale à 110°C à partir d'un mélange d'acétate de Co(II) en présence du ligand, le tout dans l'eau et le THF. Dans cette structure, le cation métallique est connecté à six atomes d'oxygène, un atome provenant d'une molécule de solvant, les autres oxygènes proviennent des fonctions complexantes du ligand organique. Concernant les fonctions phénolates, chacune est connectée à deux cations métalliques. Pour les groupements carboxylates, un oxygène d'une fonction coordine deux cations métalliques alors que l'autre coordine un seul cation métallique. Par effet de symétrie, il y a donc deux cations métalliques par ligand organique. Cette structure est construite à partir de chaînes d'octaèdres MO<sub>6</sub> partageant des arêtes pour former une structure microporeuse (ø ~1 nm) en nids d'abeille (Figure 72).



**Figure 72.** Structure cristalline du CPO-27(Co)<sup>[38]</sup>: a) forme en nids d'abeille et b) chaînes 1D d'octaèdres de cobalt connectés entre eux.

### 3.1.3 Acide gallique

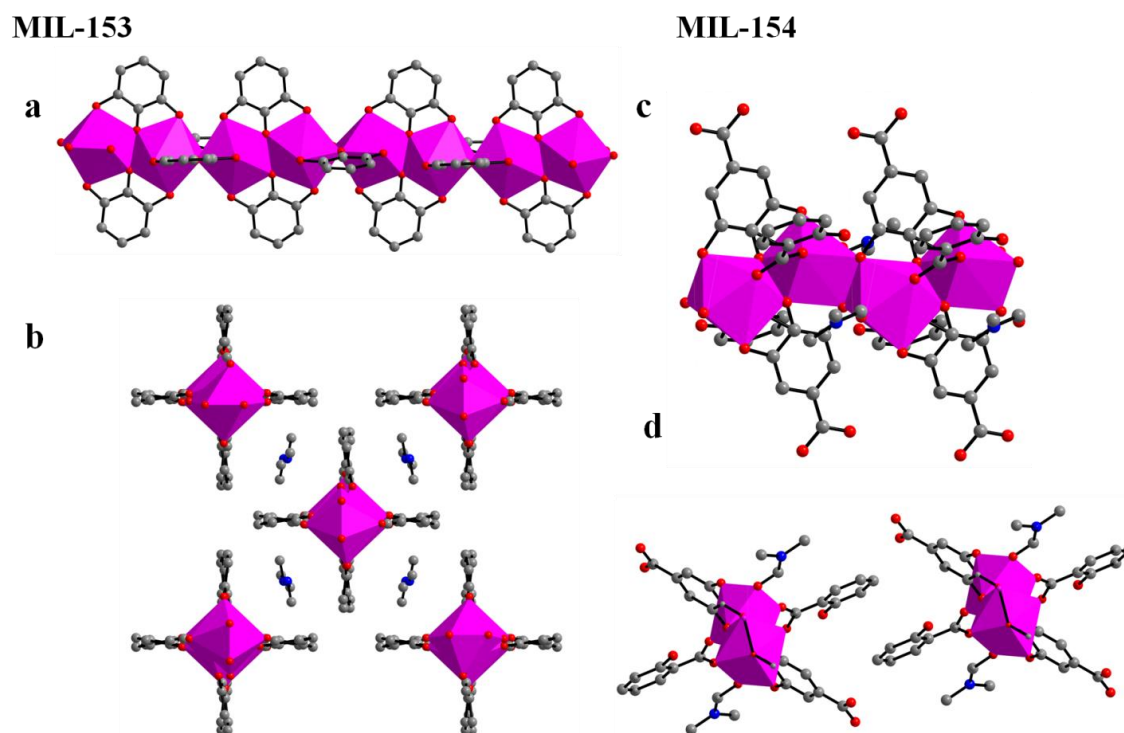
L'acide gallique est un acide hydroxycarboxylique aromatique d'origine naturelle, qui est présent dans diverses plantes (fraises, raisins...), et présente une activité biologique, notamment anti-oxydante. Alors que ce composé existe depuis l'antiquité, et est utilisé dans la production des colorants et des encres, la structure du gallate de fer(III) de formule  $\text{Fe}(\text{H-Gal})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  n'a été résolue qu'en 1991 par Weber et Bergerhoff.<sup>[39]</sup> Depuis, les analogues à base de cations divalents (Mn, Ni, Co) de formule  $\text{M}(\text{H}_2\text{-Gal})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (M = métal) ont été décrits.<sup>[40-44]</sup> Ces solides sont obtenus par voie hydrothermale à 100°C pendant 72 heures à partir d'un mélange du précurseur métallique correspondant et d'acide gallique dans une solution KOH 0.01 M. Les solides ainsi formés présentent tous une structure polymérique 3D formé à partir de chaînes infinies d'octaèdres  $\text{MO}_6$  liées entre eux par les gallates. Chaque atome d'oxygène du ligand est connecté à un cation, sauf celui se trouvant en *para* de la fonction carboxylate, qui est lui pontant (Figure 73). Suivant le degré d'oxydation du cation, un ou deux des atomes d'oxygène en *mé*ta de la fonction carboxylate restent protonés.



**Figure 73.** Structure cristalline du  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{-Gal})\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .<sup>[40]</sup>

Très récemment, Cooper et al.<sup>[42]</sup> ont étudié la réactivité de l'ion  $Mg^{2+}$  avec l'acide gallique. Deux phases cristallines ont été identifiées à base de ces réactifs biocompatibles (synthèse verte). La première obtenue en conditions basiques (pH~ 12) est moins bien cristallisée que son analogue obtenue en conditions de pH neutre (~ 7). Celle-ci est mieux cristallisée et sa structure est isostructurale de celle obtenue par Weber<sup>[39]</sup> et Cheethman<sup>[40]</sup>. Cette dernière a été obtenue par synthèse hydrothermale à 120°C pendant 24 heures en mélangeant le chlorure de Mg(II) avec le ligand organique. Ce MOF est microporeux (volume des pores ~ 0.16  $cm^3 \cdot g^{-1}$ ), biocompatible et possédant une activité antioxydante forte.<sup>[42]</sup>

Notre groupe a aussi étudié de façon systématique la réactivité de l'ion Zr(IV) avec ce ligand dans des conditions solvothermales, conduisant à une série de polymères de coordination dénommés : MIL-151-154<sup>[41]</sup> et MIL-157.<sup>[43]</sup> Ces solides ont été obtenus par synthèse solvothermale pendant 24 heures à 180°C (MIL-153) et à 150°C (MIL-154, ajout de l'acide salicylique comme modulateur) à partir d'un mélange de chlorure de Zr(IV) et du ligand organique dans le DMF. Cependant, le MIL-157 a été obtenu dans le méthanol par synthèse solvothermale à 80°C pendant 24 heures. Les structures de trois d'entre eux ont pu être déterminées. Sur le plan chimique, quelles que soient les conditions de synthèse utilisées (nature du solvant, température, ajout d'acide salicylique ou l'utilisation de pyrogallol comme inhibiteur), le produit final est constitué de chaînes de polyèdres de Zr(IV). Les oxygènes des fonctions carboxylates n'entrant jamais en jeu.



**Figure 74.** Structure cristalline du MIL-153 : a) chaînes inorganiques et b) polyèdres  $ZrO_8$  connectés au pyrogallate et  $H_2$ -DMA. structure cristalline du MIL-154 : c) chaînes inorganiques et d) polyèdres  $ZrO_8$  connectés au gallate, salicylate et DMF.<sup>[41]</sup>

A partir de cette brève exposition des exemples de complexes moléculaires et de polymères de coordination à base de ligands mono- et polyhydroxycarboxyliques, on peut conclure que ce domaine est assez varié sur le plan cristallochimique ce qui ouvre la voie pour de nouvelles explorations de ces systèmes en présence de divers cations métalliques. Plus particulièrement, cette étude nous a conduit à comprendre plusieurs notions très utiles pour nos travaux :

- Les conditions et les paramètres de synthèses (température, durée de synthèse, solvant, ajout d'un modulateur...) sont assez variables.
- Ce type de ligand possède des modes de coordination qui varient selon la nature du cation métallique, ce qui n'est pas très surprenant.
- La fonction phénolate ne participe pas toujours à la coordination. En effet, la connexion des atomes d'oxygène au cation métallique dépend de la robustesse de la brique formée par les fonctions carboxylates pures. Ce comportement ne dépend pas vraiment du pKa de la fonction.
- Les structures illustrées à base de l'acide gallique et du zirconium(IV) ont bien démontré que la fonction carboxylate aussi ne participe pas toujours à la coordination. Ceci montre sans doute que la position relative des groupements hydroxyles et carboxyliques est un paramètre très important à considérer. Par conséquent, ces deux fonctions agissent en synergie dans le cas de ligands  $\alpha$ -hydroxycarboxyliques pour former un cycle à 6 très stabilisant alors qu'elles sont en compétition dans le cas de l'acide gallique. Dans ce dernier cas, une charge élevée pour le cation semble favoriser la liaison au travers de la fonction phénolate [les structures à base de cations divalents vis à vis de celles à base de Zr(IV)].
- La forme protonée des groupes phénols ne les empêchent pas de se connecter au cation métallique (le cas du MIL-153 par exemple).

Dans la suite de ce chapitre, nous nous sommes focalisés sur l'exploration de la réactivité de l'acide 2,5-dihydroxytéréphtalique avec le titane(IV). Nous présenterons cette partie sous forme d'un article, qui décrit la synthèse, la caractérisation, en particulier structurale, et l'étude de certaines propriétés de ces nouveaux composés.



### 3.2 Résultats - Article 1

## Investigation the case of titanium carboxyphenolate photoactive coordination polymers

(DOI : 10.1021/acs.inorgchem.6b01060)

*Hala Assi,<sup>a</sup> Laura C. Pardo Pérez,<sup>a</sup> Georges Mouchaham,<sup>a</sup> Florence Ragon,<sup>a</sup> Maxim Nasalevich,<sup>b</sup> Nathalie Guillou,<sup>a</sup> Charlotte Martineau,<sup>a,d</sup> Hubert Chevreau,<sup>a</sup> Freek Kapteijn,<sup>b</sup> Jorge Gascon,<sup>b</sup> Pierre Fertey,<sup>c</sup> Erik Elkaim,<sup>c</sup> Christian Serre,<sup>a,\*</sup> Thomas Devic<sup>a,\*</sup>*

<sup>a</sup> Institut Lavoisier, UMR 8180 CNRS - Université de Versailles St. Quentin, Université Paris-Saclay, 45 avenue des Etats-Unis, 78035 Versailles cedex, France.

<sup>b</sup> Catalysis Engineering, Department of Chemical Engineering, Delft University of Technology, Julianalaan 136, Delft, 2628 BL, The Netherlands.

<sup>c</sup> Synchrotron Soleil, beamline Cristal, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, 91192 Gif-sur-Yvette cedex, France.

<sup>d</sup> CEMHTI UPR 3079 CNRS, Université d'Orléans, 45071 Orléans, France.

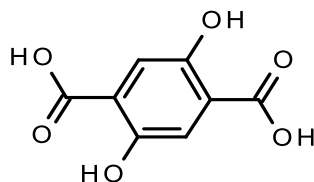
**KEYWORDS** coordination polymers, Metal Organic Frameworks, titanium, phenolic ligands, reactivity, crystal structure, photoactivity.

**ABSTRACT** The reactivity of the 2,5-dihydroxyterephthalic acid (H<sub>4</sub>-DOBDC) with Ti(IV) precursors was thoroughly investigated for the synthesis of MOFs under solvothermal conditions. Four crystalline phases were isolated, whose structures were studied by a combination of single-crystal or powder X-ray diffraction and solid state NMR. The strong coordination ability of the phenolate moieties was found to favor the formation of isolated TiO<sub>6</sub> octahedra bearing solely organic ligands in the resulting structures, unless hydrothermal conditions and pre-condensed inorganic precursors are used. Noteworthy, these solids strongly absorb visible light, as a consequence of the ligand to metal charge transfer (LMCT) arising from Ti-phenolate bonds. Preliminary photocatalytic tests suggest that one compound, namely MIL-167 presents a higher activity for H<sub>2</sub> evolution than the Ti-carboxylate MIL-125-NH<sub>2</sub>, but that such effect cannot be directly correlated with its improved light absorption feature.

## Introduction

While porous coordination polymers (PCPs) or Metal-Organic Frameworks (MOFs) are considered as promising candidates in various domains (gas storage, fluids separation, acid or base catalysis, biomedicine, among others),<sup>1,2</sup> their use as heterogeneous photocatalysts has exploded only very recently.<sup>3-7</sup> Considering the well-established photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>, it seems logical to develop porous Ti-based MOFs for such applications. Precisely, photocatalytic systems based on MOFs may be beneficial due to the various combinations of oxo-metal clusters and organic linkers together with their intrinsic porosity that facilitates the diffusion of the substrates and products to the catalytic centers. Nevertheless, because of the inherent difficulty in controlling the reactivity of Ti(IV) ions in solution (especially out of the very acidic conditions),<sup>8</sup> among the numerous MOFs reported so far, those based on titanium are still very limited.<sup>4, 9-22</sup> If open framework Ti bisphosphonates<sup>15</sup> such as MIL-22(Ti) or MIL-25(Ti) (MIL stands for Materials Institute Lavoisier) were discovered end of 1990's, the first microporous crystalline Ti(IV) diphosphonate, MIL-91, was reported by some of us only in 2006,<sup>14</sup> followed by the Ti(IV) terephthalate MIL-125. If MIL-91(Ti) bears Tancoite type chains of corner sharing metal octahedra bridged by bisphosphonate moieties delimiting a narrow 1D pore system, MIL-125(Ti) is a cubic network built up from Ti<sub>8</sub>O<sub>8</sub>(OH)<sub>4</sub> oxo-clusters related together via terephthalate linkers to define a 3D microporous system with a high surface area ( $S_{\text{BET}} \sim 1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) and a photocatalytic activity.<sup>10</sup> Since then, few photoactive porous Ti(IV) carboxylates such as the functionalized MIL-125-NH<sub>2</sub>,<sup>4, 17, 23</sup> the porphyrinetetracarboxylate derivative PCN-22<sup>16</sup> and the flexible 1,4-cyclohexanedicarboxylate COK-69<sup>9</sup> were described, as well as a Ti(III) terephthalate MIL-101.<sup>11</sup> Note that these MOFs bear each of them different inorganic sub-units, highlighting the poor degree of control of the Ti polymerization in solution even in the presence of strongly complexing ligands. As an alternative to direct synthesis, post-synthetic cation exchange was also reported.<sup>18, 24, 25</sup> Absorption of light in the visible range is a prerequisite for many photo-driven applications. In the case of Ti(IV) carboxylates, such feature is obtained through the use of an organic ligand presenting a low HOMO-LUMO gap,<sup>4, 5, 16, 26, 27</sup> with the light absorption thus only governed by 'organic-like' electronic levels. Alternatively, Ti(IV)-phenolate bonds are known to lead to ligand to metal charge transfer (LMCT) giving rise to a strong absorption in the visible range.<sup>28-31</sup> Indeed, both amorphous<sup>32</sup> and crystalline<sup>33-38</sup> Ti(IV) phenolates open frameworks were described since the 1990's, all presenting a deep red color. More recently,  $\alpha$ -hydroxycarboxylate<sup>39</sup> and catecholate<sup>12</sup> ligands were also considered to build up both pure Ti(IV) and bimetallic Ti(IV)/Zn(II)<sup>40, 41</sup> open frameworks. The 2,5-dihydroxyterephthalic acid (H<sub>4</sub>-DOBDC, scheme 1) is a typical linker to build up MOFs comprising both carboxylate-cation and phenolate-cation bonds, such as the archetypical M<sub>2</sub>(DOBDC) CPO-27 or MOF-74 (M = Ni, Co, Mg, Zn, Mn, Fe,...) porous solids.<sup>42, 43</sup> Upon reacting H<sub>4</sub>-DOBDC with Ti(IV) isopropoxide in acetic acid, Gao *et al.* isolated a layered solid formulated Ti<sub>2</sub>(H-DOBDC)<sub>2</sub>(H-DOBDC) (labelled NTU-9, NTU stands for Nanyang Technological University),<sup>39</sup> built up from isolated TiO<sub>6</sub> octahedra connected through the organic units acting as ditopic ligands to afford a 2-D honeycomb-like network with a (6,3) topology.<sup>44</sup> Very recently Zou *et al.* also prepared the almost pure Ti version of the CPO-27/MOF-74 by post-synthetic cation exchange.<sup>18</sup> We here systematically investigated the reactivity of this specific ligand with Ti(IV) precursors under solvothermal

conditions, in order to not only obtain new open photoactive frameworks but also to expand our understanding of the chemistry of titanium. We report the in-depth characterization of few of the resulting solids, including structure determination by either single crystal or powder X-ray diffraction (XRD), solid state NMR analysis, gas sorption properties as well as preliminary photocatalytic activity tests.



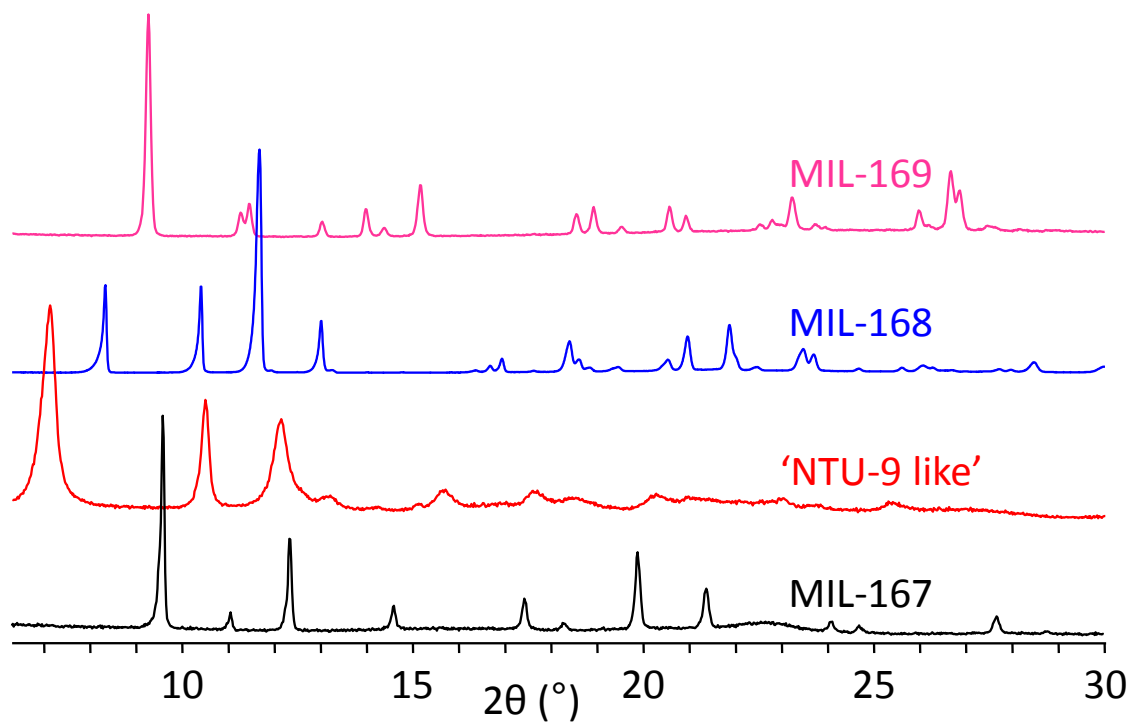
**Scheme 1.** The 2,5-dihydroxyterephthalic acid (H<sub>4</sub>-DOBDC) used in the present study.

### Experimental section

Details about the synthesis, structure determination by XRD analysis and further characterizations (solid state NMR, TGA, IR, thermogravimetry, porosimetry, SEM imaging) as well as catalytic tests can be found in Supporting Information.

### Synthesis and structure determination

The reactivity of H<sub>4</sub>-DOBDC with Ti(IV) sources under solvothermal conditions was first evaluated using a miniaturized high throughput setup developed by Stock *et al.*,<sup>45</sup> allowing the rapid screening of a broad range of synthetic conditions in series of small reactors (< 2 mL). The nature of the Ti(IV) precursor and the solvent, as well as the addition of catechol, possibly acting as a growth modulator,<sup>46-48</sup> were found to be the key experimental parameters. Upon systematically varying such parameters, four crystalline phases were identified, whose X-ray powder diffraction (XRPD) patterns are shown in Figure 1 and unit-cell parameters summarized in Table 1. The syntheses were then up-scaled in 25 mL reactors for full characterization.



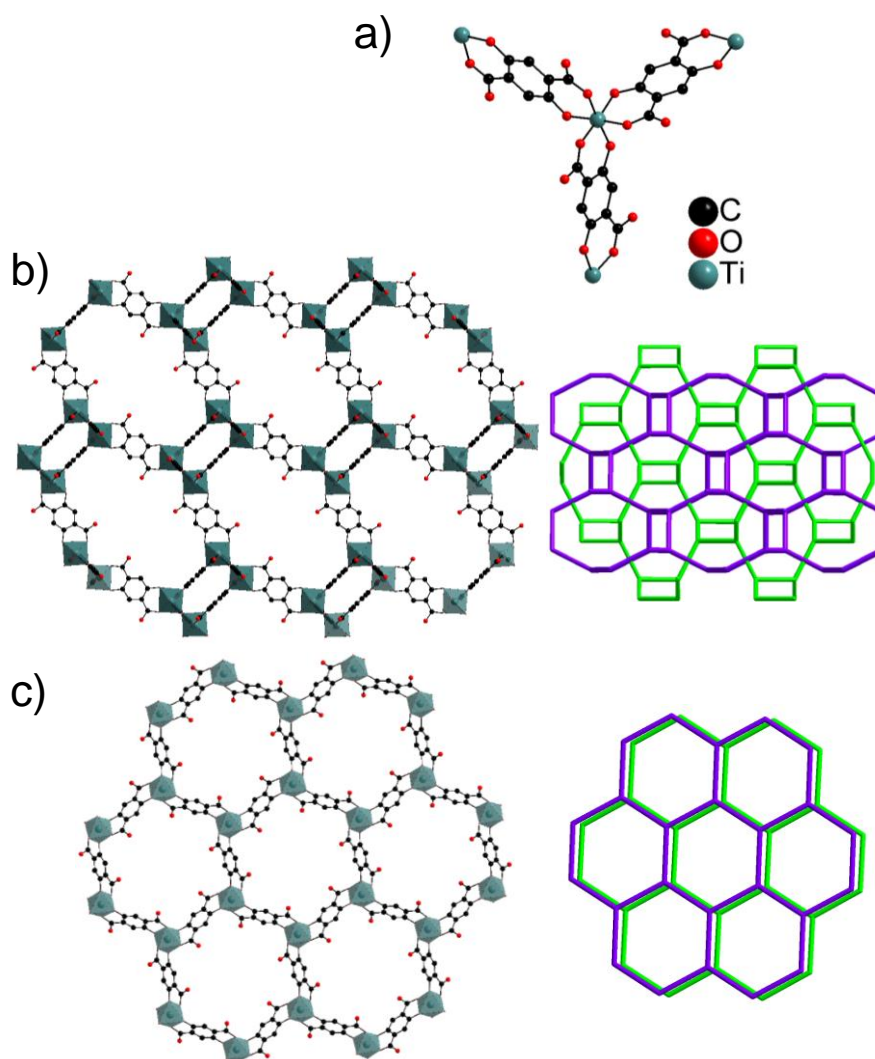
**Figure 1.** XRPD patterns of MIL-167, MIL-168, MIL-169 and 'NTU-9 like' ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ).

**Table 1.** Crystallographic parameters of the title solids.

Solid	Formula	Space group	Cell parameters
MIL-167	Ti(DOBDC) <sub>1.5</sub> (Et <sub>2</sub> MeNH) <sub>2</sub> · <i>n</i> H <sub>2</sub> O	<i>I</i> -43 <i>d</i>	$a = 22.9118(4) \text{ \AA}$ $V = 12027.6(6) \text{ \AA}^3$
MIL-168	Ti(DOBDC)(cat)(DEAH) <sub>2</sub>	<i>Pbcn</i>	$a = 16.863(1) \text{ \AA}$ $b = 13.3677(8) \text{ \AA}$ $c = 10.7622(6) \text{ \AA}$ $V = 2426.1(3) \text{ \AA}^3$
MIL-169	TiO <sub>0.5</sub> (DOBDC)(H <sub>2</sub> O)(H <sub>2</sub> -pip) <sub>0.5</sub> · <i>n</i> H <sub>2</sub> O	<i>P</i> -1	$a = 8.10511(5) \text{ \AA}$ $b = 8.15098(5) \text{ \AA}$ $c = 9.90029(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 75.8518(4)^\circ$ $\beta = 82.3596(4)^\circ$ $\gamma = 76.9343(6)^\circ$ $V = 615.707(7) \text{ \AA}^3$
'NTU-9' like	Ti(H <sub>x</sub> -DOBDC) <sub>1.5</sub> (DEAH) <sub>2-1.5x</sub> · <i>n</i> solv	<i>P</i> -31 <i>c</i>	$a = 14.69(1) \text{ \AA}$ $c = 11.47(1) \text{ \AA}$ $V = 2144(3) \text{ \AA}^3$

First, when using N,N-diethylformamide (DEF) as a solvent and Ti(IV) isopropoxide as a precursor, three phases were isolated, whose structures will be described below. In pure DEF and using a ligand to Ti(IV) ratio equal to 4, a first solid exhibiting a XRPD pattern very similar to the one of NTU-9 and further labelled 'NTU-9 like' (see Figure S2) was isolated. Upon addition of catechol (3eq. per Ti(IV)), a new crystalline phase (labelled MIL-168) was obtained. Addition of methanol to the reaction medium in the absence of catechol ultimately leads to the formation of a third solid, MIL-167 (detailed synthetic conditions can be found in Supporting Information). Note that the use of dimethylformamide as a solvent led to different crystalline phases whose crystal structures could not be solved yet. Crystallites of MIL-168 suitable for single crystal XRD analysis using synchrotron radiation (beamline Cristal, Soleil, France) could be produced. MIL-167 was obtained as large, but intergrown crystallites (see Figure S13) preventing any structure determination by single crystal analysis. Additionally, 'NTU-9 like' was isolated as micrometer-sized platelets (see Figure S15). Both MIL-167 and 'NTU-9 like' were hence studied by XRPD analysis, in combination with solid state NMR spectroscopy to extract information about the content of the unit-cell and the local environment (see Supporting Information and below).

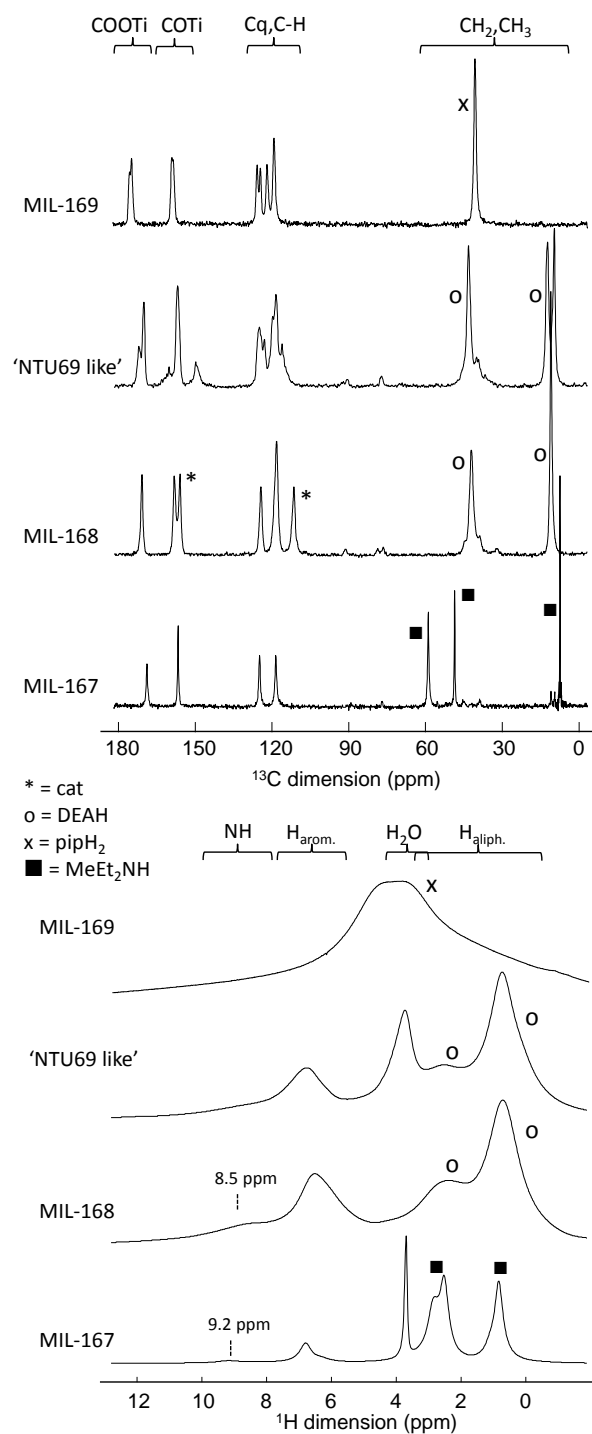
MIL-167 crystallizes in a cubic setting, space group  $I-43d$  (see Table 1), with one Ti(IV) ion on a 3-fold axis and half of a ligand in general position (see Figure S5 for the final Rietveld refinement), hence leading to the stoichiometry of three ligands for two Ti(IV) ions. The structure consists of isolated  $\text{TiO}_6$  octahedra, with the oxygen atoms arising solely from DOBDC ligands (Figure 2a), connected to each other by the ditopic linkers through chelating 6-member rings involving both phenolic and carboxylic oxygens (see Figure 2a) to afford a 3-D chiral network exhibiting the (10,3)-*a* topology (Figure 2b).<sup>44</sup> Two enantiomeric networks are then interpenetrated to afford the final MIL-167 solid (Figure 2b), which hold cavities of about 6-7 Å free diameter.



**Figure 2.** Crystal structures. a) Coordination sphere around the Ti(IV) ions in both NTU-9 and MIL-167; b) and c) coordination framework and the corresponding topological net for MIL-167 and NTU-9 respectively.

One (1D) and two-dimensional (2D) solid state NMR experiments were further carried out to investigate the nature of the pore content (see Figure 3 and S21). Both  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  1D NMR spectra (Figure 3) present the signals expected for the DOBDC ligand, as well as resonances characteristic of alkyl groups. Specifically, the signals at 9, 46 and 60 ppm on the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum (Figure 3, top) were attributed to diethylmethylammonium.<sup>49</sup> This is in agreement with the 2D  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  and  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NMR correlation experiments (Figures S22 and S23), which indicate that all alkyl groups are close in space, hence likely belonging to a single molecular entity. Such tertiary ammonium could arise from reactions involving both solvents: DEF first degrades into diethylamine, which further reacts with methanol to generate diethylmethylamine.<sup>50</sup> An acidic proton ( $\delta \sim 9.2$  ppm) as well as a signal at 3.6 ppm attributed to the ammonium and water respectively could also be identified on the  $^1\text{H}$  NMR spectrum (Figure 3, bottom), finally yielding to the formula

Ti(DOBDC)<sub>1.5</sub>(Et<sub>2</sub>MeNH)<sub>2</sub>·*n*H<sub>2</sub>O, in agreement with thermogravimetric and chemical analyses (see Figure S12 and Table S1).



**Figure 3.** <sup>1</sup>H→<sup>13</sup>C CPMAS (10 kHz) (*top*) and <sup>1</sup>H MAS (30 kHz) (*bottom*) NMR spectra of MIL-167, MIL-168, 'NTU-9 like' and MIL-169.

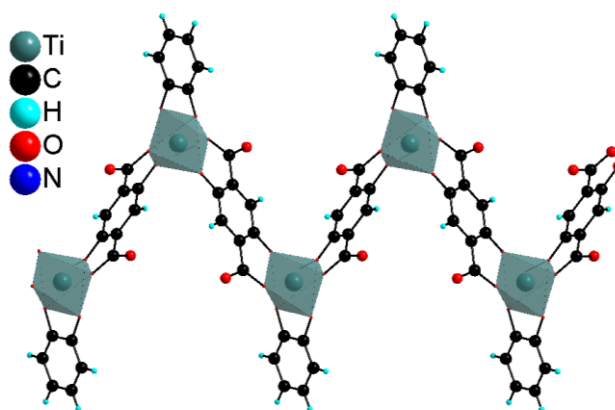


In the absence of methanol in the reaction mixture, the ‘NTU-9 like’ solid was produced. As mentioned earlier, this compound is built up from isolated  $\text{TiO}_6$  octahedra connected through three DOBDC ligands giving rise to a honeycomb 2-D layer (Figure 2).<sup>39</sup> Slight differences between the calculated and experimental patterns are discernible (see Figure S2), and probably arise from a variation of the interlayer content (although preferred orientation effects could not be ruled out). Indeed, while Gao *et al.* formulated the NTU-9 solid as  $\text{Ti}(\text{H-DOBDC})(\text{H}_2\text{-DOBDC})_{0.5}$ , signals indicating the presence of diethylammonium (DEAH) were found in the  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra (see Figure 3 and Figure S24), suggesting a formula closer to  $\text{Ti}(\text{H}_x\text{-DOBDC})_{1.5}(\text{DEAH})_{2-1.5x}.\text{n solv}$  (solv =  $\text{H}_2\text{O}$ , DEF) for our experimental conditions.

Interestingly, MIL-167 and NTU-9 are built up from the same coordination motif (Figure 2a) and hence, without taking into account the counter-ions, are simply polymorphs arising from a different alternation of the absolute configuration  $\Delta/\Lambda$  of the neighboring octahedral metal centers. Such occurrence of polymorphic 2-D (6,3) and 3-D (10,3) networks was indeed already identified by Abrahams *et al.* when using M(II) cations and 2,5-dihydroxybenzoquinone as a ligand,<sup>44</sup> and might be associated with a templating effect of the ammonium cations.<sup>51</sup> Nevertheless, a solid similar to MIL-167 but of very poor crystallinity was obtained using a mixture of acetic acid and diethylamine as a solvent (see Figure S1), indicating that the presence of the diethylmethyllumonium cation is not mandatory to produce the 3-D polymorph.

Finally, the third compound, *i.e.* MIL-168, isolated in the presence of catechol ( $\text{H}_2\text{cat}$ ), crystallizes in an orthorhombic setting in the *Pbcn* space group, with an asymmetric unit consisting of one Ti ion lying on a two-fold axis, half of a DOBC ligand and a catechol on a two-fold axis. It also contains a diethylammonium ion (DEAH) in general position, thus leading to the formula  $\text{Ti}(\text{DOBDC})(\text{cat})(\text{DEAH})_2$ , as confirmed by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR (Figure 3 and S24), TGA and chemical analyses (see Figure S12 and Table S1). This structure is once again built up from isolated  $\text{TiO}_6$  octahedra, the coordinating oxygen atoms arising this time from two DOBDC ligands and one catechol moiety (Figure 4). This defines 1-D zig-zag chains running parallel to each other and separated by N-H...O hydrogen-bonded DEAH cations (see Figure S7), arising again from the degradation of DEF. The surrounding of the Ti ion presents thus strong similarities with those in MIL-167 and NTU-9, with solely one DOBDC ligand replaced by a catecholate one. Catechol was initially added to act as a modulator,<sup>46, 47</sup> *i.e.* to slow down the precipitation and improve the crystallinity of the resulting solid. Here, even the use of a minor amount of catechol (cat/DOBDC = 3/4) leads to its insertion within the structure. This is in agreement with its stronger coordination ability compared with  $\alpha$ -hydroxycarboxylates such as DOBDC, and indicates that it shall not be used as a modulator with such ligands.<sup>48</sup> Furthermore, whatever the solvothermal conditions tested, exclusively structures built up from isolated  $\text{TiO}_6$  octahedra without any inorganic ligand (oxo, hydroxo or aquo moieties) were produced. This is in sharp contrast with the case of Ti-carboxylates, in which oxo or hydroxo bridges are always found.<sup>9, 10, 16</sup> Only in the case of Ti bisphosphonate systems, one could obtain such a configuration leading to pillared versions of the well-known  $\alpha$ -TiP solid.<sup>13</sup> As already exemplified in the case of Zr-based

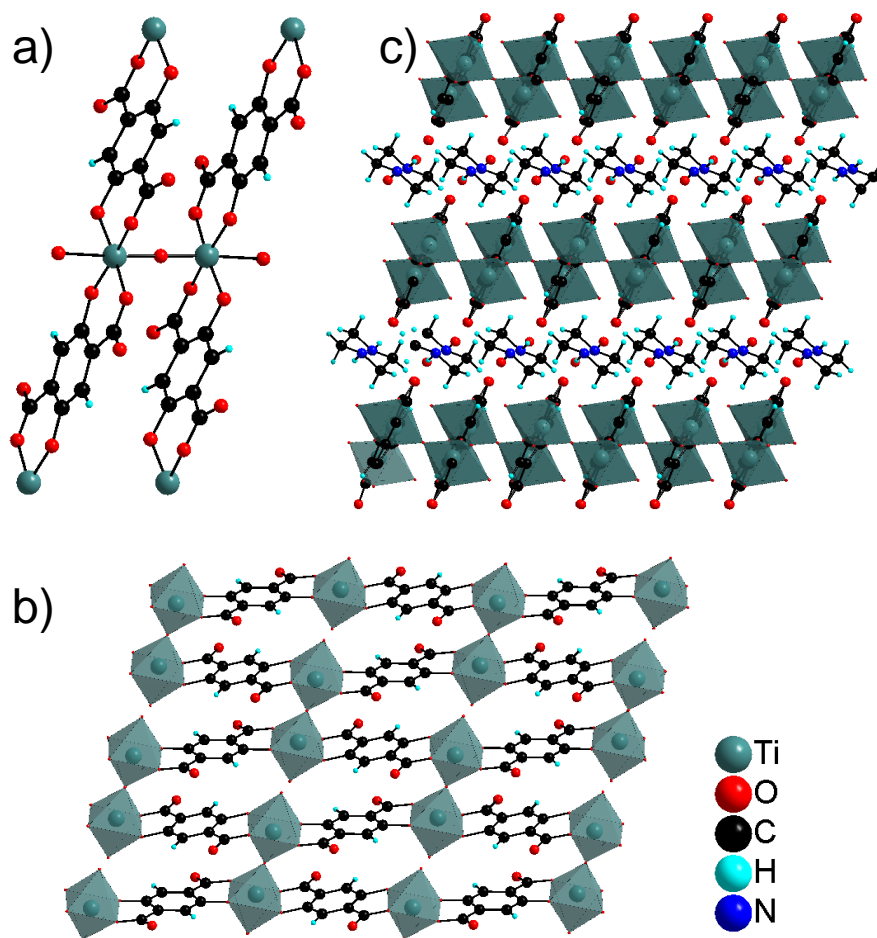
MOFs,<sup>48, 52</sup> the final inorganic building unit results from the competition between both types of ligands, the organic and the inorganic ones. When switching from carboxylate<sup>9,10,16</sup> to  $\alpha$ -hydroxycarboxylate,<sup>39</sup> catecholate<sup>12</sup> or phosphonates ligands, the strength of coordination increases, hence disfavoring the presence of inorganic ligands. Similarly to the case of the Ti-phosphate chemistry under hydrothermal conditions, this effect can of course be counter-balanced through an increase of the pH favoring the inorganic condensation.<sup>15</sup>



**Figure 4.** Crystal structure of MIL-168: 1-D coordination chain.

Thus, in order to favor the formation of more condensed inorganic units with DOBDC, drastic modifications of the synthetic conditions were applied. An increase of the pH did not lead however to any crystalline materials. Thus, we selected another possibility which consists of the use of preformed Ti oxo-clusters as a source of Ti containing oxo/hydroxo species, hoping that upon complexation with the title linkers, one might form more condensed building units. The tetrameric Ti oxalate formulated  $Ti_4O_4(ox)_7(H_2-Pip)_3$  ( $ox =$  oxalate and  $H_2-pip =$  piperazinium), which already contains  $\mu_2$ -oxo bridged Ti ions was thus prepared.<sup>53</sup> Upon reaction with  $H_2$ -DOBDC in water (a solvent which of course favors the appearance of hydroxo or oxo ligands) a fourth microcrystalline solid, later labelled MIL-169, was isolated (see Figure 1). The structure was again solved by XRPD (see Figure S6 for the final Rietveld plot), taking into account local information gained from solid state NMR. This solid crystallizes in a triclinic setting, with one oxygen atom on an inversion center, one Ti ion, two halves of a DOBDC ligand. It contains also half of a piperazinium ion and two water molecules in general position, leading to the formula  $Ti_2O(DOBDC)_2(H_2O)_2(H_2-Pip).nH_2O$ , in agreement with  $^1H$  and  $^{13}C$  NMR (Figure 3 and S25-27), TGA and chemical analyses (see Figure S12 and Table S1). Each Ti ion is chelated by two DOBDC ligands through the 6-membered ring involving phenolate and carboxylate groups already observed in MIL-167, MIL-168 and ‘NTU-9 like’. Noteworthy, the Ti ions are associated into  $Ti_2O_{11}$  dimers of octahedra bridged by a  $\mu_2$ -O group and exhibit terminal water molecules (Figure 5a). These dimers are then connected to each other through four DOBDC ligands to afford anionic layers (Figure 5b), which are further separated by hydrogen bonded piperazinium ions and free water molecules to define the whole structure (Figure 5c). Note that the dimer is reminiscent of the titanyl chains of metal octahedra with alternating short (1.80 Å) and long

Ti-O distances (2.29Å). Hence, upon ‘forcing’ the conditions, it appears possible to incorporate inorganic ligands within Ti  $\alpha$ -hydroxycarboxylate coordination polymers.



**Figure 5.** Crystal structure of MIL-169: a)  $\text{Ti}_2(\text{DOBDC})_4\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2$  dimer, b) 2-D coordination network and c) stack of anionic layers separated by piperazinium ions and water molecules.

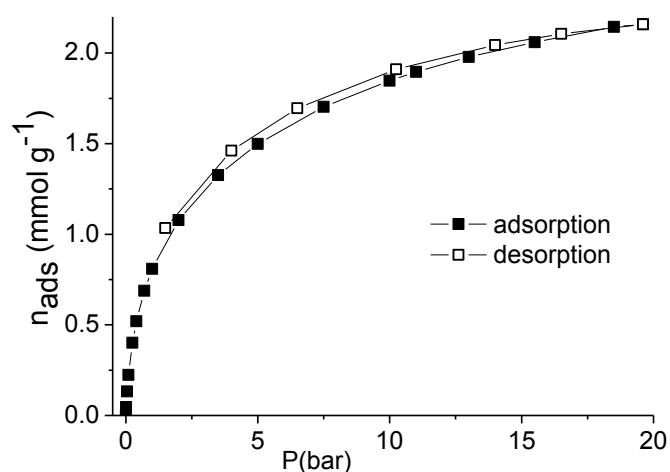
### Thermal behavior and sorption properties

The thermal behavior of all solids was evaluated by thermogravimetric (TG) analyses and temperature dependent XRPD analyses under oxygen and air, respectively. As expected, the TG curves of all solids but MIL-169 present a weight loss in the low temperature regime ( $50 < T < 150^\circ\text{C}$ ) associated with the elimination of the entrapped solvent molecules (Figure S12). Temperature dependent XRPD analysis reveals that this solvent departure is associated with strong shifts in the position of the Bragg peaks in MIL-169 and ‘NTU-9 like’, while no noticeable change occurs for MIL-167 (see Figures S8, S9 and S11). This is in line with the structure of these solids: MIL-169 and ‘NTU-9 like’ are 2-D compounds, and thus prone to shrink upon solvent departure (especially when the solvent molecules are located between the layers). MIL-167, which adopts an interpenetrated 3-D structure, appears to be rather rigid towards desorption.

At higher temperature, all solids present a similar feature, with combustion of the organic moieties occurring around  $250^\circ\text{C}$  (Figure S12) and associated with the complete collapse of

the structures (Figures S8-S11). It is worthy to note that this temperature is significantly lower than the ones observed for Ti carboxylates such as MIL-125 and MIL-125-NH<sub>2</sub>. This is likely to arise from the intrinsic reactivity of phenolate ligands with oxidants (here dioxygen), as already observed with other cations.<sup>48, 52, 54, 55</sup>

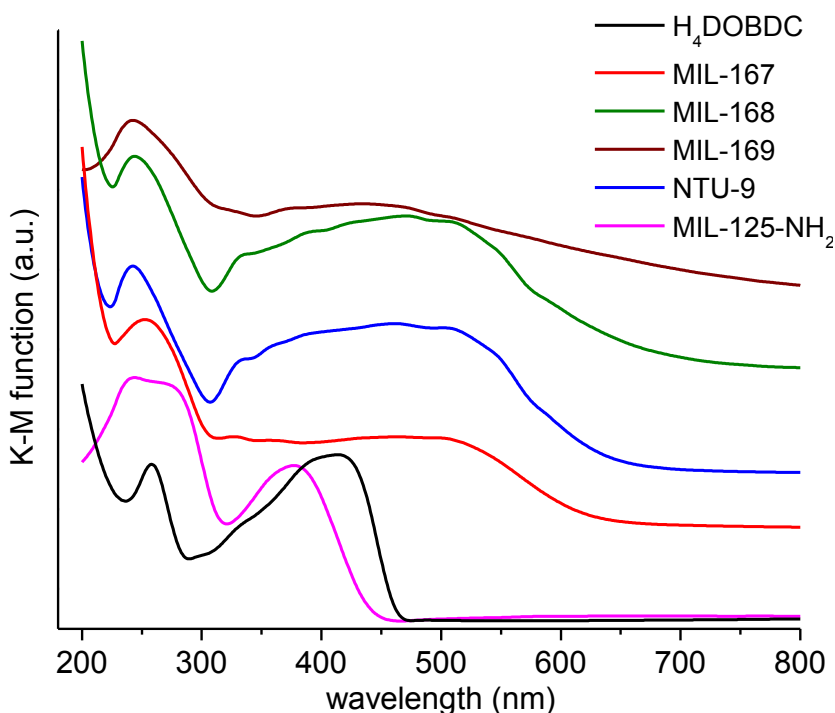
The permanent porosity of MIL-167 was finally assessed after activation at 150°C overnight. No noticeable adsorption of N<sub>2</sub> at -195°C was detected. On the opposite, adsorption of CO<sub>2</sub> at near ambient conditions (15°C) leads to a type I isotherm indicative of a microporous character, with a maximal adsorption capacity around 2.1 mmol g<sup>-1</sup> at 20 bar (Figure 6). These results can be understood in light of the structure of MIL-167: although this framework is quite open, both the interpenetration and the presence of entrapped bulky diethylmethylammonium cations drastically decrease the accessible pore volume, leading finally to a modest sorption capacity.



**Figure 6.** CO<sub>2</sub> sorption isotherms of MIL-167 at 15°C.

### Optical properties and photocatalytic tests

The optical properties of MIL-167, MIL-168, MIL-169 and ‘NTU-9 like’ were evaluated by diffuse reflectance spectra measurements (see Supporting Information for details), the corresponding absorption spectra are shown in Figure 7, together with the ones of MIL-125-NH<sub>2</sub> and the H<sub>4</sub>-DOBDC ligand. The absorption spectrum of the H<sub>4</sub>-DOBDC ligand presents two main absorption bands centered about 250 and 400 nm. In sharp contrast, all coordination polymers built up from this ligand present roughly similar spectrum, with a band centered at 250 nm together with a broad band covering the 300 to 600 nm window. This result was, as developed in the introduction, expected, and confirmed the occurrence of ligand to metal charge transfer typical of Ti-phenolate systems.<sup>39,56</sup> This significantly differs from Ti carboxylate compounds (see MIL-125-NH<sub>2</sub> on Figure 7), whose absorption bands in the visible range are typically associated with purely organic electronic levels.<sup>4, 5, 26, 27</sup>

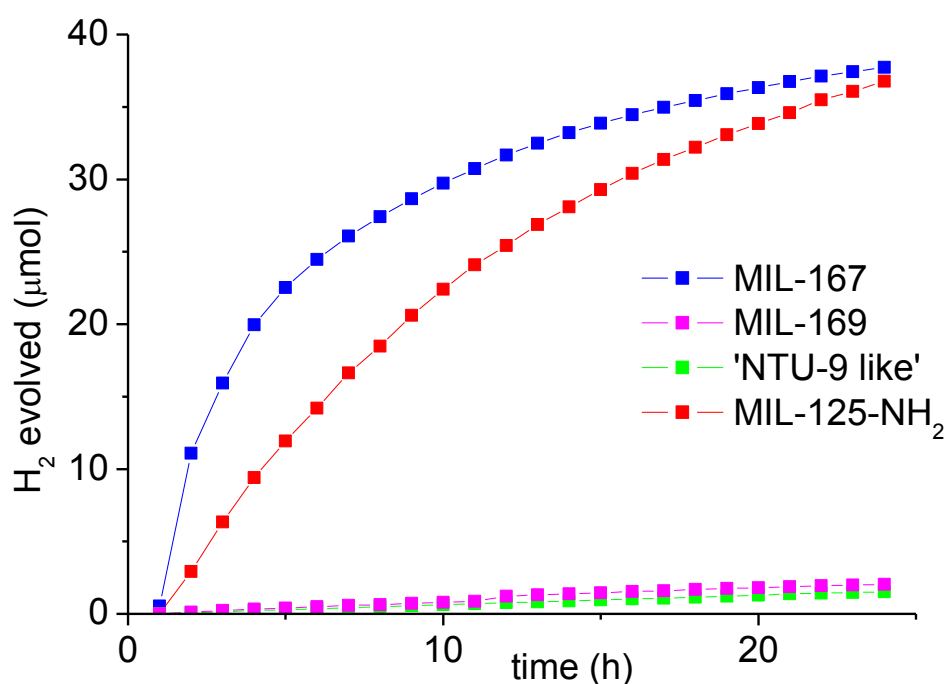


**Figure 7.** Diffuse reflectance spectra of MIL-167, MIL-168, MIL-169 and ‘NTU-9 like’ in comparison with H<sub>4</sub>-DOBDC and MIL-125-NH<sub>2</sub>.

These results prompted us to test the charge transport ability of the title solids. Time-resolved microwave conductivity (TRMC) measurements<sup>5, 57, 58</sup> were thus carried out on MIL-167. The solid was initially grinded and drop casted on a quartz plate, and the excitation wavelength was set to 500 nm, *i.e.* close to the absorption maximum. As shown in Figure S18, photoconductance was found to be low ( $\eta\Sigma\mu \sim 2.10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ), on the whole similar to the one of MIL-125 derivatives,<sup>5</sup> and no improvement was observed upon irradiating in the UV range (340 nm, see Figure S19). This result probably arises from the fact that such structure does not offer long range pathway suitable for electronic conduction, as a possible consequence of the isolated Ti metal centers.

Finally, preliminary tests were carried out to assess the photocatalytic activity of MIL-167, MIL-169 and ‘NTU-9 like’ for hydrogen production. The solids were suspended in a solution of water and triethylamine (acting as a proton source and a sacrificial electron donor respectively) in acetonitrile at 30-35°C, and hydrogen evolution was monitored under constant light irradiation (see Supporting Information for details). Results are shown in Figure 8, and compared with the one obtained with MIL-125-NH<sub>2</sub>. This later was indeed already shown to act as a moderate photocatalyst in similar conditions.<sup>59,60</sup> Under UV irradiation ( $\lambda = 280 \text{ nm}$ ), a noticeable production of hydrogen was detected for MIL-167, while no activity was found for the denser MIL-169 and ‘NTU-9 like’ solids, suggesting that the microporosity plays is important to achieve an efficient conversion. The reaction rate was found initially 2.6 higher for MIL-167 than for MIL-125-NH<sub>2</sub> (reaction rate = 2.9 and 7.7  $\mu\text{mol h}^{-1}$  for MIL-125-NH<sub>2</sub> and MIL-167, respectively), but the activity decreases with time, suggesting a deactivation of the catalyst, although XRPD analysis indicates that the structure

is maintained with some splits of diffraction peaks (Figure S3), likely due to a symmetry lowering (from cubic to tetragonal, see Figure S4) associated with different pore contents. Upon switching to visible light irradiation ( $\lambda = 385$  nm), a slight decrease of the hydrogen production is observed for MIL-125-NH<sub>2</sub> (see Figure S20), while no more hydrogen is detected for MIL-167 (data not shown). These preliminary experiments indicate that good visible light absorption ability is not the prime criterion in determining the catalytic activity of Ti-based MOFs for hydrogen production. In the case of MIL-167, it is especially not yet fully understood why in spite of the observed LMCT no catalytic activity under visible illumination could be achieved. Deeper investigations are thus requested to shed some light on this behavior.



**Figure 8.** Photocatalytic activity of MIL-167, MIL-169, 'NTU-9 like' and MIL-125-NH<sub>2</sub> (30 mg) for hydrogen production: hydrogen evolution as a function of time of reaction at 40°C upon irradiation at 280 nm.

## Conclusion

Upon systematically investigating under solvothermal conditions the reactivity of Ti(IV) precursors with 2,5-dihydroxyterephthalic acid (H<sub>4</sub>-DOBDC), four crystalline phases were isolated and characterized, highlighting the high degree of structural diversity of this system. Their structural analysis revealed that, in sharp contrast with the case of pure carboxylate ligands and due to the strong coordination ability of the  $\alpha$ -hydroxycarboxylate moieties, the formation of coordination polymers built up from isolated Ti ions surrounded solely by organic ligand is favored. The appearance of more condensed motifs including inorganic oxo bridges requires specific conditions, such as the use of aqueous reaction medium and pre-condensed inorganic reactants. Thanks to ligand to metal charge transfer, all solids present a strong absorption in the visible range, much broader than the Ti carboxylate systems. Preliminary experiments reveal that such optical feature does not lead however to a direct

improvement of the photocatalytic performance under visible light, and that further studies are needed to gain benefit from such characteristics.

## AUTHOR INFORMATION

### Corresponding Author

christian.serre@uvsq.fr, thomas.devic@uvsq.fr

### Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

**Supporting Information Available:** synthetic details, structure determination, solid state NMR, TGA, IR, thermogravimetry, porosimetry, SEM imaging, and catalytic tests. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>. (See appendix 7.3.3).

## ACKNOWLEDGMENT

The authors acknowledge the French Ministry of the Education and Research and the EU European Community's Seventh Framework Program (FP7/2007-2013) under grant agreement n° 228862 for the Ph.D fellowships of H.A. and F.R. respectively, as well as the labex CHARMMMAT (ANR-11-LABEX-0039) for the post-doctorate grant of G.M.. V. Guillerm, G. Massasso and S. Miller are acknowledged for initial experiments, F. Nouar for the SEM analyses, as well as O. David (ILV) for fruitful discussions. S. Castellanos, R. Wang and T. Savenije (TUDelft) are gratefully acknowledged for support on the TRMC and catalytic measurements. The authors also thank the synchrotron Soleil for providing access to the beamline Cristal. CM is grateful for financial support from contract ANR-12-JS08-0008.

## REFERENCES

1. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 673-1268.
2. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5403-6176.
3. Wang, C.-C.; Li, J.-R.; Lv, X.-L.; Zhang, Y.-Q.; Guo, G., *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 2831-2867.
4. Fu, Y.; Sun, D.; Chen, Y.; Huang, R.; Ding, Z.; Fu, X.; Li, Z., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3364-3367.
5. Nasalevich, M. A.; Goesten, M. G.; Savenije, T. J.; Kapteijn, F.; Gascon, J., *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10575-10577.
6. Nasalevich, M. A.; van der Veen, M.; Kapteijn, F.; Gascon, J., *CrystEngComm* **2014**, *16*, 4919-4926.

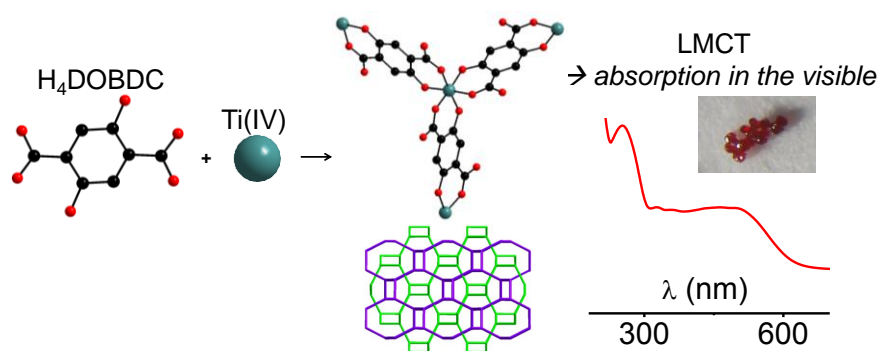
7. Wang, S.; Wang, X., *Small* **2015**, *11*, 3097-3112.
8. Devic, T.; Serre, C., *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 6097-6115.
9. Bueken, B.; Vermoortele, F.; Vanpoucke, D. E. P.; Reinsch, H.; Tsou, C.-C.; Valvekens, P.; De Baerdemaeker, T.; Ameloot, R.; Kirschhock, C. E. A.; Van Speybroeck, V.; Mayer, J. M.; De Vos, D., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13912-13917.
10. Dan-Hardi, M.; Serre, C.; Frot, T.; Rozes, L.; Maurin, G.; Sanchez, C.; Férey, G., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10857-10859.
11. Mason, J. A.; Darago, L. E.; Lukens, W. W.; Long, J. R., *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10096-10104.
12. Nguyen, N. T. T.; Furukawa, H.; Gandara, F.; Trickett, C. A.; Jeong, H. M.; Cordova, K. E.; Yaghi, O. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15394-15397.
13. Serre, C.; Férey, G., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5350-5353.
14. Serre, C.; Groves, J. A.; Lightfoot, P.; Slawin, A. M. Z.; Wright, P. A.; Stock, N.; Bein, T.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Férey, G., *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1451-1457.
15. Serre, C.; Taulelle, F.; Férey, G., *Chem. Commun.* **2003**, 2755-2765.
16. Yuan, S.; Liu, T.-F.; Feng, D.; Tian, J.; Wang, K.; Qin, J.; Zhang, Q.; Chen, Y.-P.; Bosch, M.; Zou, L.; Teat, S. J.; Dalgarno, S. J.; Zhou, H.-C., *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 3926-3930.
17. Zlotea, C.; Phanon, D.; Mazaj, M.; Heurtaux, D.; Guillermin, V.; Serre, C.; Horcajada, P.; Devic, T.; Magnier, E.; Cuevas, F.; Férey, G.; Llewellyn, P. L.; Latroche, M., *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 4879-4881.
18. Zou, L.; Feng, D.; Liu, T.-F.; Chen, Y.-P.; Yuan, S.; Wang, K.; Wang, X.; Fordham, S.; Zhou, H.-C., *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 1063-1069.
19. Fric, H.; Puchberger, M.; Schubert, U., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 376-383.
20. Liu, F.-Q.; Liu, F.-Q.; Don Tilley, T., *Chem. Commun.* **1998**, 103-104.
21. Chuck, C. J.; Davidson, M. G.; Jones, M. D.; Kociok-Kohn, G.; Lunn, M. D.; Wu, S., *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6595-6597.
22. Serre, C.; Férey, G., *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5370-5373.
23. Horiuchi, Y.; Toyao, T.; Saito, M.; Mochizuki, K.; Iwata, M.; Higashimura, H.; Anpo, M.; Matsuoka, M., *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 20848-20853.
24. Brozek, C. K.; Dincă, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 12886-12891.
25. Kim, M.; Cahill, J. F.; Fei, H.; Prather, K. A.; Cohen, S. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 18082-18088.



26. Hendon, C. H.; Tiana, D.; Fontecave, M.; Sanchez, C.; D'Arras, L.; Sassoie, C.; Rozes, L.; Mellot-Draznieks, C.; Walsh, A., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10942-10945.
27. Nasalevich, M. A.; Hendon, C. H.; Santaclara, J. G.; Svane, K.; van der Linden, B.; Veber, S. L.; Fedin, M. V.; Houtepen, A. J.; van der Veen, M. A.; Kapteijn, F.; Walsh, A.; Gascon, J., *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 1-9.
28. Gigant, K.; Rammal, A.; Henry, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11632-11637.
29. Persson, P.; Bergstrom, R.; Lunell, S., *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10348-10351.
30. Weekes, D. M.; Diebold, C.; Mobian, P.; Huguenard, C.; Allouche, L.; Henry, M., *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20*, 5092-5101.
31. Chaumont, C.; Huen, E.; Huguenard, C.; Mobian, P.; Henry, M., *Polyhedron* **2013**, *57*, 70-76.
32. Burch, R. R., *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 633-635.
33. Tanski, J. M.; Lobkovsky, E. B.; Wolczanski, P., *J. Solid State Chem.* **2000**, *152*, 130-140.
34. Tanski, J. M.; Vaid, T. P.; Lobkovsky, E. B.; Wolczanski, P. T., *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4756-4765.
35. Tanski, J. M.; Wolczanski, P. T., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 2026-2033.
36. Tanski, J. M.; Wolczanski, P. T., *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 346-353.
37. Vaid, T. P.; Lobkovsky, E. B.; Wolczanski, P. T., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8742-8743.
38. Vaid, T. P.; Tanski, J. M.; Pette, J. M.; Lobkovsky, E. B.; Wolczanski, P. T., *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3394-3405.
39. Gao, J.; Miao, J.; Li, P.-Z.; Teng, W. Y.; Yang, L.; Zhao, Y.; Liu, B.; Zhang, Q., *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3786-3788.
40. Hong, K.; Bak, W.; Chun, H., *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5645-5647.
41. Hong, K.; Chun, H., *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10953-10955.
42. Dietzel, P. D. C.; Morita, Y.; Blom, R.; Fjellvåg, H., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6354-6358.
43. Rosi, N. L.; Kim, J.; Eddaoudi, M.; Chen, B.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1504-1518.
44. Abrahams, B. F.; Hudson, T. A.; McCormick, L. J.; Robson, R., *Crystal Growth Des.* **2011**, *11*, 2717-2720.

45. Stock, N., *Micro. Meso. Mater.* **2010**, *129*, 287-295.
46. Schaate, A.; Roy, P.; Godt, A.; Lippke, J.; Waltz, F.; Wiebcke, M.; Behrens, P., *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6643-6651.
47. Tsuruoka, T.; Furukawa, S.; Takashima, Y.; Yoshida, K.; Isoda, S.; Kitagawa, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 4739-4743.
48. Cooper, L.; Guillou, N.; Martineau, C.; Elkaim, E.; Taulelle, F.; Serre, C.; Devic, T., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 6281-6289.
49. Zhang, S.; Miran, M. S.; Ikoma, A.; Dokko, K.; Watanabe, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 1690-1693.
50. Del Zotto, A.; Baratta, W.; Sandri, M.; Verardo, G.; Rigo, P., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 524-529.
51. Darago, L. E.; Aubrey, M. L.; Yu, C. J.; Gonzalez, M. I.; Long, J. R., *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15703-15711.
52. Mouchaham, G.; Cooper, L.; Guillou, N.; Martineau, C.; Elkaim, E.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Allain, C.; Clavier, G.; Serre, C.; Devic, T., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13297-13301.
53. Fu, Y.; Liu, Y.; Shi, Z.; Li, B.; Pang, W., *J. Solid State Chem.* **2002**, *163*, 427-435.
54. Cooper, L.; Hidalgo, T.; Gorman, M.; Lozano-Fernandez, T.; Simon-Vazquez, R.; Olivier, C.; Guillou, N.; Serre, C.; Martineau, C.; Taulelle, F.; Damasceno-Borges, D.; Maurin, G.; Gonzalez-Fernandez, A.; Horcajada, P.; Devic, T., *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 5848-5851.
55. Saines, P. J.; Yeung, H. H. M.; Hester, J. R.; Lennie, A. R.; Cheetham, A. K., *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6401-6410.
56. Senouci, H.; Millet, B.; Volkringer, C.; Huguenard, C.; Taulelle, F.; Henry, M., *Comptes Rendus Chim.* **2010**, *13*, 69-96.
57. Sun, L.; Miyakai, T.; Seki, S.; Dinca, M., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8185-8188.
58. Uemura, T.; Uchida, N.; Asano, A.; Saeki, A.; Seki, S.; Tsujimoto, M.; Isoda, S.; Kitagawa, S., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8360-8363.
59. Horiuchi, Y.; Toyao, T.; Saito, M.; Mochizuki, K.; Iwata, M.; Higashimura, H.; Anpo, M.; Matsuoka, M., *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 20848-20853.
60. Nasalevich, M. A.; Becker, R.; Ramos-Fernandez, E. V.; Castellanos, S.; Veber, S. L.; Fedin, M. V.; Kapteijn, F.; Reek, J. N. H.; van der Vlugt, J. I.; Gascon, J., *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8*, 364-375.

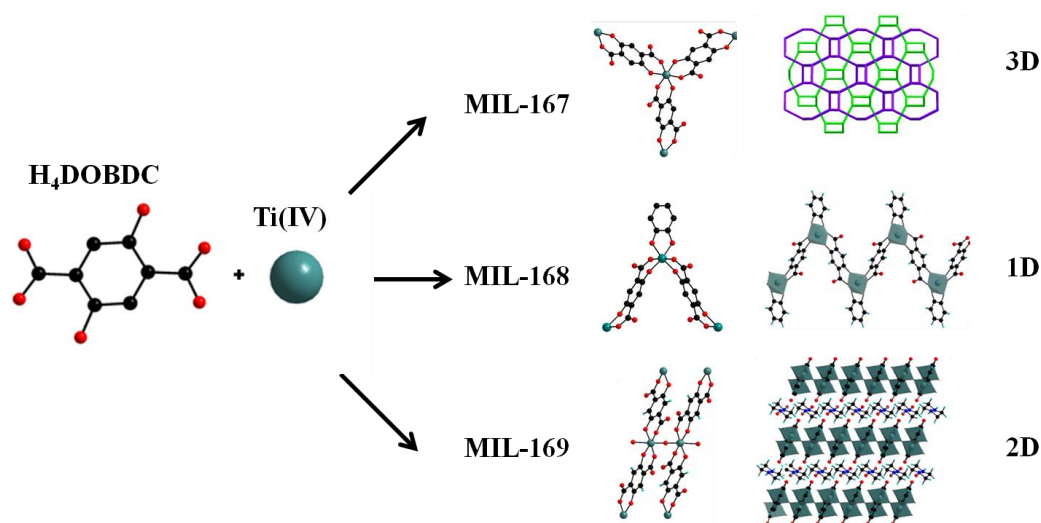
## Table of Contents Graphic



Reaction of the 2,5-dihydroxyterephthalic acid ( $H_4DOBDC$ ) with  $Ti(IV)$  precursors lead to the formation of four coordination polymers of various dimensionalities, all presenting a strong absorption of light in the visible range.

### 3.3 Conclusions

Notre étude systématique nous a conduit à la découverte de différentes phases cristallines à base de titane et d'acide 2,5-dihydroxytéréphtalique, dénommées MIL-167, MIL-168, et MIL-169. Leurs structures sont présentées succinctement sur la Figure 75. Nous avons ainsi pu mettre en évidence le degré élevé de diversité structurale de ce système et sa propension à conduire à des structures construites à partir d'octaèdres  $TiO_6$  isolés. Ainsi, il a fallu développer une nouvelle stratégie pour élaborer un composé (le MIL-169) dans lequel le degré de condensation de la partie inorganique est plus élevé (dimères d'octaèdres). En outre, il sera intéressant d'envisager l'utilisation du complexe moléculaire déjà décrit (cf. chapitre I) de formule  $[NH_4]_2[Ti(cat)_3].2H_2O$  et qui a conduit à la formation du dimère moléculaire  $K_4[TiO(cat)_2]_2.9H_2O$ , pour faire des MOFs phénolates avec des dimères et non un monomère.



**Figure 75.** Bilan des structures obtenues avec l'acide 2,5-dihydroxytéréphtalique et le titane (IV).

Certaines limitations ont néanmoins été rencontrées. En premier lieu, la porosité limitée des composés obtenus, du fait de la basse dimensionnalité des solides, de l'interpénétration et de la présence de cations organiques encombrants dans les pores. Des tests préliminaires ont été réalisés dans le but d'essayer d'obtenir la forme non-interpénétrée du MIL-167, ou d'échanger post-synthèse les cations organiques par des cations de plus petite taille (alcalino-terreux, alcalins), mais ils n'ont pas abouti à ce jour à des résultats satisfaisants. Néanmoins, cette voie sans doute mériterait une exploration plus approfondie.

### 3.4 Références

- [1] V. Guillermin, Synthèse, Fonctionalisation et Propriétés D'adsorption de Nouveaux Solides Hybrides Poreux, Université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines, **2011**.
- [2] L. C. P. Pérez, *Synthesis and Characterization of Redox Active Metal-Organic Frameworks Based on 2,5-Dihydroxy-1,4-Benzenedicarboxylate*, Institut Lavoisier de Versailles, **2011**.
- [3] F. Ragon, Solides Hybrides Poreux Cristallisés à Base de Métaux de Transition Tétravalents : Synthèse Exploratoire, Cristallisation et Préparation à Grande échelle, Université de Versailles Saint-Quentin en Yvelines, **2013**.
- [4] A. C. Moffat, E. G. C. Clarke, J. V. Jackson, Eds. , *Clarke's Isolation and Identification of Drugs in Pharmaceuticals, Body Fluids, and Post-Mortem Material*, Pharmaceutical Press, London, **1986**.
- [5] L. Geiser, Y. Henchoz, A. Galland, P.-A. Carrupt, J.-L. Veuthey, *J. Sep. Sci.* **2005**, *28*, 2374.
- [6] F. G. R. Gimblett, B. H. Massey, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2038.
- [7] B. I. Intorre, A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 358.
- [8] B. J. Intorre, A. E. Martell, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 81.
- [9] B. J. Intorre, A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3618.
- [10] R. N. Kapoor, R. C. Mehrotra, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 3495.
- [11] R. N. Kapoor, R. C. Mehrotra, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1957**, *293*, 100.
- [12] F. G. R. Gimblett, B. H. Massey, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 2038.
- [13] M. Maercz, D. S. Wragg, P. D. C. Dietzel, H. Fjellvåg, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **2013**, *69*, m153.
- [14] M. Maercz, D. S. Wragg, P. D. C. Dietzel, H. Fjellvåg, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **2013**, *69*, m152.
- [15] W. J. Evans, M. A. Ansari, J. W. Ziller, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1160.
- [16] G. Kickelbick, U. Schubert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 1301.
- [17] Y. Chi, J.-W. Lan, W.-L. Ching, S.-M. Peng, G.-H. Lee, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 2923.
- [18] R. N. Kapoor, R. C. Mehrotra, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3569.
- [19] P. Persson, R. Bergström, S. Lunell, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 10348.
- [20] P. Kwolek, M. Oszejca, K. Szaciłowski, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1706.
- [21] Y.-L. Wang, Y.-L. Jiang, Q.-Y. Liu, Y.-X. Tan, J.-J. Wei, J. Zhang, *CrystEngComm* **2011**, *13*, 4981.
- [22] K. Gigant, A. Rammal, M. Henry, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11632.
- [23] J. Gao, J. Miao, P.-Z. Li, W. Y. Teng, L. Yang, Y. Zhao, B. Liu, Q. Zhang, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3786.
- [24] N. Yalpani, I. Raskin, *Trends Microbiol.* **1993**, *1*, 88.
- [25] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye, N. Guillou, C. Lamberti, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13850.
- [26] T. Devic, P. Horcajada, C. Serre, F. Salles, G. Maurin, B. Moulin, D. Heurtaux, G. Clet, A. Vimont, J.-M. Grenèche, B. L. Ouay, F. Moreau, E. Magnier, Y. Filinchuk, J. Marrot, J.-C. Lavalley, M. Daturi, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1127.

- [27] N. Stock, in *Encycl. Inorg. Bioinorg. Chem.* (Ed.: R.A. Scott), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, **2014**, pp. 1–16.
- [28] P. Horcajada, F. Salles, S. Wuttke, T. Devic, D. Heurtaux, G. Maurin, A. Vimont, M. Daturi, O. David, E. Magnier, N. Stock, Y. Filinchuk, D. Popov, C. Riekkel, G. Férey, C. Serre, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 17839.
- [29] M. Kim, J. F. Cahill, Y. Su, K. A. Prather, S. M. Cohen, *Chem Sci* **2012**, *3*, 126.
- [30] D. Cunha, C. Gaudin, I. Colinet, P. Horcajada, G. Maurin, C. Serre, *J. Mater. Chem. B* **2013**, *1*, 1101.
- [31] P. D. C. Dietzel, R. Blom, H. Fjellvåg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, *2008*, 3624.
- [32] P. C. Dietzel, R. Blom, H. Fjellvåg, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1953.
- [33] P. D. C. Dietzel, B. Panella, M. Hirscher, R. Blom, H. Fjellvåg, *Chem. Commun.* **2006**, 959.
- [34] W. Zhou, H. Wu, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15268.
- [35] S. Bhattacharjee, J.-S. Choi, S.-T. Yang, S. B. Choi, J. Kim, W.-S. Ahn, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2010**, *10*, 135.
- [36] A. R. Millward, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17998.
- [37] S. R. Caskey, A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10870.
- [38] P. D. C. Dietzel, Y. Morita, R. Blom, H. Fjellvåg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6354.
- [39] R. Weber, G. Bergerhoff, *Z Krist.* **1991**, 87.
- [40] P. J. Saines, H. H.-M. Yeung, J. R. Hester, A. R. Lennie, A. K. Cheetham, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 6401.
- [41] L. Cooper, N. Guillou, C. Martineau, E. Elkaïm, F. Taulelle, C. Serre, T. Devic, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 6281.
- [42] L. Cooper, T. Hidalgo, M. Gorman, T. Lozano-Fernández, R. Simón-Vázquez, C. Olivier, N. Guillou, C. Serre, C. Martineau, F. Taulelle, D. Damasceno-Borges, G. Maurin, Á. González-Fernández, P. Horcajada, T. Devic, *Chem Commun* **2015**, *51*, 5848.
- [43] G. Mouchaham, L. Cooper, N. Guillou, C. Martineau, E. Elkaïm, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Allain, G. Clavier, C. Serre, T. Devic, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13297.
- [44] R. K. Feller, A. K. Cheetham, *Solid State Sci.* **2006**, *8*, 1121.



# Chapitre IV

---

## **Polymères de coordination à base de titane et de ligands polycatéchols**



## Sommaire

4.1	Introduction générale .....	129
4.1.1	Polymères de coordination à base de ligands phénoliques purs .....	130
4.1.1.1	2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone.....	130
4.1.1.2	2, 3, 6, 7, 10, 11-hexahydroxytriphenylène .....	132
4.1.1.3	Cyclotricatéchlène.....	133
4.1.1.4	Ligands à base de pyrogallol.....	135
4.2	Synthèse et caractérisation de nouveaux polycatécholates de titane .....	138
4.2.1	Système H <sub>6</sub> -HHTP/Titane.....	138
4.2.1.1	Premiers essais exploratoires .....	139
4.2.1.1.1	Exploration « haut-débit »: solvants et stœchiométries .....	139
4.2.1.1.2	Mise à l'échelle et effet de la température.....	141
4.2.1.1.3	Exploration « haut-débit »: conditions hydrothermales.....	142
4.2.1.2	Un nouveau polycatécholate de titane: phase 1(Ti).....	145
4.2.1.2.1	Synthèse .....	145
4.2.1.2.2	Caractérisation .....	146
4.2.1.2.3	Etude de la stabilité chimique en pH .....	150
4.2.1.2.4	Limitations .....	151
4.2.2	Système bis-catéchols/Titane.....	154
4.2.2.1	Système H <sub>4</sub> -BPT/Ti <sup>4+</sup> .....	155
4.2.2.2	Système H <sub>4</sub> -Tzbiscat/Ti <sup>4+</sup> .....	155
4.3	Conclusions.....	162
4.4	Références.....	163

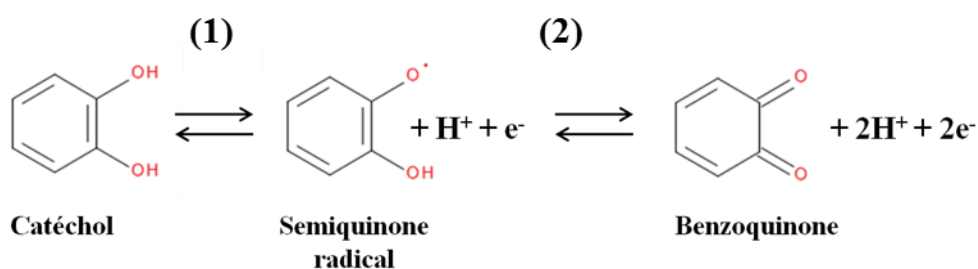
## 4 Chapitre IV : Polymères de coordination à base de titane et de ligands polycatéchols

### 4.1 Introduction générale

L'intérêt du catéchol a été souligné dans les chapitres I et II et plusieurs exemples de complexes moléculaires à base de catéchol et de titane(IV), stables chimiquement et qui absorbent la lumière dans le visible, ont été décrit. Par rapport aux ligands carboxylates, ce ligand présente des spécificités :

- Son pouvoir chélatant important, dû certainement à son caractère basique fort (deux fonctions phénols :  $pK_{a1} = 9.25^{[1]}$  et  $pK_{a2} = 13^{[2]}$ ) et à sa charge dianionique. En biologie, par exemple, les groupements catéchols se retrouvent dans certains sidérophores (agents microbiens chélateurs de fer).<sup>[3]</sup> Ces ligands ont été incorporés dans la synthèse d'agents complexants spécifiques aux ions fer(III) et aux actinides(IV).<sup>[4]</sup> Au cours des années 60, la réactivité comparée en solution de ligands catéchols, acides hydroxycarboxyliques et carboxyliques avec des cations métalliques de charge élevée comme le zirconium (IV)<sup>[5]</sup> et le titane (IV)<sup>[6]</sup> a également été décrite. Il a, en particulier, été démontré que le catéchol possède un pouvoir chélatant stabilisant plus important que les autres ligands, qui est favorisé par l'augmentation du pH (associé à sa déprotonation).<sup>[7]</sup>

- Son caractère redox : il peut subir des inter-conversions réversibles entre les formes catéchol, semiquinone et quinone, dépendantes du pH. Par exemple, à pH 7, le potentiel d'équilibre pour le transfert d'un électron entre le catéchol et la forme semiquinone (1) est autour de 530 mV/ENH.<sup>[8]</sup> Pour le transfert d'un deuxième électron (2), le potentiel d'équilibre est autour de -155 mV/ENH.<sup>[9,10]</sup> Ainsi, associé à des ions métalliques<sup>[11]</sup> qui présentent plusieurs états d'oxydation, un transfert de charge entre le ligand et le cation peut être induit par différentes stimulations externes. En plus, des études électrochimiques sur des complexes dinucléaires à base de 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone et son dérivé l'acide chloralinique ont montré que les états radicalaires sont facilement atteints et relativement stables.<sup>[11-13]</sup>



**Figure 76.** Activité redox du catéchol (H<sub>2</sub>-cat).

- Son utilisation dans divers domaines d'applications (voir chapitre I).<sup>[14-17]</sup>

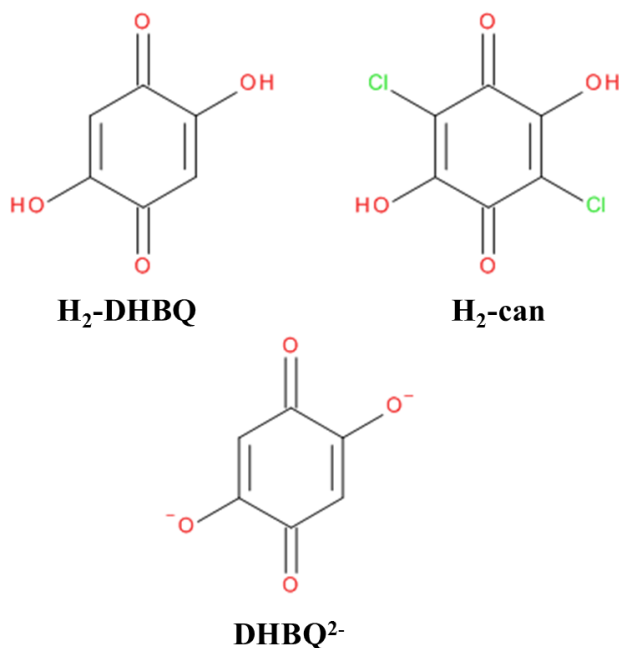
Ces propriétés nous ont encouragé à passer de l'échelle moléculaire avec des ligands monocatéchols à l'utilisation de ligands polycatéchols, pour étudier leur réactivité vis à vis du titane(IV) et produire des réseaux polymériques à charpente ouverte.

Dans la littérature, les ligands à base de dérivés phénoliques purs (incluant les polycatéchols) ont été déjà utilisés pour préparer des polymères de coordination à base de divers cations métalliques; quelques exemples seront ainsi décrits dans la partie suivante.

#### 4.1.1 Polymères de coordination à base de ligands phénoliques purs

##### 4.1.1.1 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone

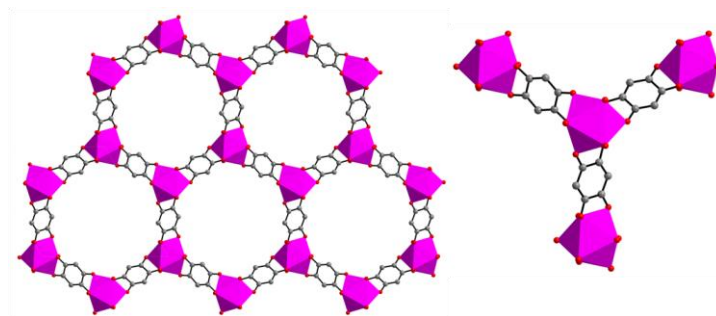
Le 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone ( $H_2$ -DHBQ), ainsi que son dérivé l'acide chloranilique ( $H_2$ -can) ont été étudiés. Sous leur forme anionique, ces deux ligands jouent le rôle de ponts et permettent de chélater les métaux.



**Figure 77.** Le ligand 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone ( $H_2$ -DHBQ), son dianion ( $DHBQ^{2-}$ ) et l'acide chloranilique ( $H_2$ -can).

Plusieurs séries de polymères de coordination à base de ces deux ligands ont été décrites.<sup>[17-20]</sup>

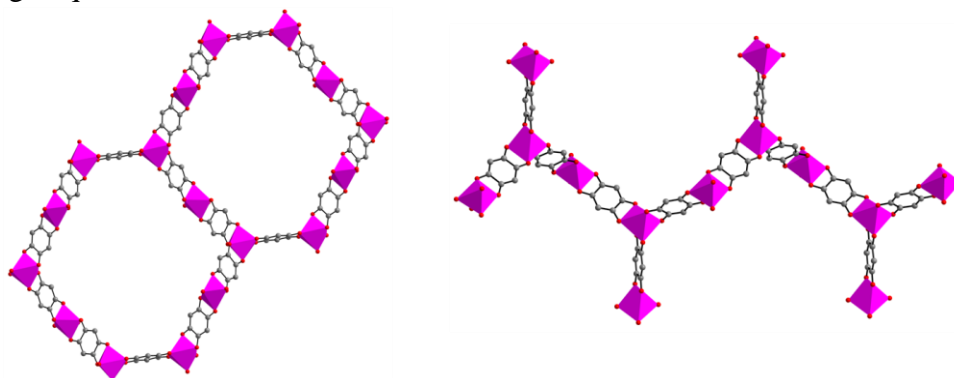
En 1996, Abrahams et al.<sup>[18]</sup> ont décrit une structure polymérique de formule  $Ce_2(DHBQ)_3 \cdot 24H_2O$ . Celle-ci a été obtenue dans l'eau à température ambiante sous forme de cristaux marron rougeâtre à partir d'un mélange de nitrate de Ce(III) et du 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone. Dans cette structure (Figure 78), chaque cation métallique est coordonné par six atomes d'oxygène qui proviennent de trois ligands  $DHBQ^{2-}$  et trois molécules d'eau pour former un réseau bidimensionnel composé de cycles de  $Ce_6(DHBQ)_6$ . Les couches bidimensionnelles sont connectées entre elles par des liaisons hydrogènes.



**Figure 78.** Structure cristalline du  $\text{Ce}_2(\text{DHBQ})_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ .<sup>[18]</sup>

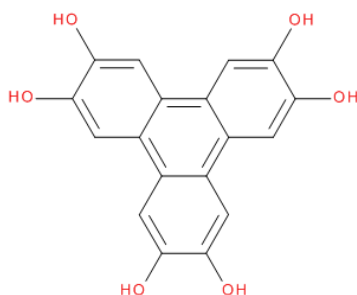
Quelques années plus tard, des polymères de coordination isostructuraux à base d'autres lanthanides ( $\text{Ln} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Yb}, \text{et Lu}$ ) ont été décrits<sup>[14]</sup>.

En 2011, l'utilisation d'une série de cations métalliques divalents ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{et Cd}$ ) a conduit à la formation d'une autre série de polymères de coordination isostructuraux de formule  $(\text{NBu}_4)_2[\text{M}^{\text{II}}_2(\text{DHBQ})_3]$ .<sup>[20]</sup> La structure de ces composés est construite à partir de deux réseaux tridimensionnels indépendants interpénétrés, de topologie identique au MIL-167 (voir chapitre III). Dans la Figure 79, la structure à base de  $\text{Zn}(\text{II})$  est présentée. Le cation métallique est coordonné par six atomes d'oxygène qui proviennent de trois ligands organiques pour former un réseau tridimensionnel composé de cycles de dix cations métalliques et dix ligands organiques.



**Figure 79.** Structure cristalline du  $(\text{NBu}_4)_2[\text{Zn}_2(\text{DHBQ})_3]$ .<sup>[20]</sup>

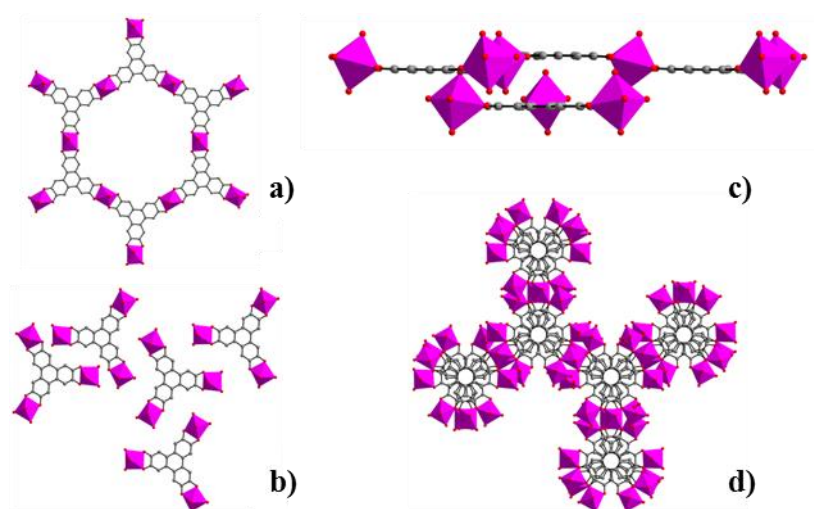
#### 4.1.1.2 2, 3, 6, 7, 10, 11-hexahydroxytriphénylène



**Figure 80.** Le ligand 2, 3, 6, 7, 10, 11- hexahydroxytriphénylène (H<sub>6</sub>-HHTP).

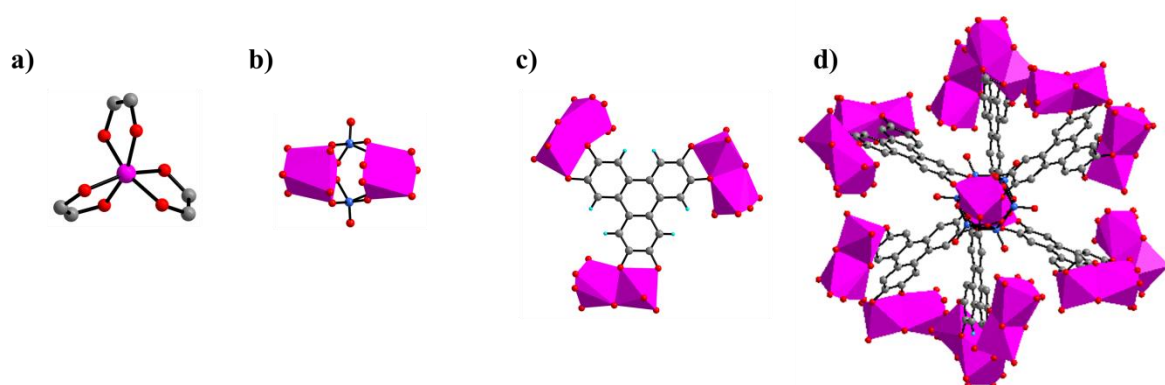
Hmadeh et al.<sup>[21]</sup> ont décrit un polymère de coordination à base de cations divalents [Co(II), Ni(II) et Cu(II)] et de ce ligand organique, obtenus par réaction en conditions hydrothermales. La structure de ce composé (Figure 81) est constituée de deux couches distinctes, l'une bidimensionnelle de formule [M<sub>3</sub>(HHTP)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] et l'autre de formule [M<sub>3</sub>(HHTP)(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>] formée de complexes discrets. Dans la première, chaque cation métallique est coordonné à deux ligands organiques et deux molécules d'eau. Dans la deuxième, le cation métallique est coordonné à un ligand organique et quatre molécules d'eau. Les structures à base de cobalt et de nickel présentent une bonne stabilité chimique dans l'eau et certains solvants organiques (tétrahydrofurane, méthanol et chloroforme) ainsi qu'une microporosité avec des surfaces spécifiques BET autour de 490 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et de 425 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, respectivement.

D'autre part, le composé à base de cuivre présente une conductivité électrique relativement élevée pour un MOF, cette propriété étant sans doute corrélée au caractère redox du ligand et du cation.



**Figure 81.** Structure cristalline : a) la couche polymérique [M<sub>3</sub>(HHTP)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>], b) la couche moléculaire [M<sub>3</sub>(HHTP)(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>], c) et d) les deux couches [M<sub>3</sub>(HHTP)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] + [M<sub>3</sub>(HHTP)(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>] (deux vues différentes).<sup>[21]</sup>

Très récemment, l'utilisation de ce ligand organique avec trois cations différents [(Fe(II, III), V(IV) et Ti(IV)] en conditions solvothermales (DMF) a conduit à la formation de trois structures tridimensionnelles.<sup>[22]</sup> Elles sont construites à partir d'unités secondaires de construction de formule  $M(C_2O_2)_3$  (M = cation métallique). La structure à base de titane a été décrite au sein du chapitre I. Celle à base de fer de formule  $Fe(HHTP).Fe(SO_4)(DMAH_2)_3$  est construite de deux réseaux interpénétrés qui sont connectés entre eux au travers d'un complexe dinucléaire formulé  $Fe_2(SO_4)_2(H_2O)_2$ . Le ligand organique est connecté à trois cations métalliques équivalents pour former un réseau 3D. Le composé à base de vanadium, de formule  $V(HHTP)(DMA)_2$ , ne serait lui formé que d'un seul réseau (pas d'interpénétration).

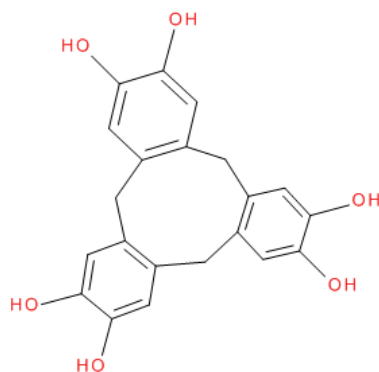


**Figure 82.** La structure cristalline à base de Fer : a) vue de l'entité  $Fe(C_2O_2)_3$ , b) vue de l'entité  $Fe_2(SO_4)_2$ , c) environnement du ligand organique et d) vue d'une partie du réseau  $Fe(HHTP).Fe(SO_4)(DMAH_2)_3$ .<sup>[22]</sup>

Une conductivité protonique élevée ( $5.10^{-2} S.cm^{-1}$ ) a été mesurée et serait due à la présence de cations diméthylammonium ainsi que d'ions sulfates dans les pores pour le composé à base de Fer(II, III). L'étude de la stabilité à l'air a montré que les structures interpénétrées à base de fer et de titane sont les plus robustes. Leur structure cristalline est maintenue après exposition de 24 heures à l'air. Par contre, la forme non-interpénétrée à base de vanadium a tendance à perdre son caractère cristallin après seulement 3 heures d'exposition à l'air ambiant.

#### 4.1.1.3 Cyclotricatéchlène

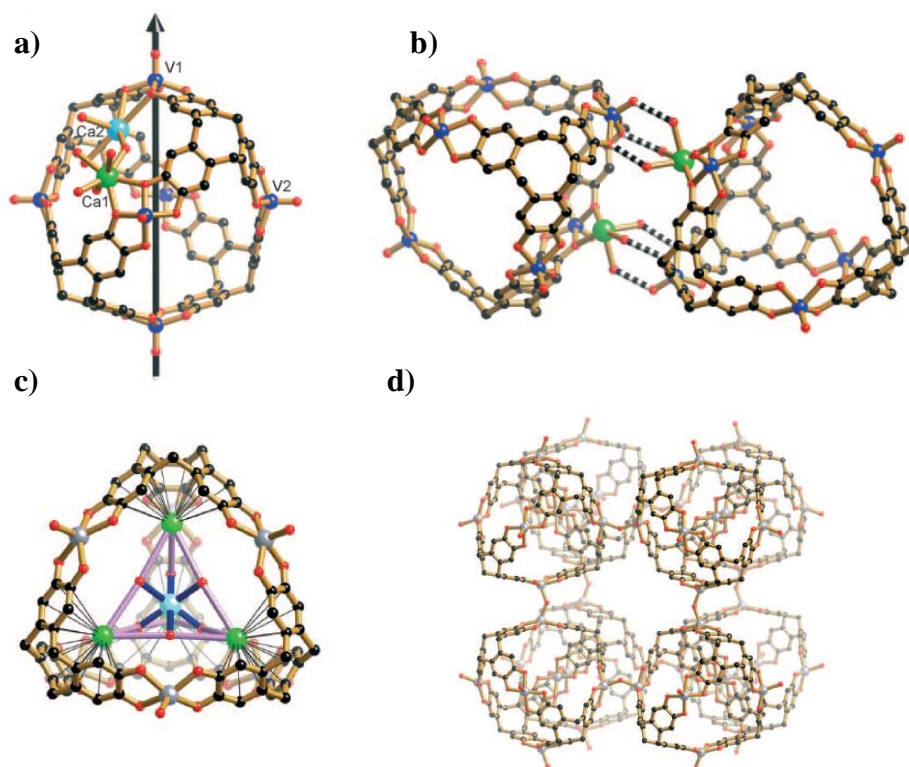
L'utilisation de ce ligand organique permet de conduire à une variété de cages supramoléculaires et de métallo-cycles. Il a été utilisé par le groupe de Robson et Abrahams pour former des complexes macromoléculaires.<sup>[23-25]</sup>



**Figure 83.** Le ligand cyclotricatéchlène ( $H_6$ -CTC).

En 2010, par exemple, deux structures construites à partir de cages anioniques tétraédriques de formule  $[(VO)_6(CTC)_4]^{12-}$  et  $[Mn_6(OH)_3(CTC)_4]^{12-}$  ont été décrites.<sup>[24]</sup> Ces composés sont généralement obtenus en ajoutant une base à un mélange de  $H_6$ -CTC dans le dioxane ou l'acétone et d'un sel de métal de transition dans l'eau. Dans ces cages, les ligands organiques forment les quatre sommets du tétraèdre et ils sont liés entre eux au travers les six cations métalliques. Chaque cation métallique relie deux ligands organiques et chaque ligand  $CTC^{6-}$  est donc coordonné à trois cations métalliques. Selon la nature du contre-ion, les cages s'associent différemment (Figure 84).

Dans le cas du calcium, un complexe moléculaire de formule  $Ca_6(H_2O)_{18}[(VO)_6(CTC)_4]$  est obtenu. Il est formé à partir de cages  $[(VO)_6(CTC)_4]^{12-}$  reliées entre elles. Deux cations  $Ca^{2+}$  inéquivalents sont associés avec les oxygènes des fonctions catécholates et sont coordonnés avec des molécules d'eau pour rendre les cages neutres. Enfin, chaque cage est liée aux quatre autres par deux liaisons hydrogènes triples. Le même composé a pu être obtenu avec le cation  $Mg^{2+}$  tandis que pour la structure à base de  $Mn(II)$ , de formule  $Cs_{10}Na_5(H_2O)_{30}[Mn_6(OH)_3(CTC)_4]$ , les ions  $Na^+$  et  $Cs^+$  sont les contre-ions. Quatre cations  $Cs^+$  sont incorporés dans chacun des quatre sommets de chaque cage et interagissent avec les oxygènes du catécholate et du groupement Vanadyl. Un ion  $Na^+$  hexahydraté est situé au centre du tétraèdre, les molécules d'eau associées forment un pont entre deux cations  $Cs^+$  équivalents. Un deuxième type de cations  $Cs^+$  localisé à l'extérieur de la cage se trouve à proximité des groupements hydroxyles de pontage. Enfin, chaque cage est liée aux six autres par des ponts  $Mn-OH-Mn$  pour conduire à un arrangement tridimensionnelle étendue.



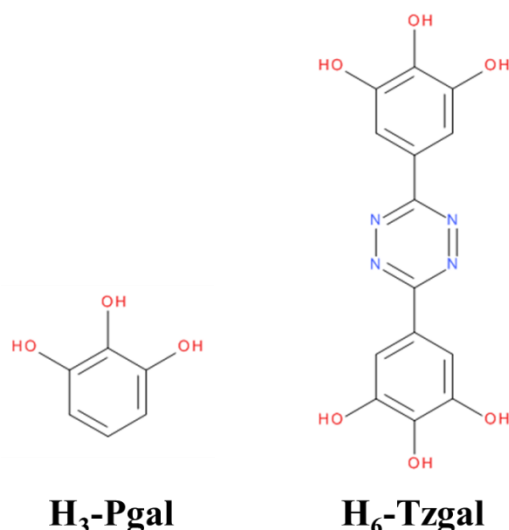
**Figure 84.** a) Vue de la cage  $[(VO)_6(CTC)_6]^{12-}$ , b) vue de deux cages liées entre elles par deux liaisons hydrogènes triples, c) vue de la cage  $[Mn_6(OH)_3(CTC)_4]^{12-}$  et d) Vue de la structure 3D de  $[Mn_6(OH)_3(CTC)_4]^{12-}$ .<sup>[24]</sup>

La porosité et la stabilité de ces solides n'ont pas été étudiées.

#### 4.1.1.4 Ligands à base de pyrogallol

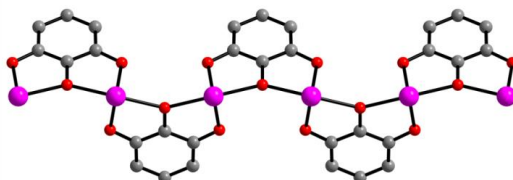
Ces ligands ne sont pas considérés comme des ligands polycatéchols mais comme étant des dérivés phénoliques. Deux ligands organiques à base de pyrogallol ont été reportés dans la littérature, le benzène-1,2,3-triol ou le pyrogallol ( $H_3$ -Pgal) et le 5,5'-(1,2,4,5-tétrazine-3,6-diyl)bis(benzène-1,2,3-triol) ( $H_6$ -Tzgal).





**Figure 85.** Les ligands benzène-1,2,3-triol ou le pyrogallol (H<sub>3</sub>-Pgal) et 5,5'-(1,2,4,5-tétrazine-3,6-diyl)bis(benzène- 1,2,3-triol) (H<sub>6</sub>-Tzgal).

En 1976, le pyrogallol (H<sub>3</sub>-Pgal) a été utilisé par Aurivillius et Särnstrand<sup>[26]</sup> comme un réactif analytique pour la détermination quantitative de l'antimoine et le bismuth, Sb(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>).H<sub>2</sub>O, incolore, et Bi(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>), jaune, n'étant que légèrement solubles dans l'eau. La structure du Sb(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>).H<sub>2</sub>O a été résolue par diffraction des rayons X sur monocristal. L'antimoine est en coordinance 4 avec deux molécules d'eau qui forment des liaisons hydrogènes avec les oxygènes du ligand organique. La Figure 86 présente la structure cristalline de ce composé, construite à partir d'une chaîne polymérique monodimensionnelle.

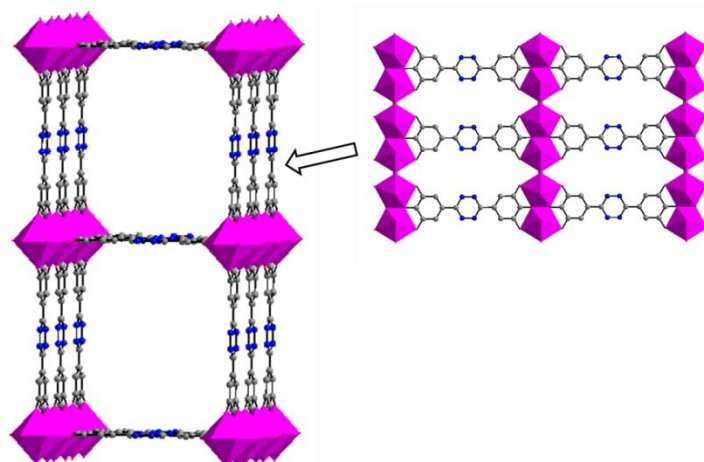


**Figure 86.** Structure cristalline de Sb(C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>3</sub>).H<sub>2</sub>O.<sup>[26]</sup>

A base de ce ligand, le MIL-153(Zr<sup>IV</sup>)<sup>[27]</sup> a été aussi décrit (cf. chapitre III).

Très récemment, le 5,5'-(1,2,4,5-tétrazine-3,6-diyl)bis(benzène-1,2,3-triol) (H<sub>6</sub>-Tzgal), un dérivé du pyrogallol, a été reporté pour la première fois avec le zirconium(IV) par Mouchaham et al.<sup>[28]</sup> Le MIL-163 de formule Zr<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>-Tzgal)<sub>2</sub>.(DMA)<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>14,5</sub> a été obtenu en conditions solvothermales (DMF/Eau à 130°C pendant 24 heures) à partir d'un mélange de chlorure de Zr(IV) et du ligand organique. Sa structure a été résolue par diffraction des rayons X sur poudre. Elle est construite à partir des chaînes de dimère de zirconium(IV) Zr<sub>2</sub>O<sub>8</sub> connectées entre eux au travers le ligand organique pour former une structure tridimensionnelle qui présente des canaux de largeur 12Å. Une stabilité remarquable a été observée dans un milieu physiologique ainsi que dans l'eau bouillante en comparaison avec des dicarboxylates de Zr(IV) poreux dans les mêmes conditions. Celle-ci permet de refléter la forte interaction entre le cation métallique et le ligand organique issue de la combinaison d'un

ligand organique très basique avec un cation métallique très acide. Cette structure présente cependant un comportement flexible et s'amorphise lors du départ des molécules de solvants présentes dans les pores après séchage sous air (contraction des pores). Cependant, elle retrouve sa cristallinité initiale après suspension dans l'Ethanol.



**Figure 87.** Structure cristalline du MIL-163(Zr).<sup>[28]</sup>

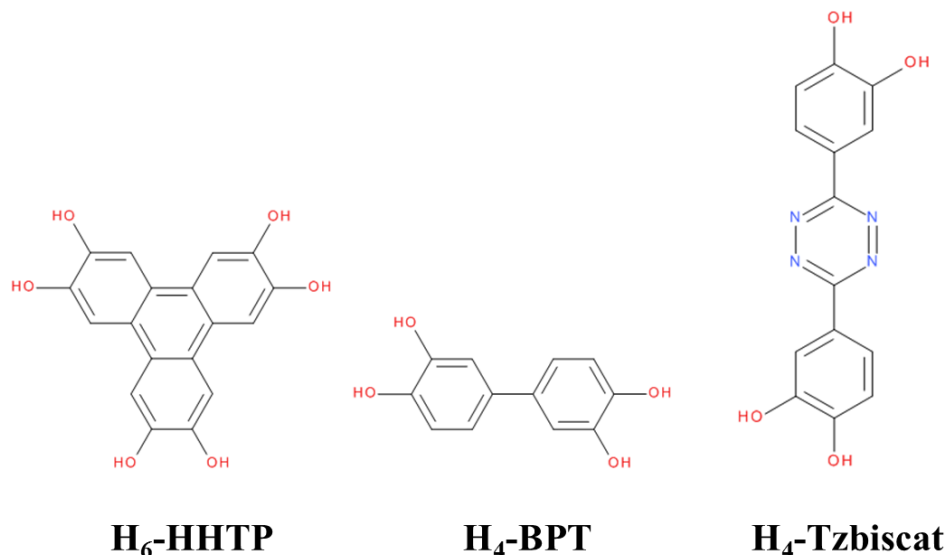
Ces quelques exemples de structures polymériques à base de dérivés phénoliques purs nous permettent de dresser quelques conclusions :

- Les ligands polycatéchols présentent toujours le même mode de coordination (chélate) quelles que soient la nature du cation métallique (di-, tri- et tétravalent), les conditions de synthèse et la dimensionnalité de la structure. La présence d'un seul type de fonction coordinante (phénolate) rend sans doute le système plus simple (absence de compétition) en comparaison avec les ligands hydroxycarboxyliques (cf. chapitre III).
- Une seule structure tridimensionnelle à base de ligand polycatéchol et de titane(IV), obtenue en conditions solvothermales (DMF), a été publiée.<sup>[22]</sup> L'enjeu majeur réside dans la conception de nouvelles structures polymériques à base de titane en conditions hydrothermales et stables en milieux neutres et basiques comme c'est le cas des catécholates de titane moléculaires préparés au sein du chapitre II.

Dans ce chapitre, nous nous sommes focalisés sur l'exploration de la réactivité de certains ligands polycatéchols avec le titane en privilégiant la synthèse hydro- et solvothermale. Cette exploration a conduit à l'obtention de nouvelles structures cristallines. Nous présenterons la synthèse (système « haut-débit » et réacteur de 25mL) et la caractérisation de ces composés.

## 4.2 Synthèse et caractérisation de nouveaux polycatécholates de titane

Nous nous sommes intéressés à l'étude de la réactivité de trois ligands polycatéchols : le 2, 3, 6, 7, 10, 11- hexahydroxytriphénylène ( $H_6$ -HHTP) déjà présenté plus haut,<sup>[21,22]</sup> de symétrie 3, et deux ligands biscatéchols linéaires, le biphenyl-3',3,4,4'-tétrol ( $H_4$ -BPT) et la 5,5'-(1,2,4,5-tétrazine-3,6-diyl)bis(benzène-1,2-diol) ( $H_4$ -Tzbiscat). Ces ligands ne sont pas accessibles commercialement, leurs synthèses ont été réalisées au laboratoire en suivant des procédures publiées ou mises au point par nos soins (Annexes 7.2.1).<sup>[28-30]</sup>



**Figure 88.** Les ligands 2, 3, 6, 7, 10, 11- hexahydroxytriphénylène ( $H_6$ -HHTP), biphenyl-3',3,4,4'-tétrol ( $H_4$ -BPT) et 5,5'-(1,2,4,5-tétrazine-3,6-diyl)bis(benzène-1,2-diol) ( $H_4$ -Tzbiscat).

Concernant les précurseurs métalliques, d'une part, les réactifs classiques [alcoxydes de titane tel que l'isopropoxyde de titane  $Ti(OiPr)_4$  et oxyacétylacétonate de titane  $TiO(acac)_2$ ] ont été considérés. D'autre part, les complexes moléculaires de titane (catécholates et oxalates) décrits au sein du chapitre II, faciles à préparer en conditions hydrothermales, ont été également utilisés. Cette stratégie permet de limiter le problème de l'hydrolyse spontanée ainsi que la réactivité élevée du  $Ti^{4+}$ , l'un de nos objectifs principaux.

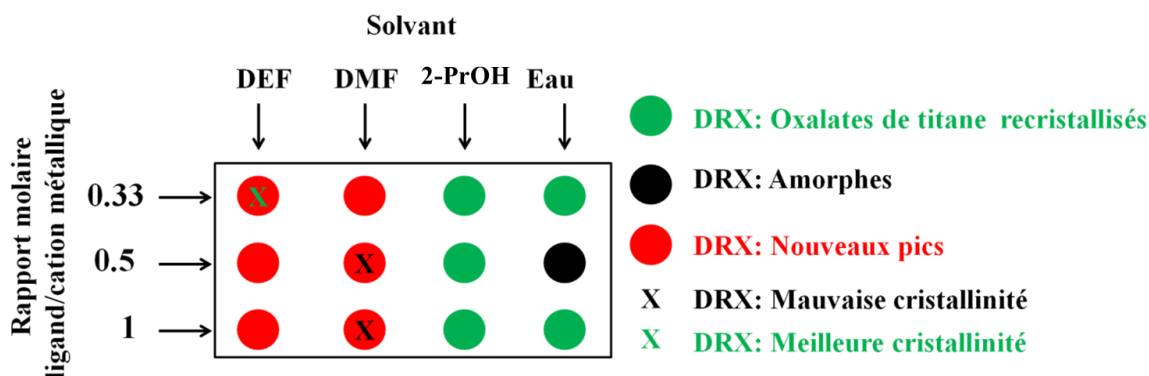
### 4.2.1 Système $H_6$ -HHTP/Titane

Une étude systématique de l'influence de différents paramètres de synthèse (nature du précurseur de titane, concentration, rapport molaire ligand/cation métallique, nature du solvant, durée de synthèse, température, ajout d'un modulateur...) a été réalisée à l'aide du système « haut-débit ». Cette étude a permis d'isoler 2 phases cristallines dénommées par la suite phase 1(Ti) et phase 2(Ti). La structure de la phase 1(Ti) a été résolue par diffraction des rayons X sur monocristal. Celle de la phase 2(Ti) n'a pas pu être résolue du fait de sa cristallinité insuffisante.

#### 4.2.1.1 Premiers essais exploratoires

##### 4.2.1.1.1 Exploration « haut-débit » : solvants et stœchiométries

Le point de départ de cette exploration a été une première série de 24 synthèses réalisées en conditions solvothermales à 150°C pendant 48 heures (1 heure de montée en température) afin d'étudier l'influence de différents paramètres de synthèse : le nature du solvant (DMF, DEF, isopropanol 2-PrOH et eau), la nature du précurseur métallique [oxalates de titane/pipérazinium et isopropoxyde de titane] et le rapport molaire ligand/cation métallique (L/M = 0.33, 0.5 et 1). La Figure 89 présente le résultat des analyses par diffraction des rayons X sur poudre des solides formés avec les oxalates de titane/pipérazinium.



**Figure 89.** Etude de l'influence des conditions expérimentales (solvant et stœchiométrie) sur la formation de phases cristallines.

Ces premières expériences nous ont permis d'identifier quelques paramètres clés :

- **La nature du précurseur métallique** : quelles que soient les conditions de synthèse (solvant et stœchiométrie), l'utilisation de l'isopropoxyde de titane n'a conduit qu'à la formation de solides amorphes. Seul les oxalates de titane/pipérazinium ont abouti à l'apparition de nouveaux pics de diffraction aux bas angles, et donc d'une nouvelle phase cristalline a priori d'intérêt. Une cinétique de réaction plus lente et une moindre propension à l'hydrolyse dans le second cas pourraient être à l'origine de cette différence.

- **Le solvant** : le DMF et le DEF sont deux solvants qui ont abouti à l'apparition de cette nouvelle phase cristalline.

- **La stœchiométrie** : la diminution de la quantité du ligand organique (L/M = 0.33) a conduit à une meilleure cristallinité avec ces solvants organiques.

A partir de ces premiers résultats, nous avons fixé la nature du précurseur de titane, et utiliser uniquement des amides (pures ou en mélange) comme solvant.

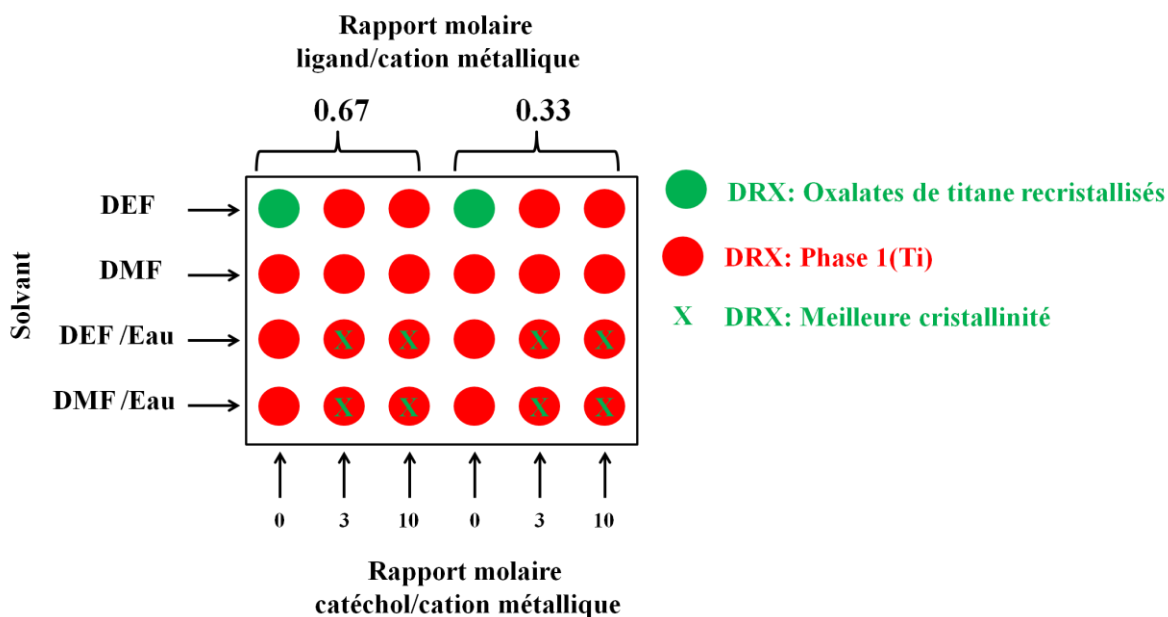
Ainsi, une deuxième grille a été réalisée en conditions solvothermales à 150°C pendant 48 heures (1 heure de montée en température). Les oxalates de titane/pipérazinium ont été utilisés ainsi que le catéchol comme modulateur. Les paramètres de synthèse qui ont été étudiés sont:

- **Le solvant** : le DMF, le DEF et/ou des mélanges équivalents DEF/Eau et DMF/Eau.

- **L'ajout d'un modulateur** : le catéchol.

- **La stœchiométrie** : le rapport molaire ligand/cation métallique ( $L/M = 0.67$  et  $0.33$ ) et catéchol/cation métallique ( $C/M = 0, 3$  et  $10$ ).

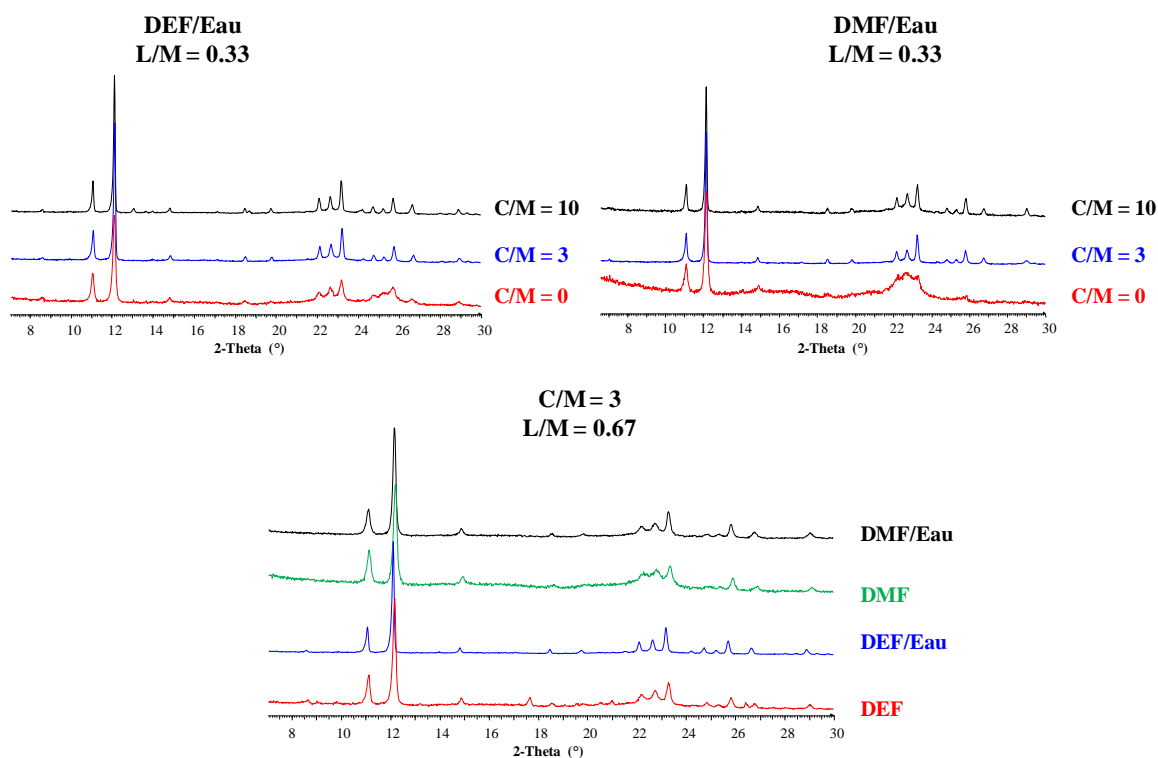
La Figure 90 présente le résultat des analyses par DRX sur poudre des solides formés.



**Figure 90.** Etude de l'influence des conditions expérimentales (solvant et stœchiométrie) sur la formation de phases cristallines.

Comme le montre la Figure 90, le composé cristallin obtenu précédemment et dénommé par la suite phase 1(Ti) est observé dans ces conditions expérimentales pour une large gamme de conditions. Cette phase cristalline se forme systématiquement sauf avec le DEF en l'absence de catéchol (les raisons sont difficiles à identifier mais cela pourrait être dû à un problème technique avec les réacteurs en téflon).

Une amélioration notable de la cristallinité de la phase 1(Ti) a été en effet observée en présence simultanée d'un mélange équivalent de solvant (DEF/Eau et DMF/Eau) et de catéchol ( $C/M = 3$  et  $10$ ) dans le milieu réactionnel. Ainsi, cette étude a permis d'obtenir ce composé avec une bonne cristallinité. Les données de diffraction des rayons X sur poudre correspondant aux solides obtenus en présence d'un mélange DEF/Eau et DMF/Eau ( $C/M = 0, 3$  et  $10$ ) pour un rapport molaire  $L/M = 0.33$  et ceux correspondant aux précipités obtenus pour un rapport molaire  $L/M = 0.67$  et  $C/M = 3$  dans un mélange DMF, DMF/Eau, DEF et DEF/Eau sont présentés dans la Figure 91.



**Figure 91.** Diffractogramme des rayons X sur poudre de la phase 1(Ti) obtenue dans différentes conditions montrant l'amélioration de la cristallinité en présence de mélange équimolaire (DMF/Eau et DEF/Eau) et de catéchol (C/M = 3 et 10) en comparaison avec celle obtenue en absence de catéchol dans du DMF ou DEF pur.

#### 4.2.1.1.2 Mise à l'échelle et effet de la température

Les deux premières grilles de synthèse nous ont permis de sélectionner les solvants et les stœchiométries qui conduisent à la formation de la phase 1(Ti) avec une bonne cristallinité (les oxalates de titane/pipérazinium, le mélange équimolaire DEF/Eau, le rapport molaire  $L/M = 0.33$  et le rapport molaire  $C/M = 3$ ). Nous nous sommes ensuite intéressés à produire ce composé à plus grande échelle, en utilisant des réacteurs de 25mL, et à étudier l'influence de la température.

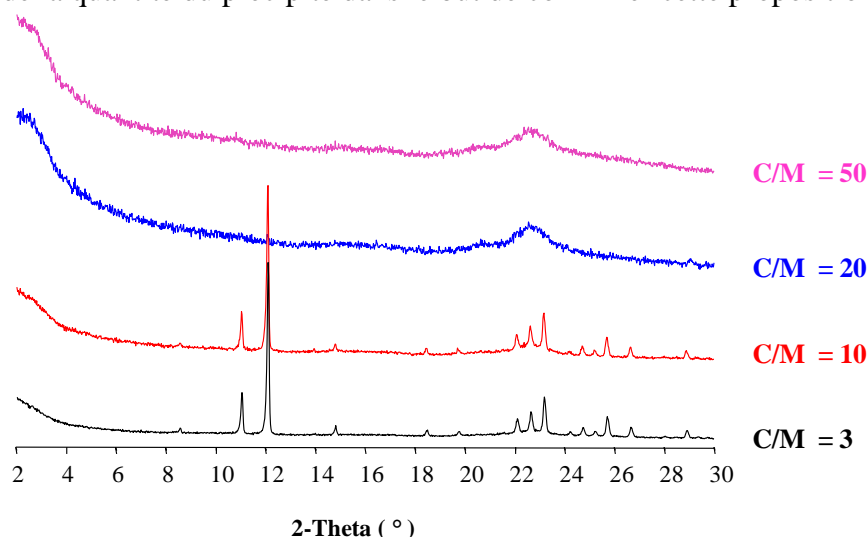
Dans ce but, trois essais ont été réalisés en utilisant des réacteurs de 25 mL en choisissant quatre températures différentes (120°C, 150°C, 180°C et 200°C). Ces expériences (Tableau 5) ont montré, d'une part que le passage de réacteurs de 1 à 25 mL ne pose pas de problème, et d'autre part que la formation de la phase 1(Ti) nécessite l'utilisation de températures élevées (>150°C).

**Tableau 5.** Etude de l'influence de la température sur la formation de la phase 1(Ti). (Durée de synthèse = 48 heures).

Essai	Température	DRX
A	120°C	Amorphe
B	150°C	Phase 1(Ti)
C	180°C	Phase 1(Ti)
D	200°C	Phase 1(Ti)

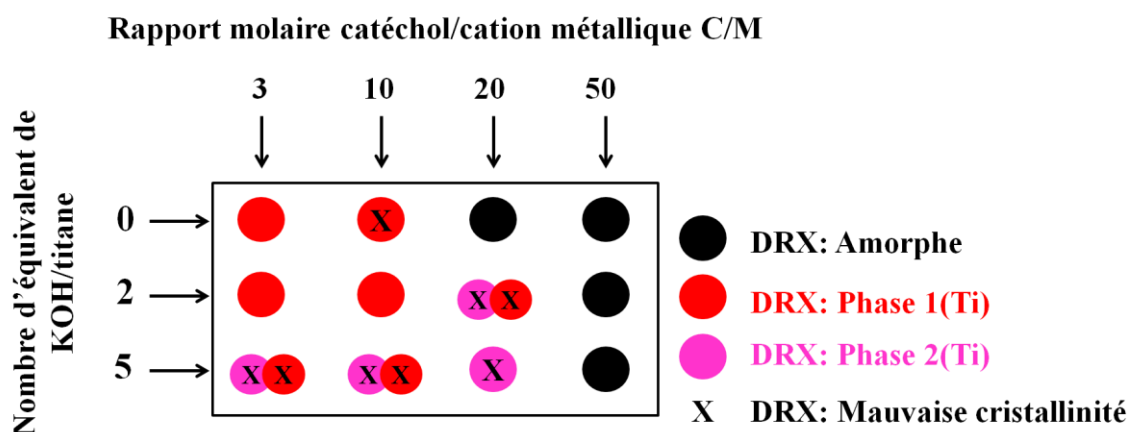
#### 4.2.1.1.3 Exploration « haut-débit » : conditions hydrothermales

Les premiers essais ont montré qu'un mélange équivolume DEF/Eau en présence de catéchol permet d'améliorer la cristallinité. Il était donc important d'évaluer l'influence de l'ajout d'un excès d'eau. Des premiers essais ont été réalisés et ont démontré que l'utilisation d'un mélange eau:DEF 70%:30% toujours en présence de catéchol, conduit toujours à la formation de la phase 1(Ti) (Figure 92). L'ajout d'une quantité très élevée de catéchol (C/M > 20) aboutit lui à une amorphisation complète. Ce résultat peut-être dû à la formation d'un composé mixte catéchol/ligand/Ti non ordonné à longue distance. Un ralentissement fort de la vitesse de cristallisation en raison d'une grande quantité de modulateur est aussi possible. Cependant, vu la synthèse à petite échelle, il était difficile d'observer s'il y a eu une diminution de la quantité du précipité dans le but de confirmer cette proposition.



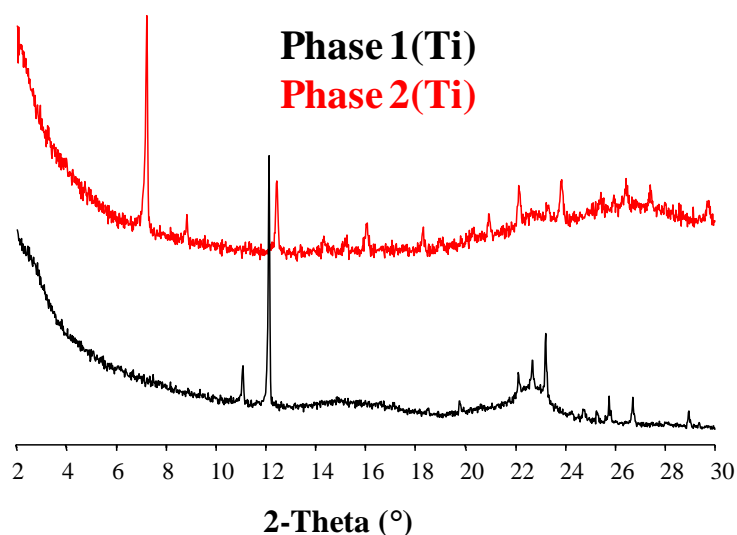
**Figure 92.** Diffractogrammes des rayons X sur poudre des solides obtenus en présence d'un excès d'eau et d'une quantité variable de catéchol.

L'utilisation d'eau comme solvant majoritaire a permis d'obtenir la phase 1(Ti). Nous avons alors tenté d'utiliser l'eau pure comme solvant, cette fois en faisant varier le pH (par ajout d'une solution KOH (5M) et la quantité de catéchol introduite (Figure 93).



**Figure 93.** Synthèse en milieu aqueux : influence du pH et de la quantité de catéchol introduite sur la nature du produit final.

Alors qu'à faible quantité de KOH et de catéchol introduites, la phase 1(Ti) est obtenue, l'ajout de plus grande quantité de base conduit à la formation d'une autre phase cristalline, dénommée phase 2(Ti) (Figure 94).



**Figure 94.** Diffractogrammes des rayons X de la phase 1(Ti) et 2(Ti) obtenues en conditions hydrothermales en présence de 2 et 5 équivalents KOH/Ti, respectivement.

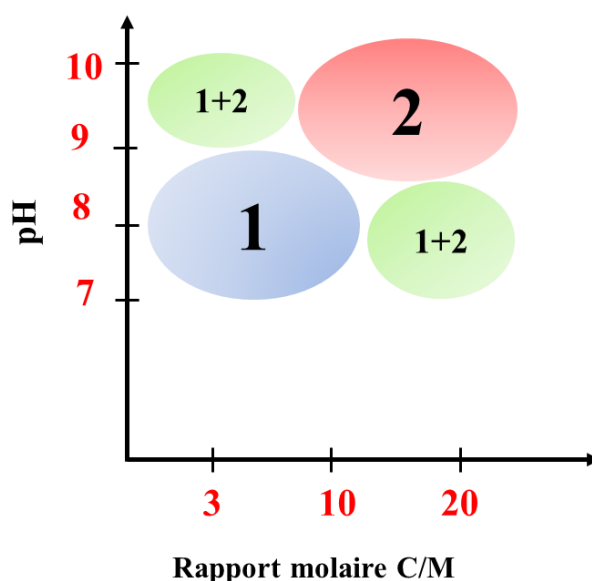
On remarque clairement que la phase 1(Ti) qui a été obtenue précédemment en conditions solvothermales (le DEF et le mélange DEF/Eau), se forme facilement dans l'eau avec l'ajout de 2 équivalents KOH/Ti. Ces conditions expérimentales sont reproductibles lors de la mise à l'échelle dans un réacteur de 25 mL. Elles permettent donc de produire ce composé sans utilisation de solvants toxiques.

L'ajout de 5 équivalents de KOH/Ti conduit soit à la formation de la phase 2(Ti) soit à un mélange de phases 1(Ti) et 2(Ti) en fonction de la quantité de catéchol ajouté. Un rapport catéchol/cation métallique autour de 20 n'aboutit à une amorphisation totale qu'en absence de la base. Ce résultat démontre l'effet important du pH.



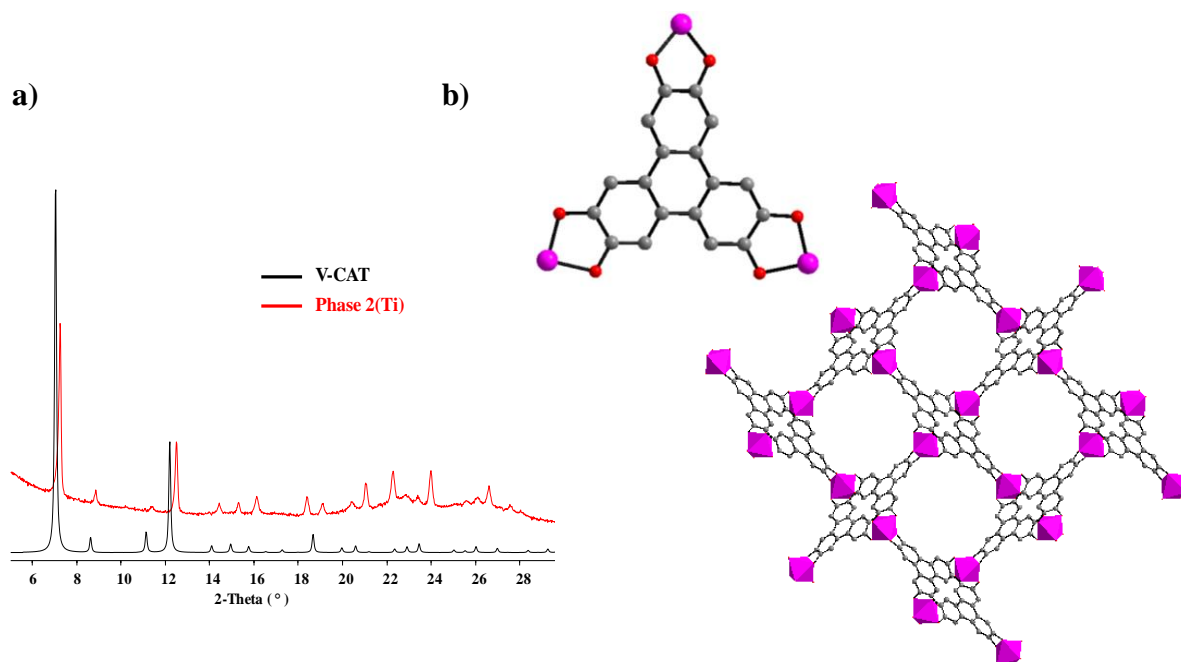
Par contre, la quantité de catéchol devrait être toujours contrôlée afin d'éviter une amorphisation complète comme dans le cas d'un rapport C/M = 50).

La Figure 95 illustre les domaines d'existence de la phase 1(Ti) et la phase 2(Ti) en fonction du pH et du taux de catéchol (solvant = eau).



**Figure 95.** Domaine d'existence de la phase 1(Ti) et la phase 2(Ti) en fonction du pH et du taux de catéchol (solvant = eau).

La cristallinité de la phase 2(Ti) n'a cependant pas été suffisante pour permettre une résolution structurale ; à cela se sont ajoutés des problèmes de reproductibilité dans la synthèse ainsi que de stabilité (perte de cristallinité avec le temps). Cependant, la comparaison entre le DRX expérimental de la phase 2(Ti) et le DRX théorique de la structure non-interpénétrée à base de vanadium(IV)<sup>[22]</sup> publiée récemment semble indiquer que ces composés sont similaires (Figure 96). Il sera donc possible *a posteriori* d'affiner la structure de la phase 2 à partir de celle de la phase au vanadium. Le point fort de cette étude réside dans l'utilisation l'utilisation d'eau et de base seulement. Ceci constitue un élément remarquable dans le domaine de MOFs à base de titane, où, jusqu'à présent, aucune structure polymérique tridimensionnelle n'a pu être produite en milieu aqueux hormis avec les ligands phosphonates.



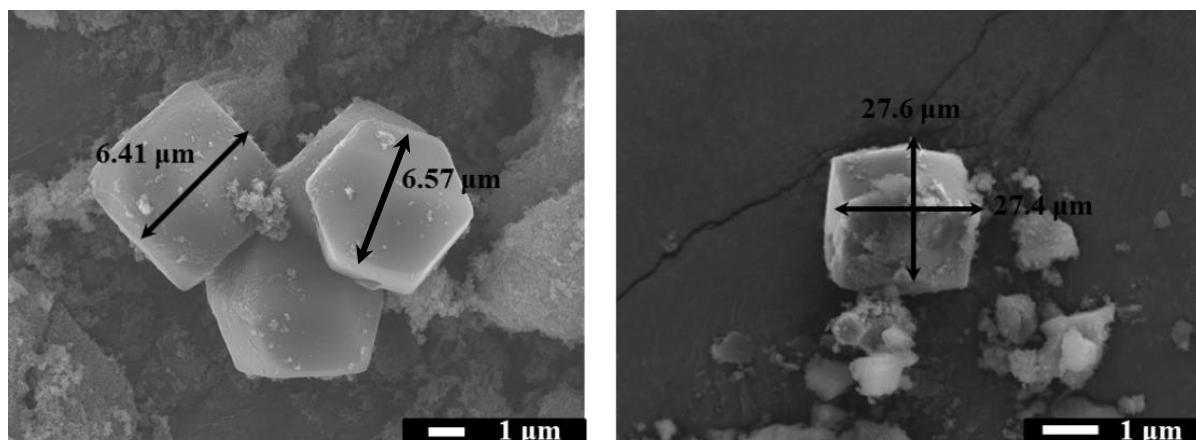
**Figure 96.** a) Diffractogrammes des rayons X expérimental (rouge) de la phase 2(Ti) et théorique (noir) de la structure à base de vanadium(IV) (Nguyen et al.<sup>[221]</sup>) et b) structure cristalline non-interpénétrée à base de vanadium(IV).

Dans la partie suivante nous présenterons la synthèse optimisée et la caractérisation de la phase 1(Ti).

#### 4.2.1.2 Un nouveau polycatécholates de titane: phase 1(Ti) ou $\text{Ti}(\text{HHTP}) \cdot (\text{H}_2\text{-pip}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

##### 4.2.1.2.1 Synthèse

Cette phase cristalline a été obtenue à partir du ligand  $\text{H}_6\text{-HHTP}$  et des oxalates de titane/pipérazinium en conditions hydrothermales à  $150^\circ\text{C}$  avec ajout d'une faible quantité de base (KOH 5M) (Annexes 7.2.3.1). Des images MEB ont été réalisées sur cet échantillon. Une inhomogénéité de taille et de forme est observée. La synthèse de la phase 1(Ti) à un pH autour de 8 a conduit à la formation de cristaux de forme bien définie.

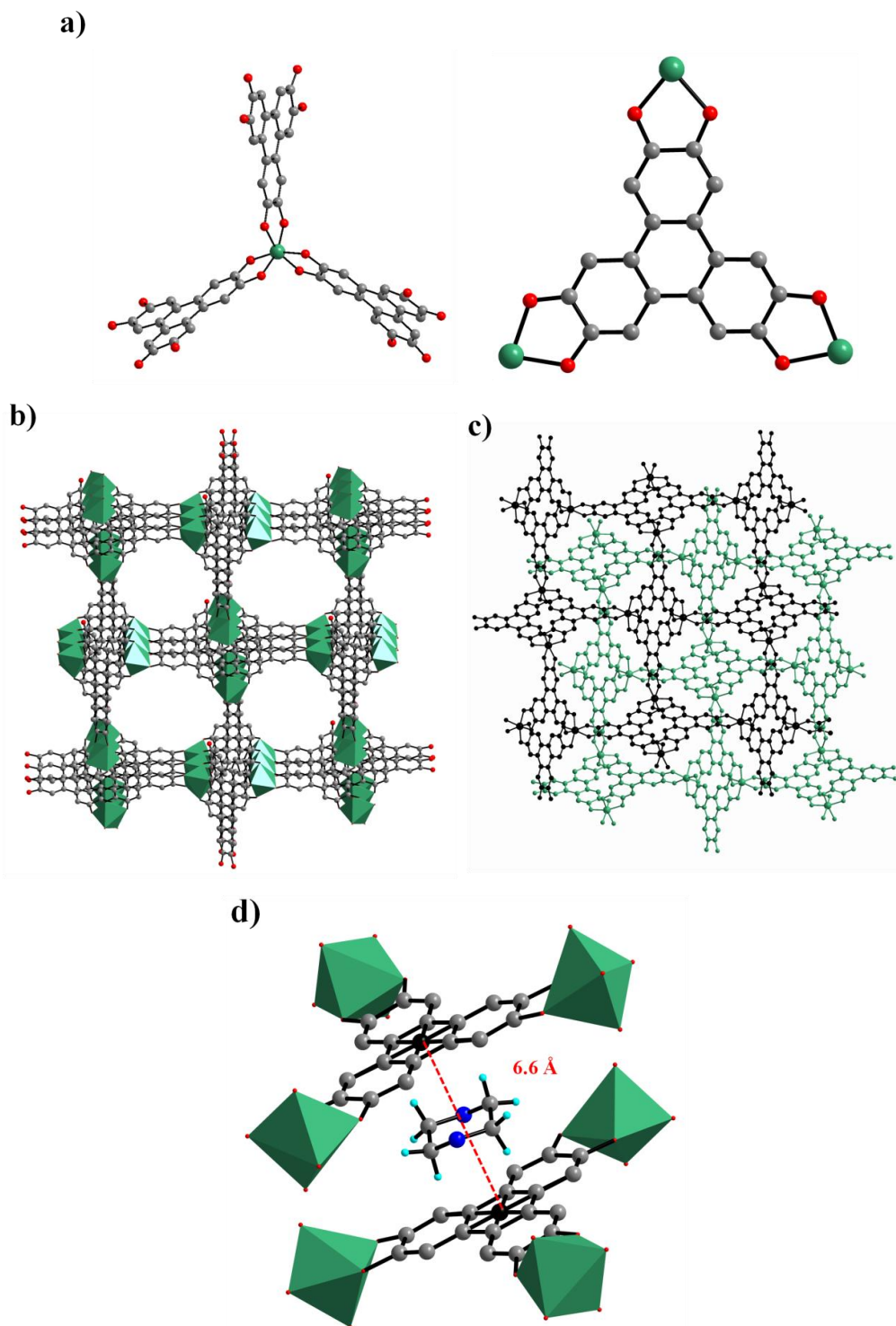


**Figure 97.** Images MEB de la phase 1(Ti) sous sa forme brute de synthèse.

#### 4.2.1.2.2 Caractérisation

##### Diffraction des rayons X sur monocristal

Des cristaux de la phase 1(Ti) ont été obtenus dans les conditions de synthèse décrites ci-dessus. Ils ont été analysés par diffraction des rayons X sur monocristal sous leur forme brute de synthèse (Annexes 7.4.6). La phase 1(Ti) cristallise dans le groupe d'espace  $Pa-3(205)$  avec un paramètre de maille de 18.0537(1) Å et un volume de maille de 5884.35(10) Å<sup>3</sup>. Dans cette structure le cation Ti<sup>4+</sup> est entouré de 3 ligands, équivalents par symétrie, chacun d'entre eux étant connecté en mode chélate (Figure 98a). Ceci définit un octaèdre TiO<sub>6</sub> distordu, avec des distances Ti-O se trouvant dans la gamme habituelle (Ti-O<sub>catécholate</sub> de l'ordre de 1.9759Å). Chaque ligand est lui connecté à 3 cations métalliques (Figure 98a). L'ensemble forme donc un réseau tridimensionnel (Figure 98b); et la structure complète est constituée de deux réseaux identiques interpénétrés (Figure 98c). Des cations pipérazinium ont pu être localisés au sein de cette structure avec un rapport ligand/pipérazinium est égale à 2; ils se placent entre deux ligands parallèles appartenant aux deux réseaux (Figure 98d). Une formule initiale a été proposée: Ti(HHTP).(H<sub>2</sub>-pip)<sub>0.5</sub>.nH<sub>2</sub>O. L'équilibre de la charge suppose soit la présence des cations pipérazinium supplémentaires ou bien une protonation partielle des catécholates. Cependant, seulement 0.5 pipérazinium/ligand ont pu être localisés. Des caractérisations supplémentaires ont été donc nécessaires.



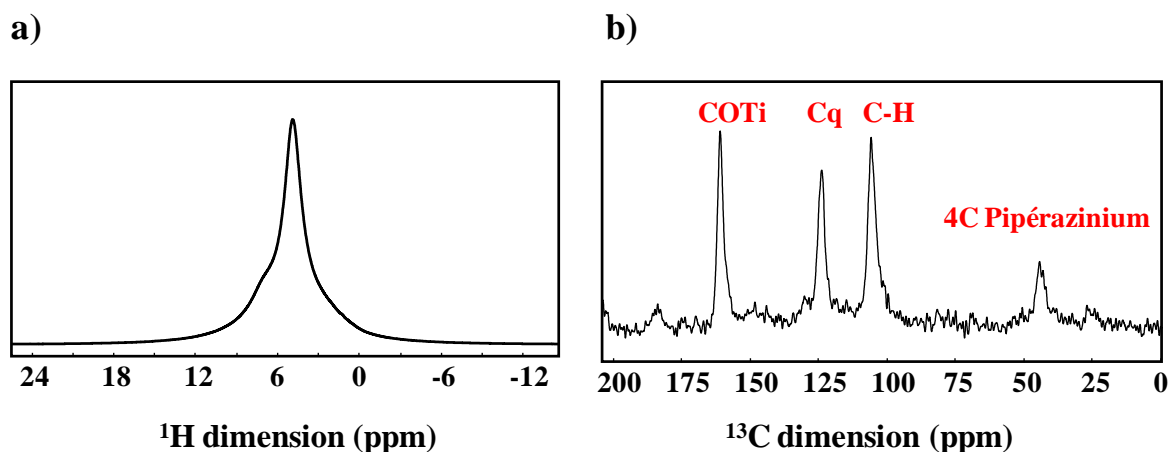
**Figure 98.** Structure cristalline de la phase 1(Ti) : a) environnement octaédrique du cation métallique, b) représentation d'un réseau tridimensionnel, c) deux réseaux interpénétrés et d) localisation du pipérazinium entre les deux cycles aromatiques.

Il est à noter que, au cours de ce travail, un composé isostructural (au cation organique prêt, voir introduction) a été publié par Nguyen et al.<sup>[22]</sup> La synthèse a été effectuée en milieu solvothermal (DMF), alors que nous avons pu nous affranchir du milieu organique et

maîtriser, via l'utilisation de catéchol et d'un précurseur métallique adéquat, les problèmes de la réactivité et de l'hydrolyse spontanée des cations  $Ti^{4+}$ .

### RMN du solide

Dans le but de quantifier le contenu des pores et déterminer les états de protonation, des expériences RMN CPMAS  $^{13}C$  et RMN  $^1H$  du solide ont été réalisées (Figure 99).



**Figure 99.** Spectres RMN du solide de la phase 1(Ti) : a) RMN  $^1H$  et b) RMN CPMAS  $^{13}C$  (Cq = Carbone quaternaire).

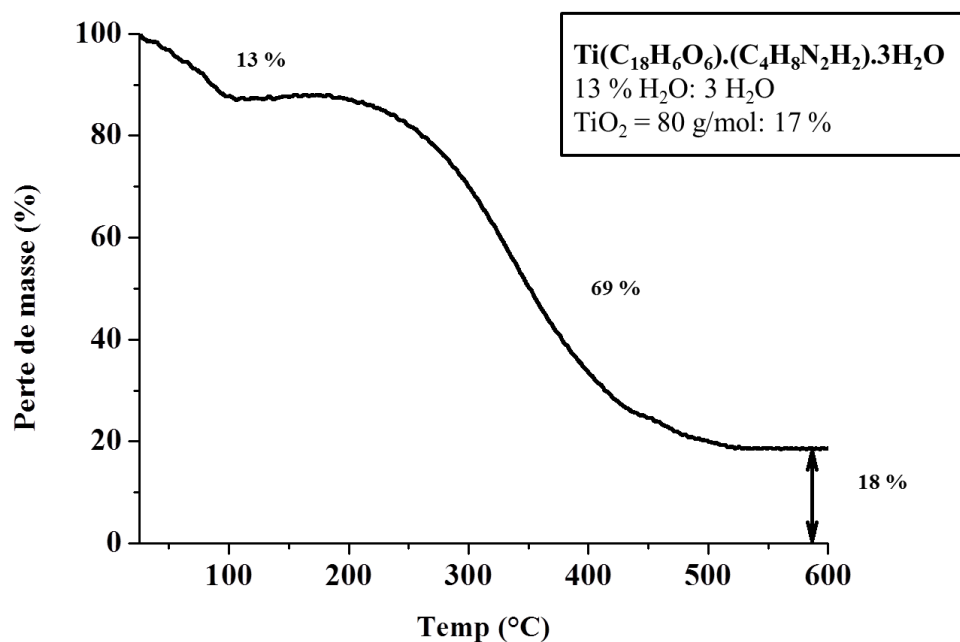
Le spectre RMN CPMAS  $^{13}C$  a confirmé la présence d'ions pipérazinium au sein de la structure au travers du signal qui apparaît vers 50 ppm (a). L'intégration des pics suggère la présence d'un cation pipérazinium pour un ligand organique, soit une quantité supérieure à celle observée par DRX (0.5).

Le spectre RMN  $^1H$  présente un signal large sans aucune résolution du au signal des quatre groupements  $CH_2$  du pipérazinium, qui masque les pics correspondants aux protons acides. Il n'a donc pas été possible de confirmer la quantification par cette méthode.

Néanmoins, en supposant que le ligand organique est complètement déprotoné, une formule finale peut-être proposée :  $Ti(HHTP).(H_2-pip).nH_2O$ .

### Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée sous oxygène (Figure 100).



**Figure 100.** Analyse thermogravimétrique sous O<sub>2</sub> de la phase 1(Ti).

Une perte de masse d'environ 13% au-dessous de 100°C, et associé au départ des molécules d'eau libre est observée. Elle correspond à trois molécules d'eau par titane. La perte suivante, associée à la combustion des composants organiques, est en accord avec la valeur théorique (%TiO<sub>2</sub> calculé = 18%).

### Analyse par EDX

La synthèse de la phase 1(Ti) a été réalisée en présence de 2 équivalents KOH/Ti. Afin de vérifier si les cations K<sup>+</sup> sont présents au sein de la structure, l'analyse EDX a été réalisée (Tableau 6) avant et après le lavage de l'échantillon avec de l'eau pendant une nuit à température ambiante.

**Tableau 6.** Résultats de l'analyse EDX de la phase 1(Ti) avant et après lavage de l'échantillon avec de l'eau.

Résultats	Avant		Après	
	Pourcentage atomique			
Elément	K <sup>+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	K <sup>+</sup>	Ti <sup>4+</sup>
Maximum	12	96	4	98
Minimum	4	88	2	96
Moyenne	8	92	3	97
Ecart-type	3	3	1	1

Ces résultats ont démontré la faible teneur en ions K<sup>+</sup> au sein de cette structure. De plus, après le lavage de l'échantillon à l'eau, ce pourcentage diminue de façon significative, suggérant ainsi que ces cations ne sont au final pas présents au sein des pores de la structure.

#### 4.2.1.2.3 Etude de la stabilité chimique en pH

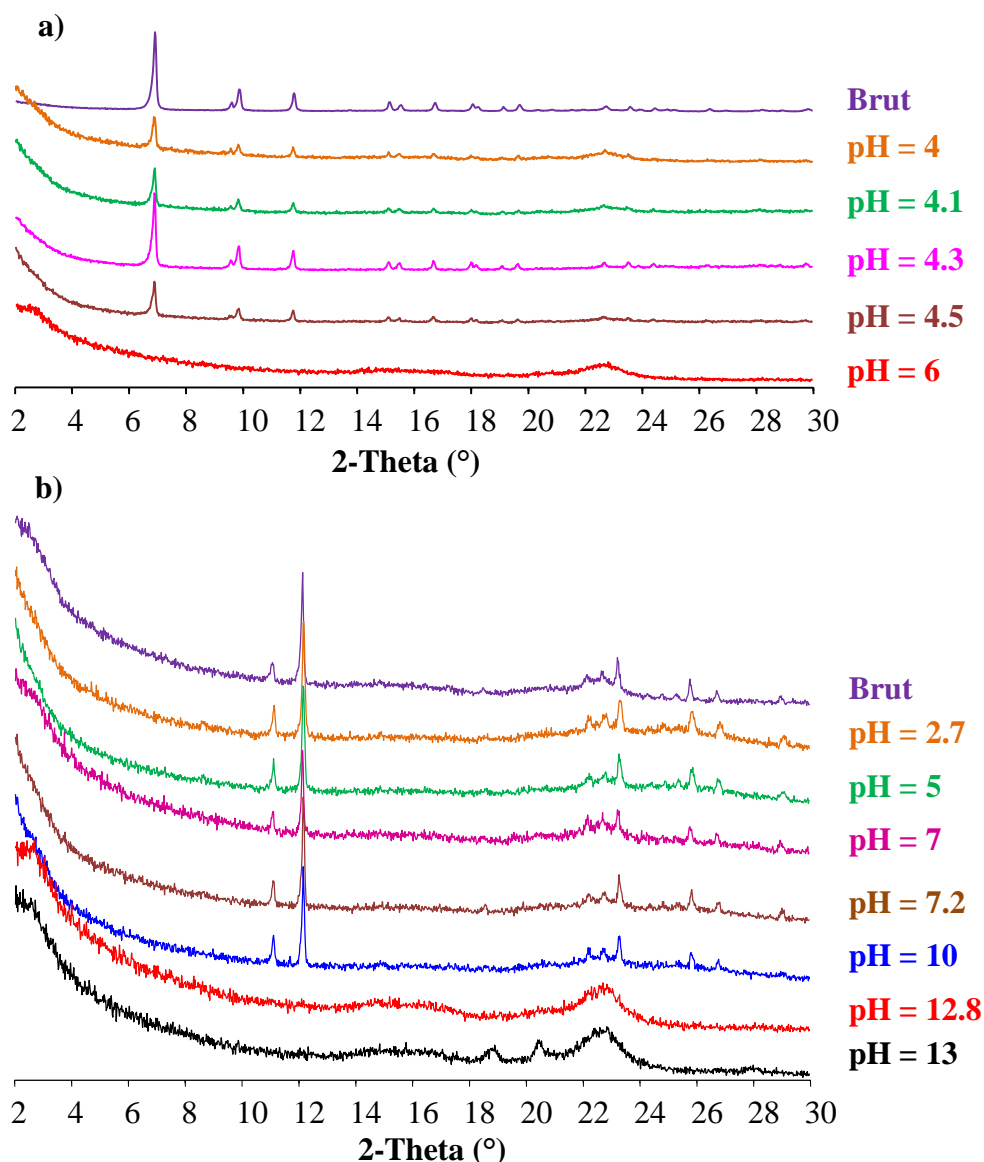
Il était important d'étudier la stabilité chimique en fonction du pH de la phase 1(Ti), et en particulier de la comparer avec celle d'un carboxylate de titane de référence, ici le MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> (voir chapitre I). Les solides ont été suspendus, à une concentration de 1mg/mL pendant 24 heures à température ambiante dans des solutions de pH différents (obtenus par ajout de NaOH et HCl). Les solides finaux sont ensuite récupérés par filtration, et étudiés par diffraction des rayons X sur poudre (Figure 101).

Le Tableau 7 indique les valeurs expérimentales du pH de chaque solution avant (pH initial) et après l'étape de suspension (pH final du filtrat obtenu). Des différences remarquables dans le cas du MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> ont confirmé son caractère acide qui ramène le pH de la solution après le lavage vers une valeur autour de 4 quel que soit la valeur initiale, sauf à pH initial élevé (> 10). Au contraire, dans le cas, de la phase 1 (Ti), le pH varie très peu.

**Tableau 7.** Valeurs expérimentales du pH des différentes solutions avant et après le lavage du MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> et de la phase 1(Ti).

<b>pH</b>	<b>Initial</b>	<b>Final</b>
<b>MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub></b>	<b>3</b>	<b>4</b>
	<b>5</b>	<b>4.1</b>
	<b>7</b>	<b>4.3</b>
	<b>10</b>	<b>4.5</b>
	<b>11</b>	<b>4.6</b>
<b>pH</b>	<b>Initial</b>	<b>Final</b>
<b>Phase 1(Ti)</b>	<b>3</b>	<b>2.7</b>
	<b>5</b>	<b>5</b>
	<b>7</b>	<b>7</b>
	<b>9</b>	<b>7.2</b>
	<b>12</b>	<b>10</b>
	<b>13</b>	<b>12.8</b>
	<b>14</b>	<b>13</b>

Les résultats de diffraction des rayons X démontre que les MOF à base de Ti présentent une stabilité chimique dépendante de la nature de la fonction complexante utilisée. Alors que le MIL-125-NH<sub>2</sub> s'amorphise pour des pH (initiaux) supérieurs à 4, cette amorphisation n'intervenant qu'au-delà de pH 10 pour la phase 1(Ti). Ces valeurs sont à comparer avec celles des pKa des fonctions complexantes : ainsi, utiliser un pH supérieur au pKa de la fonction complexante conduit à une destruction complète du MOF, voire, dans le cas du MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> à une solubilisation complète aux pH neutres ou basiques.



**Figure 101.** Diffractogrammes des rayons X sur poudre solides MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> et de la phase 1(Ti) après suspension dans des solutions aqueuses de pH variable. Les pH indiqués sur la figure sont les valeurs finales de chaque solution.

Cette étude confirme donc l'intérêt des fonctions complexantes catécholates comparé aux fonctions carboxylates, les liaisons Titane-Oxygène s'avérant plus stables chimiquement, en particulier en milieux neutres et basiques, un autre objectif principal de notre travail.

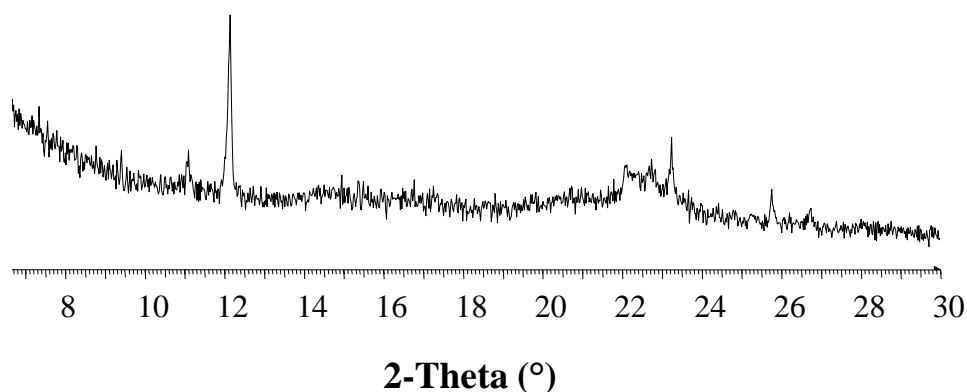
#### 4.2.1.2.4 Limitations

Certaines limitations liées à la porosité ont été rencontrées. Les mesures de porosimétrie d'adsorption (Annexes 7.1.3) ont montré une adsorption d'azote négligeable (voir Figure 103) et donc aucune microporosité significative pour la phase 1(Ti). Ces résultats sont, *a priori*, dues à la fois à l'interpénétration de deux réseaux tridimensionnelles et à la présence de cations organiques encombrants dans les cavités. Comme indiqué précédemment, la phase 2(Ti) pourrait être la forme non-interpénétrée du même réseau, mais des problèmes de reproductibilité et de stabilité ont empêché de poursuivre l'étude sur ce solide. Dans le but



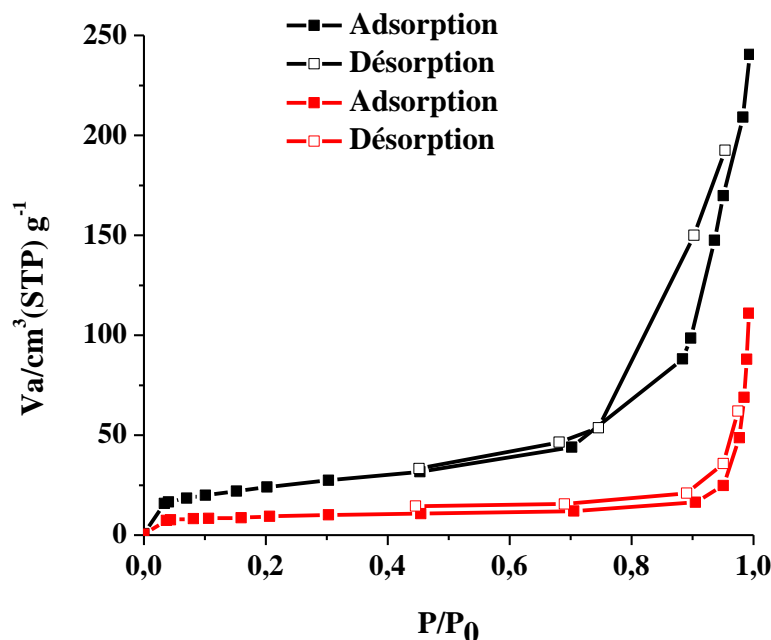
d'augmenter la porosité de la phase interpénétrée, des tests préliminaires ont été ainsi réalisés dans le but d'échanger le pipérazinium par des cations de plus petite taille (organiques et/ou inorganiques).

Dans un premier temps, en s'inspirant à nouveau de la publication de Fu et al.<sup>[31]</sup>, une synthèse des oxalates de titane en présence de l'éthylènediamine ( $C_2H_8N_2$ ) à la place de la pipérazine ( $C_4H_8N_2$ ) a été réalisée. L'utilisation de ce précurseur a conduit à la formation de la phase 1(Ti) (Figure 102).



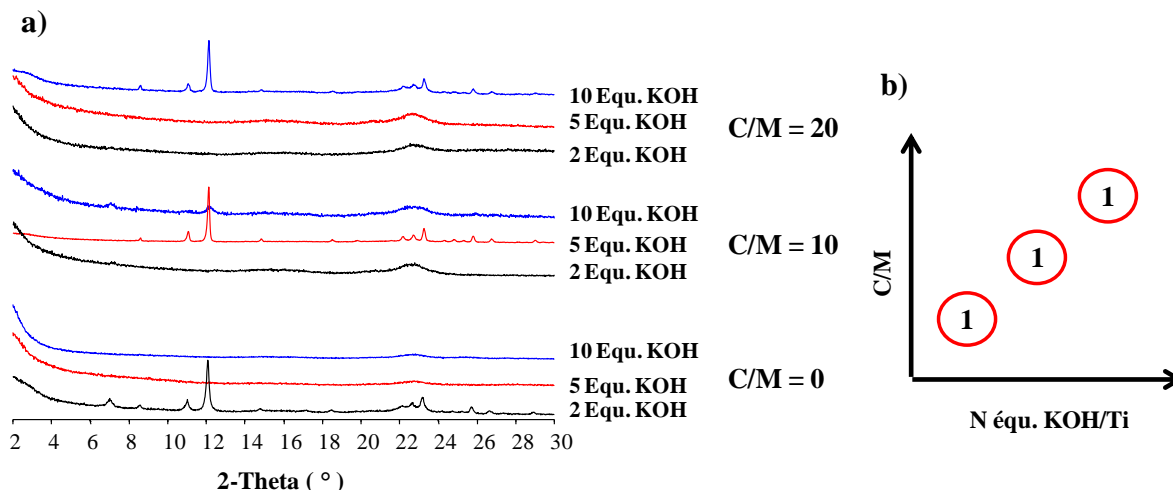
**Figure 102.** Diffractogramme des rayons X sur poudre de la phase 1(Ti) obtenue dans les conditions expérimentales optimisées avec les oxalates de titane/éthylènediamine.

Cependant, aucune amélioration significative de la porosité n'a été observée (Figure 103).



**Figure 103.** Isotherme d'adsorption/désorption ( $N_2$ ) à 77K de la phase 1(Ti), après une activation classique à  $100^\circ C$  pendant 6 heures, obtenue avec les oxalates de titane/pipérazinium (rouge) et les oxalates de titane/éthylènediamine (noir).

D'autre part, en utilisant le  $TiO(acac)_2$  en conditions hydrothermales, en absence d'amine, mais en présence de catéchol et de KOH, la phase 1(Ti) a pu être obtenue (voir Figure 104). Nous avons observé qu'elle se formait pour des stœchiométries catéchol / KOH précises.



**Figure 104.** a) Diffractogrammes des rayons X sur poudre des différents solides obtenus et b) domaine d'existence de la phase 1(Ti) en fonction du taux de catéchol et de KOH.

Dans le but de vérifier la présence des ions  $K^+$ , l'analyse EDX a été réalisée sur le précipité obtenu pour un rapport C/M = 10 et KOH/Ti = 5. Les résultats montrent un rapport atomique moyenne  $Ti^{4+}/K^+$  autour de 3. Vu la quantité très faible de solide, il était difficile de laver l'échantillon avec de l'eau pour vérifier si les cations  $K^+$  sont insérés dans la structure (à l'intérieur des pores par exemple). Dans tous les cas, ces résultats suggèrent que le ligand n'est pas totalement déprotoné.

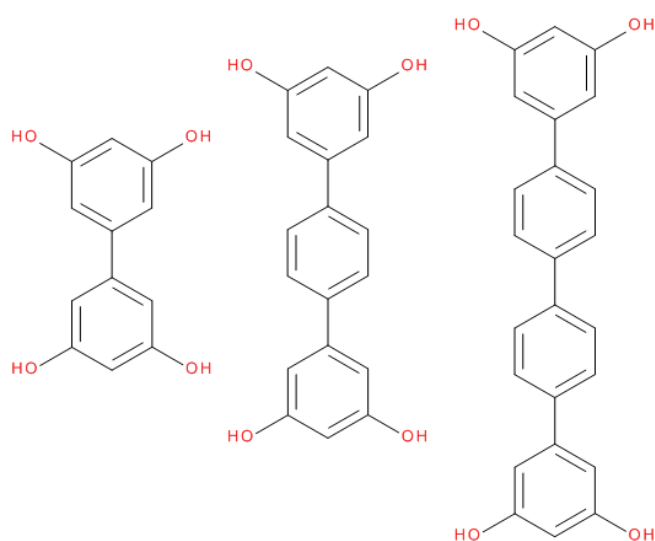
Des problèmes de reproductibilité nous ont empêchés de caractériser complètement les solides obtenus, et en particulier d'évaluer leur porosité.

Ces essais nous ont cependant permis de tirer certaines conclusions : en particulier, la formation de la phase 1(Ti) nécessite l'utilisation d'une certaine quantité de catéchol qui joue le rôle d'un acide faible et de base inorganique dans des proportions précises.

Dans un second temps, des essais préliminaires d'échange post-synthèse avec le magnésium comme cation ont été réalisés. 20 mg de la phase 1(Ti) ont été ajoutée à 10 mL d'une solution aqueuse de  $MgCl_2$  (5équivalent  $MgCl_2$ /pipérazinium) et le mélange a été ensuite laissé sous agitation à température ambiante pendant 24 et 48 heures. Après cette étape, le mélange a été filtré et un solide marron foncé a été récupéré. Ensuite, l'échantillon a été lavé avec de l'eau pure, filtré à nouveau et séché sous air. Une perte de cristallinité a été observée dans les deux cas (diminution de l'intensité des pics de Bragg). En plus, l'analyse EDX a montré un pourcentage atomique des ions  $Mg^{2+}$  négligeable par rapport aux cations  $Ti^{4+}$ . Finalement, ces essais préliminaires n'ont pas permis d'aboutir à ce jour à des résultats satisfaisants. Cette approche nécessiterait donc une étude plus approfondie en variant les conditions d'échange (temps, quantité du solide, solvant, quantité du sel de magnésium, nature du cation inorganique).

#### 4.2.2 Système bis-catéchols/Titane

L'étude de la réactivité de deux ligands polycatéchols linéaires: le biphenyl-3',3,4,4'-tétrol ( $H_4$ -BPT) et le 5,5'-(1,2,4,5-tétrazine-3,6-diyl)bis(benzène-1,2-diol) ( $H_4$ -Tz biscat) avec des précurseurs de Ti(IV) a été également réalisée. L'utilisation de cette catégorie de ligands a déjà été très récemment décrit dans la thèse de Clément Chaumont, qui visait plus particulièrement à la conception de nouvelles architectures colorées.<sup>[32]</sup> Celle-ci a été consacrée à la synthèse d'une série de ligands phénoliques à base du résorcinol, un isomère *mé*ta du catéchol (Figure 105). Ainsi, de nombreuses réactions entre ces ligands et certains alcoxydes de titane ont été réalisés, généralement sous atmosphère inerte et dans des conditions solvothermales (THF et Pyridine); néanmoins, ces expériences n'ont abouti qu'à des solides mal cristallisés. En plus, ces ligands ne pourront évidemment pas conduire à la formation de chélates comme c'est le cas avec les isomères *ortho* (catéchol).



**Figure 105.** Série de ligands synthétisés au cours des travaux de thèse de Clément Chaumont incorporant l'unité résorcinol.<sup>[33]</sup>

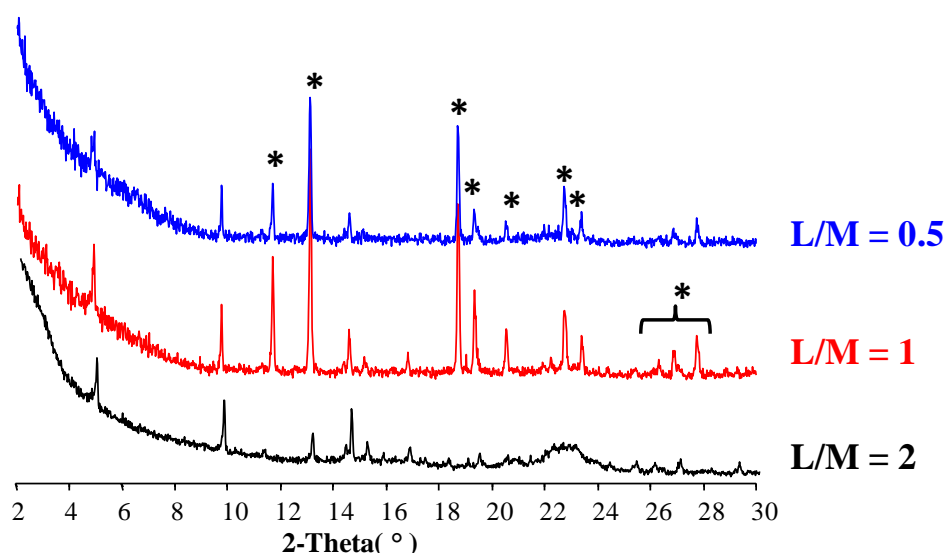
De notre côté, nous nous sommes concentrés sur des synthèses en milieux aqueux, et toujours en utilisant des dérivés *ortho*. Des tests préliminaires ont démontré que le complexe moléculaire  $Ti(cat)_3.Mg(H_2O)_6$  donnait les meilleurs résultats, sans doute du fait de sa bonne stabilité hydrothermale, conduisant à une vitesse de réaction avec les ligands polycatéchols plus faible qu'avec les autres précurseurs. D'autre part, la présence de contre-ions  $Mg^{2+}$  de petite taille, permettrait, s'ils étaient incorporés dans le solide final (comme dans la phase 1(Ti) ou le MIL-167), de diminuer la perte de porosité accessible.

Dans cette partie, nous présenterons les premiers essais exploratoires réalisés, puis nous nous focaliserons sur la synthèse et la caractérisation d'une nouvelle phase cristalline dénommée phase 3(Ti) à base de  $H_4$ -Tz biscat.

#### 4.2.2.1 Système H<sub>4</sub>-BPT/Ti<sup>4+</sup>

Dans le but d'étudier la réactivité de ce ligand vis à vis du Ti(cat)<sub>3</sub>.Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> en conditions hydrothermales (130°C, 24 heures), le rapport molaire ligand/cation métallique L/M a été pris en considération.

Différentes quantités de complexe moléculaire ont été ajoutées (L/M = 0.33, 0.5, 1 et 2) en variant dans chaque cas le taux de KOH (0, 2 et 5 équivalents KOH/Ti). L'analyse des résultats de diffraction des rayons X (Figure 106) a montré que l'addition de base ne conduit qu'à des solides amorphes. Cela pourrait s'expliquer par la solubilisation totale du complexe en milieu basique, déjà démontrée au chapitre II, ce qui conduit à une réaction très rapide. Sans ajout de base, l'utilisation d'un rapport molaire L/M = 0.5 et 1 conduit à un mélange de deux phases cristallines : la première correspond au complexe moléculaire Ti(cat)<sub>3</sub>.Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>, et la deuxième est inconnue. En diminuant la quantité de complexe (L/M = 2), l'intensité des pics de diffraction de cette phase diminue de façon significative ; cependant, la nouvelle phase n'a pu être obtenue totalement pure.



**Figure 106.** Diffractogrammes des rayons X sur poudre des précipités obtenus (\* = pics de diffraction du complexe moléculaire Ti(cat)<sub>3</sub>.Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>).

Ces premiers résultats très encourageants se sont heurtés à des problèmes de reproductibilité de la synthèse, c'est pourquoi nous nous sommes tournés vers un autre ligand linéaire.

#### 4.2.2.2 Système H<sub>4</sub>-Tzbiscat/Ti<sup>4+</sup>

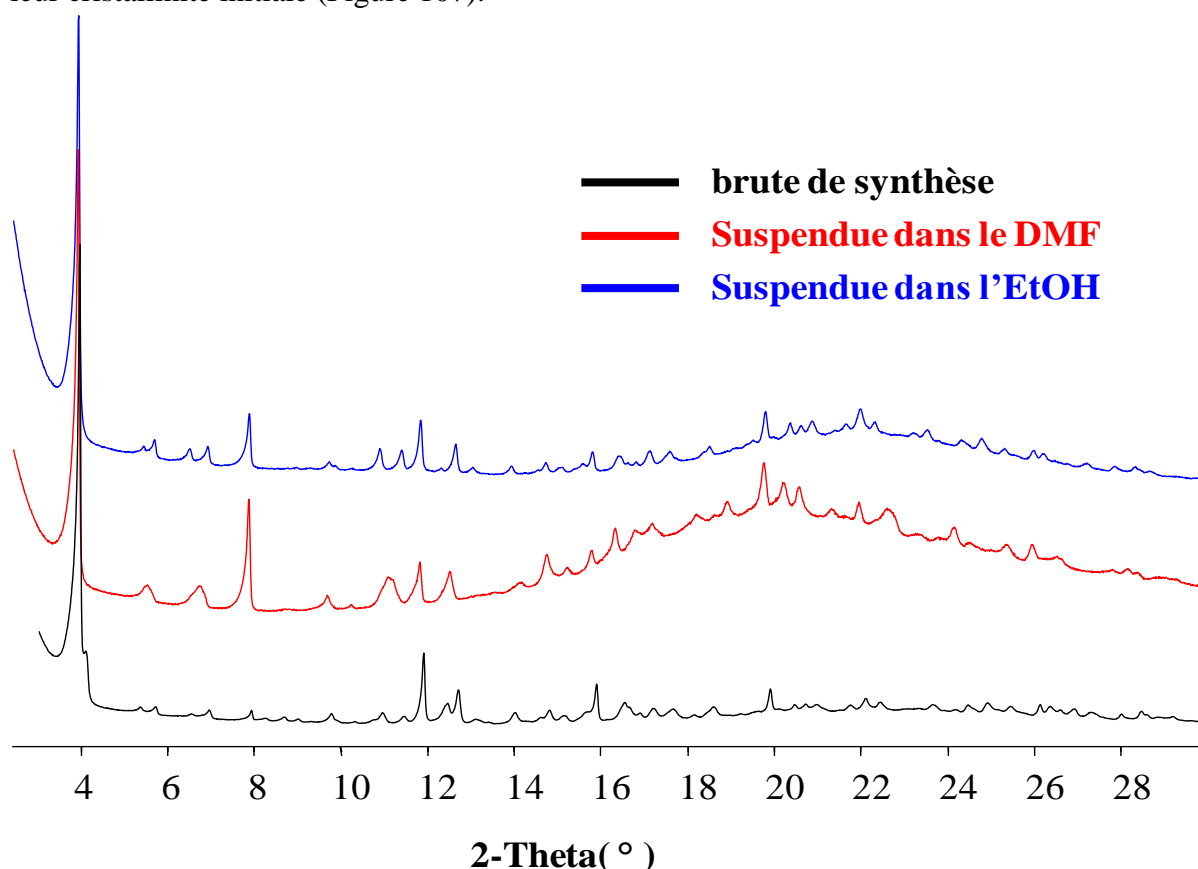
La synthèse et l'utilisation de ce ligand organique s'inspirent des travaux de Mouchaham et al.<sup>[28]</sup> avec son analogue à base de pyrogallol qui a conduit à l'obtention du MIL-163(Zr<sup>IV</sup>). Une étude systématique de l'influence des paramètres de synthèse (le rapport molaire L/M et le solvant) dans des conditions hydrothermales (130°C, 24 heures) en utilisant le complexe moléculaire Ti(cat)<sub>3</sub>.Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> comme précurseur a été réalisée à l'aide du système « haut-débit ». Celle-ci a permis d'isoler la phase 3(Ti). La préparation de ce composé à plus grande échelle a ensuite été réalisée avec succès (réacteur de 25 mL). Nous présenterons ici la synthèse et la caractérisation de cette nouvelle phase cristalline.

### **Synthèse et caractérisation d'une nouvelle phase cristalline**

Après avoir étudié certains paramètres de synthèse (température, rapport molaire ligand/cation métallique), un solide cristallin a été isolé à partir du ligand  $H_4$ -Tzbiocat et du complexe  $Ti(cat)_3.Mg(H_2O)_6$  en conditions hydrothermales à  $130^\circ C$  avec un rapport molaire ligand/cation métallique optimisé  $L/M = 2$ . La synthèse mène à la formation d'un solide marron foncé qui a ensuite été lavé au DMF à température ambiante pour éliminer toutes les traces du ligand organique libre (Annexes 7.2.3.2). La synthèse a aussi été réalisée à une température inférieure à  $130^\circ C$  ; des essais ont été également effectués au reflux mais les résultats obtenus n'ont pas été satisfaisants.

### **Diffraction des rayons X sur poudre**

La diffraction des rayons X sur poudre de ce solide cristallin a été réalisée (Annexes 7.1.5.2) sous sa forme brute de synthèse séchée (directement après la synthèse). Le solide a montré une perte de cristallinité lorsqu'il est exposé à l'air pour une durée de quelques heures. C'est pourquoi, ce dernier a été mis en suspension dans du DMF puis dans l'EtOH. La diffraction des rayons X a alors permis de vérifier que les deux formes mises en suspension retrouvaient leur cristallinité initiale (Figure 107).



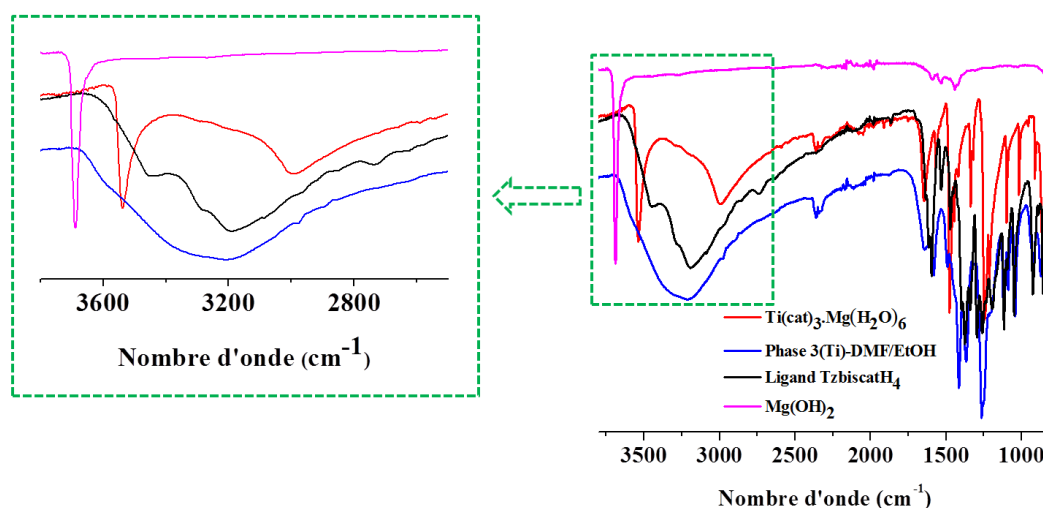
**Figure 107.** Diffractogrammes des rayons X sur poudre de la phase 3(Ti) sous sa forme brute de synthèse, suspendue dans le DMF et dans l'Ethanol.

Cette étude par diffraction des rayons X sur poudre montre clairement que la position des pics de Bragg dépend du milieu dans lequel le composé est suspendu. Cette structure présente donc un comportement légèrement flexible, ce qui suggère la présence de cavités contenant

des molécules de solvant échangeables. Lors du séchage, ce solide s'amorphise ; celle-ci n'est pas forcément associée à une dégradation chimique (rupture de liaisons) mais sans doute à une simple perte d'ordre à longue distance. En effet, le solide retrouve sa cristallinité initiale après suspension dans l'Ethanol. C'est également dans ce solvant que les pics de diffraction sont les plus fins. Les premières tentatives d'indexation par DRX poudre de la forme suspendue dans l'Ethanol ont permis de proposer une symétrie trigonale avec les paramètres de maille  $a = 31.00 \text{ \AA}$  et  $c = 40.62 \text{ \AA}$ , avec groupe d'espace le plus probable  $R3(146)$ .

### Spectroscopie infrarouge

La Figure 108 montre le spectre infrarouge de la phase 3(Ti) comparé à celui du ligand organique, du complexe moléculaire et du  $\text{Mg(OH)}_2$ . Comme pour les autres composés moléculaires décrits au sein du chapitre II (Annexes 7.3.2), il est difficile de tirer des conclusions importantes à partir de cette technique de caractérisation.



**Figure 108.** Spectre infrarouge de la phase 3(Ti) comparé à celui du ligand organique, du complexe moléculaire et du  $\text{Mg(OH)}_2$ .

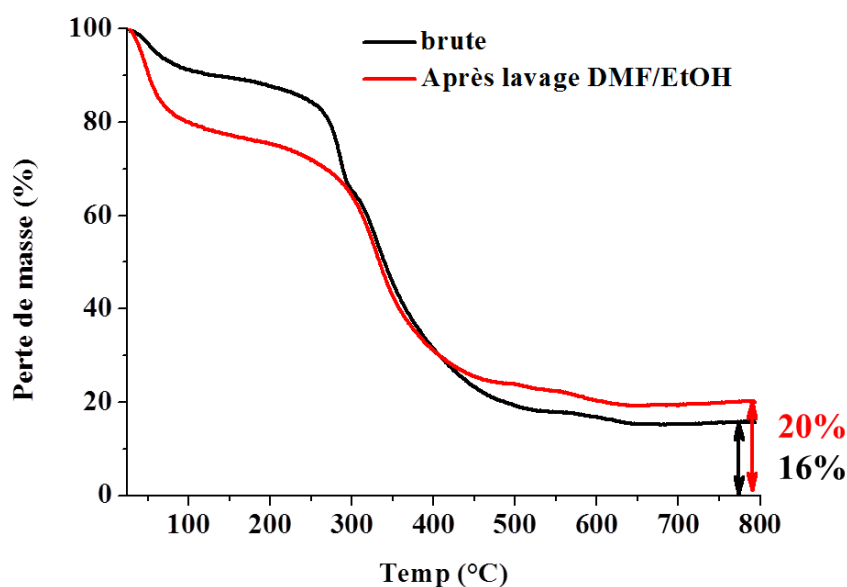
### Analyse par EDX et analyse thermogravimétrique

Dans le but de vérifier si les cations  $\text{Mg}^{2+}$  sont présents au sein de la structure, l'analyse EDX a été réalisée après le lavage de l'échantillon au DMF puis à l'EtOH. Les résultats montrent un rapport atomique moyenne  $\text{Ti}^{4+}/\text{Mg}^{2+}$  de l'ordre de 2. Les cations  $\text{Mg}^{2+}$  semblent donc être présents dans la structure, soit dans les pores, soit connectés à la charpente.

**Tableau 8.** Résultats de l'analyse EDX de la phase 3(Ti) après le lavage au DMF et à l'EtOH.

Résultats	Pourcentage atomique	
	Mg <sup>2+</sup>	Ti <sup>4+</sup>
Maximum	48	72
Minimum	28	52
Moyenne	32	68
Ecart-type	8	8

L'analyse thermogravimétrique de la phase 3(Ti) (Figure 109) a été réalisée sous oxygène, à la fois sous sa forme brute de synthèse ainsi qu'après le lavage au DMF et à l'EtOH. Les résultats ont montré une différence de pourcentage d'environ 17% (~174 g/mol) dans la partie organique. Ce comportement observé est sans doute lié au lavage de l'échantillon avec le DMF qui permet de solubiliser toutes les traces du ligand organique libre qui peuvent être présents.

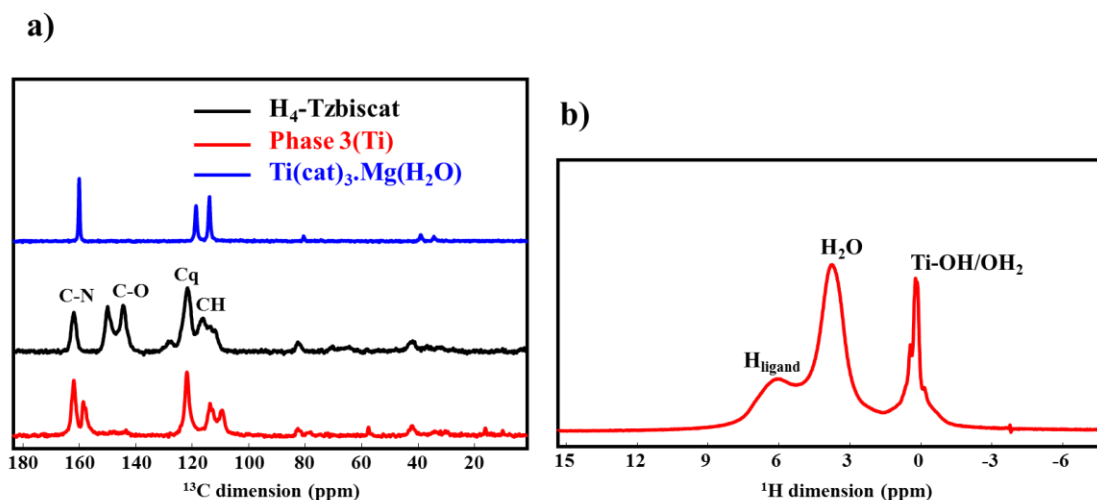


**Figure 109.** Analyse thermogravimétrique de la phase 3(Ti) avant et après le traitement au DMF et à l'EtOH.

L'analyse EDX a permis de proposer la formation de deux types d'oxyde métallique : TiO<sub>2</sub> et MgO avec une stoechiométrie de 1:0.5 (M = 100g/mol). Le calcul à partir du pourcentage de la partie organique extrait de la courbe du composé lavé au DMF et à l'EtOH (~ 56%) nous permet de calculer le rapport molaire Ti/Ligand. Cependant, l'apport de la RMN du solide était nécessaire afin d'identifier le contenu de cette phase cristalline, la présence du ligand organique et son état de protonation.

## RMN du solide

La Figure 110 montre les spectres RMN  $^1\text{H}$  et CPMAS  $^{13}\text{C}$  de la phase 3(Ti) après lavage au DMF et à l'EtOH.



**Figure 110.** Spectres RMN CPMAS  $^{13}\text{C}$  (a) et RMN  $^1\text{H}$  (b) de la phase 3(Ti) (Cq = Carbone quaternaire).

L'interprétation de ces données apporte plusieurs informations :

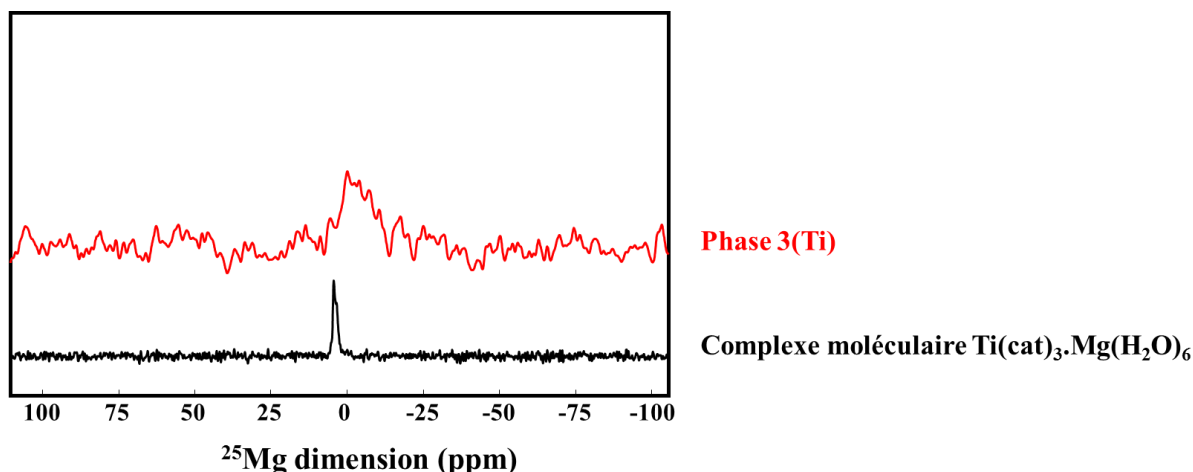
- Le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  de la phase 3(Ti) présente un signal vers 160 ppm, caractéristique du noyau tétrazine, comme le montre la comparaison au spectre du ligand organique libre. Par contre, un décalage de  $\sim 150$  ppm vers  $\sim 158$  ppm a été observé pour les carbones porteurs des groupement phénol(ate)s, ce qui conduit à supposer que toutes ces fonctions sont connectées au cation métallique. *A priori*, il n'y a pas de fonctions catéchols libres dans le solide.

- Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de la phase 3(Ti) indique la présence de molécules d'eau libres ( $\sim 3$  ppm), ainsi que celle attendue des protons aromatiques du ligand. Le signal qui apparaît vers 0.5 ppm pourrait être associé à la présence de liaisons de type Ti-OH ou Ti-OH<sub>2</sub>. Aucun signal n'est visible à haute déplacement chimique (typiquement  $> 12$  ppm), là où on peut attendre les protons associés aux groupements phénols connectés (C-O(H)-M)<sup>[27,28]</sup> : le ligand semble donc totalement déprotoné.

La combinaison de diverses techniques de caractérisation (EDX, ATG et RMN du solide) ainsi que la balance de charge ont permis de proposer la formule chimique suivante:  $\text{Ti}(\text{OH})(\text{Mg})_{0.5}(\text{Tzbiscat}).n\text{H}_2\text{O}$ . Le calcul théorique (%  $\text{TiO}_2 + \text{MgO} = 21.2\%$ ) est en bon accord avec les pourcentages expérimentaux de la courbe ATG (%  $\text{TiO}_2 + \text{MgO} = 20\%$ ).

Enfin, une étude par RMN  $^{25}\text{Mg}$  a été réalisée (Annexes 7.1.8) dans le but de clarifier l'environnement des cations  $\text{Mg}^{2+}$  présentes (Figure 111).



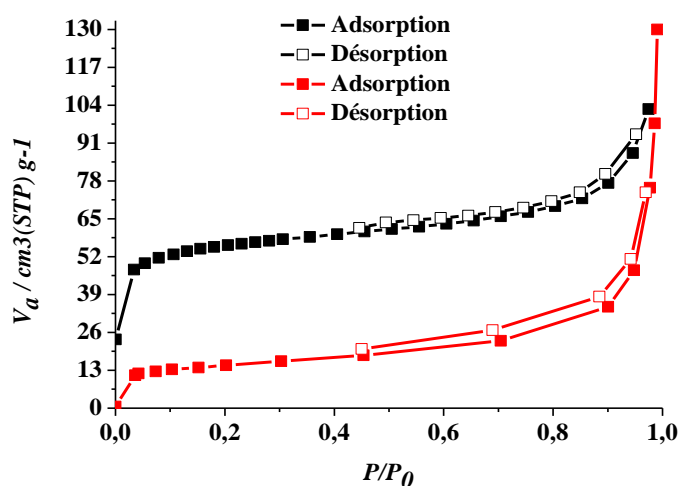


**Figure 111.** Spectres RMN  $^{25}\text{Mg}$  de la phase 3(Ti) lavé au DMF et à l'EtOH comparé à celui du complexe moléculaire  $\text{Ti}(\text{cat})_3 \cdot \text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ .

Les deux spectres des deux composés présentent un signal qui apparaît dans la même zone de déplacement chimique, ce qui suggère un environnement du  $\text{Mg}^{2+}$  similaire dans les 2 composés. Les cations  $\text{Mg}^{2+}$  peuvent être très hydratés et le signal qui apparaît vers 0.5 ppm dans le spectre RMN  $^1\text{H}$  pourrait ainsi être aussi attribué aux liaisons  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})$ .

### Mesure de porosimétrie

Une mesure de porosimétrie d'adsorption ( $\text{N}_2$ ) a été réalisée à 77K (Annexes 7.1.3). Avant la mesure, deux échantillons de la phase 3(Ti) (~ 20 mg) ont été activés avec deux méthodes différentes : la première avec la méthode classique en chauffant la poudre (filtrée et lavée au DMF et à l'EtOH) à 80°C sous un vide primaire et la deuxième avec le  $\text{CO}_2$  supercritique (5 cycles successifs) après les mêmes lavages. La Figure 112 présente les deux isothermes de sorption d'azote.



**Figure 112.** Isotherme d'adsorption/désorption ( $\text{N}_2$ ) de la phase 3(Ti) après une activation classique (rouge) et une activation  $\text{CO}_2$  supercritique (noir).

L'isotherme d'adsorption (activation classique) montre une petite quantité de N<sub>2</sub> adsorbée conduisant à une surface spécifique BET d'environ  $50 \pm 5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Le caractère poreux de cette phase a été confirmé après une activation CO<sub>2</sub> supercritique avec une surface spécifique BET de  $200 \pm 20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Ces surfaces, encore relativement modestes, pourraient résulter du comportement flexible de cette structure, qui conduirait à une contraction des pores lors du séchage. Ces résultats ouvrent cependant la voie à l'évaluation de leurs propriétés de séparation de gaz ; des mesures d'adsorption de gaz (CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>...), sont actuellement en cours (coll. Laboratoire MADIREL, Marseille).

### 4.3 Conclusions

Cette étude systématique a permis d'isoler quatre phases cristallines à base de titane et de ligands polycatéchols en conditions hydrothermales. Deux phases bien cristallisées et facilement reproductibles ont été obtenues.

Dans la première partie, nous nous sommes focalisés principalement sur la phase 1(Ti) à base du ligand H<sub>6</sub>-HHTP dont la structure a été déjà publiée très récemment par le groupe de Yaghi. Cependant, l'intérêt majeur de nos travaux réside dans la synthèse de ce solide en milieu aqueux. Cette structure a de plus démontré une stabilité importante en milieu basique (pH = 10), largement supérieure à celle du MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub>. Ces résultats constituent donc une étape importante dans le domaine de MOFs à base de titane. L'interpénétration et la présence de cations organiques dans les pores ont cependant limité la porosité de ce solide. Les différents essais effectués (échange cationique, étude de paramètre de synthèse...) dans le but d'affronter ces limitations mériteraient sans doute des études plus approfondies.

La deuxième partie a été consacrée à la synthèse hydrothermale et la caractérisation de la phase 3(Ti) à base du ligand H<sub>4</sub>-Tzbiscat. Celle-ci a montré une certaine microporosité, due probablement à l'absence d'espèces organiques volumineuses dans les pores. Les cations Mg<sup>2+</sup>, à priori, présents dans les pores, conduisent à des propriétés de conductivité ionique, de séparation ou de catalyse intéressantes. Cependant, ce composé ne reste cristallin que suspendu dans des solvants, ce qui pourrait constituer une limitation importante sur le plan applicatif.

Finalement, ces résultats ont confirmé l'intérêt des ligands polycatéchols dans la synthèse de nouveaux MOFs. En particulier, le pouvoir complexant chélate très fort et leur caractère basique qui conduit à des liaisons titane-ligand très fortes. Celles-ci peuvent se former en milieu aqueux, même basique. C'est une différence importante avec les carboxylates, pour lesquels la présence d'eau (solvant) conduit très généralement à la formation de l'oxyde.

#### 4.4 Références

- [1] N. Schweigert, A. J. B. Zehnder, R. I. L. Eggen, *Environ. Microbiol.* **2001**, *3*, 81.
- [2] J. A. Dean, N. A. Lange, *Lange's Handbook of Chemistry*, McGraw-Hill, New York, **1999**.
- [3] K. N. Raymond, C. J. Carrano, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 183.
- [4] K. N. Raymond, W. R. Harris, C. J. Carrano, F. L. Weitzl, in *Inorg. Chem. Biol. Med.* (Ed.: A.E. Martell), AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, WASHINGTON, D.C., **1980**, pp. 313–332.
- [5] R. N. Kapoor, R. C. Mehrotra, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* **1957**, *293*, 92.
- [6] J. L. Martin, **1975**, 572.
- [7] B. J. Intorre, A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3618.
- [8] P. Wardman, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18*, 1637.
- [9] P. M. Wood, *Trends Biochem. Sci.* **1987**, *12*, 250.
- [10] Y. A. Ilan, D. Meisel, G. Czapski, *Isr. J. Chem.* **1974**, *12*, 891.
- [11] S. Ghumaan, B. Sarkar, S. Maji, V. G. Puranik, J. Fiedler, F. A. Urbanos, R. Jimenez-Aparicio, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Chem. - Eur. J.* **2008**, *14*, 10816.
- [12] Y.-F. Han, Y.-J. Lin, W.-G. Jia, G.-X. Jin, *Organometallics* **2008**, *27*, 4088.
- [13] B. Li, J. Tao, H.-L. Sun, O. Sato, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, *Chem. Commun.* **2008**, 2269.
- [14] J. L. Bolton, E. Pisha, F. Zhang, S. Qiu, *Chem. Res. Toxicol.* **1998**, *11*, 1113.
- [15] A. H. Neilson, A. Allard, P. Hynning, M. Remberger, *Toxicol. Environ. Chem.* **1991**, *30*, 3.
- [16] R. Capasso, A. Evidente, L. Schivo, G. Orru, M. A. Marcialis, G. Cristinzio, *J. Appl. Bacteriol.* **1995**, *79*, 393.
- [17] P. W. Milligan, M. M. Häggblom, *Environ. Toxicol. Chem.* **1998**, *17*, 1456.
- [18] B. F. Abrahams, J. Coleiro, B. F. Hoskins, R. Robson, *Chem. Commun.* **1996**, 603.
- [19] B. F. Abrahams, J. Coleiro, K. Ha, B. F. Hoskins, S. D. Orchard, R. Robson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1586.
- [20] B. F. Abrahams, T. A. Hudson, L. J. McCormick, R. Robson, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 2717.
- [21] M. Hmadeh, Z. Lu, Z. Liu, F. Gándara, H. Furukawa, S. Wan, V. Augustyn, R. Chang, L. Liao, F. Zhou, E. Perre, V. Ozolins, K. Suenaga, X. Duan, B. Dunn, Y. Yamamoto, O. Terasaki, O. M. Yaghi, *Chem. Mater.* **2012**, *24*, 3511.
- [22] N. T. T. Nguyen, H. Furukawa, F. Gándara, C. A. Trickett, H. M. Jeong, K. E. Cordova, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15394.
- [23] B. F. Abrahams, N. J. FitzGerald, R. Robson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2896.
- [24] B. F. Abrahams, B. A. Boughton, N. J. FitzGerald, J. L. Holmes, R. Robson, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 7404.
- [25] B. F. Abrahams, N. J. FitzGerald, T. A. Hudson, R. Robson, T. Waters, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3129.
- [26] B. Aurivillius, C. Särnstrand, K. Bergesen, L. V. Vilkov, M. Sandström, *Acta Chem. Scand.* **1976**, *30a*, 232.
- [27] L. Cooper, N. Guillou, C. Martineau, E. Elkaim, F. Taulelle, C. Serre, T. Devic, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 6281.

- [28] G. Mouchaham, L. Cooper, N. Guillou, C. Martineau, E. Elkaïm, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Allain, G. Clavier, C. Serre, T. Devic, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13297.
- [29] K. Morimoto, T. Dohi, Y. Kita, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 1659.
- [30] C. B. Stevens, J. M. Hanna, R. K. Lammi, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2013**, *23*, 1703.
- [31] Y. Fu, Y. Liu, Z. Shi, B. Li, W. Pang, *J. Solid State Chem.* **2002**, *163*, 427.
- [32] C. Chaumont, Vers La Conception de Matériaux Hybrides Colorés À Base de Titane, Université de Strasbourg, **2014**.
- [33] C. Chaumont, P. Mobian, N. Kyritsakas, M. Henry, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 6845.

# Chapitre V

---

## **Tests de photoactivité**

## **Sommaire**

5.1	Introduction générale .....	167
5.2	La photocatalyse : introduction.....	168
5.2.1	Les semi-conducteurs classiques .....	168
5.2.2	Les « MOFs » : une nouvelle opportunité en photocatalyse hétérogène .....	171
5.2.2.1	Le comportement photocatalytique des MOFs .....	171
5.2.2.2	Le transfert de charge Ligand-Métal (LMCT).....	173
5.2.2.2.1	Rôle du ligand organique .....	173
5.2.2.2.2	Effet du cation métallique .....	174
5.3	Etude des propriétés d'absorption optique.....	175
5.4	Mesures de photoconductivité .....	177
5.5	Activité photocatalytique : réduction des protons .....	178
5.6	Conclusions.....	181
5.7	Références.....	182

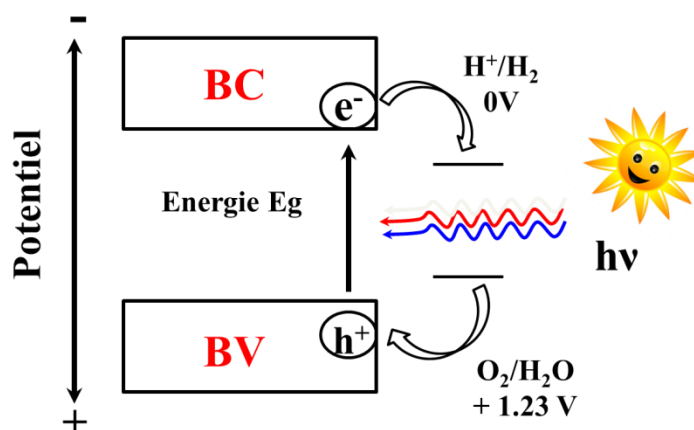
## 5 Chapitre V : Tests de photoactivité

### 5.1 Introduction générale

Dans le chapitre II, la synthèse et la caractérisation de catécholates de titane moléculaires ont été décrites. Ces composés présentent une bonne stabilité en milieu neutre et basique ainsi qu'une coloration rouge foncée associée à un transfert de charge Ligand-Métal et une large absorption dans le visible, comme déjà décrit dans la littérature.<sup>[1]</sup>

Ensuite, dans les chapitres III et IV, la synthèse et la caractérisation de nouveaux polymères de coordination à base de titane et de dérivés phénoliques ont été mises en avant. Il a été démontré que cela permet l'obtention de solides cristallisés également colorés, à charpente ouverte et malgré certaines limitations en termes de porosité accessible.

Ces résultats nous ont incité à étudier certaines propriétés optiques de ces solides pour confirmer d'une part leur absorption dans le visible, et d'autre part évaluer la mobilité des charge au sein de ces matériaux Enfin, nous avons évalué l'activité photocatalytiques de ces solides pour la production de H<sub>2</sub> en présence d'eau, ce qui constitue l'une des applications en photocatalyse ayant reçu ces dernières années une attention considérable pour la production propre d'énergie.<sup>[2-4]</sup> Le principe de celle-ci est présenté dans la Figure 113.



**Figure 113.** Schéma représentatif du principe de la réaction photocatalytique de décomposition de l'eau en O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> en présence d'un semi-conducteur classique.

Nous débuterons ce chapitre par un bref rappel bibliographique sur la photocatalyse hétérogène, en partant de l'utilisation des semi-conducteurs usuels pour aller vers celles de solides hybrides poreux de type « MOFs », en mettant en avant leurs avantages et limitations actuelles. Ensuite, dans une deuxième partie nous présenterons les résultats relatifs aux propriétés optiques ainsi que les mesures de photoconductivité des solides obtenues au sein des chapitres précédents. Finalement, les résultats des tests photocatalytiques préliminaires seront discutés.

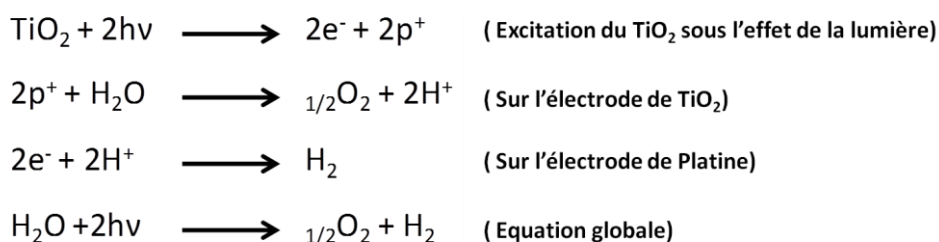


## 5.2 La photocatalyse : introduction

Avec l'augmentation de la demande mondiale en énergie et la diminution des réserves de combustibles fossiles, trouver des sources alternatives et durables d'énergie est devenu à ce jour un objectif prioritaire mais soulevant de très grands défis scientifiques et techniques.

La lumière du soleil est celle qui fournit la source d'énergie renouvelable la plus attractive et abondante pour répondre aux besoins énergétiques de l'humanité. En s'inspirant de la photosynthèse naturelle, la communauté scientifique s'est depuis longtemps intéressée à la construction de systèmes photosynthétiques artificiels en utilisant des matériaux organiques et/ou inorganiques pour récolter l'énergie solaire et permettre des réactions photochimiques similaires. Cela a naturellement conduit au développement de la photocatalyse particulièrement au cours des trois dernières décennies. Elle trouve de nombreuses applications dans des domaines aussi variés que la purification de l'eau et de l'air, la destruction des microorganismes, les surfaces autonettoyantes, la production de dihydrogène de l'eau...<sup>[4-10]</sup>

Le premier exemple d'un composé ayant des propriétés photocatalytiques a été décrit par Fujishima et Honda<sup>[5]</sup> en 1972 avec le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  comme un photocatalyseur pour la réaction de décomposition de l'eau en  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2$  selon le mécanisme suivant :



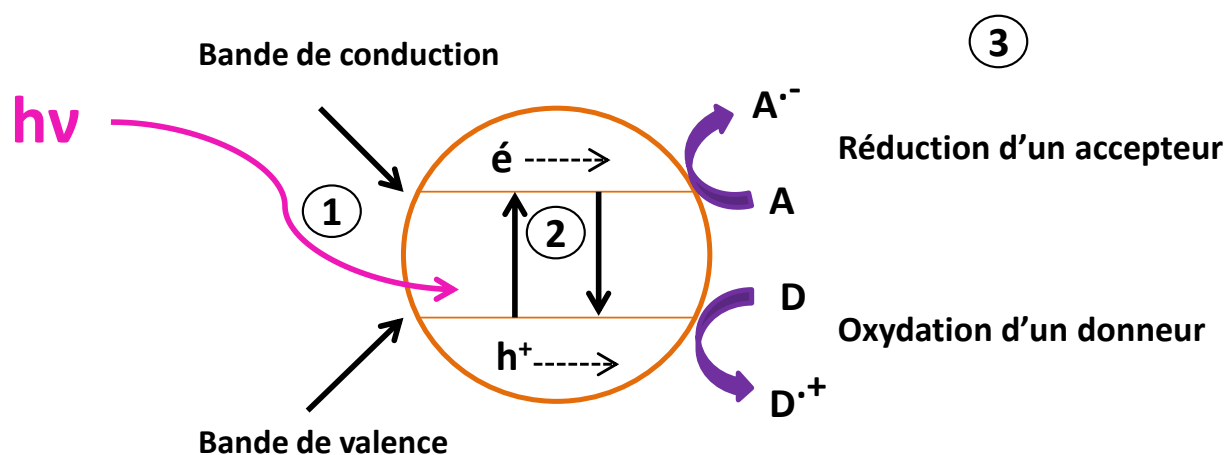
**Figure 114.** Mécanisme de décomposition de l'eau sous l'effet de la lumière.<sup>[5]</sup>

Cette découverte a suscité depuis un engouement très important, et a poussé au développement de nouveaux photocatalyseurs pour la conversion photochimique de l'énergie solaire. Depuis lors, différents types de matériaux tels que les semi-conducteurs, les zéolithes dopées avec des métaux nobles, des complexes métalliques etc... ont été explorés pour la photosynthèse artificielle.<sup>[11-21]</sup> L'ingénierie de ces matériaux dans diverses nanostructures a également été étudiée intensivement afin d'optimiser leurs propriétés photocatalytiques.<sup>[21-23]</sup>

### 5.2.1 Les semi-conducteurs classiques

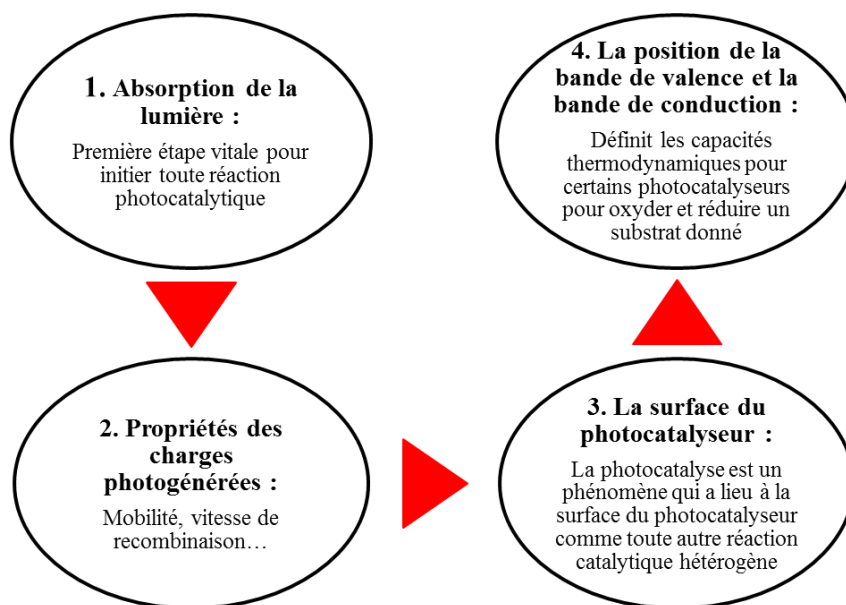
Le principe de la photocatalyse repose principalement sur l'absorption, par un photocatalyseur, d'une radiation lumineuse d'énergie supérieure ou égale à l'énergie de sa bande interdite ( $E_g$ ) (différence d'énergie entre la bande de valence BV et la bande de conduction BC, voir Figure 115) qui caractérise un semi-conducteur. Cette absorption d'énergie entraîne une excitation du semi-conducteur (SC) et donc un passage des électrons de la bande de valence à la bande de conduction en créant des lacunes électroniques « trous  $h^+$  » dans la bande de valence. Les charges libres générées peuvent ainsi suivre plusieurs chemins en se déplaçant dans les bandes du semi-conducteur. D'une part, soit elles se recombinent et perdent ainsi l'énergie acquise sous forme radiative (photoluminescence) ou

alors de manière non-radiative (chaleur). En photocatalyse, ce phénomène est indésirable et différentes stratégies sont mise en place pour éviter une recombinaison trop rapide de charges. L'une des stratégies les plus courantes est l'utilisation d'agents sacrificiels, par exemple donneurs d'électrons (par exemple, la triéthylamine TEA) afin de piéger les trous et réduire ainsi la recombinaison.<sup>[24]</sup> Une autre possibilité consiste à favoriser la migration des charges vers la surface du semi-conducteur pour réagir avec des espèces chimiques (réaction oxydoréduction). Par ailleurs, les réactions redox peuvent avoir lieu seulement si les potentiels de la bande de valence et de conduction du semi-conducteur sont compatibles avec ceux des substrats.



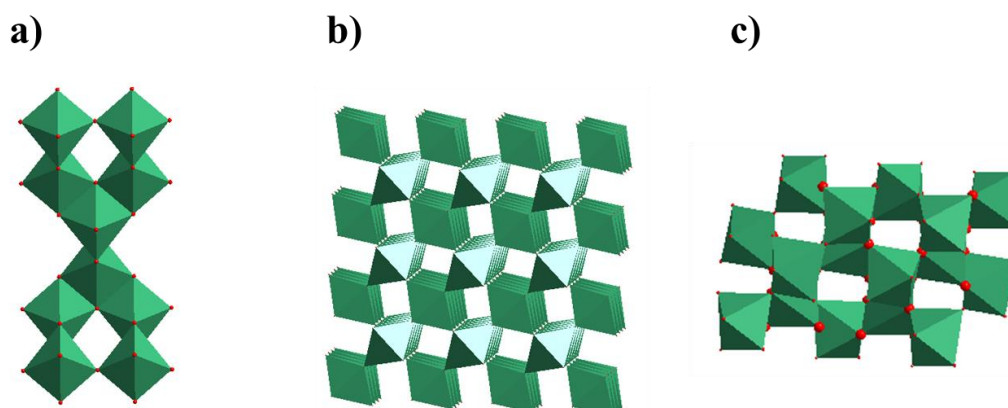
**Figure 115.** Illustration du mécanisme de la réaction photocatalytique sous l'effet de l'irradiation en présence d'un semi-conducteur.

Cette représentation simplifiée est essentielle pour la compréhension des concepts de base à l'origine des stratégies de développement des photocatalyseurs hétérogènes. Finalement, ce mécanisme peut être schématisé de la façon suivante.



**Figure 116.** Schéma représentatif des aspects les plus importants gouvernant la photocatalyse.

Parmi les divers cations de métaux ayant une valence élevée, il est connu que leurs oxydes métalliques, dans leur état d'oxydation le plus élevé, présentent des propriétés semi-conductrices.<sup>[25]</sup> L'exemple le plus largement étudié est le  $\text{TiO}_2$ . Il est chimiquement inerte et résistant aux acides et à la photocorrosion, possède un coût relativement faible et est peu toxique. Toutes ces propriétés en ont fait un acteur majeur en photocatalyse. Du point de vue cristallographique,  $\text{TiO}_2$  existe sous différentes formes cristallines. La forme rhomboédrique « Brookite » et les deux formes quadratiques « Rutile » et « Anatase » sont les plus répandus. L'anatase est la forme la plus photoactive, la largeur de sa bande interdite ( $E_g$ ) est de 3.2 eV.<sup>[26]</sup> Les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  anatase ont attiré une attention considérable notamment de par leur utilisation dans les cellules photovoltaïques dites de Grätzel.<sup>[27,28]</sup>



**Figure 117.** Les structures cristallines des polymorphes de  $\text{TiO}_2$  : (a) Anatase, (b) Rutile et (c) Brookite.

Les semi-conducteurs à base d'autres cations ayant la configuration  $d^0$  tels que  $Ta^{5+}$  et  $Nb^{5+}$ , ainsi que des oxydes ou des nitrures d'éléments  $d^{10}$  tels que  $Bi^{3+}$ ,  $In^{3+}$  ou  $Ga^{3+}$ , sont parmi les nouvelles familles de photocatalyseurs les plus intéressants. Par ailleurs, certains semi-conducteurs usuels tels que ZnO ou CdS, préalablement peu étudiés en raison de leur faible stabilité sous irradiation, ont été depuis reconsidérés.<sup>[29]</sup>

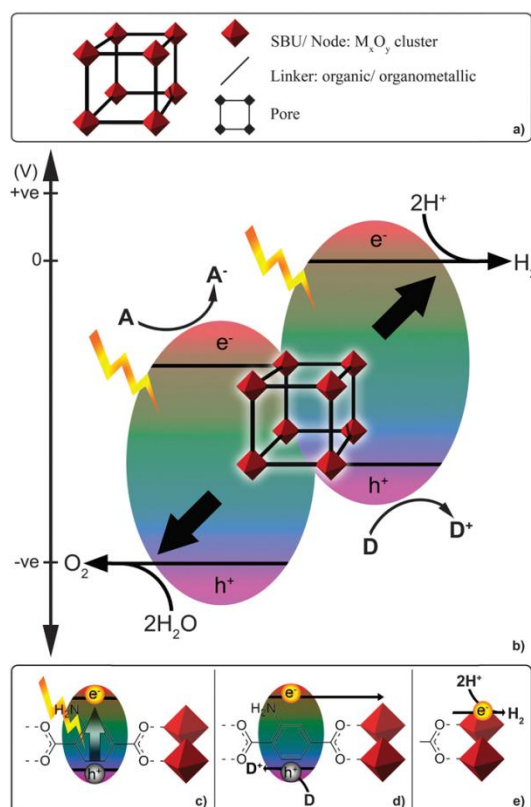
## 5.2.2 Les « MOFs » : une nouvelle opportunité en photocatalyse hétérogène

Au cours des dernières années, les solides hybrides poreux ou «MOFs » ont été considérés comme des candidats intéressants pour un certain nombre d'applications (cf chapitre I). Cela inclut la photosynthèse artificielle<sup>[30-34]</sup>, qui a été initiée il y a près d'une décennie, en raison des similitudes évidentes entre les MOFs à base d'oxoclusters métalliques et les oxydes de métaux de transition. Plusieurs revues ont été publiées depuis portant sur l'utilisation des MOFs pour de telles applications.<sup>[33-37]</sup> Ces polymères de coordination, construits à partir d'entités inorganiques (SBU, ions métalliques ou clusters) et de ligands organiques reliés entre eux par des liaisons iono-covalentes, se distinguent des matériaux inorganiques traditionnels. Ils peuvent être synthétisés à partir de briques de construction moléculaires bien définis et peuvent ainsi être considérés comme un arrangement régulier d'entités catalytiques.<sup>[38]</sup> Leur grande surface spécifique avec des canaux et des pores ouverts de géométrie facilement modulables permet de plus la diffusion aisée d'espèces en leur sein. Toutes ces caractéristiques rendent ce type de solide attractif en vue d'applications en photocatalyse.

### 5.2.2.1 Le comportement photocatalytique des MOFs

Le comportement semi-conducteur des MOFs a été étudié pour la première fois avec le dicarboxylate de zinc MOF-5<sup>[39]</sup> ( $E_g = 3.4$  eV) (cf chapitre I) dans lequel les clusters  $ZnO_4$  ont été considérés comme des clusters semi-conducteurs connectés entre eux par les ligands organiques qui jouent le rôle d'antennes à photons<sup>[40-44]</sup>. Le comportement photocatalytique de MOFs à base de titane connus a été déjà décrit au sein du chapitre I.

En photocatalyse hétérogène, ces matériaux constituent le système au cœur duquel se produit la réaction<sup>[41,42,45-47]</sup>. En particulier, sous irradiation lumineuse, les ligands organiques qui jouent le rôle d'antennes absorbent la lumière et deviennent excités ; la photogénération des charges mobiles qui se produit s'accompagne d'un transfert de charge Ligand-Métal entre les orbitales HOMO du ligand (donneur d'électrons) et les orbitales 3d vides LUMO du cation métallique (accepteur d'électrons) induisant ainsi une réaction photoredox hétérogène (Figure 118).



**Figure 118.** (a) Les nœuds inorganiques (SBU) et les ligands organiques, (b) Schéma conceptuel pour la réaction photocatalytique de décomposition de l'eau en présence d'un MOF, d'un accepteur et d'un donneur, respectivement, (c) L'absorption de la lumière par le ligand organique (d) la photogénération des charges (électrons et trous) et (e) le phénomène de transfert d'électrons vers le noeud inorganique (LMCT) et la réduction du proton en H<sub>2</sub>.<sup>[48]</sup>

Ce phénomène exige idéalement un caractère semi-conducteur des MOFs qui est fortement lié à l'absorption de la lumière et le transfert de charge Ligand-Métal. De plus, une certaine stabilité thermique mais surtout hydrolytique est requise pour de telles applications. Cependant, certaines limitations existent :

1. La **stabilité chimique** : la plupart des MOFs possèdent une stabilité hydrolytique limitée, ce qui restreint d'autant leur utilisation pour par exemple la production de H<sub>2</sub> en dissociant l'eau et/ou la réduction du CO<sub>2</sub> en milieu aqueux. Un certain nombre de structures à base de cations métalliques tri- et tétravalents tels que Zr<sup>4+</sup>, Ti<sup>4+</sup> et Fe<sup>3+</sup> et de ligands carboxylates (UiO-66, MIL-140, MIL-125, MIL-101) ont toutefois démontré une stabilité hydrothermale relativement élevée. Le développement de ce type de MOFs plus « stables » ouvre donc de nouvelles perspectives pour ce type d'applications. Ceci a été déjà discuté au sein du chapitre I.
2. Les **propriétés optiques** : la grande majorité des MOFs à base de cations usuels en photocatalyse (Ti, Zr...) conduisent à une absorption très majoritairement dans l'UV.

3. La **mobilité des charges** : la mesure indirecte de la photoconductivité est possible au travers de la technique « TRMC » ou « Time-Resolved Microwave Conductivity » ce qui permet de détecter la variation de la conductivité au moyen de l'interaction des micro-ondes avec un support conducteur et peut être exprimé comme un produit de l'intensité de l'impulsion  $I_0$ , de la mobilité de charge  $\sum\mu$  et du rendement quantique initiale  $\Phi_0$  (Annexes 7.3.3.8); celle-ci est considérée comme un outil clé pour l'étude de matériaux en photocatalyse.<sup>[49]</sup> Les valeurs de la mobilité de charges reportées à ce jour pour les MOFs sont très modestes et se situent entre  $10^{-5}$  et  $4.10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ .<sup>[35]</sup> Par exemple, le MIL-125(Ti)<sup>[46]</sup>, un exemple type de MOF photoactif, possède une mobilité de charge très faible ( $\sim 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$ ) qui de plus diminue avec la température au contraire du  $\text{TiO}_2$  qui présente une conductivité autour de  $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ S}^{-1}$  indépendante de la température.<sup>[50,51]</sup> Ceci s'explique par le fait que les clusters de titane sont isolés par les ligands organiques et donc que ces MOFs à base d'oxo-clusters ne sont pas photoconducteurs.

Dans le but de pallier ces limitations, ces matériaux ont été parfois utilisés soit comme co-catalyseurs (en présence de semi-conducteurs ou de photosensibilisateur...) qui favorisent les processus cinétiques (transfert de charge et réaction redox)<sup>[32,52,53]</sup>, ou bien comme solides « hôtes » avec l'encapsulation de sites actifs ou de groupements fonctionnels au sein des pores, avec à la clé une performance catalytique améliorée.<sup>[54-56]</sup>

Cependant, comme discuté précédemment, l'avantage des MOFs réside dans leur caractère flexible en termes de structure et de composition ce qui permet de moduler facilement leurs propriétés.

### 5.2.2.2 Le transfert de charge Ligand-Métal (LMCT)

Les propriétés optiques sont gouvernées par la synergie entre le ligand organique et le cation métallique.

#### 5.2.2.2.1 Rôle du ligand organique

La partie organique peut être facilement modifiée dans les MOFs notamment par l'utilisation de ligands organiques fonctionnalisés par synthèse directe ou par des traitements post-synthétiques. Par la première méthode, les ligands organiques sont introduits lors de la synthèse du MOF avec à la clé des propriétés d'absorption de la lumière connues. En général, les transitions optiques d'intérêt sont celles liées au transfert de charge Ligand-Métal (LMCT). L'énergie nécessaire pour induire ces transitions dépend d'une part du degré de conjugaison du système aromatique du ligand organique et d'autre part du cation métallique auquel le ligand est coordonné. Cet effet a trouvé sa première preuve expérimentale dans une série de MOFs isoréticulaires adoptant la topologie du MOF-5 avec différents ligands bidentates.<sup>[43]</sup> La stratégie générale la plus répandue consiste à utiliser des ligands fonctionnalisés tels que l'acide aminotéréphtalique : le groupement amino conduit à l'augmentation du niveau de la HOMO (ou plutôt ici du niveau de la bande de valence BV) et aboutit à une absorption dans le visible. Ce résultat a été observé avec le MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> avec à la clé une activité photocatalytique dans le visible.<sup>[57]</sup>

Les modifications post-synthèse peuvent aussi aider à introduire certaines fonctionnalités. Par exemple, pour le MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub>, cette fonction a été utilisée pour greffer un groupement

de type azobenzène, absorbant fortement dans la visible. Cette amélioration significative de l'absorption de la lumière a conduit à une activité photocatalytique élevée pour la réaction d'oxydation de l'alcool benzylique.<sup>[58]</sup>

Une étude récente a par ailleurs démontré que la nature du ligand gouverne la durée de vie de l'état excité, le groupement amino permettant de prolonger celle-ci en jouant le rôle d'un donneur d'électrons qui stabilise les trous photogénérés.<sup>[59]</sup>

Si la fonctionnalisation joue donc un rôle très important, le choix initial des fonctions complexantes du ligand organique peut également influencer fortement les propriétés optiques. Les rappels bibliographiques précédents montrent en effet clairement que l'utilisation d'un couple Ligand (portant la fonction phénolate)/Titane(IV) conduit à l'obtention de solides colorés. Plus particulièrement, les catécholates de titane moléculaires possèdent une absorption dans le visible associé à un transfert de charge Ligand-Métal. A ce stade, il est important de rappeler que le système catéchol(molécule à colorant)/TiO<sub>2</sub> est considéré à ce jour comme un système prometteur pour les cellules solaires à colorant.<sup>[60-66]</sup> Les catéchols ont été considérés typiquement comme des groupements d'ancrage pour les colorants organiques et inorganiques.<sup>[67]</sup> En plus, il a été déjà démontré que lorsque les molécules de catéchol interagissent avec la surface du TiO<sub>2</sub>, un complexe très stable se forme et se traduit également par la présence de complexes en surface présentant des propriétés optiques différentes par rapport à la fois au TiO<sub>2</sub> et au catéchol. En pratique, l'addition de ce ligand à une solution de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> qui initialement présente une absorption vers 320 nm, aboutit à une coloration de la solution (rouge).<sup>[68]</sup> Cette coloration est accompagnée par l'observation d'une nouvelle bande d'absorption dans l'intervalle comprise entre 420 et 430 nm et qui correspond à une transition optique : transfert de charge du ligand aromatique vers la bande de conduction du semi-conducteur. De plus, une bande supplémentaire apparaît vers 275 nm liée à une transition intra-ligand  $\pi-\pi^*$ .<sup>[64,65,69-71]</sup> Un tel contrôle des propriétés d'absorption par l'utilisation des ligands polycatéchols ou phénoliques avec le titane pourrait donc probablement conduire à une amélioration des propriétés optiques du MOF.

#### 5.2.2.2 Effet du cation métallique

Une autre approche intéressante pour modifier les propriétés optiques des MOFs consiste à changer le cation métallique au sein de l'unité de construction du MOF [ex. MIL-101(Cr) par rapport au MIL-101(Fe)]<sup>[72]</sup>, les principales transitions optiques attribuées au transfert de charge (LMCT) étant dépendantes de la nature des orbitales des centres métalliques. Il a ainsi été décrit précédemment que les matériaux à base de Fer, Cadmium, Cobalt, et Nickel possèdent une activité photocatalytique dans le visible associée aux transitions correspondantes provenant des cations métalliques.<sup>[73,74]</sup> Si l'on considère les deux structures MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> et de l'UiO-66(Zr)-NH<sub>2</sub>, très étudiées à ce jour en photocatalyse avec les MOFs, toutes deux construites à partir du même ligand et de clusters inorganiques à base de cations métalliques d<sup>0</sup> et possédant des topologies similaires (cubique face centrée), des études indépendantes ont révélé que les transitions optiques correspondantes au MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub><sup>[27,71]</sup> sont décalées par rapport à celles de l'UiO-66(Zr)-NH<sub>2</sub><sup>[75,76]</sup> d'environ 40 nm, le tout associé à une activité photocatalytique plus importante pour la production de dihydrogène à partir de l'eau. Très récemment, Nasalevich et al.<sup>[77]</sup> ont étudié l'origine électronique de l'activité photocatalytique des MOFs à base de cations métalliques d<sup>0</sup>. Ils ont

démontré, en se basant sur la spectroscopie d'absorption transitoire, la résonance paramagnétique électronique et la théorie fonctionnelle de la densité (DFT), que cette différence est attribuable à la nature différente des états excités dans ces MOFs. Dans le cas de l'UiO-66(Zr)-NH<sub>2</sub>, la transition BV-BC est basée seulement sur le ligand organique (aucune formation de cation Zr<sup>3+</sup>) et possède une durée de vie très courte. Cependant, l'état excité (LMCT) du MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub> est stabilisé par la formation de cations Ti<sup>3+</sup> et la durée de vie de cet état est 13 fois plus élevée que celle de l'UiO-66(Zr)-NH<sub>2</sub>.

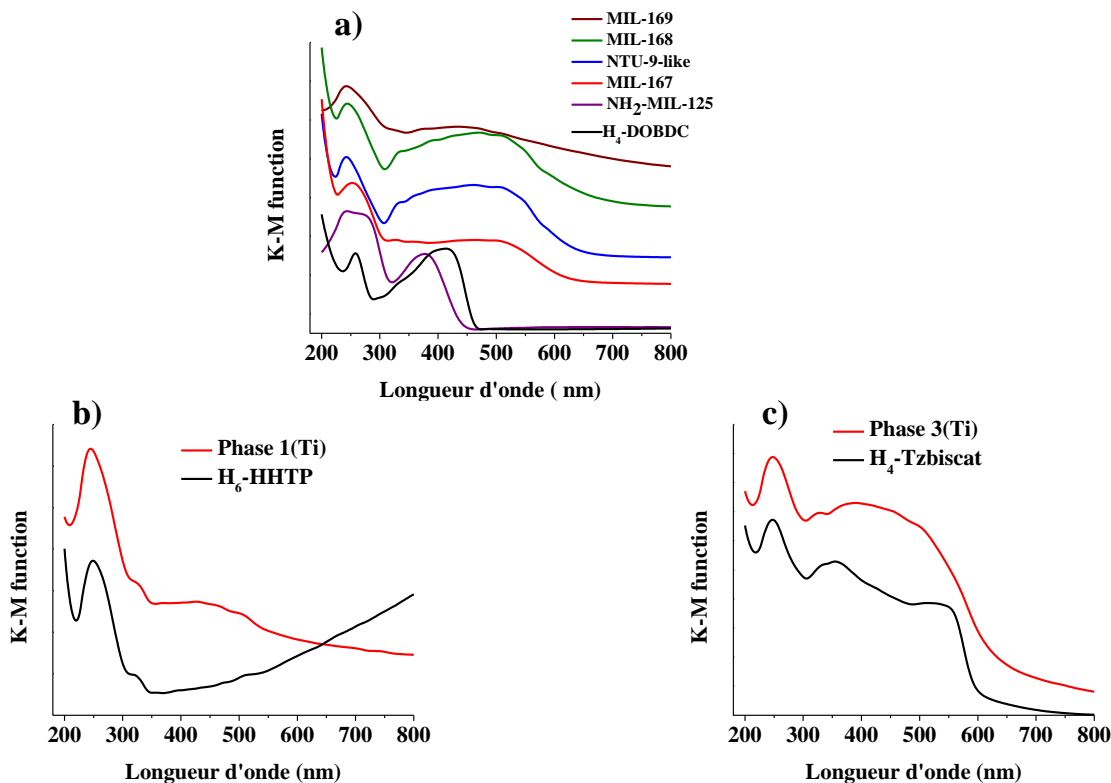
L'étude de l'état de l'art dans ce domaine a permis de confirmer le plein essor de cette thématique qui vise à utiliser les avantages des MOFs en photocatalyse. Cependant, la conception de nouveaux MOFs à la fois stables et photoactifs dans le visible reste un défi étant donné l'activité photocatalytique encore limitée par rapport aux autres types de photocatalyseurs.

Considérant l'obtention des polymères de coordination colorés à base de titane et de ligands phénoliques décrits dans les derniers chapitres (III et IV), l'objectif principal de ce chapitre consistait à étudier les propriétés optiques et à mesurer la photoconductivité de ces solides afin de les tester ensuite comme photocatalyseur hétérogène dans la réaction de production de dihydrogène. Cette étude a été menée en collaboration avec l'équipe du Prof. Jorge Gascon, TUDelft, Pays-Bas.

### **5.3 Etude des propriétés d'absorption optique**

Les propriétés d'absorption optiques des différents polymères de coordination à base d'acide 2,5-dihydroxytéréphtalique (MIL-167, MIL-168, MIL-169 et « NTU-9-like »), du 2, 3, 6, 7, 10, 11-hexahydroxytriphenylène [phase 1(Ti)] et du 5,5'-(1,2,4,5-tétrazine-3,6-diyl)bis(benzène-1,2-diol) [phase 3(Ti)], décrits dans les chapitres précédents, ont été évaluées par spectroscopie UV-visible en réflectance diffuse (Annexes 7.3.3.7). Les spectres d'absorption associés sont présentés en Figure 119.





**Figure 119.** Spectres UV/VIS des différents polymères de coordination obtenus durant cette thèse, comparés à ceux des ligands organiques correspondants.

Dans la Figure 119a, le spectre d'absorption du ligand H<sub>4</sub>-DOBDC (noir) présente deux bandes d'absorptions principales vers 250 et 400 nm. Tous les polymères de coordination (rouge foncé) construits à partir de ce ligand présentent des spectres quasi similaires avec une bande centrée vers 250 nm et une large bande couvrant la zone allant de 300 à 600 nm.

Dans la Figure 119b, le spectre d'absorption du ligand H<sub>6</sub>-HHTP (noir) présente une bande d'absorption vers 250 nm et une autre très large qui débute vers 400 nm et continue jusqu'à 800 nm avec une intensité croissante [un problème dans la mesure vue la couleur très foncée de ce ligand organique (noir)]. Quant au polymère de coordination correspondant, une bande similaire apparaît vers 250 nm et une bande large couvrant la zone 300-700nm.

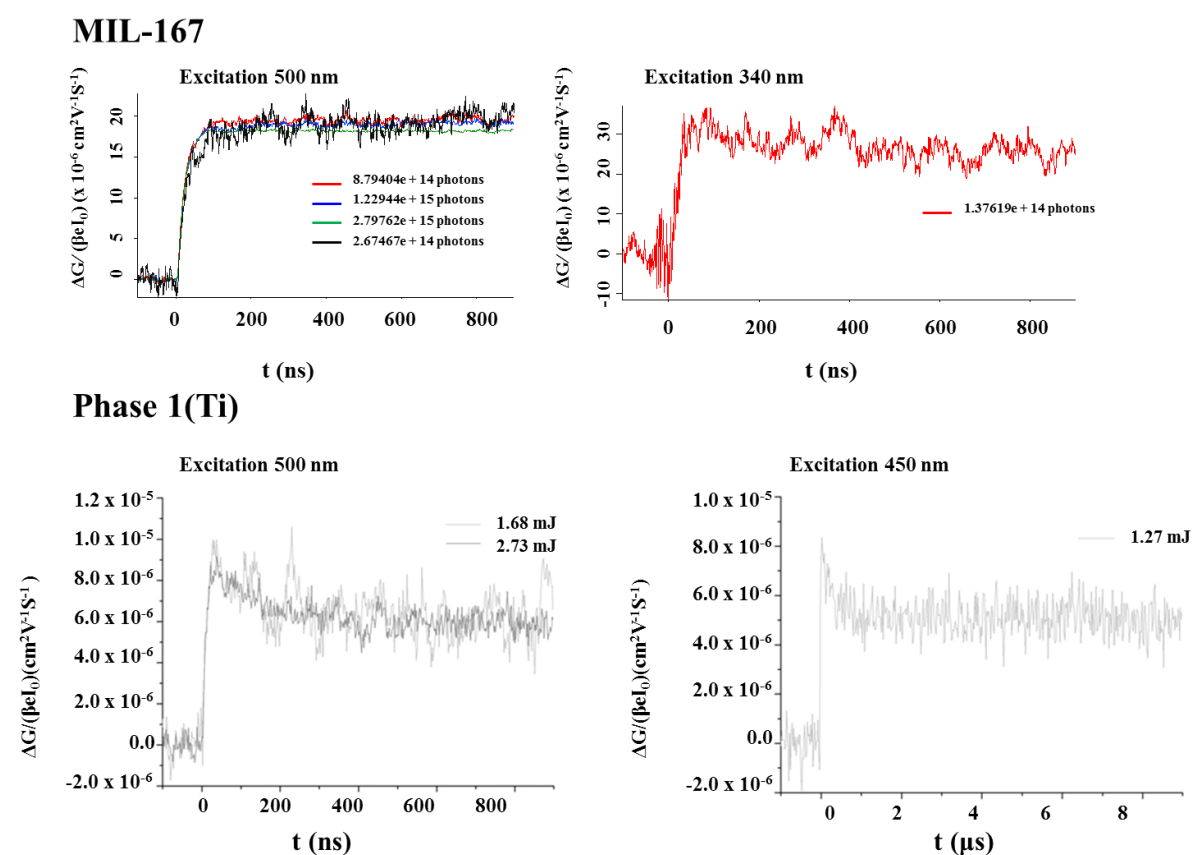
Dans la Figure 119c, le spectre d'absorption du ligand H<sub>4</sub>-Tzbiscat (rouge) présente une bande d'absorption vers 250 nm et une autre très large dans la zone 300-700 nm. Celui du polymère de coordination correspondant est similaire avec une bande un peu plus large allant jusqu'à 800 nm.

Ces résultats montrent que sur les spectres des solides obtenus, en plus de la bande caractéristique des ligands organiques, une nouvelle bande large centrée autour de 500-550 nm (DOBDC) ou 450-500 nm (catécholate) est attribuable au phénomène LMCT. Ceci est en accord avec les conclusions des chapitres précédents où il avait été mis en avant les similitudes en termes de LMCT pour les systèmes phénolates/titane,<sup>[1,78]</sup> polymériques ou moléculaires. Il en résulte que l'absorption dans le visible est beaucoup plus importante pour les polycatécholates et les polyhydroxycarboxylates que pour les polycarboxylates de titane

(voir par exemple NH<sub>2</sub>-MIL-125(Ti) sur la Figure 119a) pour lequel les bandes d'absorption ne vont pas au-delà de 500 nm et correspondent à des transitions intra-ligand.<sup>[30,57,58,77]</sup>

#### 5.4 Mesures de photoconductivité

On a pu confirmer que les différents solides cristallins obtenus absorbent largement dans le visible, ce qui constituait l'un des objectifs principaux de ce projet. Cependant, l'absorption de la lumière n'est pas le seul facteur qui gouverne l'activité photocatalytique. Ceci nous a conduit à tester les propriétés de transport de charges dans ces matériaux. La photoconductivité a été évaluée (indirectement) dans le MIL-167 (à base du H<sub>4</sub>-DOBDC) et la phase 1(Ti) (à base du H<sub>6</sub>-HHTP) à l'aide de la TRMC (voir plus haut) en suivant une procédure précise (Annexes 7.3.3.8 et 7.3.4). La mesure a été réalisée pour deux longueurs d'onde d'excitation, proches des maximums d'absorption: 340 et 500 nm pour le MIL-167 et 450 et 500 nm pour phase 1(Ti). Les résultats sont présentés dans la Figure 120 et montrent la variation de  $\Delta G/(\beta I_0)$  en fonctions du temps.  $\Delta G/(\beta I_0)$  représente  $\eta \sum \mu$  avec  $\eta$ : le rendement quantique et  $\sum \mu$ : la mobilité de charge (électrons et trous) totale.



**Figure 120.** Mesures de la mobilité de charges pour le MIL-167 sous excitation à 500 nm (différentes intensités laser) ou 340 nm pour la phase 1(Ti) avec une excitation à 500 nm ou 450 nm.

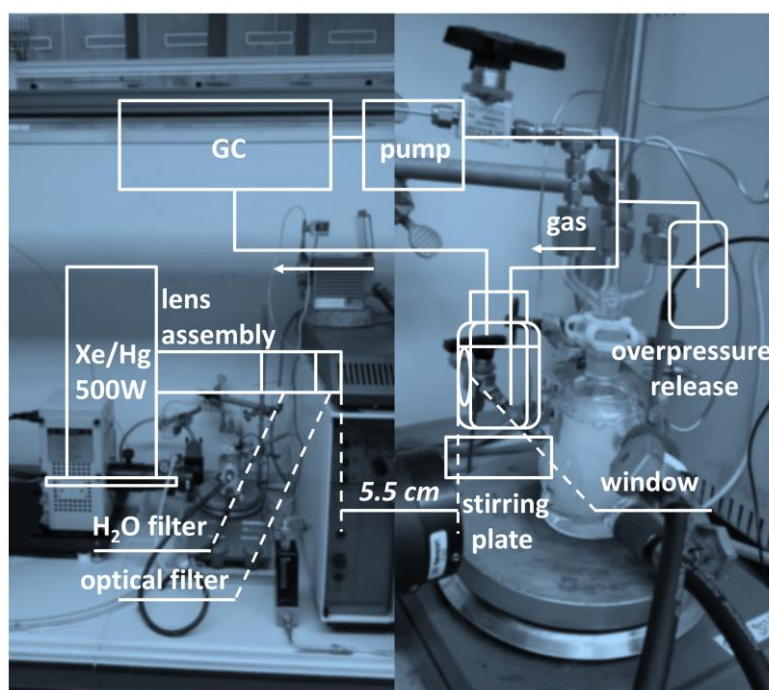
Comme représenté ci-dessus, la mobilité de charges dans le MIL-167 est très faible ( $\eta \sum \mu \sim 2.10^{-5} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$ ), quelle que soit l'intensité de l'impulsion lumineuse, par rapport au TiO<sub>2</sub> qui présente une conductivité autour de  $1 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$ . Ce résultat est similaire à celui des

dérivés du MIL-125(Ti).<sup>[58]</sup> Aucune amélioration n'est observée sous irradiation dans l'UV ( $\lambda = 340$  nm). Ce résultat semble indiquer que, de la même façon que dans les carboxylates de titane, aucun chemin de conduction n'est disponible dans ce composé, malgré un recouvrement orbitalaire ligand-métal plus favorable.

Pour la phase 1(Ti), aucun photoconcourant n'a pu être mesuré. Ce résultat peut sembler à priori surprenant, le triphénylène étant en soit un bon conducteur de type p (délocalisations importantes des électrons). Cela pourrait s'expliquer par la présence d'ions pipérazinium entre les deux cycles aromatiques, empêchant tout transport de charges à travers l'espace par recouvrement  $\pi$ - $\pi$ .

### 5.5 Activité photocatalytique : réduction des protons

Des tests préliminaires ont été réalisés pour étudier l'activité photocatalytique, ici la production de dihydrogène de l'eau (demi-réaction), d'une série de MOFs à base de ligands phénolates : MIL-167, « NTU-9-like », MIL-169 à base du H<sub>4</sub>-DOBDC ainsi que la phase 1(Ti) à base du H<sub>6</sub>-HHTP. La Figure 121 montre un schéma représentatif du montage photocatalytique utilisé pour cette étude.

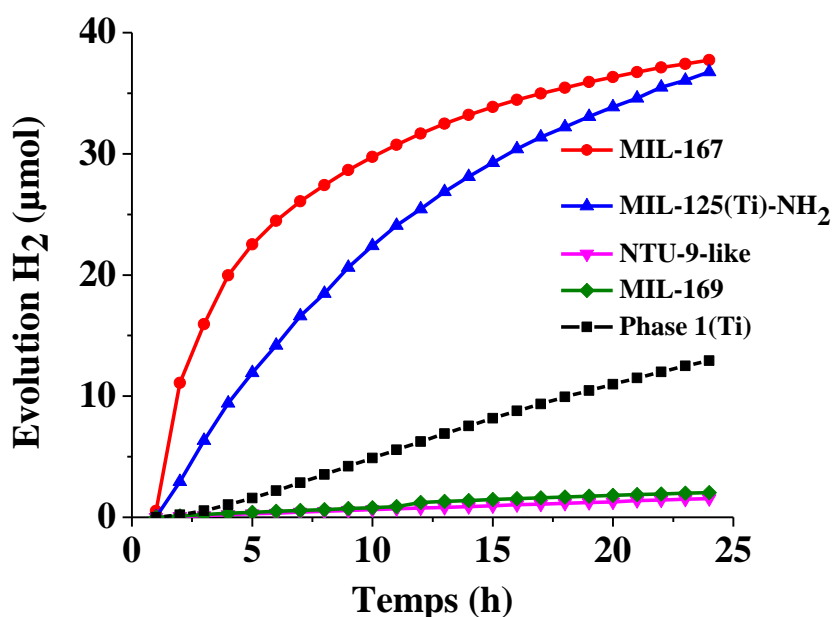


**Figure 121.** Représentation schématique du montage photocatalytique utilisé pour la production de H<sub>2</sub> (Annexes 7.3.3.9).

Les solides sont placés en suspension dans l'acétonitrile en présence d'eau comme source de protons et de triéthylamine (TEA) comme un agent sacrificiel donneur d'électrons. Le mélange est agité à 30-35°C et la production de dihydrogène mesurée sous irradiation lumineuse constante (UV et visible). Ce système a été mis au point et utilisé par l'équipe de J. Gascon pour l'étude du MIL-125 et de ses dérivés. Dans ce système, deux réactions redox ont eu lieu :

- Réduction de l'eau:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2$
- Oxydation du TEA:  $(\text{CH}_3\text{-CH}_2)_3\text{-N} + \text{h}^+ \longrightarrow (\text{CH}_3\text{-CH}_2)_3\text{-N}^+$

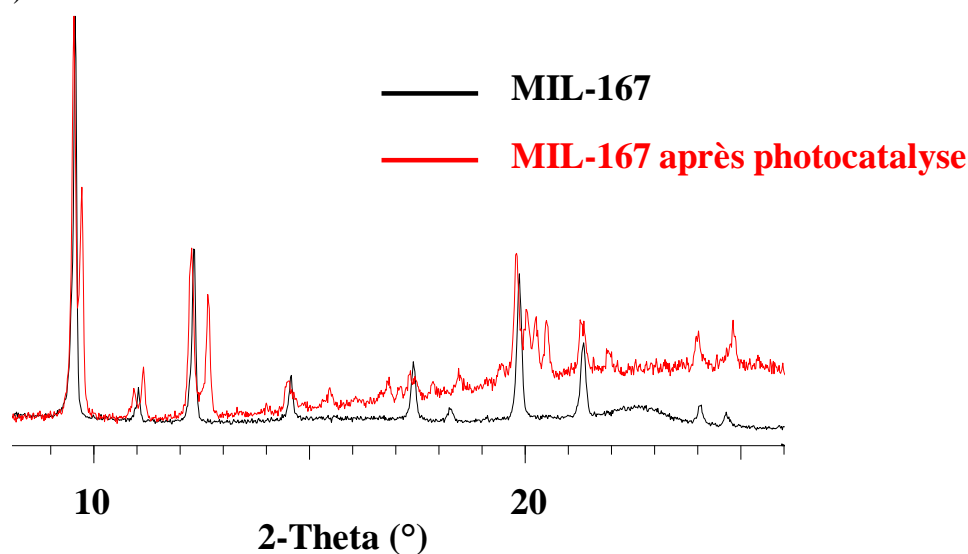
La quantité de  $\text{H}_2$  produit pour chaque composés sont présentés dans la Figure 122 et sont comparés à ceux obtenus pour le MIL-125(Ti)- $\text{NH}_2$  (échantillon de référence). Ce dernier a en effet déjà montré une efficacité modérée dans des conditions similaires.<sup>[55,79]</sup> Signalons que la quantité de MOF ajoutée est constante (30 mg).



**Figure 122.** Production de  $\text{H}_2$  photocatalytique du MIL-167, MIL-169, « NTU-9-like », phase 1(Ti) et MIL-125(Ti)- $\text{NH}_2$  (30 mg) en fonction du temps de réaction à 30-35°C sous irradiation à 280 nm.

Sous irradiation UV ( $\lambda = 280$  nm), une production de dihydrogène notable est observée pour le MIL-167, alors qu'une activité très faible est observée pour le MIL-169 et le NTU-9-like. Cela suggère que la microporosité du MIL-167 (voir chapitre III) pourrait jouer un rôle dans cette conversion. La vitesse initiale de la réaction est 2.6 fois plus élevée pour le MIL-167 par rapport au MIL-125(Ti)- $\text{NH}_2$  (vitesse de réaction = 2.9 et 7.7  $\mu\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}$  pour le MIL-125- $\text{NH}_2$  et le MIL-167, respectivement). Une diminution de cette activité est néanmoins observée pour le MIL-167 au cours du temps. Dans le but de tenter d'identifier la cause de cette désactivation du catalyseur, le composé après le test photocatalytique a été étudié par diffraction des RX sur poudre. Comme le montre la Figure 123, la cristallinité de l'échantillon est maintenue, mais quelques dédoublements de pics de diffraction sont observés. Néanmoins, le diagramme complet semble toujours indexable dans une seule maille, de symétrie plus basse que la symétrie initiale (tétraгонаle au lieu de cubique), mais de paramètres proches (maille cubique:  $a = 22.9118(4)$  Å et maille tétraгонаle:  $a = 22.867(3)$  Å,  $c = 22.024(3)$  Å). Ceci semble indiquer que le composé est toujours monophasique, et

qu'il n'y a pas eu de dégradation majeure du solide au cours de la réaction (Annexes 7.3.3.2 Figure S4).



**Figure 123.** Diffractogramme des rayons X du MIL-167 brut de synthèse comparé à celui récupéré après le test photocatalytique.

Cette modification de maille pourrait provenir d'un contenu des pores différent après le test photocatalytique. En effet, la triéthylamine une fois oxydée pourrait réagir avec l'acétonitrile ou bien avec une autre molécule de triéthylamine conduisant à l'apparition de différentes espèces au sein du milieu réactionnel.<sup>[80]</sup>

Concernant la phase 1(Ti), une production de dihydrogène plus réduite est observée. Il est donc possible de noter que seuls les composés tridimensionnels, à charpente ouverte [MIL-125, MIL-167, phase 1 (Ti)] présentent une activité détectable. Concernant la phase 1(Ti), la faible porosité potentielle pourrait expliquer l'activité moindre. Cependant, la quantité de H<sub>2</sub> produite augmente de façon constante au cours du temps, ce qui suggère l'absence de désactivation du catalyseur. La cristallinité du solide n'a pas pu être vérifiée après le test catalytique au vu de la faible quantité de produit résiduel, difficile à récupérer.

Lorsque l'on irradie sous lumière visible ( $\lambda = 385$  nm), si une légère diminution de la production d'hydrogène est observée pour le MIL-125-NH<sub>2</sub> (Annexes 7.3.3.9 Figure S20), aucune production de dihydrogène n'est détectée pour le MIL-167 et la phase 1(Ti). Ces résultats semblent surprenants, à la vue de la forte absorption dans le visible démontrée précédemment.

Ces expériences préliminaires démontrent que la bonne capacité d'absorption de la lumière visible n'est pas le seul critère pour la production de H<sub>2</sub> à base de MOFs au titane. Cependant, en particulier pour le MIL-167, cela n'explique pas vraiment pourquoi le phénomène LMCT bien qu'observé, ne conduit à aucune activité photocatalytique sous lumière visible. Des expériences supplémentaires seront nécessaires afin de mieux appréhender ce phénomène.

## 5.6 Conclusions

En résumé, les spectres d'absorption UV-visible des différents polymères de coordination (1D, 2D et 3D) décrits au cours des chapitres précédents ont été mesurés. Comme attendu, tous ces solides présentent une absorption dans le visible beaucoup plus étendue que celle du solide de référence MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub>. Celle-ci est à priori associée à un transfert de charge Ligand-Métal. Ces résultats étaient encourageants en vue d'applications dans le domaine de la photocatalyse et/ou en photovoltaïque (cellules de Grätzel).

Cependant, des mesures de photoconductivité par TRMC ont été effectuées afin d'évaluer la mobilité des charges au sein de ces matériaux. Il a ainsi été démontré que le carboxyphénolate de titane MIL-167 présente une photoconductivité très faible. Ce résultat pourrait s'expliquer par le fait que les entités inorganiques de ce MOF, constituées d'octaèdres TiO<sub>6</sub>, sont isolées les unes des autres par les ligands organiques. En ce qui concerne la structure cristalline construite à partir du ligand polycatéchol H<sub>6</sub>-HHTP, aucune valeur de photoconductivité n'a pu être mesurée. Dans tous les cas, des expériences supplémentaires seront nécessaires dans le but d'étudier les états excités, en particulier leur durée de vie, pour comprendre ce comportement (par exemple, la résonance paramagnétique électronique, la spectroscopie d'absorption transitoire ultrarapide) comme cela a été fait récemment pour le MIL-125-NH<sub>2</sub>(Ti). Il sera par ailleurs très intéressant d'étudier la photoconductivité de la structure cristalline construite à base du ligand H<sub>4</sub>-Tzbiscat, décrit au sein du chapitre IV, incorporant les ions magnésium libres dans les pores tout en présentant une certaine porosité. Par ailleurs, ces cations alcalino-terreux apporteront peut être des propriétés de conductivité ionique, pourront éventuellement être échangés par d'autres cations alcalins comme par exemple le lithium Li<sup>+</sup> en vue d'applications de type batteries au lithium. Dans un second temps nous avons étudié l'activité photocatalytique de ces matériaux au travers de tests préliminaires de production de dihydrogène par dissociation de l'eau. Il s'est avéré que seul le MIL-167 présente une activité importante en comparaison avec le MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub>. Cependant, cette activité ne se manifeste que sous irradiation UV, aucune activité significative n'étant observée lorsque ces solides sont soumis à une lumière visible qu'ils absorbent pourtant. Ce comportement n'est pour le moment pas élucidé et il sera nécessaire de caractériser de manière plus approfondie les propriétés optiques de ces solides (RPE, mesures de temps de vie...) ainsi que la réalisation de calculs théoriques pour déterminer la structure électronique de ces matériaux.

## 5.7 Références

- [1] H. Senouci, B. Millet, C. Volkringer, C. Huguenard, F. Taulelle, M. Henry, *Comptes Rendus Chim.* **2010**, *13*, 69.
- [2] K. Maeda, K. Domen, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 2655.
- [3] X. Chen, S. Shen, L. Guo, S. S. Mao, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6503.
- [4] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem Soc Rev* **2009**, *38*, 253.
- [5] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* **1972**, *238*, 37.
- [6] M. Kitano, K. Funatsu, M. Matsuoka, M. Ueshima, M. Anpo, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 25266.
- [7] M. Matsuoka, M. Kitano, M. Takeuchi, K. Tsujimaru, M. Anpo, J. M. Thomas, *Catal. Today* **2007**, *122*, 51.
- [8] M. Anpo, *J. Catal.* **2003**, *216*, 505.
- [9] Z. Zou, J. Ye, K. Sayama, H. Arakawa, *Nature* **2001**, *414*, 625.
- [10] M. Grätzel, *Nature* **2001**, *414*, 338.
- [11] S. N. Habisreutinger, L. Schmidt-Mende, J. K. Stolarczyk, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 7372.
- [12] Y. Zhang, Y. Tang, X. Liu, Z. Dong, H. H. Hng, Z. Chen, T. C. Sum, X. Chen, *Small* **2013**, *9*, 996.
- [13] Z. Jiang, Y. Tang, Q. Tay, Y. Zhang, O. I. Malyi, D. Wang, J. Deng, Y. Lai, H. Zhou, X. Chen, Z. Dong, Z. Chen, *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3*, 1368.
- [14] X. Lang, X. Chen, J. Zhao, *Chem Soc Rev* **2014**, *43*, 473.
- [15] M. Matsuoka, M. Anpo, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2003**, *3*, 225.
- [16] Y. Tamaki, T. Morimoto, K. Koike, O. Ishitani, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2012**, *109*, 15673.
- [17] W. Lin, H. Frei, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1610.
- [18] S. Sato, T. Morikawa, T. Kajino, O. Ishitani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 988.
- [19] Y. Kou, Y. Nabetani, D. Masui, T. Shimada, S. Takagi, H. Tachibana, H. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 6021.
- [20] K. Sekizawa, K. Maeda, K. Domen, K. Koike, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 4596.
- [21] H.-Y. Wang, F.-X. Xiao, L. Yu, B. Liu, X. W. D. Lou, *Small* **2014**, *10*, 3181.
- [22] H. Wang, L. Zhang, Z. Chen, J. Hu, S. Li, Z. Wang, J. Liu, X. Wang, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 5234.
- [23] F.-X. Xiao, S.-F. Hung, J. Miao, H.-Y. Wang, H. Yang, B. Liu, *Small* **2015**, *11*, 554.
- [24] T. Kawai, T. Sakata, *Nature* **1980**, *286*, 474.
- [25] P. Kwolek, M. Oszejca, K. Szaciłowski, *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256*, 1706.
- [26] R. Sanjinés, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo, F. Lévy, *J. Appl. Phys.* **1994**, *75*, 2945.
- [27] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature* **1991**, *353*, 737.
- [28] A. Hagfeldt, M. Graetzel, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 49.
- [29] M. D. Hernández-Alonso, F. Fresno, S. Suárez, J. M. Coronado, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 1231.
- [30] Y. Fu, D. Sun, Y. Chen, R. Huang, Z. Ding, X. Fu, Z. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 3364.

- [31] J.-L. Wang, C. Wang, W. Lin, *ACS Catal.* **2012**, *2*, 2630.
- [32] S. Wang, W. Yao, J. Lin, Z. Ding, X. Wang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 1034.
- [33] T. Zhang, W. Lin, *Chem Soc Rev* **2014**, *43*, 5982.
- [34] S.-L. Li, Q. Xu, *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6*, 1656.
- [35] M. A. Nasalevich, M. van der Veen, F. Kapteijn, J. Gascon, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 4919.
- [36] C.-C. Wang, Y.-Q. Zhang, J. Li, P. Wang, *J. Mol. Struct.* **2015**, *1083*, 127.
- [37] S. Wang, X. Wang, *Small* **2015**, *11*, 3097.
- [38] C. Wang, D. Liu, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13222.
- [39] M. E. H. Li, *Nature* **1999**, 276.
- [40] S. Bordiga, C. Lamberti, G. Ricchiardi, L. Regli, F. Bonino, A. Damin, K.-P. Lillerud, M. Bjorgen, A. Zecchina, *Chem Commun* **2004**, 2300.
- [41] M. Alvaro, E. Carbonell, B. Ferrer, F. X. Llabrés i Xamena, H. Garcia, *Chem. - Eur. J.* **2007**, *13*, 5106.
- [42] F. X. Llabrés i Xamena, A. Corma, H. Garcia, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 80.
- [43] J. Gascon, M. D. Hernández-Alonso, A. R. Almeida, G. P. M. van Klink, F. Kapteijn, G. Mul, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 981.
- [44] H. Khajavi, J. Gascon, J. M. Schins, L. D. A. Siebbeles, F. Kapteijn, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 12487.
- [45] C. G. Silva, A. Corma, H. García, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3141.
- [46] M. Dan-Hardi, C. Serre, T. Frot, L. Rozes, G. Maurin, C. Sanchez, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10857.
- [47] M. A. Nasalevich, M. van der Veen, F. Kapteijn, J. Gascon, *CrystEngComm* **2014**, *16*, 4919.
- [48] K. Meyer, M. Ranocchiari, J. A. van Bokhoven, *Energy Env. Sci* **2015**, *8*, 1923.
- [49] T. J. Savenije, A. J. Ferguson, N. Kopidakis, G. Rumbles, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 24085.
- [50] M. C. Fravventura, D. Deligiannis, J. M. Schins, L. D. A. Siebbeles, T. J. Savenije, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 8032.
- [51] T. J. Savenije, A. Huijser, M. J. W. Vermeulen, R. Katoh, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *461*, 93.
- [52] Y. Kataoka, K. Sato, Y. Miyazaki, K. Masuda, H. Tanaka, S. Naito, W. Mori, *Energy Environ. Sci.* **2009**, *2*, 397.
- [53] Y. Kataoka, Y. Miyazaki, K. Sato, T. Saito, Y. Nakanishi, Y. Kiatagwa, T. Kawakami, M. Okumura, K. Yamaguchi, W. Mori, *Supramol. Chem.* **2011**, *23*, 287.
- [54] C. Wang, K. E. deKrafft, W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7211.
- [55] M. A. Nasalevich, R. Becker, E. V. Ramos-Fernandez, S. Castellanos, S. L. Veber, M. V. Fedin, F. Kapteijn, J. N. H. Reek, J. I. van der Vlugt, J. Gascon, *Energy Env. Sci* **2015**, *8*, 364.
- [56] K. Sasan, Q. Lin, C. Mao, P. Feng, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10390.
- [57] C. H. Hendon, D. Tiana, M. Fontecave, C. Sanchez, L. D'arras, C. Sassoey, L. Rozes, C. Mellot-Draznieks, A. Walsh, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10942.
- [58] M. A. Nasalevich, M. G. Goesten, T. J. Savenije, F. Kapteijn, J. Gascon, *Chem Commun* **2013**, *49*, 10575.



- [59] J. G. Santaclara, M. A. Nasalevich, S. Castellanos, W. H. Evers, F. C. M. Spoor, K. Rock, L. D. A. Siebbeles, F. Kapteijn, F. Grozema, A. Houtepen, J. Gascon, J. Hunger, M. A. van der Veen, *ChemSusChem* **2016**, *9*, 388.
- [60] S.-C. Li, J. Wang, P. Jacobson, X.-Q. Gong, A. Selloni, U. Diebold, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 980.
- [61] A. Calzolari, A. Ruini, A. Catellani, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 17158.
- [62] F. Risplendi, G. Cicero, G. Mallia, N. M. Harrison, *Phys Chem Chem Phys* **2013**, *15*, 235.
- [63] N. Marom, T. Körzdörfer, X. Ren, A. Tkatchenko, J. R. Chelikowsky, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 2395.
- [64] W. R. Duncan, O. V. Prezhdo, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 365.
- [65] W. R. Duncan, O. V. Prezhdo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58*, 143.
- [66] S.-C. Li, L.-N. Chu, X.-Q. Gong, U. Diebold, *Science* **2010**, *328*, 882.
- [67] A. Calzolari, A. Ruini, A. Catellani, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 5893.
- [68] I. A. Janković, Z. V. Šaponjić, M. I. Čomor, J. M. Nedeljković, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 12645.
- [69] R. Rodríguez, M. A. Blesa, A. E. Regazzoni, *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *177*, 122.
- [70] C. Creutz, B. S. Brunschwig, N. Sutin, *Chem. Phys.* **2006**, *324*, 244.
- [71] J. Moser, S. Punchihewa, P. P. Infelta, M. Graetzel, *Langmuir* **1991**, *7*, 3012.
- [72] P. Á. Szilágyi, P. Serra-Crespo, I. Dugulan, J. Gascon, H. Geerlings, B. Dam, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 10175.
- [73] K. G. M. Laurier, F. Vermoortele, R. Ameloot, D. E. De Vos, J. Hofkens, M. B. J. Roeffaers, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 14488.
- [74] L. Wen, J. Zhao, K. Lv, Y. Wu, K. Deng, X. Leng, D. Li, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 1603.
- [75] C. Gomes Silva, I. Luz, F. X. Llabrés i Xamena, A. Corma, H. García, *Chem. - Eur. J.* **2010**, *16*, 11133.
- [76] D. Sun, Y. Fu, W. Liu, L. Ye, D. Wang, L. Yang, X. Fu, Z. Li, *Chem. - Eur. J.* **2013**, *19*, 14279.
- [77] M. A. Nasalevich, C. H. Hendon, J. G. Santaclara, K. Svane, B. van der Linden, S. L. Veber, M. V. Fedin, A. J. Houtepen, M. A. van der Veen, F. Kapteijn, A. Walsh, J. Gascon, *Sci. Rep.* **2016**, *6*, 23676.
- [78] J. Gao, J. Miao, P.-Z. Li, W. Y. Teng, L. Yang, Y. Zhao, B. Liu, Q. Zhang, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3786.
- [79] Y. Horiuchi, T. Toyao, M. Saito, K. Mochizuki, M. Iwata, H. Higashimura, M. Anpo, M. Matsuoka, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 20848.
- [80] J. Hu, J. Wang, T. H. Nguyen, N. Zheng, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 1977.

# **Conclusion générale et perspectives**

---



## 6 Conclusion générale et perspectives

L'objectif principal de cette thèse était d'élaborer de nouvelles architectures hybrides à base de titane à charpente ouverte et stables chimiquement, un défi majeur dans le domaine des MOFs en général et ceux à base de titane, en particulier. Dans cette optique, nous avons adopté une nouvelle stratégie qui consiste à utiliser des ligands plus basiques que les polycarboxylates, les dérivés phénoliques de type hydroxycarboxyliques et polycatéchols, peu usuels pour les solides de coordination, susceptibles d'apporter à la fois une forte absorption dans le visible, une stabilité chimique renforcée notamment en dehors des conditions acides et finalement une diversité structurale étendue. Nous avons aussi privilégié l'utilisation de complexes ou oxo-clusters moléculaires préformés, ou des polymères de coordination 1D comme source de titane afin de mieux contrôler la réactivité du titane et/ou de limiter la formation d'oxyde de titane, en milieu neutre et basique.

Le travail a été effectué en une série d'étapes successives :

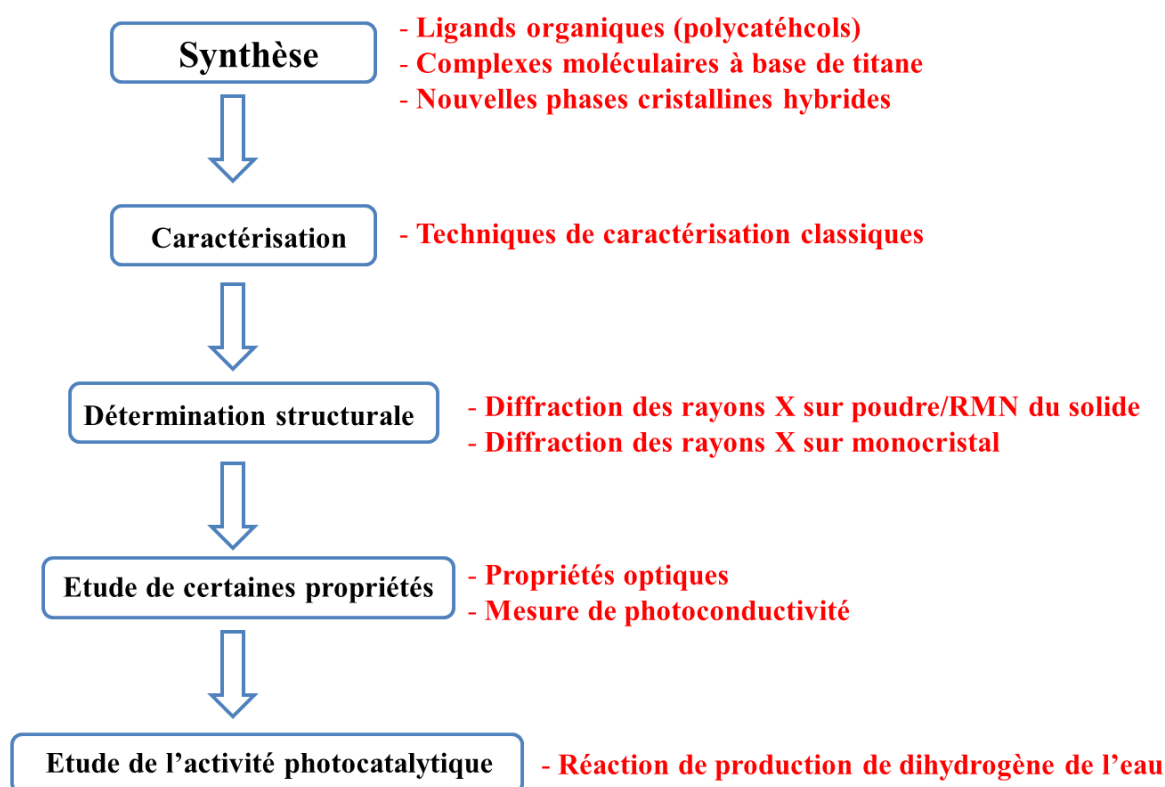


Figure 124. Schéma représentatif de l'orientation de nos travaux en plusieurs étapes.

## 6.1 Synthèse et détermination structurale

Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la chimie moléculaire des catécholates de titane. Un nouveau composé moléculaire incorporant des cations magnésium a été préparé au reflux dans l'eau. Ces travaux pourraient être étendus vers l'échange de ces contre-ions par d'autres cations alcalins et/ou alcalino-terreux. Une étude de la réactivité en solution en présence d'autres ligands organiques (acide salicylique, acide benzoïque) sera nécessaire dans le but de classer les ligands par réactivité pour pouvoir ensuite contrôler de façon plus rationnelle la vitesse de formation des MOFs.

En premier lieu, le choix s'est porté sur l'étude de la réactivité de l'ion  $Ti^{4+}$  en solution avec l'acide 2,5-dihydroxytéréphtalique, étude initiée dans l'équipe plusieurs années auparavant. Un nombre important de phases cristallines a été observé. En conditions solvothermales, deux structures cristallines ont été résolues: le MIL-167 (3D) et le MIL-168 (1D) alors qu'en conditions hydrothermales, en utilisant une structure préformée à base de titane comme précurseur, le MIL-169 (2D) présentant un degré de condensation plus élevé a été obtenu.

Ces travaux se sont ensuite orientés vers l'étude de la chimie en solution des couples ligands polycatéchols/titane(IV), en privilégiant l'utilisation des structures moléculaires préformées et robustes comme source de titane en conditions hydrothermales et parfois basiques. Avec le 2, 3, 6, 7, 10, 11-hexahydroxytriphénylène, deux phases cristallines ont été obtenues dénommées phase 1(Ti) et phase 2(Ti). La structure de la première a été résolue à l'aide de la diffraction des rayons X sur monocristal. D'autre part, une nouvelle phase cristalline dénommée phase 3(Ti) à base de 5,5'-(1,2,4,5-tétrazine-3,6-diyl)bis(benzène-1,2-diol) a été obtenue. Celle-ci s'est révélée microporeuse, et sa structure est en cours de résolution à l'aide d'une combinaison de diffraction des rayons X sur poudre et de RMN du solide.

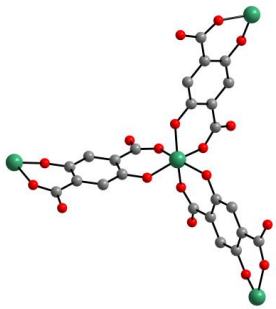
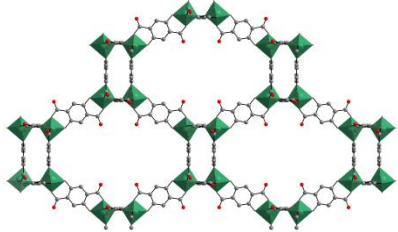
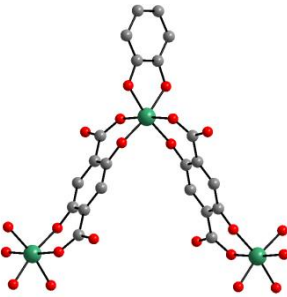
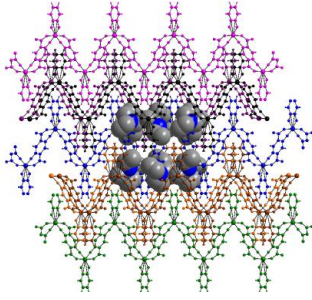
Il est important de signaler que, lorsqu'il était impossible d'isoler un monocristal de taille suffisante, certaines structures (MIL-167 et MIL-169) ont été déterminées à partir de données de diffraction des rayons X sur poudre. Il est bien connu qu'une détermination structurale à partir de données « poudre » où l'information est plus limitée, est plus difficile et complexe qu'à partir de données « monocristal ». Des caractérisations supplémentaires fournissant des informations complémentaires sont ainsi le plus souvent indispensables. Des expériences de RMN du solide ont ainsi fourni des informations manquantes (état de protonation du ligand organique, stœchiométrie Ligand/Cation organique) et ont donc contribué à la résolution structurale du MIL-167 et MIL-169. Certaines ambiguïtés sur les états de protonation des ligands et des cations organiques présents n'ont cependant pu être totalement clarifiées.

Quelle que soit la nature de la structure obtenue à partir de l'acide 2,5-dihydroxytéréphtalique, le ligand adopte le même mode de coordination avec le cation métallique. Selon les conditions de synthèse, deux ou trois de ces ligands s'associe autour de cations  $Ti^{4+}$  isolés pour former des structures 1D (MIL-168), 2D (NTU-9) ou 3D. Enfin, en conditions hydrothermales, l'utilisation d'un précurseur précondensé (oxalate de titane) comme source de titane a favorisé la formation du MIL-169 à base du dimère  $Ti_2O$ . Quant à

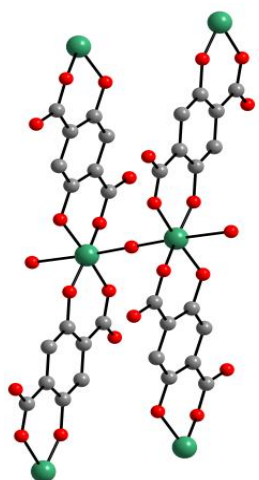
la structure à base de ligand polycatéchol, des modes de coordination similaires à ceux décrits dans la littérature ont été observés (cf. chapitre IV).

Dans le tableau ci-dessous, nous présentons un résumé des différentes structures cristallines décrites dans ce manuscrit avec les modes de coordination Ligand-Cation métallique.

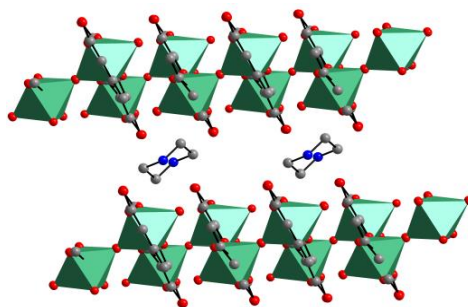
**Tableau 9.** Résumé des différentes structures cristallines avec les modes de coordination Ligand-Cation métallique.

Cation M	Ligand et mode de coordination	Structure globale
<b>Ti<sup>4+</sup></b>		<p><b>MIL-167 (3D)</b></p>  <ul style="list-style-type: none"> <li>- Structure 3D interpénétrée</li> <li>- Cations organiques dans les pores</li> </ul>
		<p><b>MIL-168 (1D)</b></p>  <ul style="list-style-type: none"> <li>- Chaînes anioniques séparées par des cations organiques</li> </ul>

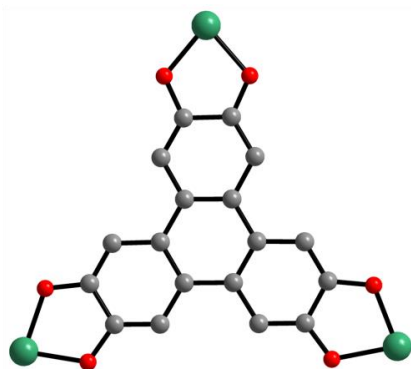
**Ti<sup>4+</sup>**



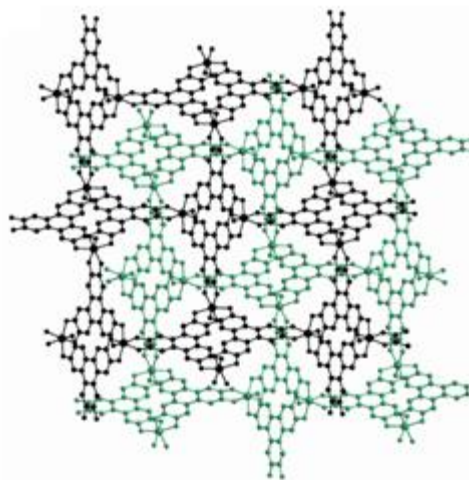
**MIL-169 (2D)**



- Plans anioniques séparés par des cations organiques



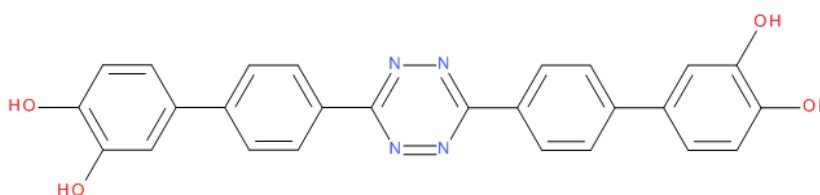
**Phase 1(Ti) (3D)**



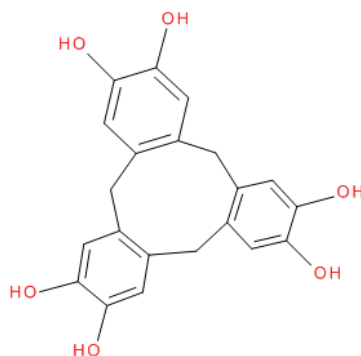
- Structure 3D interpénétrée
- Cations organiques dans les pores

Sur le plan chimique, ces travaux ouvrent la voie à :

- l'exploration de la chimie du titane en milieu aqueux.
- l'étude plus en profondeur du système 5,5'-(1,2,4,5-tétrazine-3,6-diyl)bis(benzène-1,2-diol)/titane(IV) :
  - a. Variation d'autres paramètres de synthèse.
  - b. Préparation d'un ligand similaire de plus grande dimension pour favoriser la formation d'une autre phase cristalline isostructurale avec une taille de pores plus importante.

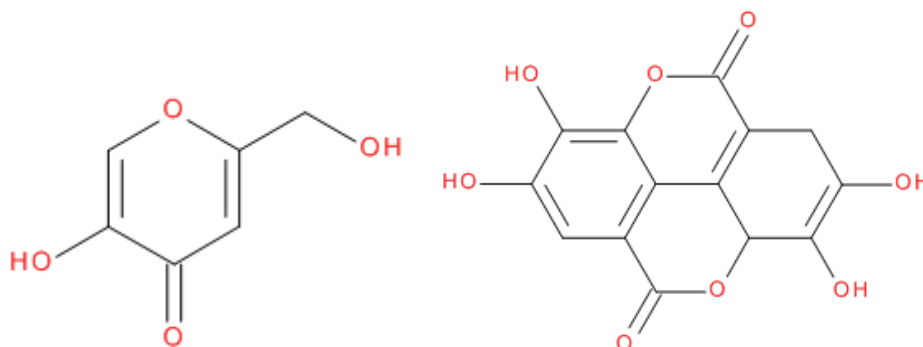


- c. Remplacer le cœur Tétrazine par un cœur benzénique fonctionnalisé par des groupes -OH ou/et -NH<sub>2</sub>, ce qui permettrait de modifier la densité électronique de l'espaceur et moduler les interactions avec les espèces adsorbées.
  - d. Echanger le cation Mg<sup>2+</sup> par d'autres cations alcalins et/ou alcalino-terreux dans la phase 3(Ti) pour moduler les propriétés d'adsorption ou de séparation. Par exemple, des tentatives d'échange avec le lithium seraient sans doute intéressantes pour exploiter la structure dans les batteries au lithium en l'utilisant comme matériau d'électrode.
- l'étude de la réactivité d'autres ligands polycatéchols avec le titane comme par exemple le cyclotricatéchylène.





- l'exploration de la chimie en solution du  $Ti^{4+}$  avec d'autres dérivés phénoliques comme par exemple, l'acide kojique et l'acide éllagique, d'origine naturelle.



## 6.2 Limitations et problèmes

Deux problèmes majeurs limitent le développement des solides hybrides poreux :

### - La préparation à « grande » échelle

Quant aux structures cristallines obtenues dans le cadre de ce travail, il aurait été difficile de les mettre à l'échelle. En effet, l'optimisation préalable de leurs conditions de synthèse (rendement, nature solvant et précurseurs...) aurait été nécessaire afin d'y accéder. De plus, des problèmes de reproductibilité ont été rencontrés lors de la synthèse de certaines phases cristallines.

### - La stabilité chimique

En ce qui concerne la stabilité chimique, il est connu que les MOFs à base de ligands carboxylates et de cations métalliques fortement chargés sont préparés généralement en conditions acides pour éviter la formation d'oxydes métalliques. Cependant, il a tout d'abord été démontré au cours de ce travail que la stabilité chimique de nos composés est également différente. La phase 1(Ti), décrite au sein du chapitre IV a démontré une stabilité chimique importante en milieu basique, supérieure à celle du dicarboxylate MIL-125(Ti)-NH<sub>2</sub>, similaire à celle des composés moléculaires (cf chapitre II). Il sera sans doute intéressant de tester la phase 3(Ti) dans ces conditions et dans des conditions plus « dures » (eau bouillante, tampon phosphate,...).

Concernant la stabilité thermique, les phases cristallines obtenues sont moins stables que les MOFs à base de carboxylates comme le MIL-125(Ti). Les analyses thermogravimétriques corrélées à la diffraction des rayons X en température ont montré que ces nouveaux solides s'amorphisent entre 200 et 250°C avec la décomposition de la partie organique. Ce résultat est, à priori, du à la réactivité intrinsèque des ligands phénolates avec les oxydants (O<sub>2</sub>), comme discuté précédemment.

Dans nos travaux, la porosité s'est avérée dans la plupart des cas limitée, soit par la présence de cations organiques dans les pores soit par la présence de deux réseaux interpénétrés. Pour accéder à une porosité permanente, des essais d'échange de cations organiques par d'autres

moins volumineux ou par des cations alcalins et/ou alcalino-terreux nécessiteraient des études approfondies.

### **6.3 Propriétés et applications potentielles**

Comme déjà discuté plusieurs fois dans ce manuscrit, le nombre de MOFs à base de titane est très restreint par rapport à ceux à base d'autres cations métalliques. En plus, l'étude de l'activité photocatalytique des MOFs est encore peu développée par rapport à d'autres applications potentielles. Il était logique de tester les solides colorés obtenus en tant que photocatalyseur hétérogène après avoir étudié leurs propriétés optiques. Nous avons pu montrer finalement ; selon les résultats préliminaires que seul le MIL-167 présente une activité photocatalytique importante dans l'UV, mais aucune activité dans le visible pour la production de dihydrogène de l'eau. D'autres réactions photocatalytiques pourraient également être envisagées (dégradation de molécules organiques...) comme dans le cas du NTU-9 qui a montré une photoactivité et une photostabilité importante dans le visible pour la réaction de dégradation de la rhodamine et du bleu de méthylène.

Par ailleurs, d'autres applications peuvent être envisagées selon les propriétés de certains solides obtenus comme par exemple :

- **MIL-167** : présente une adsorption significative du  $\text{CO}_2$ , mais aucune de  $\text{N}_2$ . Cette propriété pourrait être exploitée pour la séparation de gaz de combustion ( $\text{CO}_2/\text{N}_2$ ) ou du biogaz et du gaz naturel ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ ).
- **MIL-168** : ces chaînes monodimensionnelles pourraient servir comme source de titane pour produire des solides de dimensionnalités supérieures (2D et/ou 3D).
- **MIL-169** : présente des sites acides de Lewis et pourra être utilisé en catalyse acide.



# ANNEXES

---

## Sommaire

7.1	Techniques de caractérisation .....	199
7.1.1	Analyse thermogravimétrique.....	199
7.1.2	Spectroscopie Infrarouge .....	199
7.1.3	Mesure d'adsorption d'azote à 77K.....	199
7.1.4	Microscopie à balayage électronique et analyse par diffraction électronique ....	199
7.1.5	Diffraction des rayons X.....	199
7.1.5.1	Monocristal .....	199
7.1.5.2	Poudre .....	199
7.1.6	Spectroscopie UV-visible solide.....	200
7.1.7	RMN liquide .....	200
7.1.8	RMN du solide.....	200
7.1.9	Analyse élémentaire.....	201
7.2	Modes opératoires.....	202
7.2.1	Synthèse organique .....	202
7.2.1.1	2, 3, 6, 7, 10, 11-hexahydroxytriphenylène H <sub>6</sub> -HHTP .....	202
7.2.1.2	Biphényl-3', 3, 4, 4'-tétrols H <sub>4</sub> -BPT <sup>[6]</sup> .....	202
7.2.1.3	5, 5'-(1, 2, 4, 5-tétrazine-3, 6-diyl)bis(benzène-1, 2-diol) H <sub>4</sub> -Tzbiscat <sup>[7]</sup> ...	203
7.2.2	Synthèse des composés moléculaires.....	203
7.2.2.1	Ti(cat) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> -pip)(H <sub>2</sub> O) <sub>1.5</sub> (H <sub>2</sub> -cat) <sub>0.75</sub> .....	203
7.2.2.2	Ti(cat) <sub>3</sub> .Mg(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> .....	203
7.2.3	Synthèse des polymères de coordination .....	204
7.2.3.1	Phase 1(Ti) ou Ti(HHTP).(H <sub>2</sub> -Pip).3H <sub>2</sub> O.....	204
7.2.3.2	Phase Ti-Tzbiscat ou Ti(OH)(Mg) <sub>0.5</sub> (Tzbiscat).nH <sub>2</sub> O.....	204
7.3	Données.....	205
7.3.1	Chapitre I .....	205
7.3.2	Chapitre II.....	210
7.3.3	Chapitre III (« Supporting information » de l'article) .....	212
7.3.3.1	Synthesis .....	212
7.3.3.2	X-ray diffraction, structure determination and analysis .....	213
7.3.3.3	Thermogravimetric analysis.....	221
7.3.3.4	Chemical analyses.....	222
7.3.3.5	Carbon dioxide sorption experiments .....	222
7.3.3.6	SEM imaging .....	222
7.3.3.7	UV-vis spectra .....	224
7.3.3.8	Photoconductivity measurements .....	224
7.3.3.9	Photocatalytic tests.....	227
7.3.3.10	Solid state NMR.....	228
7.3.4	Chapitre IV.....	234
7.4	Fichiers CIF .....	235
7.4.1	Ti(cat) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> -pip)(H <sub>2</sub> O) <sub>1.5</sub> (H <sub>2</sub> -cat) <sub>0.75</sub> .....	235

7.4.2	Ti(cat) <sub>3</sub> .Mg(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> .....	247
7.4.3	MIL-167(Ti).....	254
7.4.4	MIL-168(Ti).....	258
7.4.5	MIL-169(Ti).....	265
7.4.6	Phase 1(Ti) ou Ti(HHTP).(H <sub>2</sub> -Pip).3H <sub>2</sub> O.....	268
7.5	Références.....	276



## 7 Annexes

### 7.1 Techniques de caractérisation

Ces techniques de caractérisation sont aussi décrites en détail, plus loin, dans les « Supporting Information » de l'article correspondant au chapitre III.

#### 7.1.1 Analyse thermogravimétrique

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sous oxygène avec une vitesse de chauffe de 3°C/min et 5°C/min jusqu'au 600°C et 800°C, respectivement, sur un appareil Mettler Toledo TGA/DSC 1, Star®System.

#### 7.1.2 Spectroscopie Infrarouge

Les spectres infrarouges ont été réalisés sur un spectromètre ThermoScientific Nicolet 6700 FT-IR entre 200 et 4000 cm<sup>-1</sup>.

#### 7.1.3 Mesure d'adsorption d'azote à 77K

Les isothermes d'adsorption d'azote à 77K ont été réalisées sur un appareil Micromeritics ASAP 2010. Les solides ont été activés par la méthode d'activation classique en les chauffant à différentes températures et pour un temps donné sous vide primaire avant de mesurer. L'activation CO<sub>2</sub> supercritique a été utilisée pour la nouvelle phase cristalline obtenue avec le H<sub>4</sub>-Tz biscat (cf. chapitre IV).

#### 7.1.4 Microscopie à balayage électronique et analyse par diffraction électronique

Un microscope JEOL JSM-7001F a été utilisé. L'appareil est équipé d'un spectromètre RX (pour les mesures d'EDX) avec un détecteur X-Max SDD (Silicon Drift Detector). Toutes les mesures ont été réalisées par Dr. Farid Nouar, Institut Lavoisier de Versailles ILV.

#### 7.1.5 Diffraction des rayons X

##### 7.1.5.1 Monocristal

Les monocristaux des deux complexes moléculaires Ti(cat)<sub>3</sub>.Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> et Ti(cat)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>-pip)(H<sub>2</sub>O)<sub>1.5</sub>(H<sub>2</sub>-cat)<sub>0.75</sub> décrits au sein du chapitre II et de la phase 1(Ti) décrits au sein du chapitre IV ont été analysés à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre Bruker Nonius X8 APEX. Le logiciel SAINT a été utilisé pour réduire les données et une méthode de correction d'absorption semi-empirique (SADABS) a été appliquée.

Les structures ont été résolues par des méthodes directes à l'aide du logiciel SHELXS-97 et affinées par la méthode des moindres carrés en utilisant le programme SHELXL. L'agitation thermique de tous les atomes hormis les hydrogènes a été affinée de façon anisotrope (Dr. Thomas Devic, Institut Lavoisier de Versailles ILV)

##### 7.1.5.2 Poudre

Les diagrammes de diffraction poudre de routine ont été réalisés à température ambiante sur un diffractomètre Bruker D8 Advance en géométrie Debye-Scherrer avec une irradiation CuKα1 (λ = 1.540598 Å).

Les diagrammes de diffraction de la phase 3(Ti) sous sa forme brute séchée et suspendue dans le DMF et l'EtOH décrits au sein du chapitre IV ont été réalisés dans des capillaires de



diamètre 0.5, 1 et 0.7 mm respectivement (Borokapillaren, GLAS, Schönwalde, Germany). Un diffractomètre Bruker D8 Advance en géométrie Debye-Scherrer, équipé d'un monochromateur Ge(111) produisant une radiation  $\text{CuK}\alpha_1$  ( $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ ) et d'un détecteur LynxEye a été utilisé.

### 7.1.6 Spectroscopie UV-visible solide

Les spectres d'absorption UV-visible des solides obtenus ont été enregistrés sur un spectrophotomètre Perkin Elmer UV/VIS/NIR Lambda 900. L'acquisition a été réalisée entre 200 et 800 nm.

### 7.1.7 RMN liquide

Les expériences RMN  $^1\text{H}$  ont été réalisées (Dr. Mohamed Haouas, Institut Lavoisier de Versailles ILV) à température ambiante ( $27^\circ\text{C}$ ) sur un spectromètre Bruker Avance 400 opérant à 9 Tesla soit 400 MHz. Les échantillons RMN sont préparés dans  $\text{D}_2\text{O}$  et une quantité fixe de 500  $\mu\text{L}$  est analysée dans des tubes RMN 5 mm standards. Les données spectrales sont traitées avec le logiciel *NMRNoteBook* permettant l'obtention des spectres par la transformation des FIDs obtenues suivie de corrections de la phase et de la ligne de base.

### 7.1.8 RMN du solide

Toutes les expériences de la RMN du solide sont réalisées par Dr. Charlotte Matineau, Institut Lavoisier de Versailles ILV.

Les spectres en rotation à l'angle magique (Magic-angle spinning MAS) de tous les composés ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker Avance 500 ( $B_0 = 11.7 \text{ T}$ ), correspondant à des fréquences de Larmor de 500.1 et 125.7 MHz pour  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , respectivement. Les échantillons sont placés dans des rotors en zircone faisant soit 4 mm (fréquence MAS de 10 kHz) soit 2.5 mm de diamètre (fréquence MAS de 30 kHz).

Les spectres  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$  de polarisation croisée (cross-polarization CPMAS) sont acquis à une fréquence MAS de 10 kHz en appliquant une impulsion  $90^\circ$  initiale sur  $^1\text{H}$  de 3  $\mu\text{s}$ . Le transfert CP se fait pendant un temps de contact de 3 ms, avec des champs radio-fréquence (RF) de 60 et 50 kHz pour  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , respectivement. Un découplage  $^1\text{H}$  small-phase incrémentale alternation (SPINAL-64)<sup>[1]</sup> a été appliqué pendant l'acquisition du signal  $^{13}\text{C}$  (~ 70 kHz RF). Le délai de recyclage est 2 s et environ 1 000 transients ont été accumulés pour chaque échantillon. Pour identifier les atomes de carbone portant des protons, un spectre phase-shifted recouplage affects a smooth transfer of order (PRESTO-II)<sup>[2]</sup> a été enregistré pour la phase 1(Ti) décrit au sein du chapitre IV. Le recouplage  $\text{R18}_5^2$  a été utilisé avec un champ RF d'environ 90 kHz et une durée de recouplage de 155  $\mu\text{s}$ . Les spectres RMN 2D  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$  CP-heteronuclear (CP-HETCOR) ont été acquis à une fréquence MAS de 30 kHz, avec un temps de contact variant entre 500  $\mu\text{s}$  et 2 ms. Typiquement, 40 tranches en  $t_1$  avec 512 transients chacune ont été ajoutées. L'expérience  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$  multiple-contact CP (MC-CP)<sup>[3]</sup> a été utilisée pour obtenir un spectre RMN CPMAS quantitatif pour HA47. 8 blocs CP de 1.2 ms chacun (temps de contact total de 9.6 ms) entrecoupés par des périodes de repolarisation de 1 s ont été appliqués. 256 transients ont été accumulés, avec 4 s de temps de recyclage (temps total d'expérience de 2 heures). Pour comparaison, un spectre RMN  $^{13}\text{C}$

simple impulsion a également été enregistré (5 120 transients avec 10 s de temps de recyclage pour un temps total d'expérience de 14 heures). Un découplage  $^1\text{H}$  SPINAL-64 a été appliqué pour les deux spectres.

Les spectres RMN MAS (30 kHz) ont été acquis avec une séquence d'écho de Hahn  $90^\circ$ - $180^\circ$ - $90^\circ$ . La durée des impulsions  $90^\circ$  est de 2.5  $\mu\text{s}$  et le délai inter-impulsion est synchronisé avec une période de rotation. Le temps de recyclage est 2 s et 16 transients ont été accumulés pour chaque échantillon. Les spectres RMN 2D  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  ont été enregistrés en utilisant la séquence radio-frequency driven recoupling (RFDR), avec des temps de mélange variant entre 1 et 5 ms, en fonction de l'échantillon. Dans toutes les expériences 2D, la procédure States a été appliquée pour obtenir des spectres en phase.

Les déplacements chimiques du  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  sont référencés par rapport aux signaux du TMS. Les spectres ont été analysés à l'aide du logiciel Dmfit.<sup>[4]</sup>

Les spectres RMN  $^{25}\text{Mg}$  ont été enregistré au laboratoire CEMHTI à Orléans sur un spectromètre RMN Bruker Avance III HD 750 MHz avec une sonde 4 mm et une fréquence de rotation MAS de 10 kHz. Une séquence d'écho de Hahn a été appliquée, avec des impulsions  $\pi/2$  de 12  $\mu\text{s}$ . Entre 10 000 et 20 000 transients ont été accumulés avec un délai de recyclage de 1 s. Les spectres sont référencés par rapport à une solution de  $\text{MgCl}_2$  à 0 ppm.

### **7.1.9 Analyse élémentaire**

Les analyses chimiques ont été réalisés au laboratoire CNRS « Service centrale d'analyse » de Villeurbanne, France ainsi qu'au « Service microanalyse ICSN-CNRS » de Gif sur Yvette, France.

## 7.2 Modes opératoires

Tous les réactifs et les produits utilisés sont commerciaux et ont été utilisés tels que reçus.

### 7.2.1 Synthèse organique

La synthèse des trois ligands polycatéchols a été réalisée en suivant des procédures publiées.

#### 7.2.1.1 2, 3, 6, 7, 10, 11-hexahydroxytriphénylène H<sub>6</sub>-HHTP

Ce ligand a été préparé en se référant à un brevet européen publié en 2006 par KAMESHINA Takashi<sup>[5]</sup> au travers d'une trimérisation oxydative. 34.2 g de peroxydisulfate d'ammonium (0.15 mol) ont été ajoutés à 16.5 g de catéchol (0.15 mol) dispersé dans 50 mL d'une solution aqueuse d'acide sulfurique (70% en masse). Le mélange a été agité pendant 7 heures à la température ambiante, et le précipité résultant a ensuite été filtré et lavé avec de l'eau. 300 mL d'acétone et 1.5 g de charbon actif ont été ajoutés au précipité, le mélange a été agité pendant 30 min à température ambiante, et la matière insoluble a ensuite été éliminée par filtration à partir du mélange. 300 mL d'eau ont été ajoutées au filtrat et l'acétone a été évaporé en utilisant un évaporateur rotatif (50°C, 223 mbar). Le précipité résultant a été finalement filtré et séché à la température ambiante et obtenu sous forme de cristaux noirs (14g, rendement 83%).

#### 7.2.1.2 Biphényl-3', 3, 4, 4'-tétrols H<sub>4</sub>-BPT<sup>[6]</sup>

##### Première étape: synthèse de « 3', 3, 4, 4'-Tetraméthoxybiphényl »

Dans un tube à micro-ondes CEM (10 mL) équipé d'un barreau aimanté d'agitation et d'un bouchon en téflon, 2 mL d'Ethanol absolue ont été ajoutés, une solution PdCl<sub>2</sub> (117 ppm Pd, 2 mL, 0.22 % mole), 4-bromoveratrole (219 mg, 1 mmol), l'acide 3,4-diméthoxyphénylboronique (278 mg, 1.5 mmol) et du carbonate de sodium (472 mg, 4.5 mmol). Le mélange a été agité vigoureusement pendant l'addition des réactifs et pendant environ 1 minute après. Le mélange résultant a été chauffé à 150°C dans un réacteur à micro-ondes « CEM/Discover single-mode » avec un capteur de température infrarouge externe et maintenu à cette température pendant 10 min. Après refroidissement au-dessous de 50°C, le contenu a été versé dans l'eau (40 mL) et extrait avec du dichlorométhane (3 x 20 mL). Les extraits organiques combinés ont été séchés (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et évaporés pour donner le produit brut que l'on recristallise dans le méthanol pour obtenir une poudre blanche (131 mg, rendement 48%).

##### Deuxième étape: synthèse de « Biphényl-3,3',4,4'-tétrols »

Dans un ballon de 25 mL séché au four, le 3',3, 4,4'-tetraméthoxybiphényl (250 mg, 0.9 mmol) a été dissous dans le dichlorométhane anhydre dégazé (3 mL). La solution résultante a été refroidie à -78°C dans un bain de glace, puis une solution de BBr<sub>3</sub> (1M, 30 mL, 30 mmol) a été ajoutée rapidement. Le mélange réactionnel a été agité pendant une nuit sous N<sub>2</sub>, ensuite il a été versé dans l'eau (40 mL) et extrait avec de l'éther (3 x 20 mL). Les extraits organiques combinés ont été lavés avec de la saumure et séchée (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), évaporée sous vide pour donner le produit brut qui a été recristallisé à partir d'acétate d'éthyle/hexane pour donner un produit sous forme de poudre blanc cassé (85.1 mg, rendement 43%).

### 7.2.1.3 5, 5'-(1, 2, 4, 5-tétrazine-3, 6-diyl)bis(benzène-1, 2-diol) H<sub>4</sub>-Tzbiscat<sup>[7]</sup>

#### **Première étape: synthèse de « 3,6-bis(3,4-diméthoxyphényl)-1,2,4,5-tétrazine »**

Dans un ballon de 250 mL équipé d'un condensateur a été chargé avec le 3,4-diméthoxybenzonnitrile (4.528 g, 0.02775 mol) et 30 mL d'éthanol absolu. 20 équivalents d'hydrazine monohydratée (26.925 mL, 0.555 mol) ont été ajoutés lentement à la solution résultante suivie de 3 équivalents de poudre de soufre (2.67 g, 0.0833 mol). Le mélange a ensuite été chauffé à 109°C pendant une nuit. Un solide jaune pâle (dérivé dihydro-*s*-tétrazine) a été obtenu et a été ajouté dans un ballon de 1L avec 300 mL de CHCl<sub>3</sub> et une solution de NaNO<sub>2</sub> (~ 11.5 g) dans 500 mL d'eau. 8 mL d'acide acétique ont été ajoutés au mélange goutte par goutte sous agitation continue. Le mélange a été agité pendant une nuit. La phase organique rouge foncé a été séparée, lavée avec de la saumure et séchée avec du Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et évaporée à sec. Le produit brut a été purifié à l'aide d'une colonne chromatographique de gel de silice (dichlorométhane: acétate d'éthyle / 9: 1) pour donner à la fin le 3,6-bis(3,4-diméthoxyphényl)-1,2,4,5-tétrazine sous forme de poudre rouge (3.61 g, rendement 61%).

#### **Deuxième étape: synthèse de « 5,5'-(1, 2, 4, 5-tétrazine-3,6-diyl)bis(benzène-1,2-diol) »**

Dans un ballon de 500 mL séché au four, le BBr<sub>3</sub> pur (9 équivalents 8.75 mL, 92.3 mmol) a été ajouté lentement, sous atmosphère d'azote à 0°C, à une suspension séchée du produit issu de la première étape (3.61g, 10.2 mmol) dans 150 mL de dichlorométhane anhydre et dégazé. Le mélange a été laissé sous agitation pendant une nuit suivie d'une étape de purification dans l'eau distillée (300 mL). La solution résultante a été ensuite filtrée (entonnoir) et laissé sécher sous air pour donner à la fin le 5,5'-(1,2,4,5-tétrazine-3,6-diyl)bis(benzène-1,2-diol) sous forme de poudre rouge foncé (1,8 g, rendement 63%).

## 7.2.2 Synthèse de composés moléculaires

### 7.2.2.1 Ti(cat)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>-pip)(H<sub>2</sub>O)<sub>1.5</sub>(H<sub>2</sub>-cat)<sub>0.75</sub>

Dans un réacteur de 25 mL, le catéchol (3.3g; 30 mmol) a été introduit avec 10 mL d'eau sous agitation à température ambiante. La Pipérazine (0.5 g; 5.8 mmol) est ensuite ajouté. Enfin, le Ti[O(*n*-Bu)<sub>4</sub>] (1.7 mL, 5 mmol). Une précipitation rouge foncée est observée. Le réacteur en téflon a ensuite été fermé puis placé dans un corps métallique lui-même introduit dans une étuve à 120°C pendant 72 heures avec 1 heure de montée en température suivie d'une étape finale de refroidissement lente pendant 48 heures. La synthèse a conduit à la formation d'un solide marron foncé qui a été filtré à l'aide d'un Büchner puis rincé à l'eau et séché sous air.

### 7.2.2.2 Ti(cat)<sub>3</sub>.Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>

#### **Synthèse hydrothermale**

Dans un réacteur de 25 mL, le catéchol (3.3g; 30 mmol) a été introduit avec 10 mL d'eau sous agitation à température ambiante. La TiO(acac)<sub>2</sub> (1.3 g; 5 mmol) est ensuite ajouté. Enfin, le Mg(OH)<sub>2</sub> (0.2 g, 5 mmol). Le réacteur en téflon a ensuite été fermé puis placé dans un corps métallique lui-même introduit dans une étuve à 120°C pendant 72 heures avec 1 heure de montée en température. La synthèse a conduit à la formation d'un solide marron foncé qui a été filtré à l'aide d'un Büchner puis rincé à l'eau et séché sous air. Un rendement en titane de près de 80% a été obtenu.

### **Synthèse au reflux**

Dans un ballon 50 mL, le catéchol (3.3g; 30 mmol) a été introduit avec 20 mL d'eau sous agitation à température ambiante. Le  $\text{TiO}(\text{acac})_2$  (1.3 g; 5 mmol) est ensuite ajouté. Enfin, l'hydroxyde de magnésium (0.2 g, 5 mmol). Le ballon a été monté au reflux et le complexe se forme au bout de 5 minutes (voir chapitre II). La synthèse a conduit à la formation d'un solide marron foncé qui a été filtré à l'aide d'un Büchner puis rincé à l'eau et séché sous air. Un rendement en titane de près de 89% a été obtenu.

### **7.2.3 Synthèse de polymères de coordination**

La synthèse des structures cristallines décrites au sein du chapitre III est détaillée dans les « Supporting Information » correspondant à l'article 1 (voir plus loin).

#### **7.2.3.1 Phase 1(Ti) ou $\text{Ti}(\text{HHTP})\cdot(\text{H}_2\text{-Pip})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$**

Dans un réacteur de 25 mL, le ligand  $\text{H}_6\text{-HHTP}$  (50 mg; 0.154 mmol) est introduit avec 4.9 mL d'eau et 0.09 ml de KOH 5M sous agitation à température ambiante. L'oxalate de titane/pipérazinium (84 mg; 0.057 mmol) et le catéchol (250 mg, 2.28 mmol) sont ensuite ajoutés. Le réacteur en téflon est ensuite scellé puis placé dans un corps métallique lui-même introduit dans une étuve à 150°C pendant 48 heures avec 12 heures de montée en température. La synthèse conduit à la formation d'un solide marron foncé qui est filtré à l'aide d'un Büchner puis rincé à l'eau et séché sous air. Un rendement de près de 50% a été obtenu. Le pH du mélange réactionnel a été d'environ 8.

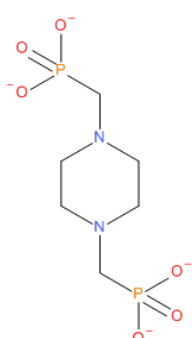
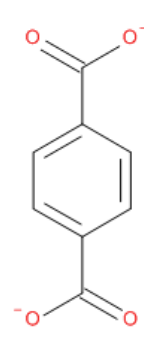
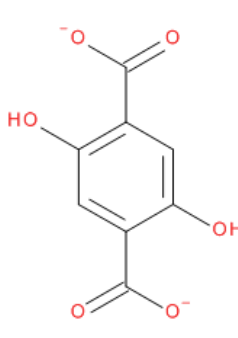
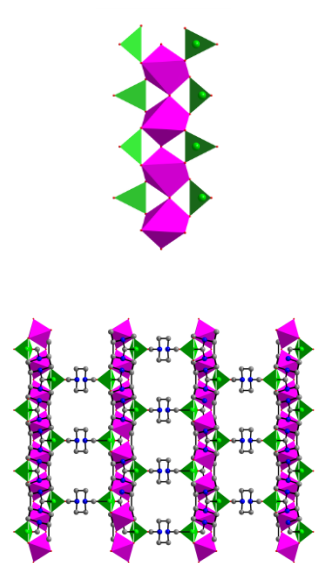
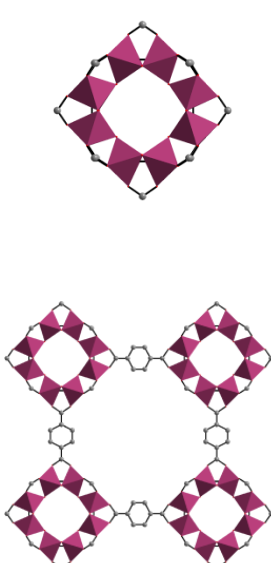
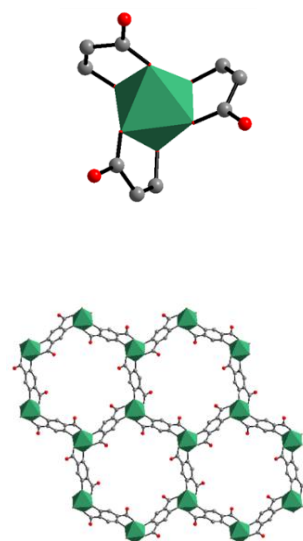
#### **7.2.3.2 Phase Ti-Tzbiscat ou $\text{Ti}(\text{OH})(\text{Mg})_{0.5}(\text{Tzbiscat})\cdot n\text{H}_2\text{O}$**

Dans un réacteur de 25 mL, le ligand  $\text{H}_4\text{-Tzbiscat}$  (25 mg; 0.0838 mmol) est introduit avec 5 ml d'eau sous agitation à température ambiante. Le complexe  $\text{Ti}(\text{cat})_3\cdot\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$  préformé (21 mg; 0.0416 mmol) a été ensuite ajouté (rapport molaire ligand/cation métallique L/M = 2). Le réacteur en téflon est ensuite scellé et placé dans un corps métallique lui-même introduit dans une étuve à 130°C pendant 24 heures avec une heure de montée en température. La synthèse conduit à la formation d'un solide marron foncé qui est filtré à l'aide d'un Büchner puis rincé à l'eau et séché sous air. Le solide est ensuite lavé avec le DMF à température ambiante pour éliminer toutes les traces du ligand organique libre. Le DMF est enfin échangé par l'Ethanol.

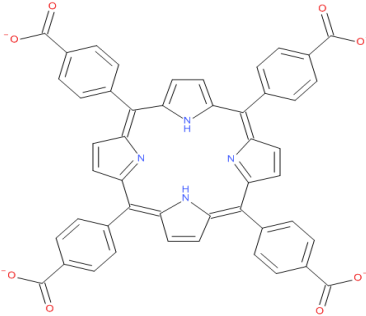
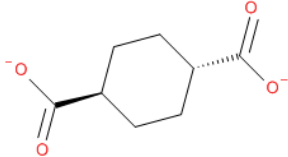
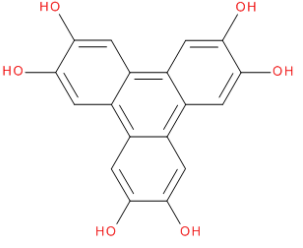
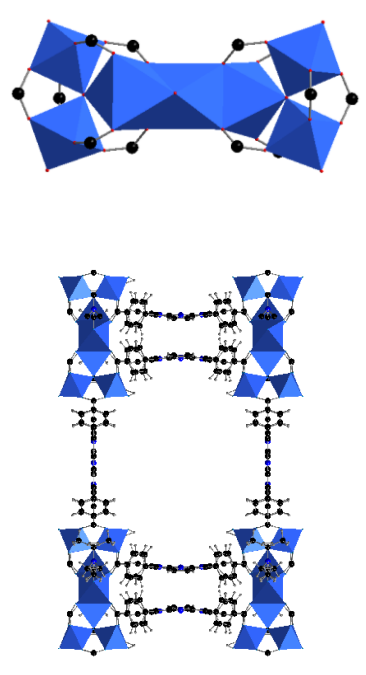
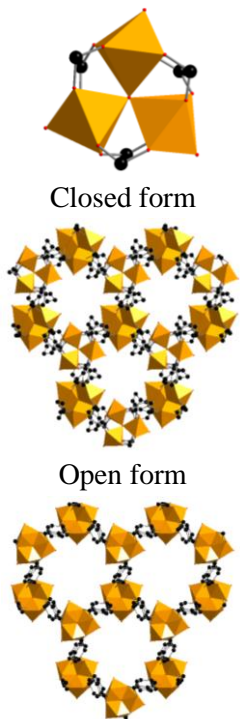
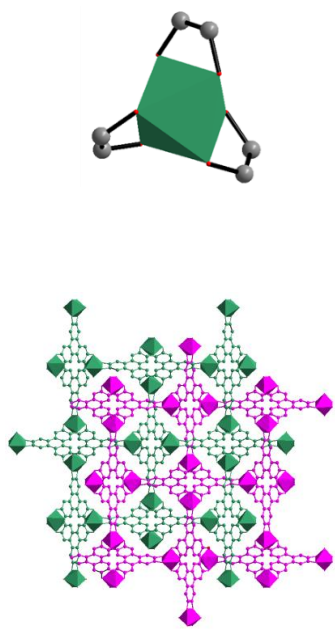
## 7.3 Données

### 7.3.1 Chapitre I

**Table 3.** Crystalline structures of Ti-MOFs with their organic linkers, inorganic SBUs and some properties.

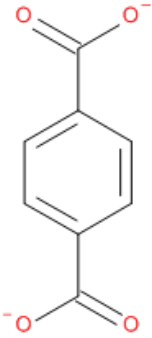
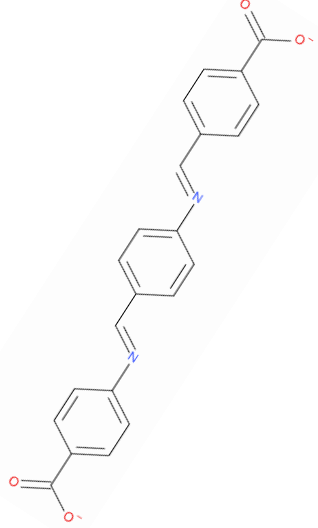
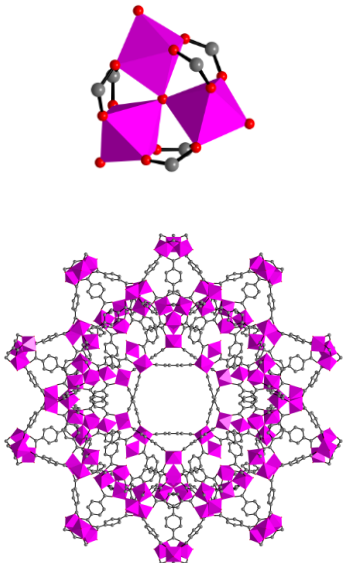
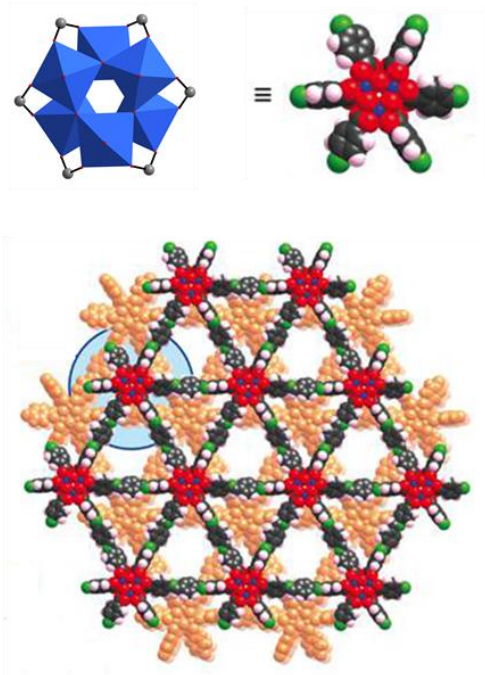
Family	<b>MIL-91(Ti)</b> <sup>[8]</sup> Ti(IV) $\text{TiO}(\text{H}_2\text{-L})\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ( $n \sim 4.5$ )	<b>MIL-125(Ti)</b> <sup>[9]</sup> Ti(IV) $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4(\text{L})_6$	<b>NTU-9(Ti)</b> <sup>[10]</sup> Ti(IV) $\text{Ti}_2(\text{L})_3$
Organic linker (L)	<p><i>N,N'</i>-piperazine-bismethylene-phosphonate</p> 	<p>Terephthalate</p> 	<p>2,5-Dihydroxyterephthalate</p> 
Inorganic SBU and global structure			

<p><b>Properties</b></p>	<p><i>Permanent porosity towards N<sub>2</sub>: S<sub>BET</sub> = 380 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.</i></p> <p><i>Uptake for CO<sub>2</sub> (~3.0 mmol.g<sup>-1</sup> at 1 bar and 1 ~4.5 mmol.g<sup>-1</sup> at 10 bar)</i></p> <p><i>High selectivity in the presence of CH<sub>4</sub> or H<sub>2</sub>.</i></p>	<p><i>Permanent microporosity (S<sub>BET</sub> = 1550 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.</i></p> <p><i>Photocatalytic activity under UV towards alcohol oxidation, optical bandgap of ca. 3.6 eV (λ = 345nm).</i></p>	<p><i>Photocatalytic activity under visible light towards the degradation of organic dyes (rhodamine B and methylene blue), bandgap 1.74 eV,</i></p> <p><i>Cathodic photocurrent of ca. 60 nA.cm<sup>-2</sup> (measured on NTU-9/FTO electrode).</i></p>
--------------------------	---	--	--

<p><b>Family</b></p>	<p><b>PCN-22</b><sup>[11]</sup> Ti(IV) [Ti<sub>7</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>](L)<sub>3</sub> (DEF)<sub>2</sub></p>	<p><b>COK-69</b><sup>[12]</sup> Ti(IV) [Ti<sub>3</sub>(μ<sub>3</sub>-O)(O)<sub>2</sub> (L)<sub>3</sub>·DMF]<sub>n</sub></p>	<p><b>Ti-CAT-5</b><sup>[13]</sup> Ti(IV) Ti(L).(DMA)<sub>2</sub></p>
<p><b>Organic linker (L)</b></p>	<p>tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrine</p> 	<p>trans-1,4-cyclohexanedicarboxylate</p> 	<p>2,3,6,7,9,11-hexahydroxytriphenylene</p> 
<p><b>Inorganic SBU and global structure</b></p>		 <p>Closed form</p> <p>Open form</p>	

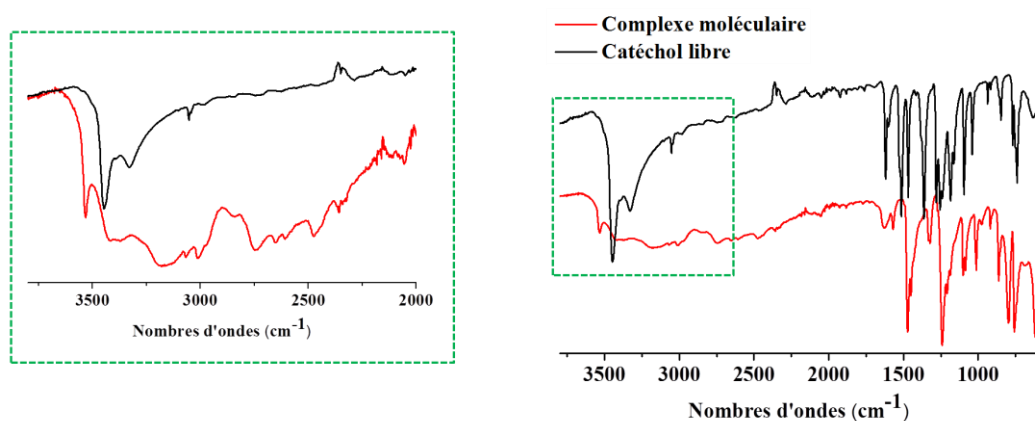


<p><b>Properties</b></p>	<p><i>Permanent porosity towards N<sub>2</sub> (S<sub>BET</sub> = 1284 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>).</i></p> <p><i>Broad range of light absorption from 200 nm to 640 nm with a calculated bandgap 1.93 eV.</i></p> <p><i>Photocatalytic activity towards the benzyl alcohol oxidation under visible light.</i></p>	<p><i>Flexible 3D framework.</i></p> <p><i>Low porosity towards N<sub>2</sub> (S<sub>BET</sub> = 29 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>).</i></p> <p><i>Photocatalytic activity under UV, bandgap energy 3.77 eV.</i></p>	<p><i>Permanent porosity (S<sub>BET</sub> = 450 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>).</i></p>
--------------------------	--	--	--

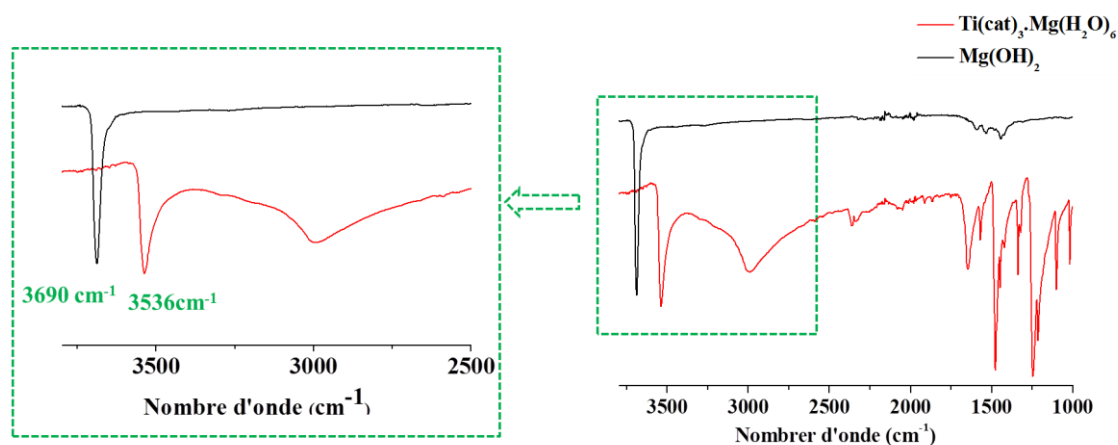
<p><b>Family</b></p>	<p><b>MIL-101</b><sup>[14]</sup>  Ti(III)  <math>\text{Ti}_3\text{O}(\text{EtO})(\text{L})_3(\text{DMF})_2</math></p>	<p><b>MOF-901</b><sup>[15]</sup>  Ti(IV)  <math>\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{OCH}_3)_6(\text{L})_3</math></p>
<p><b>Organic linker (L)</b></p>	<p>Terephthalates</p> 	<p><math>\text{L} = \text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2(\text{CO}_2)_2</math> (Imine-condensation)</p> 
<p><b>Inorganic SBU and global structure</b></p>		

<p><b>Properties</b></p>	<p><i>Permanent porosity</i> (<math>S_{BET} = 2970 \text{ m}_2 \cdot \text{g}^{-1}</math>).</p> <p><i>Ability to react with <math>O_2</math> molecules</i> generating <math>Ti^{IV}</math> superoxo and peroxy species.</p>	<p><i>Permanent porosity towards <math>N_2</math></i> (<math>S_{BET} = 550 \text{ m}_2 \cdot \text{g}^{-1}</math>).</p> <p><i>Large absorption spectrum ranging from 340 to</i> <i>550 nm with a maximum located at 360 nm and</i> <i>bandgap of 2.67 eV. High photocatalytic activity</i> <i>under visible-light mediated radical polymerization</i> <i>of methyl methacrylate.</i></p>
--------------------------	---	--

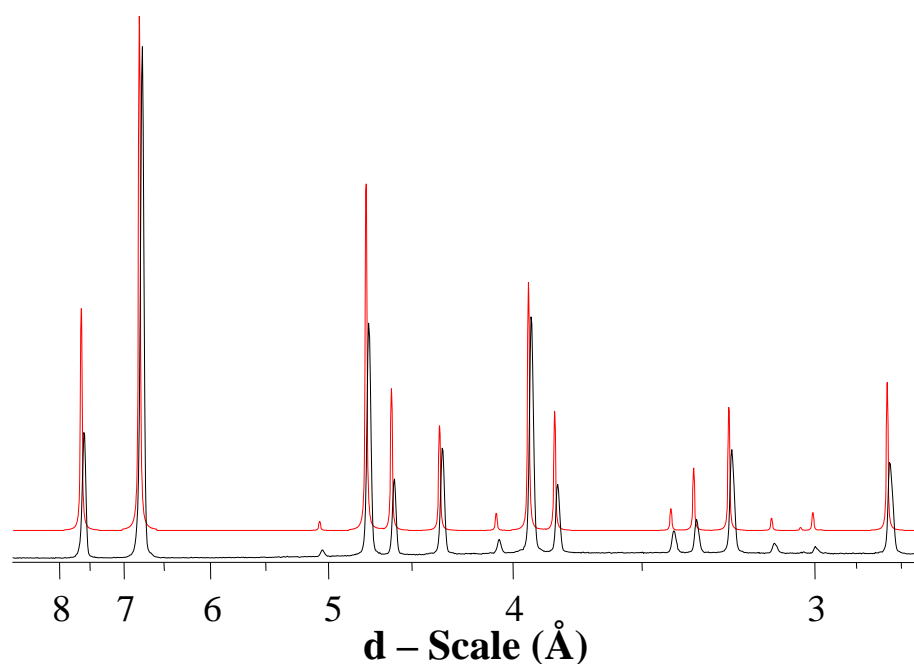
### 7.3.2 Chapitre II



**Figure 125.** Spectres infrarouges du complexe moléculaire (1) comparé à celui du catéchol libre.



**Figure 126.** Spectres infrarouges du complexe (2) comparé à celui du  $Mg(OH)_2$ .



**Figure 127.** Diffractogrammes des rayons X expérimental (noir) et théorique (rouge) du catécholate de titane moléculaire (**2**) obtenu.

**Tableau 10.** Résultats de l'analyse EDX du complexe moléculaire (**2**) obtenu en présence de  $\text{MgCl}_2$  avec l'ajout de 2 équivalent  $\text{KOH}/\text{Ti}$ . Rapport atomique moyenne  $\text{Mg}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$  de l'ordre de 1.

Résultat Elément	Pourcentage atomique	
	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ti}^{4+}$
Maxi	67	71
Mini	29	33
Moyenne	53	47
Écart type	11	11

### 7.3.3 Chapitre III (« Supporting information » de l'article)

#### 7.3.3.1 Synthesis

All Chemicals were obtained commercially (2,5-dihydroxyterephthalic acid or H<sub>4</sub>-DOBDC: Sigma Aldrich, 98%; N,N-diethylformamide or DEF: Alfa Aesar, 99%; Titanium isopropoxide: Acros organics, 98+ %; glacial acetic acid: Prolabo, 99-100%; diethylamine: Sigma Aldrich, ≥ 99.5%) and used without any further purification.

- **MIL-167 : Ti(DOBDC)<sub>1.5</sub>(Et<sub>2</sub>MeNH)<sub>2</sub>.nH<sub>2</sub>O**

1.585 g (8 mmol) of H<sub>4</sub>DOBDC, 2.2 mL of DEF and 2.2 mL of methanol were introduced in a 25 mL Teflon lined Paar autoclave. The mixture was stirred at room temperature, and 0.592 mL (2 mmol) of titanium isopropoxide was added slowly, leading to a dark red precipitation. The reactor was then sealed, placed in an oven, and heated at 180 °C for 24 h (heating rate: 150°C h<sup>-1</sup>) and further let cool down to room temperature. The resulting deep red solid was recovered by filtration, repeatedly washed with DEF and dried at room temperature. (Yield ~ 85%).

*Alternative synthesis in the absence of methanol :*

0.158 g (0.8 mmol) of H<sub>4</sub>-DOBDC, 1.5 mL of glacial acetic acid and 0.75 mL of diethylamine were introduced in a 25 mL Teflon lined Paar autoclave. The mixture was stirred at room temperature, and 0.12 mL (0.4 mmol) of titanium isopropoxide was added, leading to a dark red precipitation. The reactor was then sealed, placed in an oven, and heated at 120 °C for 5 days (heating rate: 90°C h<sup>-1</sup>) and further let cool down to room temperature. The resulting red solid was recovered by filtration, repeatedly washed with ethanol and dried at room temperature.

- **'NTU-9 like' : Ti(H<sub>x</sub>-DOBDC)1.5(DEAH)<sub>y</sub>.n(solvent) (DEAH = diethylammonium)**

0.95 g of H<sub>4</sub>-DOBDC (5 mmol) and 3 mL of DEF were introduced in a 25 mL Teflon lined Paar autoclave. The mixture was stirred at room temperature, and 0.35 mL (1.16 mmol) of titanium isopropoxide was added. The reactor was then sealed, placed in an oven, and heated at 200 °C for 20 h (heating rate: 170°C h<sup>-1</sup>) and further let cool down to room temperature. The resulting dark solid was recovered by filtration, repeatedly washed with DEF and dried at room temperature.

*Larger scale synthesis* 3.17 g (16 mmol) of H<sub>4</sub>-DOBDC and 40 mL of DEF were introduced in a 100 mL flask. The solution was stirred at room temperature, and 2.4 mL (8 mmol) of titanium isopropoxide were added, leading to a dark red precipitation. The mixture was then refluxed; after 2 h the crystalline phase was formed. The resulting red solid was recovered by filtration, repeatedly washed with DEF and dried at room temperature.

- **MIL-168 : Ti(DOBDC)(cat)(DEAH)<sub>2</sub> (cat = catecholate)**

0.317 g (1.6 mmol) of H<sub>4</sub>-DOBDC and 2 mL of DEF were introduced in a 25 mL Teflon lined Paar autoclave. The mixture was stirred at room temperature, and 0.132 g (1.2 mmol) of catechol followed by 0.12 mL (0.4 mmol) of titanium isopropoxide was added. The reactor was then sealed, placed in an oven, and heated at 180 °C for 48 h (heating rate: 12.5°C h<sup>-1</sup>) and further let cool down to room temperature. The resulting deep red solid was recovered by filtration, repeatedly washed with DEF and dried at room temperature.

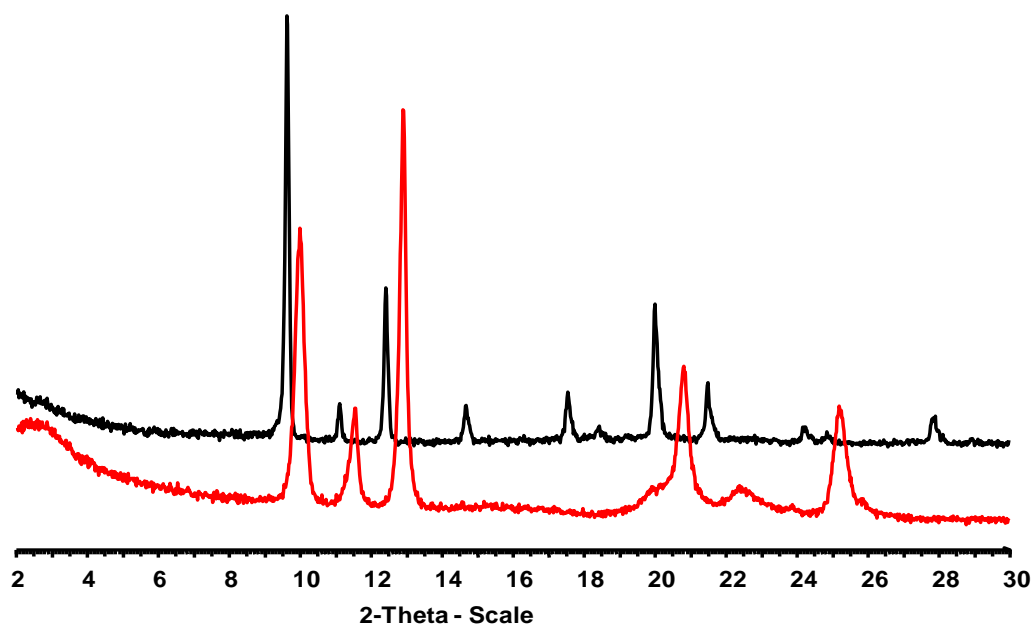
- **MIL-169 :  $\text{TiO}_{0.5}(\text{DOBDC})(\text{H}_2\text{O})(\text{H}_2\text{-Pip})_{0.5}\cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{H}_2\text{-Pip}$  = piperazinium)**

0.079 g (0.4 mmol) of  $\text{H}_4\text{-DOBDC}$  and 2 mL of distilled water were introduced in a 25 mL Teflon lined Paar autoclave. The mixture was stirred at room temperature, and 0.066 g (0.6 mmol) of catechol followed by 0.073 g (0.05 mmol) of the oxalalato-titanate  $\text{Ti}_4\text{O}_4(\text{ox})_7(\text{H}_2\text{pip})_3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (prepared following the published procedure)<sup>[16]</sup> were added. The reactor was then sealed, placed in an oven, and heated at 150 °C for 72 h (heating rate: 150°C h<sup>-1</sup>) and further let cool down to room temperature. The resulting deep red solid was recovered by filtration, repeatedly washed with water and dried at room temperature.

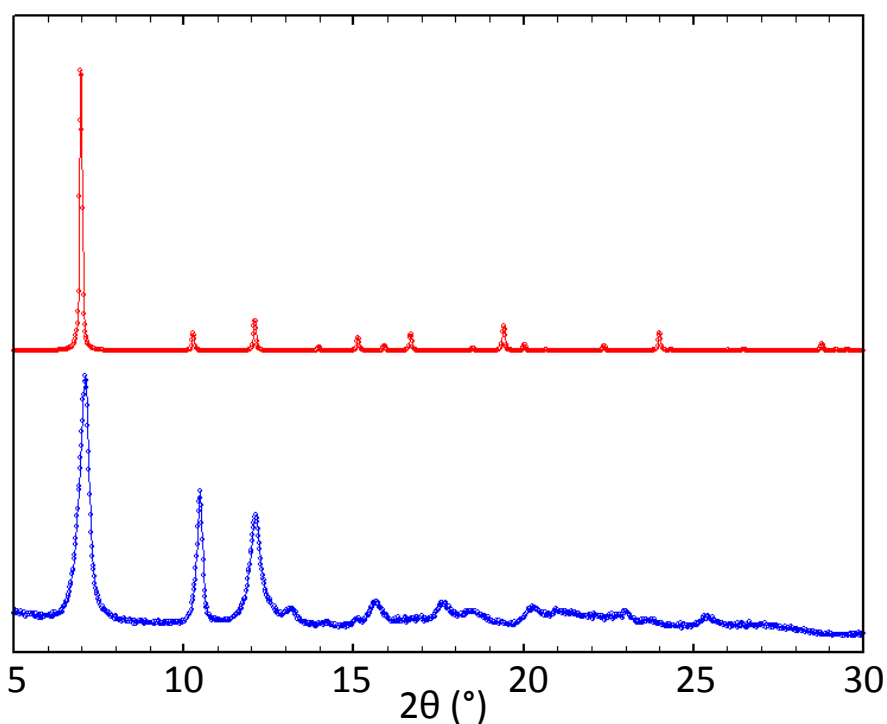
### 7.3.3.2 X-ray diffraction, structure determination and analysis

X-Ray powder diffraction (XRPD) patterns shown in S1 and Figure S2 were collected at 293 K either on a Siemens D5000 Diffractometer working in the ( $\theta$ -2 $\theta$ ) mode by using  $\text{CuK}\alpha$  radiation or on a Bruker D8 Advance diffractometer with a Debye-Scherrer geometry, equipped with a Ge(111) monochromator producing  $\text{Cu K}\alpha 1$  radiation ( $\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$ ) and a LynxEye detector.

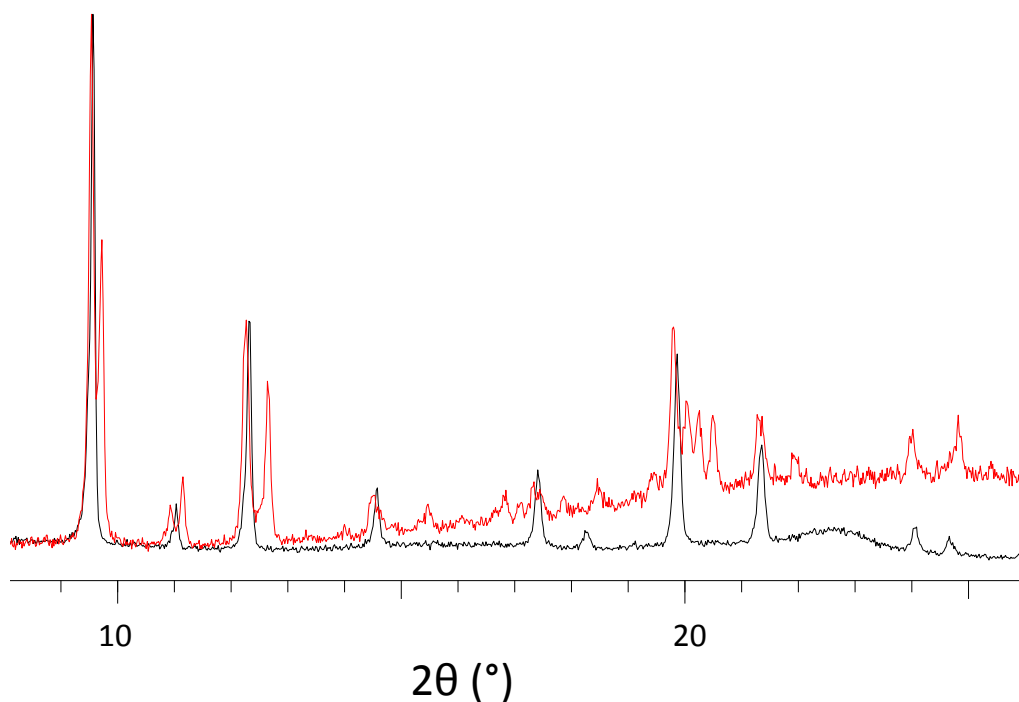
High resolution X-ray powder diffraction data of MIL-167 and MIL-169 suitable for structure determination were collected on the CRISTAL beamline at Soleil Synchrotron (Gif-sur-Yvette, France). A monochromatic beam was extracted from the U20 undulator beam by means of a Si(111) double monochromator. Its wavelength (0.79024 Å and 0.72610 Å for MIL-167 and MIL-169 respectively) was refined from a  $\text{LaB}_6$  (NIST Standard Reference Material 660a) powder diagram recorded prior to the experiment. High angular resolution was obtained with, in the diffracted beam, a 21 perfect crystal Si(111) multi-analyzer similar to the one employed on beamline ID31 at ESRF.<sup>[17]</sup> Each sample was loaded in a 0.7 mm capillary (Borokapillaren, GLAS, Schönwalde, Germany) mounted on a spinner rotating at about 5 Hz to improve the particles' statistics. Diffraction data were collected for less than 2 h in continuous scanning mode and the diffractogram was obtained from the precise superposition and addition of the 21 channels data.



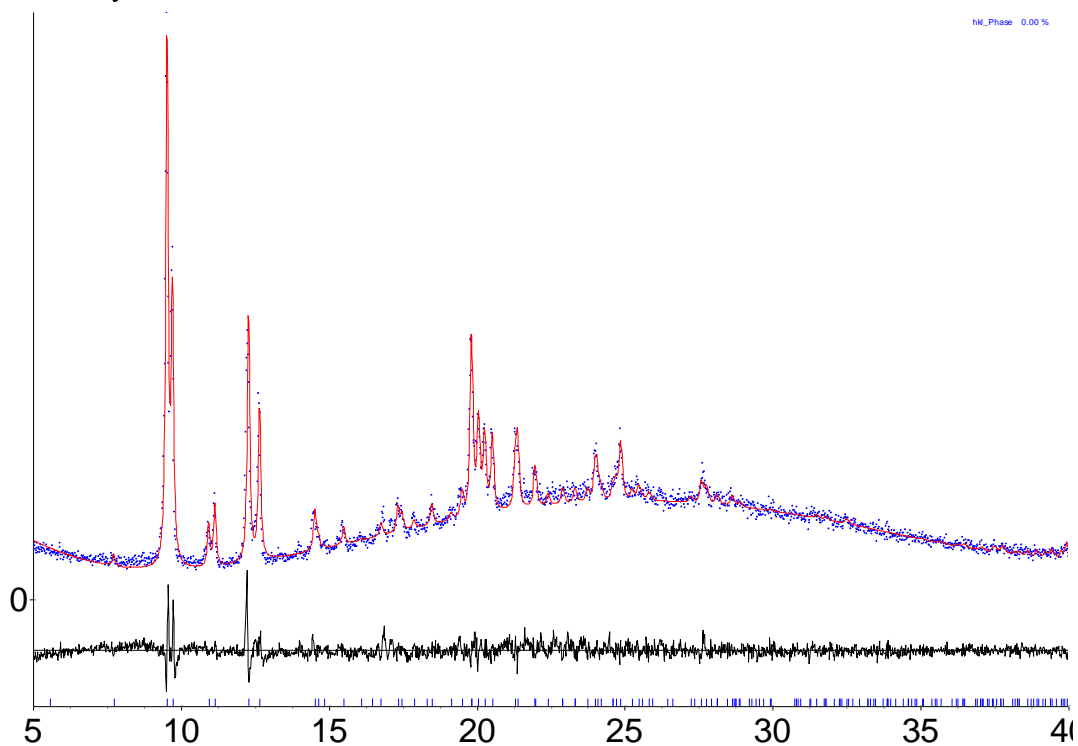
**Figure S1.** XRPD patterns of MIL-167 prepared in a mixture of DEF and methanol (black) and in a mixture of acetic acid and diethylamine (red).



**Figure S2.** Comparison of the experimental XRPD pattern of 'NTU-9 like' (blue) with the one of NTU-9 (red) calculated from the single crystal data reported by Gao *et al.*<sup>[10]</sup>



**Figure S3.** Comparison of the XRPD pattern of MIL-167 before (black) and after (red) after the photocatalytic test.



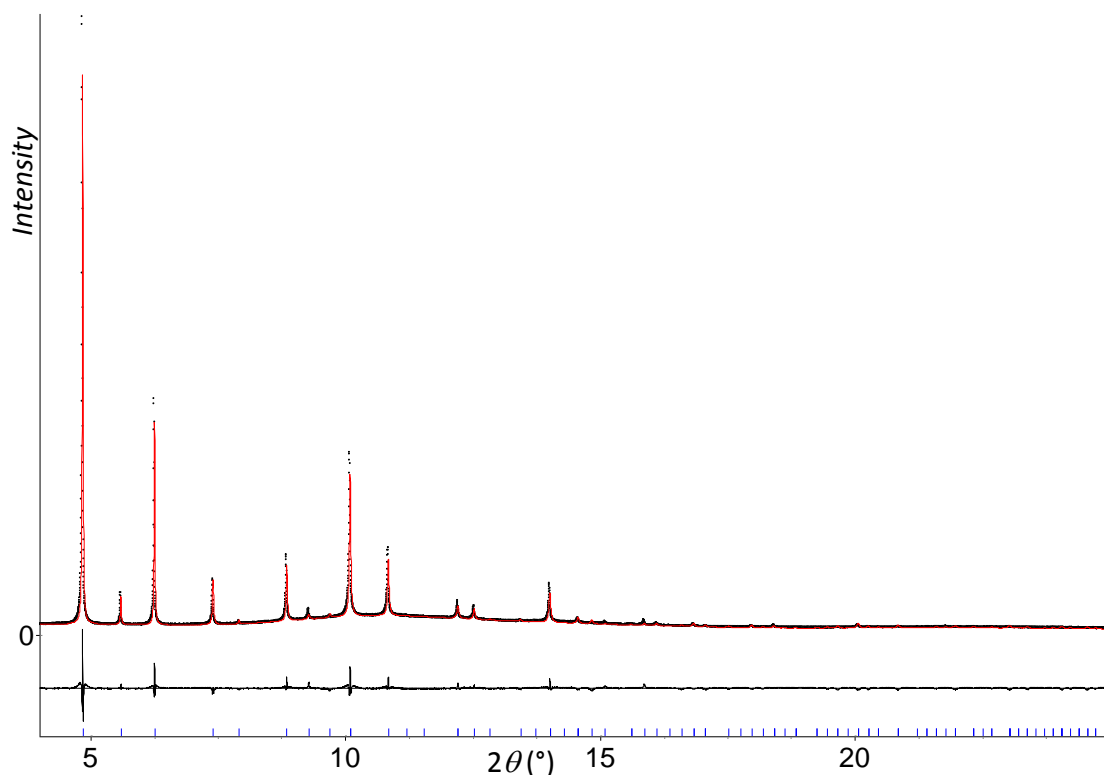
**Figure S4.** XRPD pattern of MIL-167 after the photocatalytic test (see section 9 for details), and pattern matching for a tetragonal unit cell ( $a = 22.867(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 22.024(3) \text{ \AA}$ ,  $R_{wp} = 0.074$ , possible space group  $I4_1/amd$ ) close to the one of the pristine cubic one ( $a = 22.9118(4) \text{ \AA}$ , space group  $I-43d$ ).



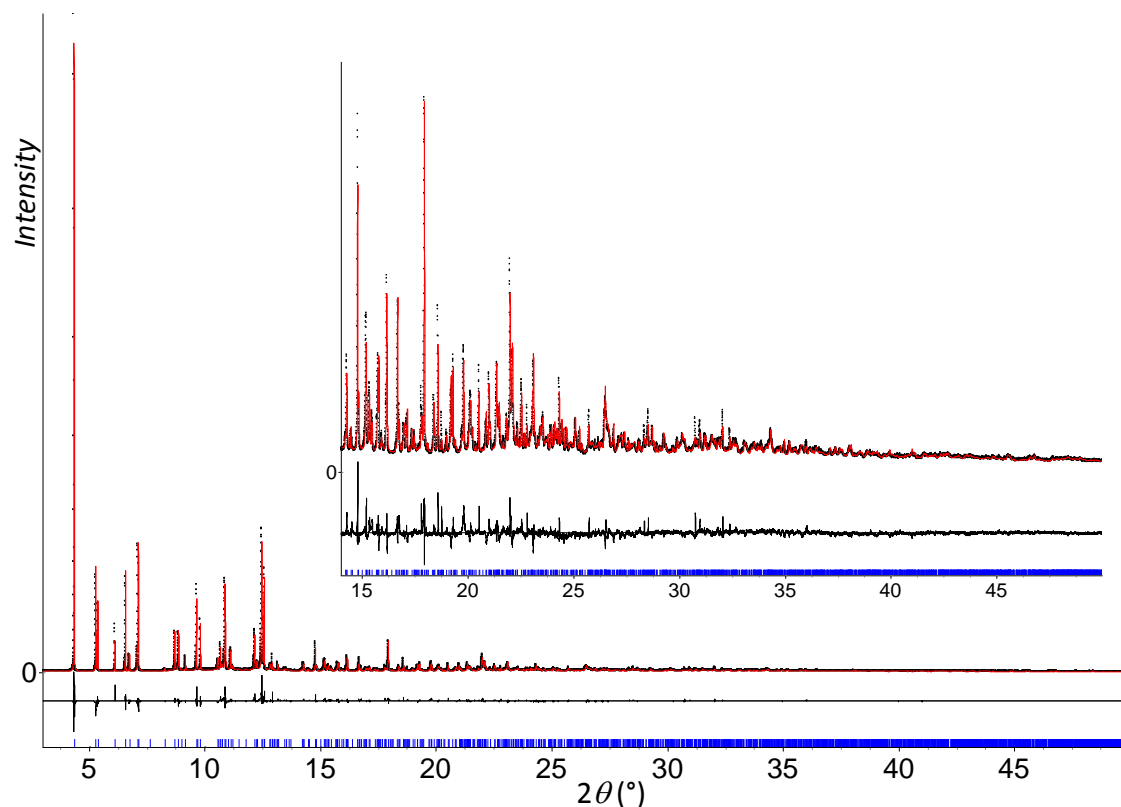
- **Structural determinations**

***MIL-167 and MIL-169***

Extractions from the peak positions, pattern indexing, whole powder pattern decomposition, direct space strategy used to complete the structural models as well as difference Fourier calculations and Rietveld refinements were carried out with the TOPAS program.<sup>[18]</sup> In both cases, the LSI-indexing method converged unambiguously to a cubic (MIL-167) or triclinic (MIL-169) unit cell (see Table 1) with satisfactory figures of Merit ( $M_{20} = 130$  and 163 for MIL-167 and MIL-169, respectively). For MIL-167, systematic extinctions were consistent with  $I-43d$  space group. Structural investigations were initialized by using the direct methods thanks to the EXPO package<sup>[19]</sup>, using EXTRA for extracting integrated intensities and SIR97 for direct-methods structure solutions which allowed location of Ti(IV) ions with some oxygen atoms of their environment among them the oxo bridge and the terminal water molecule for MIL-169. The direct space strategy was then used to localize the organic linkers which were treated as rigid bodies in the simulated annealing process and during the next steps of the structural refinements. That allows us to greatly restrict the number of structural parameters. In the case of MIL-169, the interlayer water molecule and the pyperazinium ion were localized alternating difference Fourier map calculations and simulated annealing processes. For MIL-167, it was impossible to clearly localize the diethylmethylammonium ions identified by NMR spectroscopy. The residual density observed on the difference Fourier maps could not be allocated to specific molecules probably due to an important disorder and was treated as independent water molecules or carbon atoms. At their final stage, the Rietveld plots (Figure S5 and S6) correspond to satisfactory model indicator and profile factors. CCDC-1473004 and CCDC-1473003 contain the supplementary crystallographic data for MIL-167 and MIL-169, respectively.



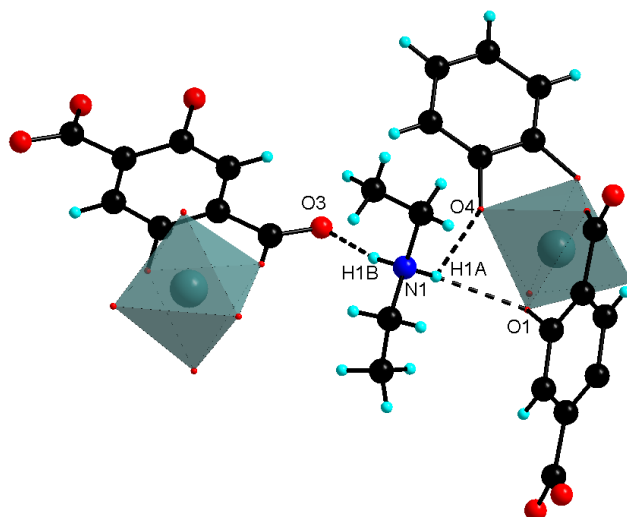
**Figure S5.** Final Rietveld plot of MIL-167.



**Figure S6.** Final Rietveld plot of MIL-169.

### ***MIL-168***

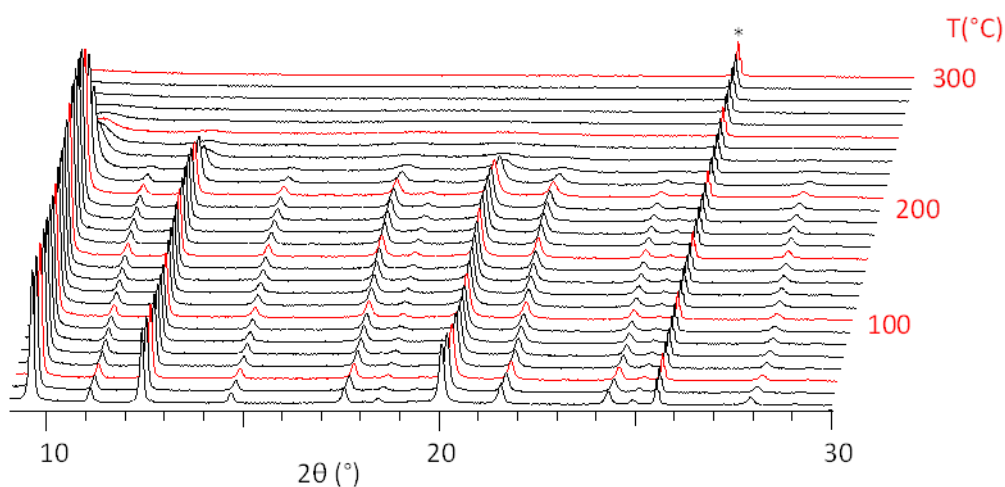
The structure of MIL-168 was determined from a microcrystal (dimensions: 0.015 x 0.010 x 0.005 mm) mounted with paratone oil on a MiTeGen loop. This crystal was too small to be measured using a conventional laboratory diffractometer. Data were thus collected on the Cristal beamline at Synchrotron Soleil ( $\lambda = 0.66762 \text{ \AA}$ ) at 150 K on an Xcalibur, Atlas four-circle diffractometer equipped with CCD plate detector. Data reduction was performed using the CrysAlis software. An empirical absorption correction was applied using spherical harmonics on the basis of multiple scans of equivalent reflections, implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm. The structure was solved by direct methods using SHELXS-97 and refined with the full matrix least squares routine SHELXL-97. None H-atoms were refined anisotropically, whilst hydrogen atoms were introduced geometrically and not refined. Checkcif of the final structure leads to A- and B-level alerts arising from the small size and subsequent weak diffracting power of the crystal. CCDC-1473005 contains the supplementary crystallographic data.



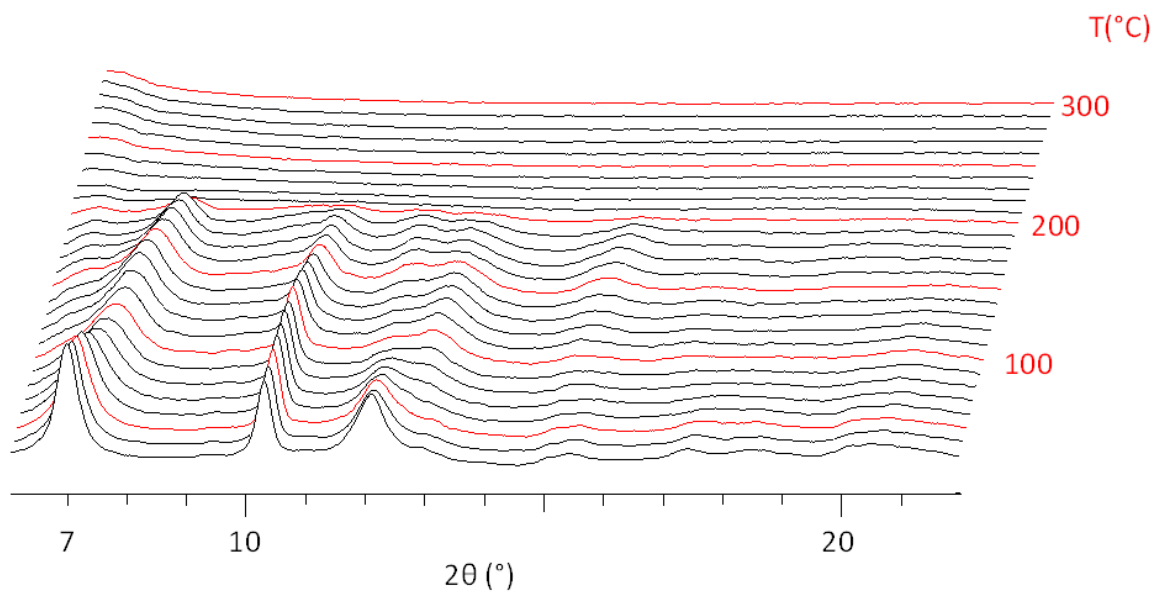
D-H...A	D...A (Å)	H...A (Å)	D-H...A (Å)
N1-H1B...O <sub>3</sub>	2.79	1.91	167.1
N1-H1A...O <sub>1</sub>	3.06	2.23	153.4
N1-H1A...O <sub>4</sub>	2.96	2.36	127.1

**Figure S7.** Structure of MIL-168: hydrogen bonds between the diethylammonium cation and the DOBDC and cat ligands.

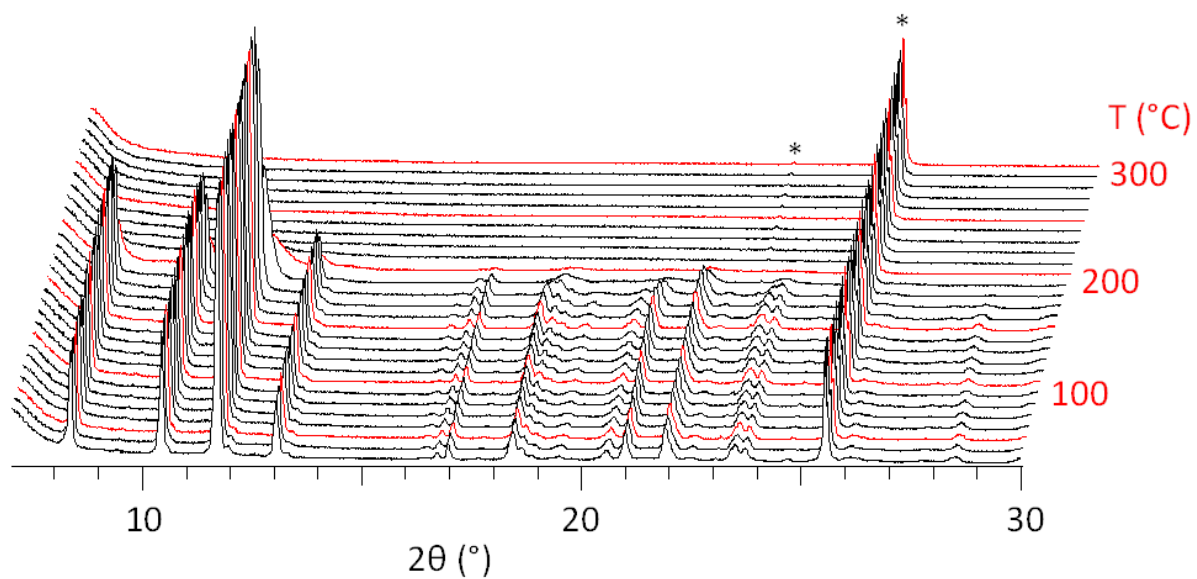
X-ray thermodiffraction was performed using a  $\theta$ - $\theta$  Bruker-D8 Advance diffractometer equipped with a HTK-1200N (Anton Paar) high temperature chamber and a LYNXEYE XE detector (Cu radiation). Diagrams were collected every 10 °C between 30 and 300 °C under ambient air, data are shown in Figure S8-S11 .



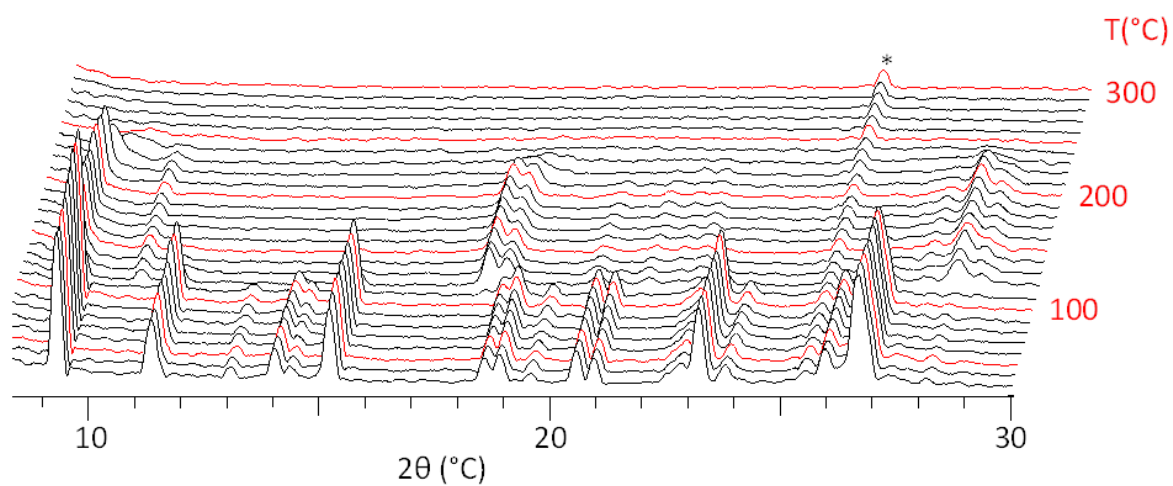
**Figure S8.** Temperature dependent XRPD patterns of MIL-167 recorded in steps of 10°C (\* = sample holder).



**Figure S9.** Temperature dependent XRPD patterns of 'NTU-9 like' recorded in steps of 10°C.



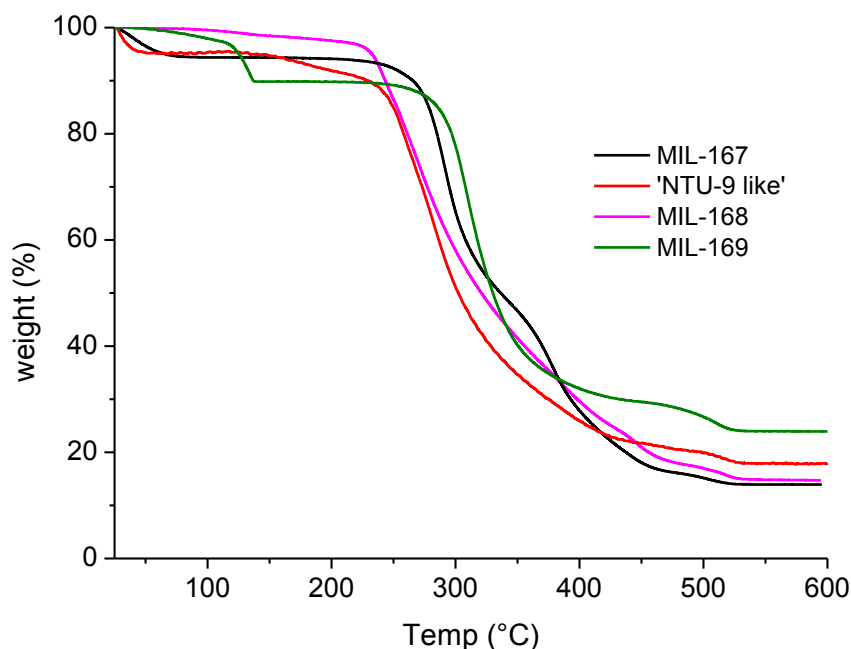
**Figure S10.** Temperature dependent XRPD patterns of MIL-168 recorded in steps of 10°C (\* = sample holder).



**Figure S11.** Temperature dependent XRPD patterns of MIL-169 recorded in steps of 10°C (\* = sample holder).

### 7.3.3.3 Thermogravimetric analysis

TG analyses were performed on a Mettler Toledo TGA/DSC 1, STAR®System apparatus under pure O<sub>2</sub>, at a heating rate of 3°C.min<sup>-1</sup> up to 600°C. Data are shown in Figure S13, and are consistent with the proposed formula (see Table S1).



**Figure S12.** Thermogravimetric analyses under pure O<sub>2</sub> at a heating rate of 3°C.min<sup>-1</sup>.

**Table S1.** Experimental and theoretical weight losses considering the formation of TiO<sub>2</sub> at 600°C.

Label	formula	experimental residual weight	theoretical residual weight (TiO <sub>2</sub> )
MIL-167	Ti(DOBDC) <sub>1.5</sub> (Et <sub>2</sub> MeNH) <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O	14 %	14 %
MIL-168	Ti(DOBDC)(cat)(DEAH) <sub>2</sub>	15 %	17 %
MIL-169	TiO <sub>0.5</sub> (DOBDC)(H <sub>2</sub> O)(H <sub>2</sub> -pip) <sub>0.5</sub> · <i>n</i> H <sub>2</sub> O	24 %	24 %
'NTU-9 like'	Ti(H <sub>0.83</sub> DOBDC) <sub>1.5</sub> (DEAH) <sub>0.75</sub> ·H <sub>2</sub> O	18 %	19 %

#### 7.3.3.4 Chemical analyses

Chemical analysis were carried out either at the ‘centre d’analyses chimiques CNRS’ (Vernaison, France) or at the ‘Institut de Chimie des Substances Naturelles’ (Gif sur Yvette, France)

- MIL-167 or  $\text{Ti}(\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6)_{1.5}(\text{C}_5\text{H}_{14}\text{N})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ . Exp. wt. Ti 8.3 %, C 47.8 %, H 6.5 %, N 4.8 %; Calc. wt. Ti 8.7 %, C 47.9 %, H 6.4 %, N 5.1 %.

- MIL-168 or  $\text{Ti}(\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6)(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N})_2$ . Exp. wt. C 53.4 %, H 6.0 %, N 5.7 %; Calc. wt. C 53.0 %, H 6.0%, N 5.6 %.

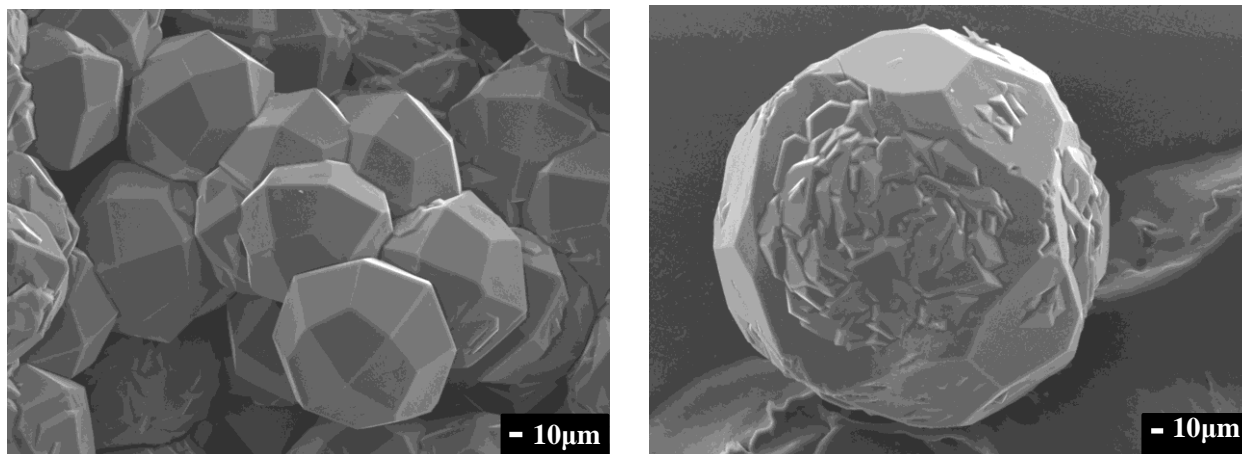
- MIL-169 or  $\text{TiO}_{0.5}(\text{C}_8\text{H}_2\text{O}_6)(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2)_{0.5}$ . Exp. wt. C 39.7 %, H 3.8 %, N 4.0 %; Calc. wt. Ti 14.5 %, C 36.4 %, H 3.7%, N 4.2 %.

#### 7.3.3.5 Carbon dioxide sorption experiments

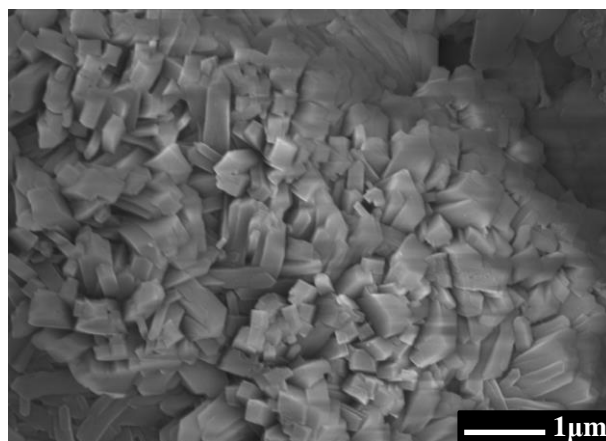
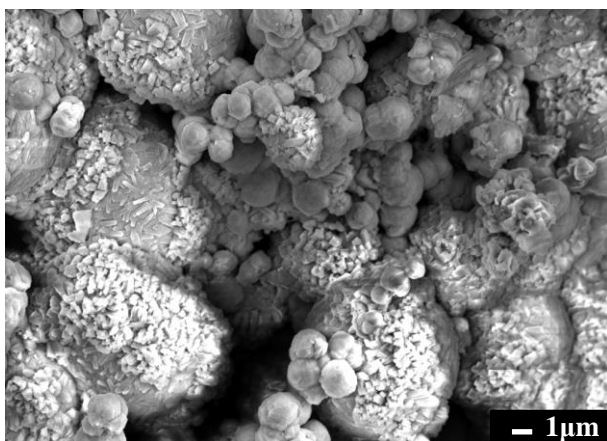
$\text{CO}_2$  sorption experiments were carried out using a gravimetric IGA Hiden Isochema apparatus. The sample of MIL-167 (simply washed with ethanol, see the ‘synthesis part’) was outgassed under a secondary vacuum ( $10^{-6}$  Pa) at  $150^\circ\text{C}$  for 16 h prior to the measurement. The measurement was performed at  $15^\circ\text{C}$  using a water bath containing a mixture of ethylene glycol and water to maintain the temperature.

#### 7.3.3.6 SEM imaging

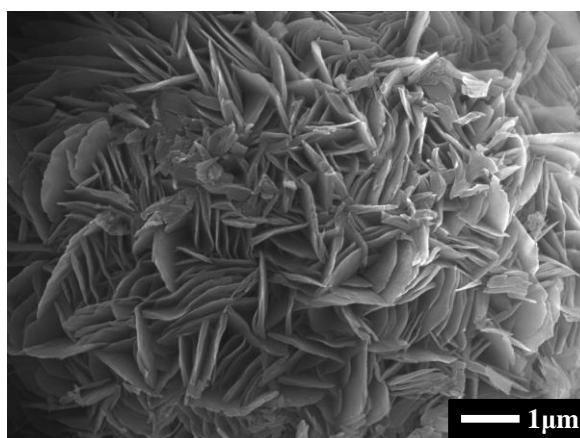
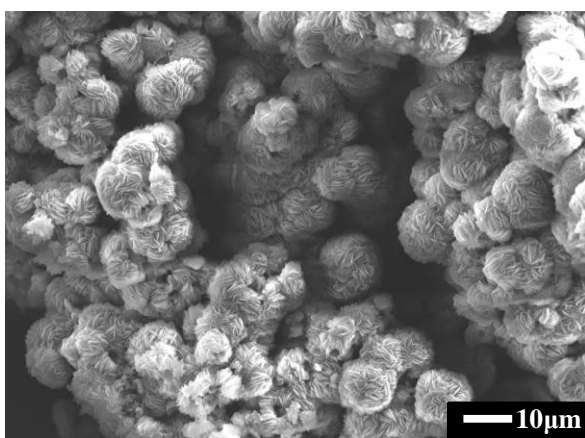
SEM images were taken with a JEOL JSM-7001F microscope using gold coated samples, and can be found in Figure S13-S17.



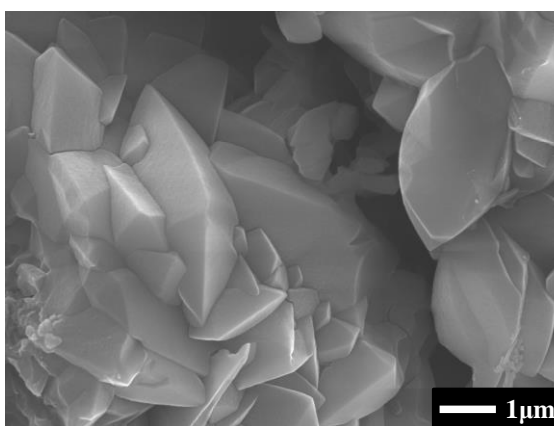
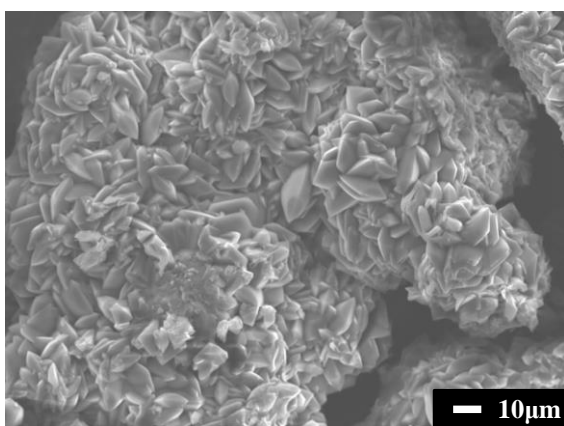
**Figure S13.** SEM pictures of MIL-167 (synthesis from DEF+ MeOH solution).



**Figure S14.** SEM pictures of MIL-167 (synthesis from acetic acid + DEA solution).

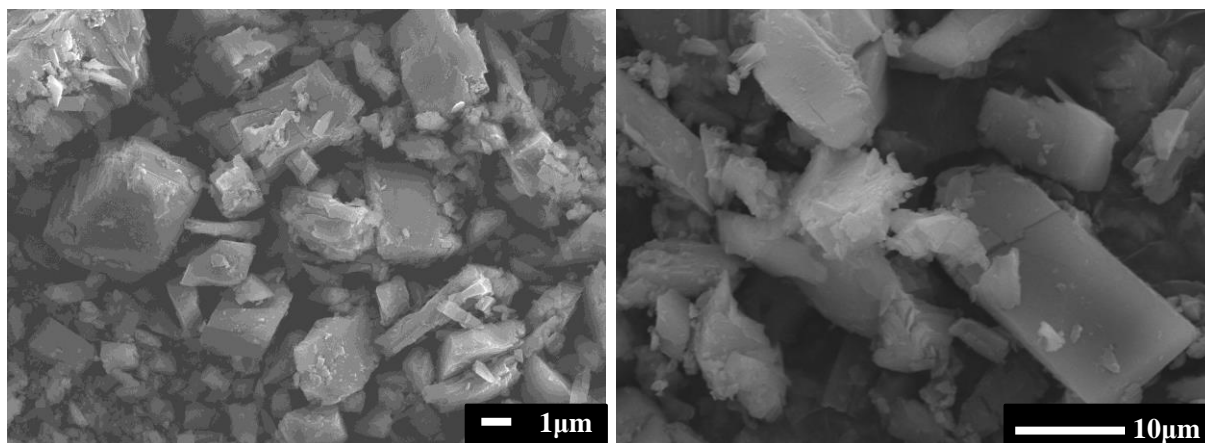


**Figure S15.** SEM pictures of 'NTU-9 like'.



**Figure S16.** SEM pictures of MIL-168.





**Figure S17.** SEM pictures of MIL-169.

### 7.3.3.7 UV-vis spectra

Reflectance UV/VIS spectra were carried out using a Perkin Elmer spectrophotometer (Model Lambda 900). Data were plotted in the form of Kubelka-Munk functions using the equation:

$$K-M = (1-R)^2/2R \quad \text{with } R = \text{Reflectance}$$

### 7.3.3.8 Photoconductivity measurements

In order to study photoconductance of MIL-167 flash photolysis time-resolved microwave conductivity technique (FP-TRMC) was employed. FP-TRMC probes the change in conductivity by means of the interaction of microwaves with conductive media. This is a contactless multinanometer scale technique that allows avoiding perturbations originating from electrode contacts. In a TRMC experiment a laser pulse induces the change of conductivity of a sample registered as a variation of the microwave power. This change of the power is related to the change of conductivity by the following equation:

$\frac{\Delta P}{P} = -K\Delta G$ , where  $K$  is the sensitivity factor which can be derived from the resonance characteristics of the cavity and the dielectric properties of the medium.

The change of conductivity can be expressed as a function of laser pulse intensity  $I_0$ , initial quantum yield and charge mobility  $\sum\mu$ :

$\Delta G = \beta e I_0 \Phi_0 F_A \sum\mu$  in which  $F_A$  is the fraction of incident photons attenuated within the layer,  $\Phi_0$  is the initial quantum yield for charge carrier generation upon absorption,  $e$  is the electronic charge and  $\beta = 2.08$  is a geometrical parameter accounting for the inner dimensions of the waveguide.

We can define a parameter  $\eta$  as:

$$\eta = \Phi \cdot F_A$$

Here  $\eta$  is the quantum efficiency for charge generation per incident photon. Substituting and rearranging:

$$\eta\Sigma\mu = -\frac{\Delta P/P}{KeI_0}, \text{ where } K, \Delta P/P \text{ and } I_0 \text{ are experimentally determined parameters.}^{[20]}$$

For the experiments a home-built setup was used. It mainly consists of a pulsed Nd:YAG laser as the excitation source, a microwave source as a probe and digital oscilloscope for the detection of the changes in microwave power. For more detailed setup description one is referred to <sup>[21]</sup>.

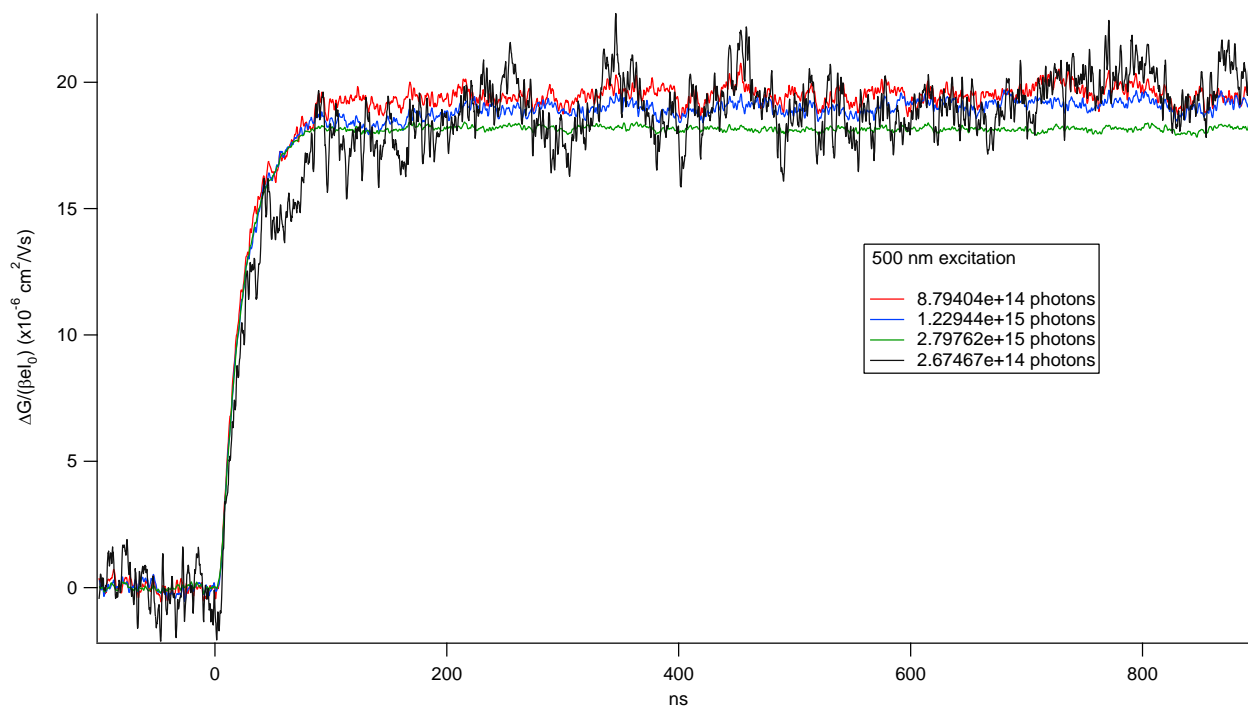
In a typical TRMC experiment MIL-167 crystals were ground in an agate mortar, and the powdered sample was put on a quartz plate, suspended in a drop of ethanol and casted with a glass stick. The wet sample was placed in an oven at 80°C for 30 minutes to evaporate the solvent. The resulting film-like sample was stored under air.

The experiments were carried out in the cavity cell. In this type of cells a film-like sample is placed at the position matching the maximum in the electric field strength of the standing wave pattern at resonance. Such a configuration allows only the waves with frequencies close to those corresponding to an even number of quarter wavelengths to enter the chamber.<sup>[22]</sup>

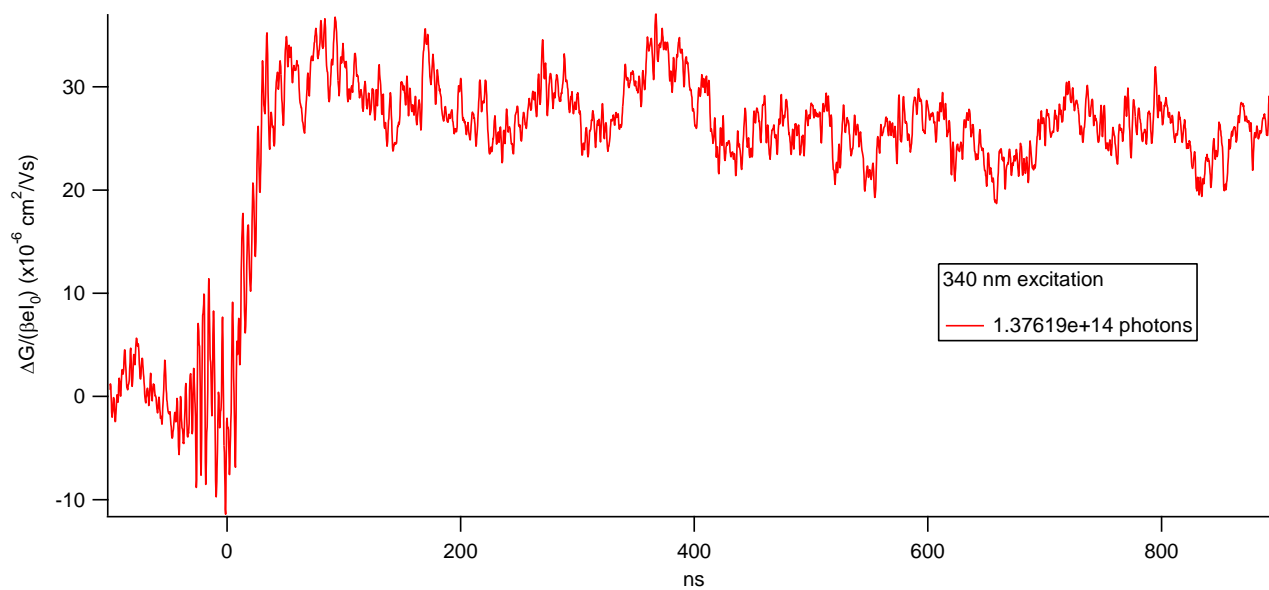
The microwave frequency used for these measurements was thus optimized using a frequency scan in order to locate the resonance condition.

The excitation wavelength was set to be 500 nm approaching the absorption maximum found by means of the UV/Vis studies. All the TRMC measurements were carried out in air. The light intensity-dependent TRMC traces are shown in .

One can see that the  $\eta\Sigma\mu$  value associated with the change of conductance is not a function of light intensity. It implies that number of photo-generated mobile charge carriers is directly proportional to the number of incident photons. The  $\eta_0\Sigma\mu$  value (the change in conductance at time 0) is in the range of  $10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ , which is very low. However, the lifetime of these mobile photo-generated charges is very long and goes beyond the time scale of these experiments ( $> 1 \mu\text{s}$ ). Excitation of the sample at 340 nm resulted in signals of similar magnitude with a little more noise (Figure S19).



**Figure S18.** TRMC traces on MIL-167 at different laser intensities (excitation et 500 nm).

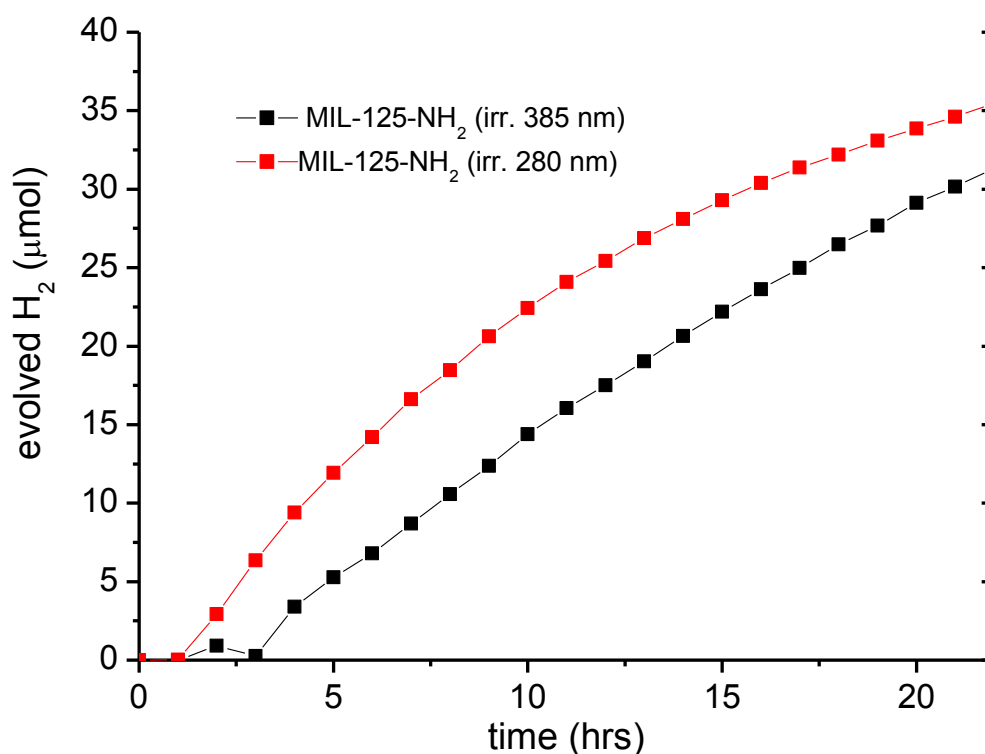


**Figure S19.** TRMC traces on MIL-167 after excitation et 340 nm.

### 7.3.3.9 Photocatalytic tests

Photocatalytic performance of MIL-167, MIL-169 and 'NTU-9 like' in hydrogen evolution was assessed using a home-built set-up equipped with a 500 W Xe/Hg lamp (66983, Newport) described elsewhere.<sup>[23]</sup> It consists of a custom-made Pyrex-glass reactor, a CP 9001 gas chromatograph (Chrompack) for analysis of the headspace, a KNF gas pump and the light source. Light intensity is measured with AvaSpec-3648-2-USB2 (Avantes, the Netherlands). The reactor has a volume of 42.1 mL and is equipped with a water jacket to allow for precise temperature control. The light emitted by the lamp passes through a lens assembly (77330, Newport) focusing the beam on the reactor window, an H<sub>2</sub>O filter (61945, Newport) and an optional cut-off optical filter. In this study two optical filters were used: with the cut-off wavelengths of 280 nm (further referred to as UV-light) and 385 nm (further referred to as visible light). The pump is applied to ensure a sufficient mixing of gases in the headspace of the reactor and the stainless steel tubes (5 mL/min continuous operation). The volume of the reactor headspace is 14.5 mL. Every 60 min a sample of the headspace is analyzed by the GC. In a typical experiment 30 mg of a MOF was suspended in 23.5 mL of CH<sub>3</sub>CN, 4.7 mL of triethylamine (TEA) and 0.5 mL of H<sub>2</sub>O. It should be emphasized that the solvent composition was not optimized for each particular catalytic system and was used based on the earlier experience. The suspension was then placed in the reactor and deoxygenated by an argon flow of 30 mL/min applied for 30 min at 25 °C. The oxygen concentration was monitored by the GC analysis. Once the system became free of oxygen, the illumination was applied followed by the GC analysis. All the photocatalytic experiments were carried out at 30-35 °C monitored by a thermocouple. The heat was supplied in order to maximize the hydrogen production allowing the detection of H<sub>2</sub> gas in the case of samples with the lowest activity. Noteworthy, the current settings of the photocatalytic set-up are such as to allow for detection of hydrogen gas of very small concentrations (down to 50 ppm). These settings include a large GC loop of 1 mL (while the typical loop volumes are 20 – 50 µL), high level of leak-tightness, small reactor headspace (ca. 14 mL) and argon as the carrier gas.

The photocatalytic performance is shown in Figure 8. The kinetic curves presented in this graph were fitted using linear equations and the hydrogen production rates were determined from the slopes of these equations. As the catalysts suffer from deactivation, only the initial reaction rates (ca. 6 hours) were used for the fitting.



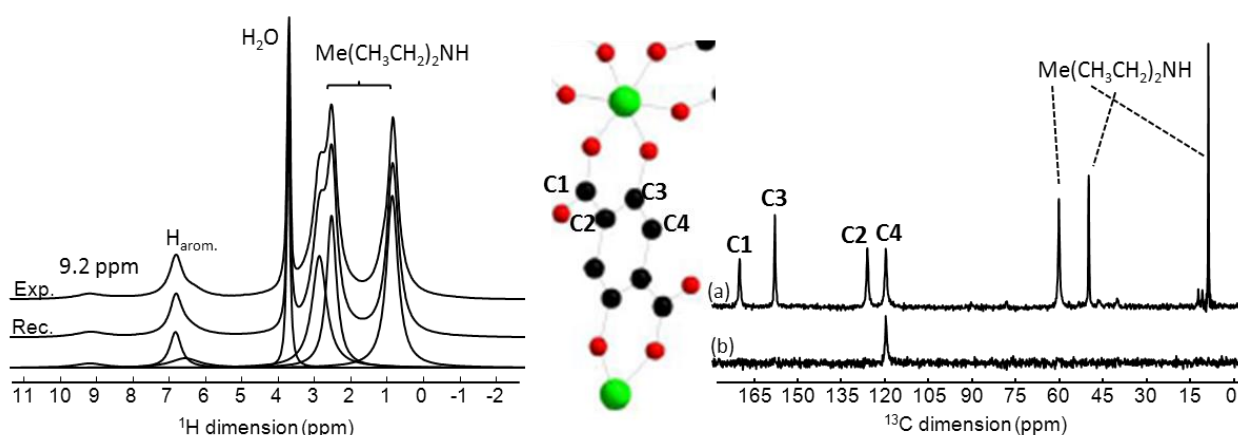
**Figure S20.** Photocatalytic activity of MIL-125-NH<sub>2</sub> for hydrogen production: effect of the irradiation wavelength.

### 7.3.3.10 Solid state NMR

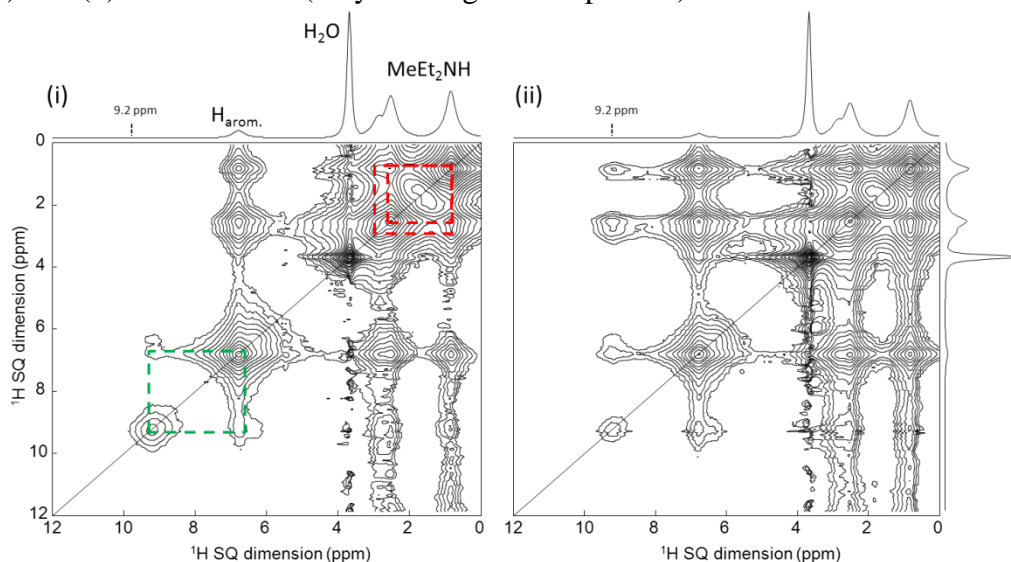
The solid-state MAS NMR spectra of all compounds were recorded on an Avance 500 Bruker spectrometer ( $B_0 = 11.7$  T), corresponding to Larmor frequencies of 500.1 and 125.7 MHz for <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C, respectively. The samples were packed either in 4 mm zirconia rotor (for <sup>13</sup>C CP-MAS measurements) and spun at 10 kHz or in 2.5 mm rotor (for <sup>1</sup>H and all 2D measurements), and spun at 30 kHz. No special preparation was done to the compounds prior to the NMR measurements.

The <sup>1</sup>H→<sup>13</sup>C cross-polarization (CPMAS) NMR spectra were acquired using an initial <sup>1</sup>H 90° pulse length of 3 μs, a contact time of 3 ms, and radiofrequency (RF) fields of 60 and 50 kHz on <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C, respectively, during the polarization transfer. <sup>1</sup>H step small-phase incremental alternation (SPINAL-64)<sup>[1]</sup> decoupling was applied during the signal acquisition (~ 70 kHz RF field). The recycle delay was 2 s, and about 1000 transients were accumulated for each sample. To identify the carbon atoms with directly bonded proton(s), phase-shifted recoupling affects a smooth transfer of order (PRESTO-II)<sup>[2,4]</sup> experiments was recorded on MIL-167 and MIL-169. The R18<sub>2</sub><sup>2</sup> recoupling form was used with RF field ~ 90 kHz and recoupling duration optimized to 155 μs. The <sup>1</sup>H→<sup>13</sup>C 2D CP-heteronuclear correlation (CP-HETCOR) NMR spectra were recorded at MAS 30 kHz, using contact times in the range 500 μs to 2 ms. Typically, 40  $t_1$  slices with 512 transients each were co-added (recycle delay of 2 s). The <sup>1</sup>H→<sup>13</sup>C multiple-contact CP (MC-CP)<sup>[3]</sup> NMR experiment employed to obtain a quantitative <sup>13</sup>C CP spectrum<sup>[24]</sup> of MIL-169. 8 CP blocks of 1200 μs each (total contact time of 9.6 ms) with repolarization periods of 1 s were applied. 256 transients were co-added with 4 s recycle delay (total experimental time of 2 hours). For comparison, a quantitative <sup>13</sup>C

single pulse NMR spectrum was also recorded (5120 transients with 10 s recycle delay for a total experimental time of 14 hours).  $^1\text{H}$  SPINAL-64 decoupling was applied for both spectra. The  $^1\text{H}$  NMR spectra were recorded at MAS frequency of 30 kHz, using a  $90^\circ$ - $180^\circ$ - $90^\circ$  Hahn-echo sequence. The  $90^\circ$  pulse length was 2.5  $\mu\text{s}$ , and the inter-pulse delay was synchronized with one rotor period. The recycle delay was set between 2 s and 16 transients were recorded for each sample. The 2D  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  NMR spectra were recorded using the radio-frequency driven recoupling (RFDR) sequence, with mixing times between 1 and 5 ms depending on the sample. In all 2D NMR experiments, the States procedure was used to obtain phase sensitive spectra. The  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  chemical shifts were referenced to proton and carbon signals in TMS. The spectra were analyzed using the DMfit software.<sup>[4]</sup>

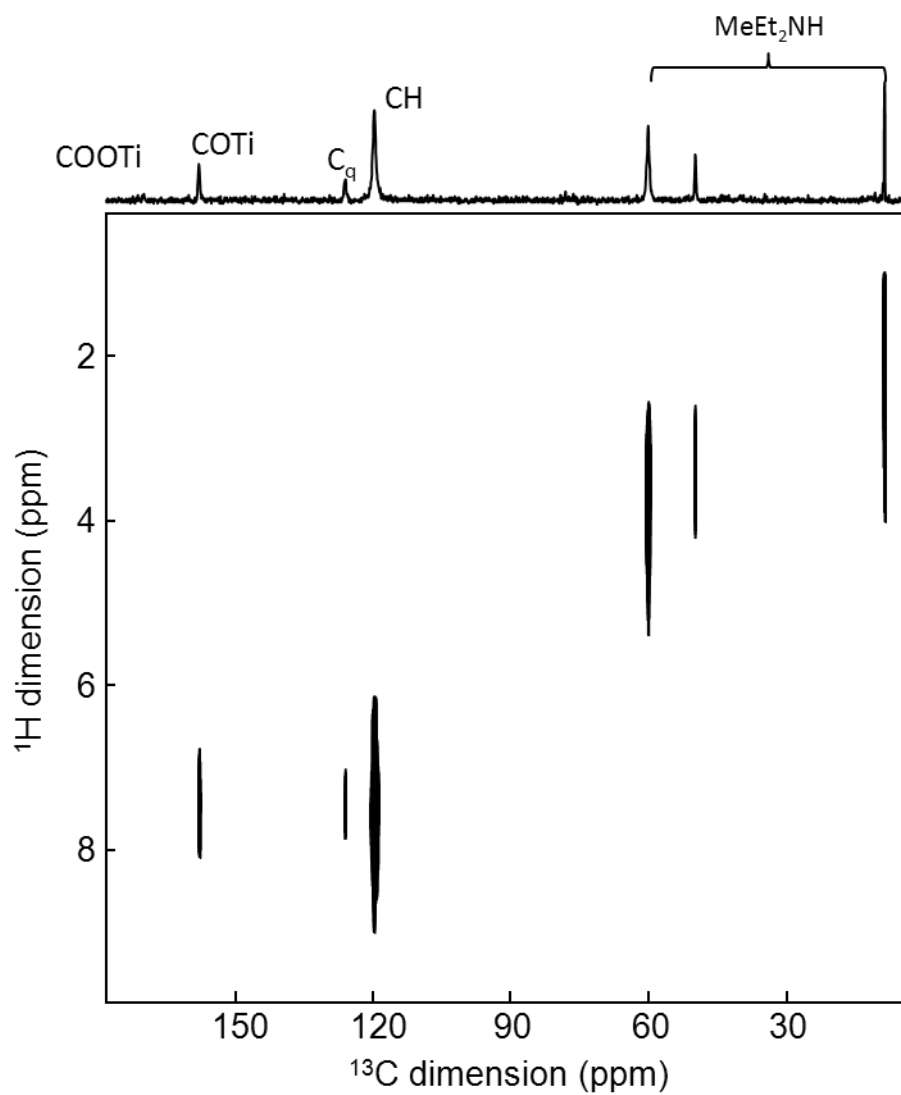


**Figure S21.** Left: experimental (Exp.) and deconvoluted (Rec.)  $^1\text{H}$  MAS NMR spectrum of MIL-167. The lines are labelled. Middle: schematic representation of the linker and Ti (green) atoms. Right:  $^{13}\text{C}$  MAS NMR spectrum recorded with (a) CPMAS (all C atoms are present) and (b) CP-PRESTO (only C-H signals are present).

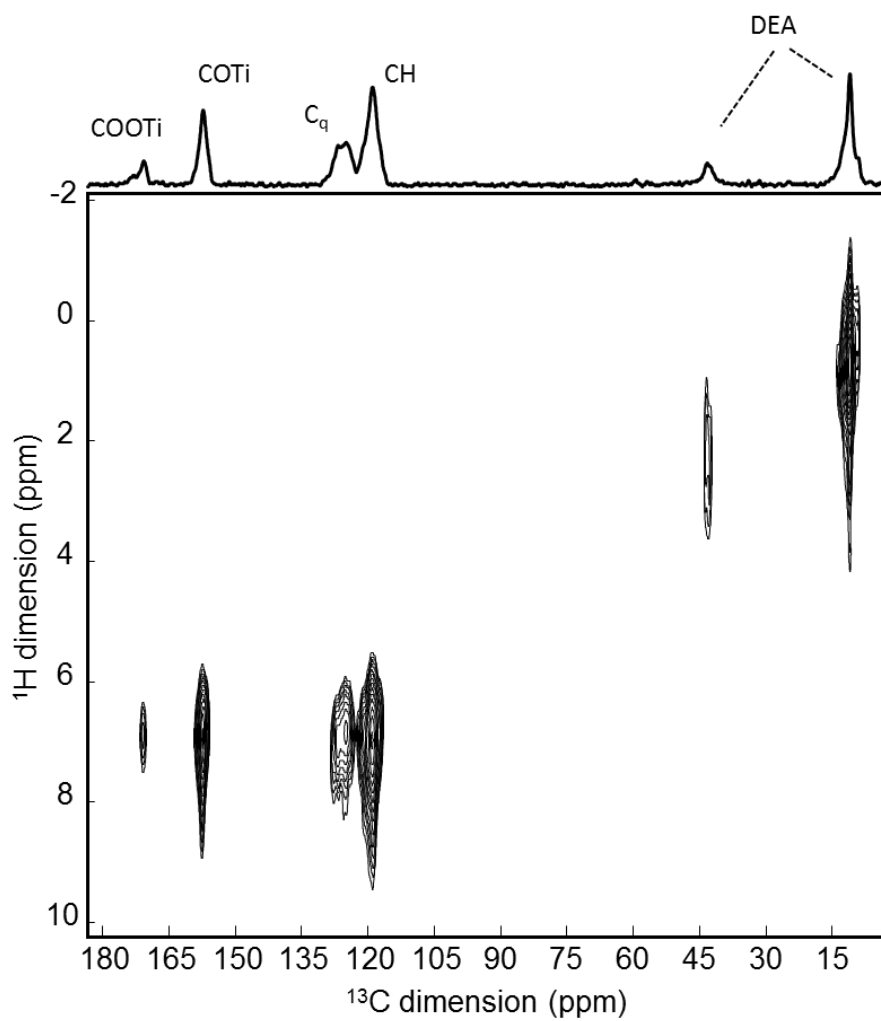


**Figure S22.**  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  RFDR MAS (30 kHz) NMR spectra of MIL-167 recorded with recoupling times of (i) 1 ms and (ii) 5 ms. The acidic proton (9.2 ppm) correlates first with the aromatic protons (green dash lines in (i)), then with all the other protons from the phase. All

alkyls protons from the MeEt<sub>2</sub>NH molecule have cross peaks at short recoupling time (red dash lines) indicating that they are in close contact.

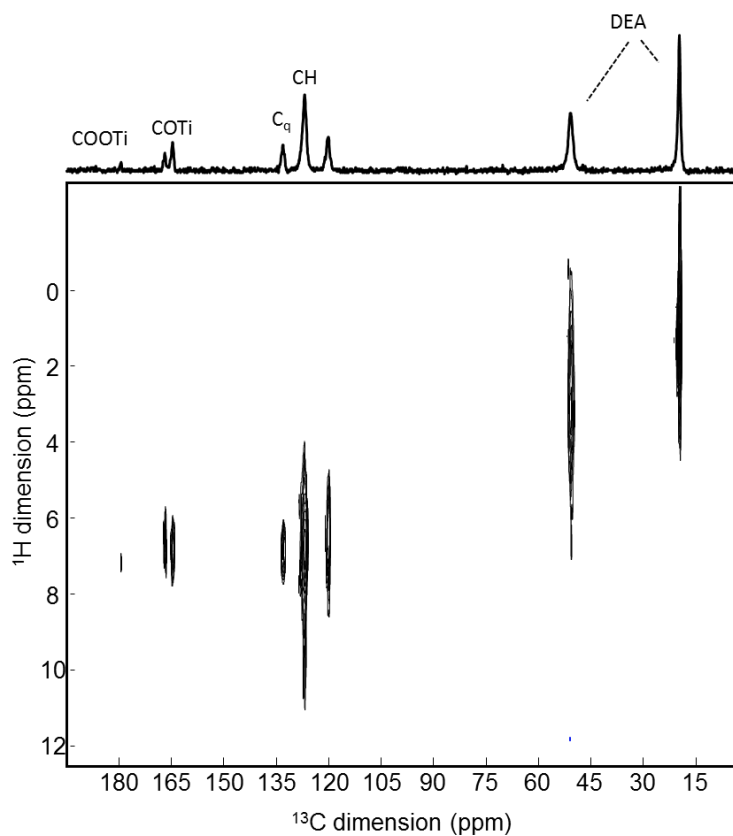


**Figure S23.** <sup>1</sup>H→<sup>13</sup>C CP-HETCOR NMR spectrum of MIL-167.

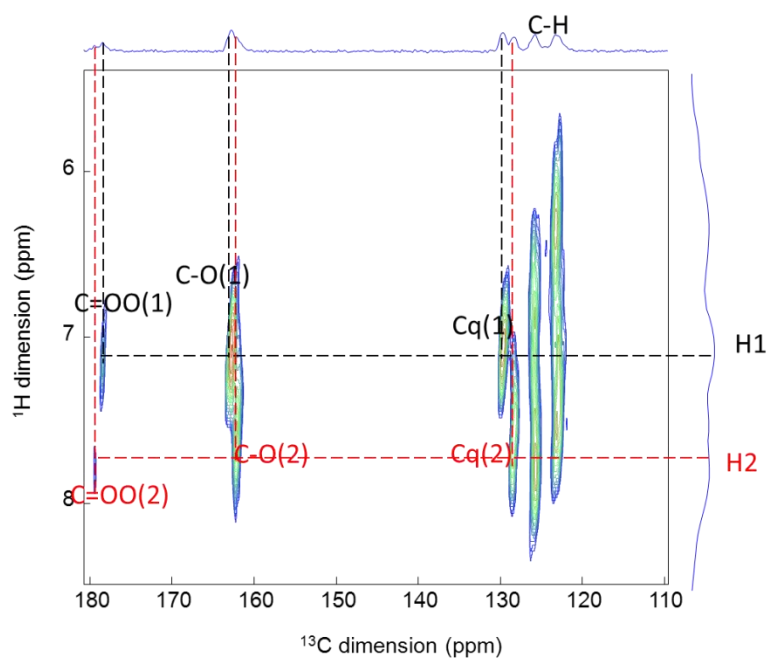


**Figure S24.**  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$  CP-HETCOR NMR spectrum of 'NTU-9 like', showing the presence of DEA in the pores.

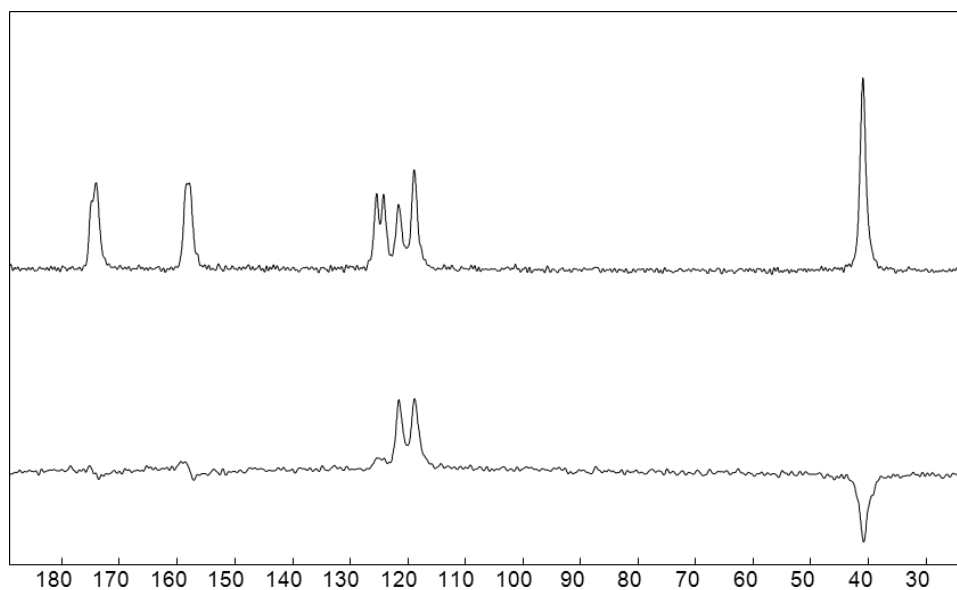




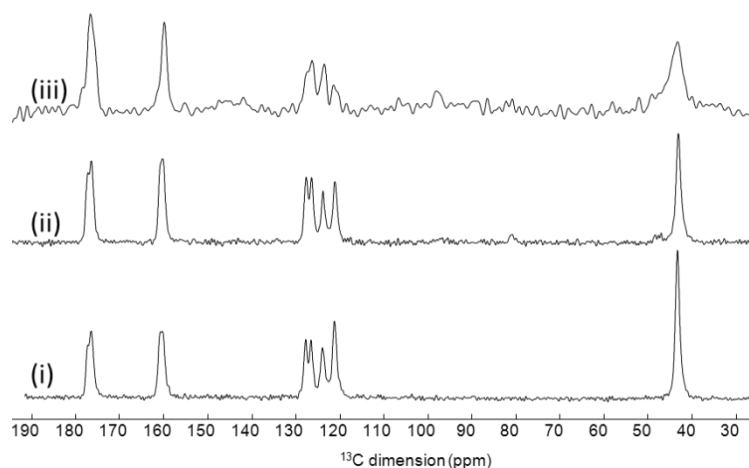
**Figure S25.**  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$  CP-HETCOR NMR spectrum of MIL-168.



**Figure S26.**  $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$  CP-HETCOR NMR spectrum of MIL-169, showing the presence of two unequivalent half linkers.



**Figure S27.**  $^1\text{H}\rightarrow^{13}\text{C}$  CP (top) and CP-PRESTO (bottom) NMR spectra of MIL-169. In the CP-PRESTO: quaternary carbon atoms are absent, CH carbon atoms appear as positive peaks,  $\text{CH}_2$  as negative peak. This confirms the assignment of the peak at 42 ppm to the  $\text{CH}_2$  of the piperazine moiety.

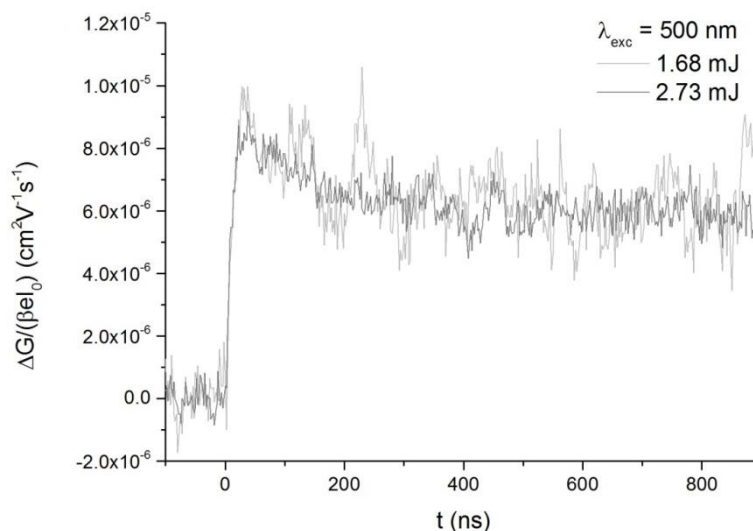


**Figure S28.**  $^1\text{H}\rightarrow^{13}\text{C}$  CP (i) MC-CP (ii) and direct excitation (iii) NMR spectra of MIL-169. While in the  $^1\text{H}\rightarrow^{13}\text{C}$  CP NMR spectrum the signal of  $\text{CH}_2$  (42 ppm) is overestimated, the MC-CP NMR spectrum is quantitative, with relative resonance area that are similar to those on the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum obtained by direct excitation. The MC-CP spectrum was obtained in 2 h while the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum, which has lower signal to noise, was obtained in 14 h.

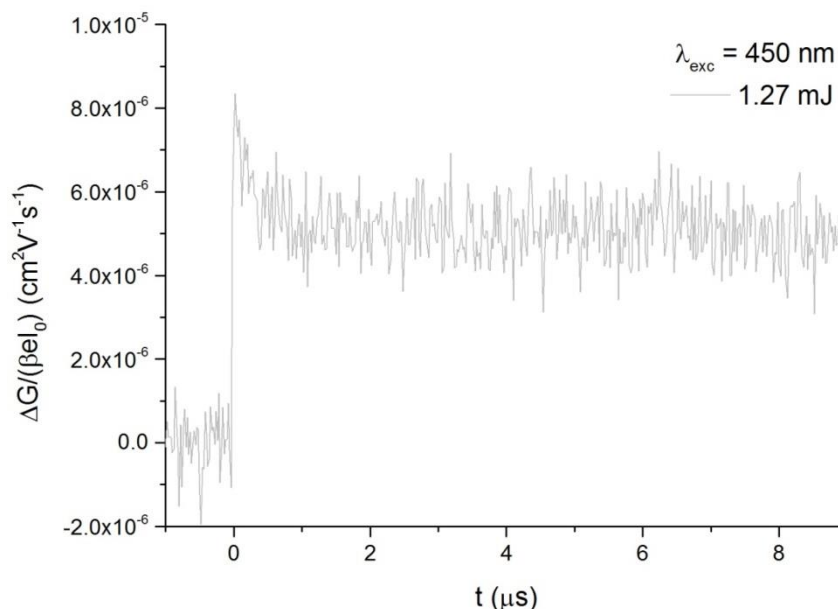
### 7.3.4 Chapitre IV

- Mesures de photoconductivité de la phase 1(Ti) ou Ti(HHTP).H<sub>2</sub>-Pip.3H<sub>2</sub>O

TRMC measurements were done with a hermetically closed cell in N<sub>2</sub> atmosphere at room temperature. The used excitation wavelengths were 500 nm (Figure 128) and 450 nm (Figure 129). The recorded signal was very weak and independent of the irradiation power, thus indicating no charge-carriers were generated. No decay was neither observed at longer timescales.



**Figure 128.** Transients upon laser pulse of 500 nm. For simplification, plots obtained with laser power of 0.88 mJ and 0.52 mJ are not shown, since they just overlapped the ones on the graph.



**Figure 129.** Transients after laser pulse of 450 nm. Other laser powers gave the same result.  
NOTE: The sum of electrons and holes mobility,  $\Sigma\mu$ , relates to the initial photoconductance,  $\Delta G_0$  according to equation 1.

$$(1) \quad \eta_0 \Sigma \mu = \frac{\Delta G_0}{e\beta I_0}$$

Where  $\eta_0$  is the charge carrier generation yield,  $e$ , the electron charge,  $\beta$  a parameter related to the sample holder and  $I_0$  the incident photon fluence, calibrated for the laser power.

## 7.4 Fichiers CIF

### 7.4.1 $\text{Ti}(\text{cat})_3(\text{H}_2\text{-pip})(\text{H}_2\text{O})_{1.5}(\text{H}_2\text{-cat})_{0.75}$

data\_shelx

```
_audit_creation_method      'SHELXL-2014/7'  
_shelx_SHELXL_version_number  '2014/7'  
_chemical_name_systematic    ?  
_chemical_name_common        'Ti(cat)3(pip)(H2cat)0.75(H2O)1.5'  
_chemical_melting_point      ?  
_chemical_formula_moiety     C33H63N4O18Ti2  
_chemical_formula_sum  
'C26.50 H31.50 N2 O9 Ti'  
_chemical_formula_weight     569.94
```

loop\_

```
_atom_type_symbol  
_atom_type_description  
_atom_type_scatter_dispersion_real  
_atom_type_scatter_dispersion_imag  
_atom_type_scatter_source  
'C' 'C' 0.0033 0.0016  
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'  
'H' 'H' 0.0000 0.0000  
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'  
'O' 'O' 0.0106 0.0060  
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'  
'Ti' 'Ti' 0.2776 0.4457  
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'  
'N' 'N' 0.0061 0.0033  
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
```

```
_space_group_crystal_system  triclinic  
_space_group_IT_number       2  
_space_group_name_H-M_alt    'P -1'  
_space_group_name_Hall       '-P 1'
```

```
_shelx_space_group_comment
```

;

The symmetry employed for this shelxl refinement is uniquely defined by the following loop, which should always be used as a source of symmetry information in preference to the above space-group names. They are only intended as comments.

;

```

loop_
  _space_group_symop_operation_xyz
  'x, y, z'
  '-x, -y, -z'

_cell_length_a          10.5589(2)
_cell_length_b          10.7538(2)
_cell_length_c          12.7962(3)
_cell_angle_alpha       114.8230(10)
_cell_angle_beta        101.4640(10)
_cell_angle_gamma       91.8710(10)
_cell_volume            1281.38(5)
_cell_formula_units_Z   2
_cell_measurement_temperature 200(2)
_cell_measurement_reflns_used 50289
_cell_measurement_theta_min 1.804
_cell_measurement_theta_max 30.599

_exptl_crystal_description 'prism'
_exptl_crystal_colour      red
_exptl_crystal_density_meas ?
_exptl_crystal_density_method ?
_exptl_crystal_density_diffn 1.477
_exptl_crystal_F_000      597
_exptl_transmission_factor_min ?
_exptl_transmission_factor_max ?
_exptl_crystal_size_max    0.180
_exptl_crystal_size_mid    0.160
_exptl_crystal_size_min    0.120
_exptl_absorpt_coefficient_mu 0.393
_shelx_estimated_absorpt_T_min 0.933
_shelx_estimated_absorpt_T_max 0.954
_exptl_absorpt_correction_type 'multi-scan'
_exptl_absorpt_correction_T_min 0.7092
_exptl_absorpt_correction_T_max 0.7461
_exptl_absorpt_process_details ?
_exptl_absorpt_special_details ?
_diffn_ambient_temperature 200(2)
_diffn_radiation_wavelength 0.71073
_diffn_radiation_type      MoK\alpha
_diffn_radiation_source     'fine-focus sealed tube'
_diffn_measurement_device_type 'CCD area detector'
_diffn_measurement_method   ?

```

```

_diffrn_detector_area_resol_mean ?
_diffrn_reflns_number      62868
_diffrn_reflns_av_unetI/netI  0.0193
_diffrn_reflns_av_R_equivalents 0.0310
_diffrn_reflns_limit_h_min   -15
_diffrn_reflns_limit_h_max    15
_diffrn_reflns_limit_k_min   -15
_diffrn_reflns_limit_k_max    15
_diffrn_reflns_limit_l_min   -18
_diffrn_reflns_limit_l_max    18
_diffrn_reflns_theta_min     1.804
_diffrn_reflns_theta_max     30.599
_diffrn_reflns_theta_full    25.242
_diffrn_measured_fraction_theta_max 0.995
_diffrn_measured_fraction_theta_full 1.000
_diffrn_reflns_Laue_measured_fraction_max 0.995
_diffrn_reflns_Laue_measured_fraction_full 1.000
_diffrn_reflns_point_group_measured_fraction_max 0.995
_diffrn_reflns_point_group_measured_fraction_full 1.000
_reflns_number_total        7854
_reflns_number_gt           6771
_reflns_threshold_expression 'I > 2\sigma(I)'
_reflns_Friedel_coverage    0.000
_reflns_Friedel_fraction_max .
_reflns_Friedel_fraction_full .

```

```
_reflns_special_details
```

```
;
```

Reflections were merged by SHELXL according to the crystal class for the calculation of statistics and refinement.

`_reflns_Friedel_fraction` is defined as the number of unique Friedel pairs measured divided by the number that would be possible theoretically, ignoring centric projections and systematic absences.

```
;
```

```

_computing_data_collection   'SAINT'
_computing_cell_refinement   'SAINT'
_computing_data_reduction    'SAINT'
_computing_structure_solution 'SHELXS-97 (Sheldrick, 1997)'
_computing_structure_refinement 'SHELXL-2014/7 (Sheldrick, 2014)'
_computing_molecular_graphics ?
_computing_publication_material ?

```

```

_refine_special_details      ?
_refine_ls_structure_factor_coef  Fsqd
_refine_ls_matrix_type      full
_refine_ls_weighting_scheme    calc
_refine_ls_weighting_details
'w=1/[\s^2^(Fo^2^)+(0.1137P)^2^+1.5616P] where P=(Fo^2^+2Fc^2^)/3'
_atom_sites_solution_primary   ?
_atom_sites_solution_secondary ?
_atom_sites_solution_hydrogens geom
_refine_ls_hydrogen_treatment  constr
_refine_ls_extinction_method    none
_refine_ls_extinction_coef      .
_refine_ls_number_reflns       7854
_refine_ls_number_parameters    345
_refine_ls_number_restraints    0
_refine_ls_R_factor_all        0.0748
_refine_ls_R_factor_gt         0.0664
_refine_ls_wR_factor_ref       0.2057
_refine_ls_wR_factor_gt        0.1964
_refine_ls_goodness_of_fit_ref  1.092
_refine_ls_restrained_S_all    1.092
_refine_ls_shift/su_max        0.000
_refine_ls_shift/su_mean       0.000

```

loop\_

```

_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_U_iso_or_equiv
_atom_site_adp_type
_atom_site_occupancy
_atom_site_site_symmetry_order
_atom_site_calc_flag
_atom_site_refinement_flags_posn
_atom_site_refinement_flags_adp
_atom_site_refinement_flags_occupancy
_atom_site_disorder_assembly
_atom_site_disorder_group
Ti1 Ti 0.25348(3) 0.75043(4) 0.09323(3) 0.02004(12) Uani 1 1 d . . . . .
O5 O 0.14282(15) 0.58129(16) -0.03340(14) 0.0235(3) Uani 1 1 d . . . . .
O6 O 0.32694(15) 0.73560(16) -0.04122(14) 0.0233(3) Uani 1 1 d . . . . .
O1 O 0.10334(15) 0.84775(16) 0.07426(14) 0.0243(3) Uani 1 1 d . . . . .

```

O3 O 0.41628(15) 0.69102(17) 0.15267(14) 0.0248(3) Uani 1 1 d . . . . .  
O2 O 0.33454(16) 0.94387(18) 0.19025(16) 0.0302(4) Uani 1 1 d . . . . .  
O4 O 0.20147(17) 0.7086(2) 0.21208(16) 0.0362(4) Uani 1 1 d . . . . .  
C1 C 0.1218(2) 0.9864(2) 0.14311(19) 0.0234(4) Uani 1 1 d . . . . .  
C18 C 0.0635(2) 0.4685(2) -0.2476(2) 0.0276(4) Uani 1 1 d . . . . .  
H18 H -0.0067 0.4138 -0.2443 2.000 Uiso 1 1 calc R U . . .  
C14 C 0.2528(2) 0.6449(2) -0.14841(19) 0.0214(4) Uani 1 1 d . . . . .  
C13 C 0.1494(2) 0.5621(2) -0.14437(19) 0.0215(4) Uani 1 1 d . . . . .  
C6 C 0.0257(2) 1.0733(3) 0.1522(2) 0.0300(5) Uani 1 1 d . . . . .  
H6 H -0.0607 1.0384 0.1055 2.000 Uiso 1 1 calc R U . . .  
C7 C 0.2973(2) 0.6806(3) 0.2834(2) 0.0289(5) Uani 1 1 d . . . . .  
C8 C 0.4172(2) 0.6712(2) 0.25117(19) 0.0243(4) Uani 1 1 d . . . . .  
C15 C 0.2708(2) 0.6325(3) -0.2568(2) 0.0289(4) Uani 1 1 d . . . . .  
H15 H 0.3408 0.6874 -0.2603 2.000 Uiso 1 1 calc R U . . .  
C17 C 0.0826(3) 0.4563(3) -0.3571(2) 0.0324(5) Uani 1 1 d . . . . .  
H17 H 0.0255 0.3919 -0.4287 2.000 Uiso 1 1 calc R U . . .  
C16 C 0.1844(3) 0.5380(3) -0.3608(2) 0.0336(5) Uani 1 1 d . . . . .  
H16 H 0.1957 0.5297 -0.4352 2.000 Uiso 1 1 calc R U . . .  
C2 C 0.2507(2) 1.0398(2) 0.2080(2) 0.0265(4) Uani 1 1 d . . . . .  
C9 C 0.5230(3) 0.6406(3) 0.3155(2) 0.0345(5) Uani 1 1 d . . . . .  
H9 H 0.6039 0.6328 0.2928 2.000 Uiso 1 1 calc R U . . .  
C3 C 0.2839(3) 1.1792(3) 0.2848(2) 0.0354(5) Uani 1 1 d . . . . .  
H3 H 0.3713 1.2152 0.3282 2.000 Uiso 1 1 calc R U . . .  
C5 C 0.0589(3) 1.2132(3) 0.2314(2) 0.0360(5) Uani 1 1 d . . . . .  
H5 H -0.0064 1.2731 0.2405 2.000 Uiso 1 1 calc R U . . .  
C10 C 0.5088(3) 0.6212(3) 0.4147(2) 0.0390(6) Uani 1 1 d . . . . .  
H10 H 0.5806 0.6000 0.4595 2.000 Uiso 1 1 calc R U . . .  
C12 C 0.2833(3) 0.6628(4) 0.3824(2) 0.0413(7) Uani 1 1 d . . . . .  
C11 C 0.3915(3) 0.6325(3) 0.4475(2) 0.0409(6) Uani 1 1 d . . . . .  
H11 H 0.3835 0.6197 0.5151 2.000 Uiso 1 1 calc R U . . .  
C4 C 0.1861(3) 1.2658(3) 0.2970(2) 0.0393(6) Uani 1 1 d . . . . .  
H4 H 0.2069 1.3610 0.3505 2.000 Uiso 1 1 calc R U . . .  
N1 N 0.87594(19) 0.6823(2) 0.0352(2) 0.0288(4) Uani 1 1 d . . . . .  
H1A H 0.8739 0.5962 0.0324 0.035 Uiso 1 1 calc R U . . .  
H1B H 0.9551 0.7053 0.0258 0.035 Uiso 1 1 calc R U . . .  
N2 N 0.6258(2) 0.7539(3) 0.0754(3) 0.0547(8) Uani 1 1 d . . . . .  
H2A H 0.5467 0.7339 0.0870 0.066 Uiso 1 1 calc R U . . .  
H2B H 0.6304 0.8401 0.0787 0.066 Uiso 1 1 calc R U . . .  
C22 C 0.8592(3) 0.7821(3) 0.1522(3) 0.0380(6) Uani 1 1 d . . . . .  
H22A H 0.9284 0.7787 0.2154 0.046 Uiso 1 1 calc R U . . .  
H22B H 0.8684 0.8767 0.1578 0.046 Uiso 1 1 calc R U . . .  
C19 C 0.7719(3) 0.6804(3) -0.0631(3) 0.0379(6) Uani 1 1 d . . . . .  
H19A H 0.7814 0.6076 -0.1395 0.046 Uiso 1 1 calc R U . . .  
H19B H 0.7803 0.7705 -0.0665 0.046 Uiso 1 1 calc R U . . .



C21 C 0.7306(4) 0.7513(3) 0.1708(3) 0.0497(8) Uani 1 1 d . . . . .  
 H21A H 0.7214 0.8207 0.2488 0.060 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 H21B H 0.7230 0.6591 0.1703 0.060 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 C20 C 0.6380(3) 0.6522(3) -0.0430(4) 0.0503(8) Uani 1 1 d . . . . .  
 H20A H 0.5691 0.6581 -0.1051 0.060 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 H20B H 0.6259 0.5576 -0.0489 0.060 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 OW1 O 0.6623(4) 0.0074(3) 0.0640(3) 0.0734(9) Uani 1 1 d . . . . .  
 O7A O 0.5740(5) 0.0799(5) 0.2582(4) 0.0390(9) Uiso 0.5 1 d . . P . .  
 O8A O 0.4628(6) 0.0032(6) 0.4178(5) 0.0638(14) Uiso 0.5 1 d . . P . .  
 C21A C 0.6458(7) 0.0640(7) 0.3548(6) 0.0483(14) Uiso 0.5 1 d . . P . .  
 C22A C 0.5929(8) 0.0200(8) 0.4257(7) 0.0527(15) Uiso 0.5 1 d . . P . .  
 C23A C 0.6747(10) 0.0019(11) 0.5174(9) 0.072(2) Uiso 0.5 1 d . . P . .  
 C24A C 0.8053(13) 0.0294(13) 0.5392(11) 0.090(3) Uiso 0.5 1 d . . P . .  
 C25A C 0.8693(12) 0.0745(13) 0.4696(10) 0.081(3) Uiso 0.5 1 d . . P . .  
 C26A C 0.7845(9) 0.0957(9) 0.3753(8) 0.0615(19) Uiso 0.5 1 d . . P . .  
 O7B O 0.7131(8) 0.0030(8) 0.4425(7) 0.0379(16) Uiso 0.25 1 d . . P . .  
 O8B O 0.8670(8) 0.1228(8) 0.3622(7) 0.0367(16) Uiso 0.25 1 d . . P . .  
 C21B C 0.8626(8) 0.0033(9) 0.4796(7) 0.0544(16) Uiso 0.5 1 d . . P . .  
 C22B C 0.9422(7) 0.0651(8) 0.4332(6) 0.0498(14) Uiso 0.5 1 d . . P . .  
 C23B C 1.0731(8) 0.0589(8) 0.4524(7) 0.0536(16) Uiso 0.5 1 d . . P . .  
 OW2B O 0.5896(11) 0.0434(11) 0.2735(10) 0.106(3) Uiso 0.5 1 d . . P . .

loop\_

\_atom\_site\_aniso\_label  
 \_atom\_site\_aniso\_U\_11  
 \_atom\_site\_aniso\_U\_22  
 \_atom\_site\_aniso\_U\_33  
 \_atom\_site\_aniso\_U\_23  
 \_atom\_site\_aniso\_U\_13  
 \_atom\_site\_aniso\_U\_12

Ti1 0.01484(18) 0.02250(19) 0.02232(19) 0.00950(14) 0.00417(13) 0.00075(12)  
 O5 0.0238(7) 0.0228(7) 0.0238(7) 0.0105(6) 0.0050(6) -0.0020(5)  
 O6 0.0205(7) 0.0250(7) 0.0238(7) 0.0100(6) 0.0061(5) -0.0009(5)  
 O1 0.0165(7) 0.0238(7) 0.0283(7) 0.0080(6) 0.0036(5) 0.0028(5)  
 O3 0.0213(7) 0.0320(8) 0.0285(8) 0.0190(7) 0.0078(6) 0.0071(6)  
 O2 0.0180(7) 0.0263(8) 0.0353(9) 0.0056(7) 0.0003(6) 0.0013(6)  
 O4 0.0192(7) 0.0649(13) 0.0313(9) 0.0281(9) 0.0052(6) -0.0007(8)  
 C1 0.0216(9) 0.0244(9) 0.0222(9) 0.0078(8) 0.0057(7) 0.0040(7)  
 C18 0.0294(11) 0.0231(10) 0.0266(10) 0.0095(8) 0.0018(8) 0.0012(8)  
 C14 0.0200(9) 0.0208(9) 0.0252(9) 0.0108(7) 0.0071(7) 0.0049(7)  
 C13 0.0223(9) 0.0188(8) 0.0241(9) 0.0102(7) 0.0053(7) 0.0032(7)  
 C6 0.0300(11) 0.0317(11) 0.0326(11) 0.0156(9) 0.0115(9) 0.0119(9)  
 C7 0.0255(10) 0.0361(12) 0.0250(10) 0.0158(9) 0.0019(8) -0.0057(8)  
 C8 0.0266(10) 0.0239(9) 0.0241(9) 0.0126(8) 0.0048(8) 0.0018(7)

C15 0.0288(11) 0.0335(11) 0.0280(10) 0.0145(9) 0.0113(8) 0.0063(9)  
 C17 0.0360(12) 0.0297(11) 0.0255(10) 0.0081(9) 0.0034(9) 0.0051(9)  
 C16 0.0385(13) 0.0380(13) 0.0246(10) 0.0121(9) 0.0109(9) 0.0086(10)  
 C2 0.0245(10) 0.0258(10) 0.0248(10) 0.0079(8) 0.0035(8) 0.0025(8)  
 C9 0.0373(13) 0.0406(13) 0.0332(12) 0.0229(11) 0.0079(10) 0.0133(10)  
 C3 0.0383(13) 0.0272(11) 0.0308(12) 0.0064(9) 0.0014(10) 0.0008(9)  
 C5 0.0455(15) 0.0311(12) 0.0368(13) 0.0153(10) 0.0181(11) 0.0164(11)  
 C10 0.0476(15) 0.0420(14) 0.0314(12) 0.0224(11) 0.0029(11) 0.0067(12)  
 C12 0.0341(13) 0.0615(18) 0.0305(12) 0.0263(12) 0.0009(10) -0.0130(12)  
 C11 0.0468(15) 0.0486(15) 0.0281(12) 0.0229(11) -0.0009(10) -0.0113(12)  
 C4 0.0549(17) 0.0248(11) 0.0310(12) 0.0051(9) 0.0103(11) 0.0078(11)  
 N1 0.0188(8) 0.0290(9) 0.0439(11) 0.0188(9) 0.0118(8) 0.0040(7)  
 N2 0.0287(11) 0.0253(10) 0.110(3) 0.0220(13) 0.0338(14) 0.0069(9)  
 C22 0.0424(14) 0.0275(11) 0.0426(14) 0.0149(10) 0.0080(11) 0.0031(10)  
 C19 0.0402(14) 0.0341(13) 0.0401(14) 0.0180(11) 0.0065(11) 0.0057(10)  
 C21 0.061(2) 0.0337(14) 0.069(2) 0.0228(14) 0.0440(18) 0.0152(13)  
 C20 0.0247(12) 0.0317(13) 0.080(2) 0.0184(14) -0.0056(13) -0.0002(10)  
 OW1 0.096(2) 0.0457(14) 0.097(2) 0.0454(16) 0.0316(19) 0.0109(14)

\_geom\_special\_details

;

All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

;

loop\_

\_geom\_bond\_atom\_site\_label\_1

\_geom\_bond\_atom\_site\_label\_2

\_geom\_bond\_distance

\_geom\_bond\_site\_symmetry\_2

\_geom\_bond\_publ\_flag

Ti1 O4 1.9253(18) . ?

Ti1 O1 1.9586(15) . ?

Ti1 O2 1.9733(17) . ?

Ti1 O6 1.9736(16) . ?

Ti1 O3 1.9753(16) . ?

Ti1 O5 1.9832(16) . ?

O5 C13 1.363(3) . ?

O6 C14 1.358(3) . ?

O1 C1 1.359(3) . ?

O3 C8 1.362(3) . ?  
O2 C2 1.357(3) . ?  
O4 C7 1.353(3) . ?  
C1 C6 1.391(3) . ?  
C1 C2 1.404(3) . ?  
C18 C13 1.389(3) . ?  
C18 C17 1.408(3) . ?  
C14 C15 1.388(3) . ?  
C14 C13 1.409(3) . ?  
C6 C5 1.399(4) . ?  
C7 C12 1.393(3) . ?  
C7 C8 1.401(3) . ?  
C8 C9 1.386(3) . ?  
C15 C16 1.400(4) . ?  
C17 C16 1.387(4) . ?  
C2 C3 1.389(3) . ?  
C9 C10 1.405(4) . ?  
C3 C4 1.401(4) . ?  
C5 C4 1.390(4) . ?  
C10 C11 1.378(5) . ?  
C12 C11 1.407(4) . ?  
N1 C22 1.481(4) . ?  
N1 C19 1.490(3) . ?  
N2 C20 1.485(5) . ?  
N2 C21 1.486(5) . ?  
C22 C21 1.474(4) . ?  
C19 C20 1.530(4) . ?  
O7A OW2B 0.525(11) . ?  
O7A C21A 1.395(9) . ?  
O8A C22A 1.358(10) . ?  
O8A C23A 1.819(12) 2\_656 ?  
C21A OW2B 1.018(11) . ?  
C21A C22A 1.379(10) . ?  
C21A C26A 1.438(11) . ?  
C21A O7B 1.589(11) . ?  
C22A O7B 1.276(11) . ?  
C22A C23A 1.401(12) . ?  
C23A O7B 1.116(13) . ?  
C23A C24A 1.349(16) . ?  
C23A O8A 1.819(12) 2\_656 ?  
C24A C21B 1.021(14) . ?  
C24A O7B 1.330(14) . ?  
C24A C25A 1.437(17) . ?  
C24A C23B 1.634(15) 2\_756 ?

C25A C21B 0.830(12) . ?  
C25A C22B 0.964(13) . ?  
C25A C26A 1.458(14) . ?  
C25A O8B 1.658(15) . ?  
C25A O7B 1.702(15) . ?  
C26A O8B 0.977(11) . ?  
C26A C22B 1.783(11) . ?  
C26A O7B 1.797(12) . ?  
O7B C21B 1.555(12) . ?  
O8B C22B 1.435(11) . ?  
C21B C23B 1.396(11) 2\_756 ?  
C21B C22B 1.413(11) . ?  
C22B C23B 1.364(11) . ?  
C23B C21B 1.396(11) 2\_756 ?  
C23B C24A 1.634(15) 2\_756 ?

loop\_

\_geom\_angle\_atom\_site\_label\_1  
\_geom\_angle\_atom\_site\_label\_2  
\_geom\_angle\_atom\_site\_label\_3  
\_geom\_angle  
\_geom\_angle\_site\_symmetry\_1  
\_geom\_angle\_site\_symmetry\_3  
\_geom\_angle\_publ\_flag  
O4 Ti1 O1 93.57(8) . . ?  
O4 Ti1 O2 100.38(9) . . ?  
O1 Ti1 O2 79.62(7) . . ?  
O4 Ti1 O6 161.69(9) . . ?  
O1 Ti1 O6 101.63(7) . . ?  
O2 Ti1 O6 92.43(7) . . ?  
O4 Ti1 O3 80.48(7) . . ?  
O1 Ti1 O3 165.58(7) . . ?  
O2 Ti1 O3 88.49(7) . . ?  
O6 Ti1 O3 86.89(7) . . ?  
O4 Ti1 O5 90.34(8) . . ?  
O1 Ti1 O5 86.35(7) . . ?  
O2 Ti1 O5 162.78(7) . . ?  
O6 Ti1 O5 80.60(6) . . ?  
O3 Ti1 O5 106.68(7) . . ?  
C13 O5 Ti1 113.06(13) . . ?  
C14 O6 Ti1 113.69(13) . . ?  
C1 O1 Ti1 115.84(13) . . ?  
C8 O3 Ti1 114.07(14) . . ?  
C2 O2 Ti1 115.32(14) . . ?

C7 O4 Ti1 115.84(15) . . ?  
O1 C1 C6 125.5(2) . . ?  
O1 C1 C2 114.14(19) . . ?  
C6 C1 C2 120.4(2) . . ?  
C13 C18 C17 118.7(2) . . ?  
O6 C14 C15 124.9(2) . . ?  
O6 C14 C13 115.13(18) . . ?  
C15 C14 C13 120.0(2) . . ?  
O5 C13 C18 124.2(2) . . ?  
O5 C13 C14 114.83(18) . . ?  
C18 C13 C14 121.0(2) . . ?  
C1 C6 C5 118.7(2) . . ?  
O4 C7 C12 124.8(2) . . ?  
O4 C7 C8 114.6(2) . . ?  
C12 C7 C8 120.6(2) . . ?  
O3 C8 C9 125.3(2) . . ?  
O3 C8 C7 114.05(19) . . ?  
C9 C8 C7 120.6(2) . . ?  
C14 C15 C16 119.0(2) . . ?  
C16 C17 C18 120.2(2) . . ?  
C17 C16 C15 121.1(2) . . ?  
O2 C2 C3 125.0(2) . . ?  
O2 C2 C1 114.3(2) . . ?  
C3 C2 C1 120.8(2) . . ?  
C8 C9 C10 118.9(3) . . ?  
C2 C3 C4 118.8(2) . . ?  
C4 C5 C6 120.9(2) . . ?  
C11 C10 C9 120.5(2) . . ?  
C7 C12 C11 118.3(3) . . ?  
C10 C11 C12 121.1(2) . . ?  
C5 C4 C3 120.4(2) . . ?  
C22 N1 C19 111.6(2) . . ?  
C20 N2 C21 111.0(2) . . ?  
C21 C22 N1 111.5(2) . . ?  
N1 C19 C20 109.7(2) . . ?  
C22 C21 N2 109.9(3) . . ?  
N2 C20 C19 110.5(2) . . ?  
OW2B O7A C21A 35.9(14) . . ?  
C22A O8A C23A 151.4(6) . 2\_656 ?  
OW2B C21A C22A 117.6(10) . . ?  
OW2B C21A O7A 17.6(7) . . ?  
C22A C21A O7A 124.8(7) . . ?  
OW2B C21A C26A 118.3(10) . . ?  
C22A C21A C26A 121.1(7) . . ?

O7A C21A C26A 114.1(6) . . ?  
OW2B C21A O7B 146.8(10) . . ?  
C22A C21A O7B 50.3(5) . . ?  
O7A C21A O7B 164.4(7) . . ?  
C26A C21A O7B 72.6(6) . . ?  
O7B C22A O8A 161.1(8) . . ?  
O7B C22A C21A 73.4(6) . . ?  
O8A C22A C21A 123.1(7) . . ?  
O7B C22A C23A 49.0(6) . . ?  
O8A C22A C23A 116.7(7) . . ?  
C21A C22A C23A 120.0(8) . . ?  
O7B C23A C24A 64.5(9) . . ?  
O7B C23A C22A 59.7(7) . . ?  
C24A C23A C22A 120.9(10) . . ?  
O7B C23A O8A 149.6(10) . 2\_656 ?  
C24A C23A O8A 145.2(9) . 2\_656 ?  
C22A C23A O8A 90.3(7) . 2\_656 ?  
C21B C24A O7B 81.7(10) . . ?  
C21B C24A C23A 128.0(13) . . ?  
O7B C24A C23A 49.3(7) . . ?  
C21B C24A C25A 34.5(7) . . ?  
O7B C24A C25A 75.8(9) . . ?  
C23A C24A C25A 123.1(11) . . ?  
C21B C24A C23B 58.1(8) . 2\_756 ?  
O7B C24A C23B 126.0(10) . 2\_756 ?  
C23A C24A C23B 134.6(11) . 2\_756 ?  
C25A C24A C23B 86.4(9) . 2\_756 ?  
C21B C25A C22B 103.6(15) . . ?  
C21B C25A C24A 44.1(10) . . ?  
C22B C25A C24A 144.9(14) . . ?  
C21B C25A C26A 124.3(14) . . ?  
C22B C25A C26A 92.5(11) . . ?  
C24A C25A C26A 116.2(10) . . ?  
C21B C25A O8B 140.3(14) . . ?  
C22B C25A O8B 59.6(8) . . ?  
C24A C25A O8B 152.0(10) . . ?  
C26A C25A O8B 35.8(5) . . ?  
C21B C25A O7B 65.6(10) . . ?  
C22B C25A O7B 141.4(12) . . ?  
C24A C25A O7B 49.3(7) . . ?  
C26A C25A O7B 68.8(7) . . ?  
O8B C25A O7B 103.9(8) . . ?  
O8B C26A C21A 157.9(10) . . ?  
O8B C26A C25A 83.3(9) . . ?

C21A C26A C25A 118.7(8) . . ?  
O8B C26A C22B 53.4(7) . . ?  
C21A C26A C22B 146.8(7) . . ?  
C25A C26A C22B 32.7(5) . . ?  
O8B C26A O7B 143.2(9) . . ?  
C21A C26A O7B 57.6(5) . . ?  
C25A C26A O7B 62.0(6) . . ?  
C22B C26A O7B 89.8(5) . . ?  
C23A O7B C22A 71.3(8) . . ?  
C23A O7B C24A 66.2(9) . . ?  
C22A O7B C24A 133.1(10) . . ?  
C23A O7B C21B 104.9(9) . . ?  
C22A O7B C21B 171.5(8) . . ?  
C24A O7B C21B 40.5(6) . . ?  
C23A O7B C21A 124.8(9) . . ?  
C22A O7B C21A 56.3(5) . . ?  
C24A O7B C21A 144.7(9) . . ?  
C21B O7B C21A 124.4(7) . . ?  
C23A O7B C25A 119.2(9) . . ?  
C22A O7B C25A 146.1(8) . . ?  
C24A O7B C25A 54.9(7) . . ?  
C21B O7B C25A 29.1(5) . . ?  
C21A O7B C25A 98.3(7) . . ?  
C23A O7B C26A 150.5(9) . . ?  
C22A O7B C26A 104.7(7) . . ?  
C24A O7B C26A 102.6(8) . . ?  
C21B O7B C26A 74.8(5) . . ?  
C21A O7B C26A 49.8(4) . . ?  
C25A O7B C26A 49.1(5) . . ?  
C26A O8B C22B 93.4(9) . . ?  
C26A O8B C25A 60.9(8) . . ?  
C22B O8B C25A 35.4(5) . . ?  
C25A C21B C24A 101.3(14) . . ?  
C25A C21B C23B 141.0(13) . 2\_756 ?  
C24A C21B C23B 83.5(10) . 2\_756 ?  
C25A C21B C22B 41.5(10) . . ?  
C24A C21B C22B 140.4(11) . . ?  
C23B C21B C22B 115.9(7) 2\_756 . ?  
C25A C21B O7B 85.3(11) . . ?  
C24A C21B O7B 57.8(9) . . ?  
C23B C21B O7B 127.2(7) 2\_756 . ?  
C22B C21B O7B 116.7(7) . . ?  
C25A C22B C23B 143.0(11) . . ?  
C25A C22B C21B 34.8(8) . . ?

C23B C22B C21B 120.6(7) . . ?  
 C25A C22B O8B 85.0(10) . . ?  
 C23B C22B O8B 127.6(7) . . ?  
 C21B C22B O8B 111.7(7) . . ?  
 C25A C22B C26A 54.8(9) . . ?  
 C23B C22B C26A 160.6(7) . . ?  
 C21B C22B C26A 78.6(6) . . ?  
 O8B C22B C26A 33.2(4) . . ?  
 C22B C23B C21B 123.5(7) . 2\_756 ?  
 C22B C23B C24A 149.4(8) . 2\_756 ?  
 C21B C23B C24A 38.4(5) 2\_756 2\_756 ?  
 O7A OW2B C21A 126(2) . . ?

\_refine\_diff\_density\_max 1.354  
 \_refine\_diff\_density\_min -0.722  
 \_refine\_diff\_density\_rms 0.120

#### 7.4.2 Ti(cat)<sub>3</sub>.Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>

data\_shelx

\_audit\_creation\_method 'SHELXL-2014/7'  
 \_shelx\_SHELXL\_version\_number '2014/7'  
 \_chemical\_name\_systematic ?  
 \_chemical\_name\_common 'Ti(cat)3Mg(H2O)6'  
 \_chemical\_melting\_point ?  
 \_chemical\_formula\_moiety C36H48Mg2O24Ti2  
 \_chemical\_formula\_sum  
 'C18 H24 Mg O12 Ti'  
 \_chemical\_formula\_weight 504.58

loop\_

\_atom\_type\_symbol  
 \_atom\_type\_description  
 \_atom\_type\_scatter\_dispersion\_real  
 \_atom\_type\_scatter\_dispersion\_imag  
 \_atom\_type\_scatter\_source  
 'C' 'C' 0.0033 0.0016  
 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'  
 'H' 'H' 0.0000 0.0000  
 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'  
 'O' 'O' 0.0106 0.0060  
 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'



'Mg' 'Mg' 0.0486 0.0363  
 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'  
 'Ti' 'Ti' 0.2776 0.4457  
 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'

\_space\_group\_crystal\_system    trigonal  
 \_space\_group\_IT\_number        167  
 \_space\_group\_name\_H-M\_alt      'R -3 c :R'  
 \_space\_group\_name\_Hall        '-P 3\* 2n'

\_shelx\_space\_group\_comment

;

The symmetry employed for this shelxl refinement is uniquely defined by the following loop, which should always be used as a source of symmetry information in preference to the above space-group names. They are only intended as comments.

;

loop\_

\_space\_group\_symop\_operation\_xyz

'x, y, z'

'z, x, y'

'y, z, x'

'-y+1/2, -x+1/2, -z+1/2'

'-x+1/2, -z+1/2, -y+1/2'

'-z+1/2, -y+1/2, -x+1/2'

'-x, -y, -z'

'-z, -x, -y'

'-y, -z, -x'

'y-1/2, x-1/2, z-1/2'

'x-1/2, z-1/2, y-1/2'

'z-1/2, y-1/2, x-1/2'

\_cell\_length\_a            10.3211(2)  
 \_cell\_length\_b            10.3211(2)  
 \_cell\_length\_c            10.3211(2)  
 \_cell\_angle\_alpha        82.5150(10)  
 \_cell\_angle\_beta        82.5150(10)  
 \_cell\_angle\_gamma        82.5150(10)  
 \_cell\_volume            1073.60(6)  
 \_cell\_formula\_units\_Z    2  
 \_cell\_measurement\_temperature    293(2)  
 \_cell\_measurement\_reflns\_used    18892  
 \_cell\_measurement\_theta\_min    2.665

```

_cell_measurement_theta_max    30.011

_exptl_crystal_description     'prism'
_exptl_crystal_colour          red
_exptl_crystal_density_meas    ?
_exptl_crystal_density_method  ?
_exptl_crystal_density_diffn   1.561
_exptl_crystal_F_000           524
_exptl_transmission_factor_min  ?
_exptl_transmission_factor_max ?
_exptl_crystal_size_max        0.250
_exptl_crystal_size_mid        0.140
_exptl_crystal_size_min        0.080
_exptl_absorpt_coefficient_mu  0.491
_shelx_estimated_absorpt_T_min 0.887
_shelx_estimated_absorpt_T_max 0.962
_exptl_absorpt_correction_type 'multi-scan'
_exptl_absorpt_correction_T_min 0.7025
_exptl_absorpt_correction_T_max 0.746
_exptl_absorpt_process_details 'SADABS'
_exptl_absorpt_special_details ?
_diffn_ambient_temperature     293(2)
_diffn_radiation_wavelength    0.71073
_diffn_radiation_type           MoK $\alpha$ 
_diffn_radiation_source         'fine-focus sealed tube'
_diffn_measurement_device_type  'CCD area detector'
_diffn_measurement_method      ?
_diffn_detector_area_resol_mean ?
_diffn_reflns_number            27890
_diffn_reflns_av_unetI/netI     0.0108
_diffn_reflns_av_R_equivalents  0.0329
_diffn_reflns_limit_h_min       -13
_diffn_reflns_limit_h_max       14
_diffn_reflns_limit_k_min       -14
_diffn_reflns_limit_k_max       14
_diffn_reflns_limit_l_min       -10
_diffn_reflns_limit_l_max       14
_diffn_reflns_theta_min         2.665
_diffn_reflns_theta_max         30.011
_diffn_reflns_theta_full        25.242
_diffn_measured_fraction_theta_max 1.000
_diffn_measured_fraction_theta_full 1.000
_diffn_reflns_Laue_measured_fraction_max 1.000
_diffn_reflns_Laue_measured_fraction_full 1.000

```

```

_diffrn_reflns_point_group_measured_fraction_max 1.000
_diffrn_reflns_point_group_measured_fraction_full 1.000
_reflns_number_total      1049
_reflns_number_gt         846
_reflns_threshold_expression 'I > 2\s(I)'
_reflns_Friedel_coverage   0.000
_reflns_Friedel_fraction_max .
_reflns_Friedel_fraction_full .

```

```
_reflns_special_details
```

```
;
```

Reflections were merged by SHELXL according to the crystal class for the calculation of statistics and refinement.

\_reflns\_Friedel\_fraction is defined as the number of unique Friedel pairs measured divided by the number that would be possible theoretically, ignoring centric projections and systematic absences.

```
;
```

```

_computing_data_collection      'SAINT'
_computing_cell_refinement      'SAINT'
_computing_data_reduction       'SAINT'
_computing_structure_solution   'SHELXS-97 (Sheldrick, 1997)'
_computing_structure_refinement 'SHELXL-2014/7 (Sheldrick, 2014)'
_computing_molecular_graphics   ?
_computing_publication_material ?
_refine_special_details         ?
_refine_ls_structure_factor_coef Fsqd
_refine_ls_matrix_type          full
_refine_ls_weighting_scheme     calc
_refine_ls_weighting_details
'w=1/[\s^2^(Fo^2^)+(0.0411P)^2^+0.3176P] where P=(Fo^2^+2Fc^2^)/3'
_atom_sites_solution_primary    ?
_atom_sites_solution_secondary  ?
_atom_sites_solution_hydrogens  mixed
_refine_ls_hydrogen_treatment   refU
_refine_ls_extinction_method    none
_refine_ls_extinction_coef      .
_refine_ls_number_reflns       1049
_refine_ls_number_parameters    60
_refine_ls_number_restraints    0
_refine_ls_R_factor_all         0.0406
_refine_ls_R_factor_gt         0.0304
_refine_ls_wR_factor_ref        0.0891

```

\_refine\_ls\_wR\_factor\_gt 0.0818  
\_refine\_ls\_goodness\_of\_fit\_ref 1.116  
\_refine\_ls\_restrained\_S\_all 1.116  
\_refine\_ls\_shift/su\_max 0.000  
\_refine\_ls\_shift/su\_mean 0.000

loop\_

\_atom\_site\_label  
\_atom\_site\_type\_symbol  
\_atom\_site\_fract\_x  
\_atom\_site\_fract\_y  
\_atom\_site\_fract\_z  
\_atom\_site\_U\_iso\_or\_equiv  
\_atom\_site\_adp\_type  
\_atom\_site\_occupancy  
\_atom\_site\_site\_symmetry\_order  
\_atom\_site\_calc\_flag  
\_atom\_site\_refinement\_flags\_posn  
\_atom\_site\_refinement\_flags\_adp  
\_atom\_site\_refinement\_flags\_occupancy  
\_atom\_site\_disorder\_assembly  
\_atom\_site\_disorder\_group

Ti1 Ti 0.2500 0.2500 0.2500 0.02498(16) Uani 1 6 d S T P . .  
O1 O 0.34087(9) 0.40560(9) 0.18145(9) 0.0336(2) Uani 1 1 d . . . . .  
C1 C 0.29969(12) 0.47878(12) 0.07305(12) 0.0293(3) Uani 1 1 d . . . . .  
C2 C 0.34695(15) 0.59384(14) 0.01268(15) 0.0392(3) Uani 1 1 d . . . . .  
H1 H 0.4108 0.6295 0.0483 0.046(5) Uiso 1 1 calc R . . . . .  
C3 C 0.29790(16) 0.65559(15) -0.10180(16) 0.0457(4) Uani 1 1 d . . . . .  
H2 H 0.3289 0.7331 -0.1429 0.053(5) Uiso 1 1 calc R . . . . .  
Mg1 Mg 0.5000 0.5000 0.5000 0.0287(2) Uani 1 6 d S T P . .  
O2 O 0.50943(12) 0.51598(11) 0.29825(11) 0.0382(3) Uani 1 1 d . . . . .  
H3 H 0.455(2) 0.4793(19) 0.259(2) 0.056(6) Uiso 1 1 d . . . . .  
H4 H 0.269(2) 0.575(2) 0.498(2) 0.062(7) Uiso 1 1 d . . . . .

loop\_

\_atom\_site\_aniso\_label  
\_atom\_site\_aniso\_U\_11  
\_atom\_site\_aniso\_U\_22  
\_atom\_site\_aniso\_U\_33  
\_atom\_site\_aniso\_U\_23  
\_atom\_site\_aniso\_U\_13  
\_atom\_site\_aniso\_U\_12  
Ti1 0.02621(17) 0.02621(17) 0.02621(17) -0.00761(9) -0.00761(9) -0.00761(9)  
O1 0.0370(5) 0.0361(5) 0.0326(5) -0.0026(4) -0.0116(4) -0.0163(4)

C1 0.0307(6) 0.0294(6) 0.0291(6) -0.0076(5) -0.0026(5) -0.0051(5)  
C2 0.0403(8) 0.0343(7) 0.0436(8) -0.0061(6) 0.0000(6) -0.0101(6)  
C3 0.0518(9) 0.0353(7) 0.0447(8) 0.0021(6) 0.0063(6) -0.0036(6)  
Mg1 0.0302(3) 0.0302(3) 0.0302(3) -0.0091(2) -0.0091(2) -0.0091(2)  
O2 0.0385(6) 0.0494(6) 0.0327(5) -0.0125(4) -0.0081(4) -0.0156(5)

\_geom\_special\_details

;

All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

;

loop\_

\_geom\_bond\_atom\_site\_label\_1

\_geom\_bond\_atom\_site\_label\_2

\_geom\_bond\_distance

\_geom\_bond\_site\_symmetry\_2

\_geom\_bond\_publ\_flag

Ti1 O1 1.9705(9) 6 ?

Ti1 O1 1.9705(9) 5 ?

Ti1 O1 1.9705(9) 2 ?

Ti1 O1 1.9705(9) 3 ?

Ti1 O1 1.9705(9) 4 ?

Ti1 O1 1.9705(9) . ?

O1 C1 1.3502(16) . ?

C1 C2 1.3840(19) . ?

C1 C1 1.409(2) 5 ?

C2 C3 1.391(2) . ?

C3 C3 1.400(3) 5 ?

Mg1 O2 2.0578(11) . ?

Mg1 O2 2.0578(11) 8\_666 ?

Mg1 O2 2.0578(11) 2 ?

Mg1 O2 2.0578(11) 9\_666 ?

Mg1 O2 2.0578(11) 7\_666 ?

Mg1 O2 2.0578(11) 3 ?

loop\_

\_geom\_angle\_atom\_site\_label\_1

\_geom\_angle\_atom\_site\_label\_2

\_geom\_angle\_atom\_site\_label\_3

```

_geom_angle
_geom_angle_site_symmetry_1
_geom_angle_site_symmetry_3
_geom_angle_publ_flag
O1 Ti1 O1 87.28(4) 6 5 ?
O1 Ti1 O1 154.16(6) 6 2 ?
O1 Ti1 O1 113.17(6) 5 2 ?
O1 Ti1 O1 78.53(5) 6 3 ?
O1 Ti1 O1 154.16(6) 5 3 ?
O1 Ti1 O1 87.28(4) 2 3 ?
O1 Ti1 O1 87.28(4) 6 4 ?
O1 Ti1 O1 87.28(4) 5 4 ?
O1 Ti1 O1 78.53(5) 2 4 ?
O1 Ti1 O1 113.17(6) 3 4 ?
O1 Ti1 O1 113.17(6) 6 . ?
O1 Ti1 O1 78.53(5) 5 . ?
O1 Ti1 O1 87.29(4) 2 . ?
O1 Ti1 O1 87.29(4) 3 . ?
O1 Ti1 O1 154.16(6) 4 . ?
C1 O1 Ti1 117.01(7) . . ?
O1 C1 C2 125.99(11) . . ?
O1 C1 C1 113.67(6) . 5 ?
C2 C1 C1 120.34(8) . 5 ?
C1 C2 C3 119.23(13) . . ?
C2 C3 C3 120.40(9) . 5 ?
O2 Mg1 O2 89.60(4) . 8_666 ?
O2 Mg1 O2 90.40(4) . 2 ?
O2 Mg1 O2 180.0 8_666 2 ?
O2 Mg1 O2 89.60(4) . 9_666 ?
O2 Mg1 O2 90.40(4) 8_666 9_666 ?
O2 Mg1 O2 89.60(4) 2 9_666 ?
O2 Mg1 O2 180.0 . 7_666 ?
O2 Mg1 O2 90.40(4) 8_666 7_666 ?
O2 Mg1 O2 89.60(4) 2 7_666 ?
O2 Mg1 O2 90.40(4) 9_666 7_666 ?
O2 Mg1 O2 90.40(4) . 3 ?
O2 Mg1 O2 89.60(4) 8_666 3 ?
O2 Mg1 O2 90.40(4) 2 3 ?
O2 Mg1 O2 180.0 9_666 3 ?
O2 Mg1 O2 89.60(4) 7_666 3 ?

_refine_diff_density_max 0.352
_refine_diff_density_min -0.256
_refine_diff_density_rms 0.047

```

### 7.4.3 MIL-167(Ti)

data\_MIL-167

# POWDER SPECIMEN AND CRYSTAL DATA

\_chemical\_formula\_moiety

'(Ti 4+)<sub>2</sub> (C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>3</sub>, (NC<sub>5</sub>H<sub>14</sub>)<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>'

\_chemical\_formula\_sum

'C<sub>44</sub> N<sub>4</sub> H<sub>(62+2n)</sub> O<sub>(18+n)</sub> Ti<sub>2</sub>'

\_chemical\_formula\_weight 1030.75+18n

\_exptl\_crystal\_colour red

\_chemical\_name\_mineral MIL-167

\_cell\_length\_a 22.91180(37)

\_cell\_length\_b 22.91180(37)

\_cell\_length\_c 22.91180(37)

\_cell\_angle\_alpha 90

\_cell\_angle\_beta 90

\_cell\_angle\_gamma 90

\_cell\_volume 12027.56(59)

\_cell\_formula\_units\_Z 8

\_diffrn\_ambient\_temperature 293

\_cell\_measurement\_temperature 293

\_pd\_spec\_mounting 'glass capillary'

\_pd\_spec\_mount\_mode 'transmission'

\_pd\_spec\_shape 'cylinder'

\_symmetry\_cell\_setting cubic

\_symmetry\_space\_group\_name\_H-M I-43d

loop\_

\_symmetry\_equiv\_pos\_as\_xyz

'-x, -y+1/2, z'

'-x, y+1/2, -z+1/2'

'-x+1/4, -z-1/4, y-1/4'

'-x+1/4, z+1/4, -y-1/4'

'-x+1/2, -y, z+1/2'

'-x+1/2, y, -z'

'-x-1/4, -z+1/4, y+1/4'

'-x-1/4, z-1/4, -y+1/4'

'-y, -z+1/2, x'

'-y, z+1/2, -x+1/2'

'-y+1/4, -x-1/4, z-1/4'

'-y+1/4, x+1/4, -z-1/4'

'-y+1/2, -z, x+1/2'

'-y+1/2, z, -x'

'-y-1/4, -x+1/4, z+1/4'

'-y-1/4, x-1/4, -z+1/4'  
'-z, -x+1/2, y'  
'-z, x+1/2, -y+1/2'  
'-z+1/4, -y-1/4, x-1/4'  
'-z+1/4, y+1/4, -x-1/4'  
'-z+1/2, -x, y+1/2'  
'-z+1/2, x, -y'  
'-z-1/4, -y+1/4, x+1/4'  
'-z-1/4, y-1/4, -x+1/4'  
'z, -x, -y+1/2'  
'z, x, y'  
'z+1/4, -y-1/4, -x+1/4'  
'z+1/4, y+1/4, x+1/4'  
'z+1/2, -x+1/2, -y'  
'z+1/2, x+1/2, y+1/2'  
'z-1/4, -y+1/4, -x-1/4'  
'z-1/4, y-1/4, x-1/4'  
'y, -z, -x+1/2'  
'y, z, x'  
'y+1/4, -x-1/4, -z+1/4'  
'y+1/4, x+1/4, z+1/4'  
'y+1/2, -z+1/2, -x'  
'y+1/2, z+1/2, x+1/2'  
'y-1/4, -x+1/4, -z-1/4'  
'y-1/4, x-1/4, z-1/4'  
'x, -y, -z+1/2'  
'x, y, z'  
'x+1/4, -z-1/4, -y+1/4'  
'x+1/4, z+1/4, y+1/4'  
'x+1/2, -y+1/2, -z'  
'x+1/2, y+1/2, z+1/2'  
'x-1/4, -z+1/4, -y-1/4'  
'x-1/4, z-1/4, y-1/4'

#### # EXPERIMENTAL DATA

\_diffrn\_source 'Synchrotron'  
\_diffrn\_radiation\_type 'X-ray synchrotron'  
\_diffrn\_radiation\_monochromator 'Si(111) double monochromator'  
\_diffrn\_measurement\_device\_type '21 perfect crystal Si(111) multi-analyzer'

# The following four items give details of the measured (not processed)



```

# powder pattern. Angles are in degrees.

#_pd_meas_number_of_points      20001
_pd_meas_2theta_range_min      0.000
_pd_meas_2theta_range_max      40.000
_pd_meas_2theta_range_inc      0.002

# REFINEMENT DATA

_refine_special_details        'Structure solved from powder data'

# Use the next field to give any special details about the fitting of the
# powder pattern.

# The next three items are given as text.

_pd_proc_ls_profile_function    'spherical harmonics_hkl'
_pd_proc_ls_background_function 'Chebychev polynomial and two additional peaks'

# The following profile R-factors are NOT CORRECTED for background
# The sum is extended to all non-excluded points.
# These are the current CIF standard

_pd_proc_ls_prof_R_factor      0.040
_pd_proc_ls_prof_wR_factor     0.056

# Items related to LS refinement

_refine_ls_R_I_factor          0.032
_refine_ls_goodness_of_fit_all  2.60
_refine_ls_number_reflns       107
_refine_ls_number_structural_parameters 29
_refine_ls_number_profile_parameters  28
_refine_ls_number_restraints    '2'

# The following four items apply to angular dispersive measurements.
# 2theta minimum, maximum and increment (in degrees) are for the
# intensities used in the refinement.

_pd_proc_2theta_range_min      4.000
_pd_proc_2theta_range_max      25.000

```

```

_pd_proc_2theta_range_inc      0.002
_diffn_radiation_wavelength    0.79024

_computing_structure_solution  'EXPO and TOPAS'
_computing_structure_refinement 'TOPAS'
_computing_molecular_graphics  'DIAMOND'

loop_
_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_occupancy
_atom_site_B_iso_or_equiv
Ti Ti  16 0.60095(24) -0.10095(24) 0.10095(24) 1 3.00(27)
O1 O   48 0.567088 -0.06851104 0.3916992 1 3.00(27)
O2 O   48 0.586385 0.02090499 0.4059998 1 3.00(27)
O3 O   48 0.576799 0.09028822 0.3236762 1 3.00(27)
C1 C   48 0.576799 -0.009575278 0.3090229 1 3.00(27)
C2 C   48 0.576799 0.04632766 0.2878039 1 3.00(27)
C3 C   48 0.576799 0.05590294 0.228781 1 3.00(27)
C4 C   48 0.576799 -0.01985907 0.3724131 1 3.00(27)
C11 C  48 0.7568(47) 0.8544(32) 0.4585(26) 0.98(14) 3.00(27)
C12 C  48 0.2198(56) 0.3302(27) 0.9721(27) 0.77(14) 3.00(27)
C13 C  48 0.2420(12) 0.47322(91) 0.21768(95) 1 3.00(27)
Ow1 O  48 0.7341(12) 0.8973(10) 0.3178(11) 0.678(18) 3.00(27)
Ow2 O  48 0.4254(10) 0.7764(12) 0.3318(11) 0.644(13) 3.00(27)
H3 H   48 0.576799 0.09589191 0.2136024 1 4

```

#### 7.4.4 MIL-168(Ti)

data\_MIL-168

```
_audit_creation_method      SHELXL-97
_chemical_name_systematic
;
?
;
_chemical_name_common       'Ti(DOBDC)(cat)(DEAH)2'
_chemical_melting_point     ?
_chemical_formula_moiety    Ti4C88H210N8O32
_chemical_formula_sum
'C88 H120 N8 O32 Ti4'
_chemical_formula_weight    1993.52
```

```
loop_
_atom_type_symbol
_atom_type_description
_atom_type_scatter_dispersion_real
_atom_type_scatter_dispersion_imag
_atom_type_scatter_source
'Ti' 'Ti' 0.2776 0.4457
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'C' 'C' 0.0033 0.0016
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'H' 'H' 0.0000 0.0000
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
'N' 'N' 0.0061 0.0033
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
```

```
'O' 'O' 0.0106 0.0060
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'
```

```
_symmetry_cell_setting      orthorhombic
_symmetry_space_group_name_H-M Pbcn
```

```
loop_
_symmetry_equiv_pos_as_xyz
'x, y, z'
'-x+1/2, -y+1/2, z+1/2'
'-x, y, -z+1/2'
'x+1/2, -y+1/2, -z'
'-x, -y, -z'
```

'x-1/2, y-1/2, -z-1/2'

'x, -y, z-1/2'

'-x-1/2, y-1/2, z'

\_cell\_length\_a 13.3677(8)  
\_cell\_length\_b 16.8635(12)  
\_cell\_length\_c 10.7622(6)  
\_cell\_angle\_alpha 90.00  
\_cell\_angle\_beta 90.00  
\_cell\_angle\_gamma 90.00  
\_cell\_volume 2426.1(3)  
\_cell\_formula\_units\_Z 1  
\_cell\_measurement\_temperature 150(2)  
\_cell\_measurement\_reflns\_used 10636  
\_cell\_measurement\_theta\_min 2.88  
\_cell\_measurement\_theta\_max 17.66

\_exptl\_crystal\_description prism  
\_exptl\_crystal\_colour orange  
\_exptl\_crystal\_size\_max 0.05  
\_exptl\_crystal\_size\_mid 0.02  
\_exptl\_crystal\_size\_min 0.01  
\_exptl\_crystal\_density\_meas ?  
\_exptl\_crystal\_density\_diffn 1.364  
\_exptl\_crystal\_density\_method 'not measured'  
\_exptl\_crystal\_F\_000 1048  
\_exptl\_absorpt\_coefficient\_mu 0.401  
\_exptl\_absorpt\_correction\_type 'multi-scan'  
\_exptl\_absorpt\_correction\_T\_min 0.9802  
\_exptl\_absorpt\_correction\_T\_max 0.9960  
\_exptl\_absorpt\_process\_details ?

\_exptl\_special\_details

;

CrysAlisPro, Agilent Technologies,  
Version 1.171.37.33 (release 27-03-2014 CrysAlis171 .NET)  
(compiled Mar 27 2014,17:12:48)

Empirical absorption correction using spherical harmonics,  
implemented in SCALE3 ABSPACK scaling algorithm.

;

\_diffn\_ambient\_temperature 150(2)  
\_diffn\_source 'synchrotron'  
\_diffn\_radiation\_probe 'x-ray'

```

_diffrn_radiation_type 'synchrotron'
_diffrn_radiation_wavelength 0.66762
_diffrn_radiation_monochromator 'synchrotron'
_diffrn_measurement_device 'four-circle diffractometer'
_diffrn_measurement_device_type 'Xcalibur, Atlas'
_diffrn_measurement_method 'phi and omega scans'
_diffrn_detector 'CCD plate'
_diffrn_detector_type 'Atlas'
_diffrn_detector_area_resol_mean 10.2930
_diffrn_reflns_number 29561
_diffrn_reflns_av_R_equivalents 0.1139
_diffrn_reflns_av_sigmaI/netI 0.0298
_diffrn_reflns_limit_h_min -12
_diffrn_reflns_limit_h_max 12
_diffrn_reflns_limit_k_min -15
_diffrn_reflns_limit_k_max 15
_diffrn_reflns_limit_l_min -9
_diffrn_reflns_limit_l_max 9
_diffrn_reflns_theta_min 2.88
_diffrn_reflns_theta_max 17.66
_reflns_number_total 949
_reflns_number_gt 772
_reflns_threshold_expression >2\s(I)

_computing_data_collection 'CrysAlis (Oxford Diffraction, 2006)'
_computing_cell_refinement 'CrysAlis (Oxford Diffraction, 2006)'
_computing_data_reduction 'CrysAlis (Oxford Diffraction, 2006)'
_computing_structure_solution 'SHELXS-97 (Sheldrick, 1997)'
_computing_structure_refinement 'SHELXL-97 (Sheldrick, 2008)'
_computing_molecular_graphics ?

```

```

_computing_publication_material ?

```

\_refine\_special\_details;

Refinement of  $F^2$  against ALL reflections. The weighted R-factor wR and goodness of fit S are based on  $F^2$ , conventional R-factors R are based on F, with F set to zero for negative  $F^2$ . The threshold expression of  $F^2 > 2\sigma(F^2)$  is used only for calculating R-factors(gt) etc. and is not relevant to the choice of reflections for refinement. R-factors based on  $F^2$  are statistically about twice as large as those based on F, and R-factors based on ALL data will be even larger.;

```

_refine_ls_structure_factor_coef Fsqd
_refine_ls_matrix_type full
_refine_ls_weighting_scheme calc
_refine_ls_weighting_details
'calc w=1/[\s^2^(Fo^2^)+(0.1384P)^2^+2.7934P] where P=(Fo^2^+2Fc^2^)/3'
_atom_sites_solution_primary direct
_atom_sites_solution_secondary difmap
_atom_sites_solution_hydrogens geom
_refine_ls_hydrogen_treatment constr
_refine_ls_extinction_method none
_refine_ls_extinction_coef ?
_refine_ls_number_reflns 949
_refine_ls_number_parameters 152
_refine_ls_number_restraints 0
_refine_ls_R_factor_all 0.0812
_refine_ls_R_factor_gt 0.0676
_refine_ls_wR_factor_ref 0.1987
_refine_ls_wR_factor_gt 0.1836
_refine_ls_goodness_of_fit_ref 1.058
_refine_ls_restrained_S_all 1.058
_refine_ls_shift/su_max 0.000
_refine_ls_shift/su_mean 0.000

```

loop\_

```

_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_U_iso_or_equiv
_atom_site_adp_type
_atom_site_occupancy
_atom_site_symmetry_multiplicity
_atom_site_calc_flag
_atom_site_refinement_flags
_atom_site_disorder_assembly
_atom_site_disorder_group
Ti1 Ti 0.5000 0.30538(10) 0.2500 0.0665(10) Uani 1 2 d S . .
C1 C 0.5894(5) 0.5075(5) 0.0632(7) 0.069(2) Uani 1 1 d . . .
H1 H 0.6493 0.5131 0.1062 0.083 Uiso 1 1 calc R . .
C2 C 0.5342(6) 0.4386(5) 0.0768(6) 0.062(2) Uani 1 1 d . . .
C3 C 0.4439(6) 0.4305(4) 0.0154(7) 0.067(2) Uani 1 1 d . . .
C4 C 0.3781(7) 0.3588(5) 0.0300(9) 0.074(2) Uani 1 1 d . . .
O1 O 0.5720(3) 0.3798(3) 0.1495(5) 0.0809(16) Uani 1 1 d . . .

```

O2 O 0.3953(4) 0.3108(3) 0.1201(5) 0.0717(16) Uani 1 1 d . . .  
O3 O 0.3075(5) 0.3476(3) -0.0454(6) 0.0967(19) Uani 1 1 d . . .  
C5 C 0.5391(6) 0.1471(5) 0.2085(6) 0.078(2) Uani 1 1 d . . .  
C6 C 0.5809(8) 0.0775(6) 0.1658(10) 0.134(4) Uani 1 1 d . . .  
H6 H 0.6348 0.0773 0.1113 0.160 Uiso 1 1 calc R . .  
C7 C 0.5373(11) 0.0071(7) 0.2092(13) 0.229(9) Uani 1 1 d . . .  
H7 H 0.5613 -0.0411 0.1799 0.275 Uiso 1 1 calc R . .  
O4 O 0.5718(3) 0.2184(3) 0.1752(4) 0.0694(15) Uani 1 1 d . . .  
C8 C 0.1439(11) 0.2992(8) 0.2059(14) 0.183(6) Uani 1 1 d . . .  
H8A H 0.1875 0.2672 0.2560 0.275 Uiso 1 1 calc R . .  
H8B H 0.0904 0.3194 0.2564 0.275 Uiso 1 1 calc R . .  
H8C H 0.1809 0.3427 0.1714 0.275 Uiso 1 1 calc R . .  
C9 C 0.1068(10) 0.2561(8) 0.1158(11) 0.143(4) Uani 1 1 d . . .  
H9A H 0.0638 0.2887 0.0642 0.172 Uiso 1 1 calc R . .  
H9B H 0.0665 0.2137 0.1506 0.172 Uiso 1 1 calc R . .  
N1 N 0.1912(5) 0.2202(4) 0.0355(6) 0.094(2) Uani 1 1 d . . .  
H1A H 0.1651 0.2024 -0.0364 0.113 Uiso 1 1 calc R . .  
H1B H 0.2360 0.2583 0.0172 0.113 Uiso 1 1 calc R . .  
C10 C 0.2419(8) 0.1552(6) 0.0985(10) 0.127(4) Uani 1 1 d . . .  
H10A H 0.1935 0.1161 0.1260 0.152 Uiso 1 1 calc R . .  
H10B H 0.2777 0.1749 0.1706 0.152 Uiso 1 1 calc R . .  
C11 C 0.3144(8) 0.1181(6) 0.0074(10) 0.138(4) Uani 1 1 d . . .  
H11A H 0.2852 0.1179 -0.0741 0.207 Uiso 1 1 calc R . .  
H11B H 0.3287 0.0646 0.0324 0.207 Uiso 1 1 calc R . .  
H11C H 0.3753 0.1483 0.0061 0.207 Uiso 1 1 calc R . .

loop\_

\_atom\_site\_aniso\_label  
\_atom\_site\_aniso\_U\_11  
\_atom\_site\_aniso\_U\_22  
\_atom\_site\_aniso\_U\_33  
\_atom\_site\_aniso\_U\_23

\_atom\_site\_aniso\_U\_13

\_atom\_site\_aniso\_U\_12

Ti1 0.0718(15) 0.0468(15) 0.0810(15) 0.000 0.0061(10) 0.000  
C1 0.059(5) 0.063(5) 0.086(5) 0.005(5) -0.003(4) -0.002(5)  
C2 0.064(6) 0.046(6) 0.076(5) 0.006(4) 0.008(5) 0.002(5)  
C3 0.058(5) 0.060(6) 0.084(5) 0.001(5) -0.002(4) -0.006(4)  
C4 0.072(6) 0.045(6) 0.104(7) -0.004(5) 0.006(6) -0.007(5)  
O1 0.077(3) 0.061(3) 0.105(4) 0.019(3) -0.001(3) 0.000(3)  
O2 0.080(4) 0.049(3) 0.087(3) 0.006(3) -0.003(3) -0.005(3)  
O3 0.093(4) 0.076(4) 0.122(4) 0.021(3) -0.029(4) -0.033(3)

C5 0.107(7) 0.036(5) 0.090(6) -0.005(4) 0.019(5) 0.004(5)  
 C6 0.182(11) 0.052(7) 0.168(9) 0.012(6) 0.075(8) 0.002(7)  
 C7 0.33(2) 0.063(7) 0.289(18) 0.006(9) 0.211(16) 0.027(10)  
 O4 0.079(3) 0.043(3) 0.086(3) -0.003(2) 0.008(3) 0.001(3)  
 C8 0.177(14) 0.167(13) 0.206(15) -0.041(11) 0.033(12) 0.009(10)  
 C9 0.158(11) 0.166(12) 0.107(8) -0.041(8) 0.004(8) -0.014(9)  
 N1 0.093(5) 0.087(5) 0.103(5) 0.001(4) -0.011(5) -0.013(4)  
 C10 0.120(8) 0.096(8) 0.163(9) 0.019(7) -0.036(8) -0.028(7)  
 C11 0.120(8) 0.116(8) 0.177(10) -0.058(8) 0.046(8) -0.014(7)

\_geom\_special\_details

;

All s.u.'s (except the s.u. in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell s.u.'s are taken into account individually in the estimation of s.u.'s in distances, angles and torsion angles; correlations between s.u.'s in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell s.u.'s is used for estimating s.u.'s involving l.s. planes.

;

loop\_

\_geom\_bond\_atom\_site\_label\_1  
 \_geom\_bond\_atom\_site\_label\_2  
 \_geom\_bond\_distance  
 \_geom\_bond\_site\_symmetry\_2  
 \_geom\_bond\_publ\_flag  
 Ti1 O1 1.916(5) . ?  
 Ti1 O1 1.916(5) 3\_655 ?  
 Ti1 O4 1.929(5) . ?  
 Ti1 O4 1.929(5) 3\_655 ?  
 Ti1 O2 1.980(5) 3\_655 ?  
 Ti1 O2 1.980(5) . ?  
 C1 C2 1.385(10) . ?  
 C1 C3 1.418(10) 5\_665 ?  
 C2 O1 1.360(8) . ?  
 C2 C3 1.383(9) . ?  
 C3 C1 1.418(10) 5\_665 ?  
 C3 C4 1.503(10) . ?  
 C4 O3 1.259(9) . ?  
 C4 O2 1.283(9) . ?  
 C5 O4 1.329(9) . ?  
 C5 C5 1.375(14) 3\_655 ?  
 C5 C6 1.378(11) . ?  
 C6 C7 1.403(14) . ?



C7 C7 1.33(2) 3\_655 ?  
C8 C9 1.309(15) . ?  
C9 N1 1.545(12) . ?  
N1 C10 1.457(10) . ?  
C10 C11 1.514(13) . ?

loop\_

\_geom\_angle\_atom\_site\_label\_1

\_geom\_angle\_atom\_site\_label\_2

\_geom\_angle\_atom\_site\_label\_3

\_geom\_angle

\_geom\_angle\_site\_symmetry\_1

\_geom\_angle\_site\_symmetry\_3

\_geom\_angle\_publ\_flag

O1 Ti1 O1 98.2(3) . 3\_655 ?

O1 Ti1 O4 90.7(2) . . ?

O1 Ti1 O4 169.6(2) 3\_655 . ?

O1 Ti1 O4 169.6(2) . 3\_655 ?

O1 Ti1 O4 90.7(2) 3\_655 3\_655 ?

O4 Ti1 O4 81.0(3) . 3\_655 ?

O1 Ti1 O2 90.8(2) . 3\_655 ?

O1 Ti1 O2 85.8(2) 3\_655 3\_655 ?

O4 Ti1 O2 88.7(2) . 3\_655 ?

O4 Ti1 O2 95.27(19) 3\_655 3\_655 ?

O1 Ti1 O2 85.8(2) . . ?

O1 Ti1 O2 90.8(2) 3\_655 . ?

O4 Ti1 O2 95.27(19) . . ?

O4 Ti1 O2 88.7(2) 3\_655 . ?

O2 Ti1 O2 174.7(3) 3\_655 . ?

C2 C1 C3 121.0(6) . 5\_665 ?

O1 C2 C3 121.8(7) . . ?

O1 C2 C1 118.3(7) . . ?

C3 C2 C1 119.8(7) . . ?

C2 C3 C1 119.1(6) . 5\_665 ?

C2 C3 C4 122.7(8) . . ?

C1 C3 C4 118.2(8) 5\_665 . ?

O3 C4 O2 121.8(7) . . ?

O3 C4 C3 119.4(8) . . ?

O2 C4 C3 118.8(8) . . ?

C2 O1 Ti1 128.0(5) . . ?

C4 O2 Ti1 133.5(5) . . ?

O4 C5 C5 115.1(4) . 3\_655 ?  
O4 C5 C6 123.2(7) . . ?  
C5 C5 C6 121.7(5) 3\_655 . ?  
C5 C6 C7 116.2(9) . . ?  
C7 C7 C6 122.1(6) 3\_655 . ?  
C5 O4 Ti1 114.4(4) . . ?  
C8 C9 N1 110.8(11) . . ?  
C10 N1 C9 112.0(8) . . ?  
N1 C10 C11 107.9(8) . . ?

\_diffn\_measured\_fraction\_theta\_max 0.992  
\_diffn\_reflns\_theta\_full 17.66  
\_diffn\_measured\_fraction\_theta\_full 0.992  
\_refine\_diff\_density\_max 0.303  
\_refine\_diff\_density\_min -0.311  
\_refine\_diff\_density\_rms 0.058

#### 7.4.5 MIL-169(Ti)

data\_MIL-169

#### # POWDER SPECIMEN AND CRYSTAL DATA

\_chemical\_formula\_moiety  
'(Ti 4+)2 (O 2-) (C8H2O6 4-)2 (H2O)2 , (N2C4H12)(H2O)2'  
\_chemical\_formula\_sum  
'C20 N2 H24 O17 Ti2'  
\_chemical\_formula\_weight 660.17  
\_exptl\_crystal\_colour red  
  
\_chemical\_name\_mineral MIL-169  
\_cell\_length\_a 8.10511(5)  
\_cell\_length\_b 8.15098(5)  
\_cell\_length\_c 9.90029(6)  
\_cell\_angle\_alpha 75.8518(4)  
\_cell\_angle\_beta 82.3596(4)  
\_cell\_angle\_gamma 76.9343(6)  
\_cell\_volume 615.707(7)  
  
\_cell\_formula\_units\_Z 1  
\_diffn\_ambient\_temperature 293  
\_cell\_measurement\_temperature 293  
\_pd\_spec\_mounting 'glass capillary'  
\_pd\_spec\_mount\_mode 'transmission'  
\_pd\_spec\_shape 'cylinder'

```
_symmetry_cell_setting      triclinic
_symmetry_space_group_name_H-M P-1
loop_
  _symmetry_equiv_pos_as_xyz
    'x, y, z '
    '-x, -y, -z '
```

#### # EXPERIMENTAL DATA

```
_diffrn_source             'Synchrotron'
_diffrn_radiation_type     'X-ray synchrotron'

_diffrn_radiation_monochromator 'Si(111) double monochromator'
_diffrn_measurement_device_type '21 perfect crystal Si(111) multi-analyzer'
```

```
# The following four items give details of the measured (not processed)
# powder pattern.  Angles are in degrees.
```

```
#_pd_meas_number_of_points    23501
_pd_meas_2theta_range_min    3.000
_pd_meas_2theta_range_max    50.000
_pd_meas_2theta_range_inc    0.002
```

#### # REFINEMENT DATA

```
_refine_special_details     'Structure solved from powder data'
```

```
# Use the next field to give any special details about the fitting of the
# powder pattern.
```

```
# The next three items are given as text.
```

```
_pd_proc_ls_profile_function 'Stephens model and Pseudo-Voigt Thompson-Cox-
Hastings function'
_pd_proc_ls_background_function 'Chebychev polynomial and one additional peak'
```

```
# The following profile R-factors are NOT CORRECTED for background
# The sum is extended to all non-excluded points.
```

# These are the current CIF standard

\_pd\_proc\_ls\_prof\_R\_factor           0.072  
\_pd\_proc\_ls\_prof\_wR\_factor         0.096

# Items related to LS refinement

\_refine\_ls\_R\_I\_factor               0.050  
\_refine\_ls\_goodness\_of\_fit\_all       3.53  
\_refine\_ls\_number\_reflns            2087  
\_refine\_ls\_number\_structural\_parameters 34  
\_refine\_ls\_number\_profile\_parameters 37  
\_refine\_ls\_number\_restraints        '7'

# The following four items apply to angular dispersive measurements.

# 2theta minimum, maximum and increment (in degrees) are for the

# intensities used in the refinement.

\_pd\_proc\_2theta\_range\_min          3.000  
\_pd\_proc\_2theta\_range\_max          50.000  
\_pd\_proc\_2theta\_range\_inc          0.002  
\_diffn\_radiation\_wavelength        0.7261

\_computing\_structure\_solution      'EXPO and TOPAS'  
\_computing\_structure\_refinement    'TOPAS'  
\_computing\_molecular\_graphics      'DIAMOND'

loop\_

\_atom\_site\_label  
\_atom\_site\_type\_symbol  
\_atom\_site\_symmetry\_multiplicity  
\_atom\_site\_fract\_x  
\_atom\_site\_fract\_y  
\_atom\_site\_fract\_z  
\_atom\_site\_occupancy  
\_atom\_site\_B\_iso\_or\_equiv  
Ti1 Ti 2 -0.2110(2) 0.4802(2) 0.08437(17) 1 1.18(5)  
O1 O 1 0 0.5 0 1 0.94(5)  
Ow1 O 2 0.4572(5) 0.5611(6) -0.1994(4) 1 0.94(5)  
O11 O 2 0.2145(9) 0.3641(7) -0.2097(4) 1 0.94(5)  
O12 O 2 0.3107(7) 0.1719(7) -0.3382(4) 1 0.94(5)  
O13 O 2 0.3336(6) 0.3291(5) 0.0196(3) 1 0.94(5)  
O21 O 2 -0.1235(7) 0.2995(5) 0.2387(4) 1 0.94(5)  
O22 O 2 0.0719(6) 0.0837(5) 0.3353(4) 1 0.94(5)

O23 O 2 -0.2290(5) 0.3041(5) 0.0111(3) 1 0.94(5)  
C11 C 2 0.4056(3) 0.1067(2) -0.10902(17) 1 0.51(6)  
C12 C 2 0.4153(3) 0.1674(2) 0.00999(14) 1 0.51(6)  
C13 C 2 0.50973(16) 0.06069(19) 0.11901(18) 1 0.51(6)  
H13 H 2 0.5165(3) 0.1031(3) 0.2022(2) 1 2  
C14 C 2 0.3055(6) 0.2198(5) -0.2246(3) 1 0.51(6)  
C21 C 2 -0.01028(17) 0.07623(17) 0.11420(17) 1 0.51(6)  
C22 C 2 -0.1165(3) 0.1547(2) 0.00564(14) 1 0.51(6)  
C23 C 2 -0.10621(19) 0.0785(2) -0.10856(16) 1 0.51(6)  
H23 H 2 -0.1804(3) 0.1333(3) -0.1844(2) 1 2  
C24 C 2 -0.0212(4) 0.1571(3) 0.2353(3) 1 0.51(6)  
N31 N 2 -0.0470(8) 0.6728(7) 0.5088(6) 1 2.69(10)  
C32 C 2 -0.135(5) 0.545(4) 0.604(2) 1 2.69(10)  
C33 C 2 -0.132(9) 0.396(5) 0.534(3) 1 2.69(10)  
Ow2 O 2 0.4252(6) -0.1843(6) -0.4425(5) 1 2.69(10)  
H31 H 2 -0.049(2) 0.7602(10) 0.5500(10) 1 4  
H32 H 2 -0.110(2) 0.728(2) 0.4367(12) 1 4  
H321 H 2 -0.256(5) 0.601(7) 0.626(4) 1 4  
H322 H 2 -0.077(8) 0.499(3) 0.6922(14) 1 4  
H331 H 2 -0.192(12) 0.309(7) 0.598(5) 1 4  
H332 H 2 -0.191(7) 0.442(6) 0.445(4) 1 4

#### 7.4.6 Phase 1(Ti) ou Ti(HHTP).(H<sub>2</sub>-Pip).3H<sub>2</sub>O

Version non finalisée

data\_shelx

```

_audit_creation_method      'SHELXL-2014/7'
_shelx_SHELXL_version_number  '2014/7'
_chemical_name_systematic    ?
_chemical_name_common        Ti(triscat)(pipH2)
_chemical_melting_point      ?
_chemical_formula_moiety     Ti(C18H6O6)(C4H12N2)
_chemical_formula_sum
'C12.57 H10.29 N1.14 O3.43 Ti0.57'
_chemical_formula_weight     259.59

```

loop\_

```

_atom_type_symbol
_atom_type_description
_atom_type_scatter_dispersion_real
_atom_type_scatter_dispersion_imag
_atom_type_scatter_source
'C' 'C' 0.0033 0.0016
'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'

```

'H' 'H' 0.0000 0.0000  
 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'  
 'O' 'O' 0.0106 0.0060  
 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'  
 'Ti' 'Ti' 0.2776 0.4457  
 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'  
 'N' 'N' 0.0061 0.0033  
 'International Tables Vol C Tables 4.2.6.8 and 6.1.1.4'

\_space\_group\_crystal\_system cubic  
 \_space\_group\_IT\_number 205  
 \_space\_group\_name\_H-M\_alt 'P a -3'  
 \_space\_group\_name\_Hall '-P 2ac 2ab 3'

\_shelx\_space\_group\_comment

;

The symmetry employed for this shelxl refinement is uniquely defined by the following loop, which should always be used as a source of symmetry information in preference to the above space-group names.

They are only intended as comments.

;

loop\_

\_space\_group\_symop\_operation\_xyz

'x, y, z'  
 '-x+1/2, -y, z+1/2'  
 '-x, y+1/2, -z+1/2'  
 'x+1/2, -y+1/2, -z'  
 'z, x, y'  
 'z+1/2, -x+1/2, -y'  
 '-z+1/2, -x, y+1/2'  
 '-z, x+1/2, -y+1/2'  
 'y, z, x'  
 '-y, z+1/2, -x+1/2'  
 'y+1/2, -z+1/2, -x'  
 '-y+1/2, -z, x+1/2'  
 '-x, -y, -z'  
 'x-1/2, y, -z-1/2'  
 'x, -y-1/2, z-1/2'  
 '-x-1/2, y-1/2, z'  
 '-z, -x, -y'  
 '-z-1/2, x-1/2, y'  
 'z-1/2, x, -y-1/2'  
 'z, -x-1/2, y-1/2'

'-y, -z, -x'  
'y, -z-1/2, x-1/2'  
'-y-1/2, z-1/2, x'  
'y-1/2, z, -x-1/2'

\_cell\_length\_a 18.05370(10)  
\_cell\_length\_b 18.05370(10)  
\_cell\_length\_c 18.05370(10)  
\_cell\_angle\_alpha 90  
\_cell\_angle\_beta 90  
\_cell\_angle\_gamma 90  
\_cell\_volume 5884.35(10)  
\_cell\_formula\_units\_Z 14  
\_cell\_measurement\_temperature 293(2)  
\_cell\_measurement\_reflns\_used 27704  
\_cell\_measurement\_theta\_min 1.954  
\_cell\_measurement\_theta\_max 25.030

\_exptl\_crystal\_description 'octahedron'  
\_exptl\_crystal\_colour red  
\_exptl\_crystal\_density\_meas ?  
\_exptl\_crystal\_density\_method ?  
\_exptl\_crystal\_density\_diffn 1.026  
\_exptl\_crystal\_F\_000 1872  
\_exptl\_transmission\_factor\_min ?  
\_exptl\_transmission\_factor\_max ?  
\_exptl\_crystal\_size\_max 0.070  
\_exptl\_crystal\_size\_mid 0.070  
\_exptl\_crystal\_size\_min 0.070  
\_exptl\_absorpt\_coefficient\_mu 0.321  
\_shelx\_estimated\_absorpt\_T\_min 0.978  
\_shelx\_estimated\_absorpt\_T\_max 0.978  
\_exptl\_absorpt\_correction\_type 'multi-scan'  
\_exptl\_absorpt\_correction\_T\_min 0.6862  
\_exptl\_absorpt\_correction\_T\_max 0.7452  
\_exptl\_absorpt\_process\_details ?  
\_exptl\_absorpt\_special\_details ?  
\_diffn\_ambient\_temperature 293(2)  
\_diffn\_radiation\_wavelength 0.71073  
\_diffn\_radiation\_type MoK $\alpha$   
\_diffn\_source ?  
\_diffn\_radiation\_source 'fine-focus sealed tube'  
\_diffn\_measurement\_device\_type 'CCD area detector'  
\_diffn\_measurement\_method ?

```

_diffrn_detector_area_resol_mean ?
_diffrn_reflns_number      47441
_diffrn_reflns_av_unetI/netI  0.0311
_diffrn_reflns_av_R_equivalents 0.0822
_diffrn_reflns_limit_h_min   -21
_diffrn_reflns_limit_h_max   19
_diffrn_reflns_limit_k_min   -19
_diffrn_reflns_limit_k_max   21
_diffrn_reflns_limit_l_min   -21
_diffrn_reflns_limit_l_max   21
_diffrn_reflns_theta_min     1.954
_diffrn_reflns_theta_max     25.030
_diffrn_reflns_theta_full    25.030
_diffrn_measured_fraction_theta_max 1.000
_diffrn_measured_fraction_theta_full 1.000
_diffrn_reflns_Laue_measured_fraction_max 1.000
_diffrn_reflns_Laue_measured_fraction_full 1.000
_diffrn_reflns_point_group_measured_fraction_max 1.000
_diffrn_reflns_point_group_measured_fraction_full 1.000
_reflns_number_total        1750
_reflns_number_gt           1279
_reflns_threshold_expression 'I > 2\s(I)'
_reflns_Friedel_coverage    0.000
_reflns_Friedel_fraction_max .
_reflns_Friedel_fraction_full .

```

```
_reflns_special_details
```

```
;
```

Reflections were merged by SHELXL according to the crystal class for the calculation of statistics and refinement.

Structure factors included contributions from the .fab file.

\_reflns\_Friedel\_fraction is defined as the number of unique Friedel pairs measured divided by the number that would be possible theoretically, ignoring centric projections and systematic absences.

```
;
```

```

_computing_data_collection    'SAINT'
_computing_cell_refinement    'SAINT'
_computing_data_reduction     'SAINT'
_computing_structure_solution  'SHELXS-97 (Sheldrick, 1997)'
_computing_structure_refinement 'SHELXL-2014/7 (Sheldrick, 2014)'

```



```

_computing_molecular_graphics ?
_computing_publication_material ?
_refine_special_details ?
_refine_ls_structure_factor_coef Fsqd
_refine_ls_matrix_type full
_refine_ls_weighting_scheme calc
_refine_ls_weighting_details
'w=1/[\s^2^(Fo^2^)+(0.0730P)^2^+5.7430P] where P=(Fo^2^+2Fc^2^)/3'
_atom_sites_solution_primary ?
_atom_sites_solution_secondary ?
_atom_sites_solution_hydrogens geom
_refine_ls_hydrogen_treatment constr
_refine_ls_extinction_method none
_refine_ls_extinction_coef .
_refine_ls_number_reflns 1750
_refine_ls_number_parameters 76
_refine_ls_number_restraints 0
_refine_ls_R_factor_all 0.0613
_refine_ls_R_factor_gt 0.0461
_refine_ls_wR_factor_ref 0.1640
_refine_ls_wR_factor_gt 0.1563
_refine_ls_goodness_of_fit_ref 1.146
_refine_ls_restrained_S_all 1.146
_refine_ls_shift/su_max 0.000
_refine_ls_shift/su_mean 0.000

```

loop\_

```

_atom_site_label
_atom_site_type_symbol
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_U_iso_or_equiv
_atom_site_adp_type
_atom_site_occupancy
_atom_site_site_symmetry_order
_atom_site_calc_flag
_atom_site_refinement_flags_posn
_atom_site_refinement_flags_adp
_atom_site_refinement_flags_occupancy
_atom_site_disorder_assembly
_atom_site_disorder_group
Ti1 Ti 0.86321(3) 0.36321(3) 0.13679(3) 0.0271(3) Uani 1 3 d S T P . .
O1 O 0.93945(11) 0.32803(11) 0.06728(11) 0.0327(5) Uani 1 1 d . . . . .

```

O2 O 0.89539(11) 0.27278(11) 0.18823(11) 0.0340(6) Uani 1 1 d . . . . .  
 C4 C 1.13933(16) 0.14558(15) 0.04504(17) 0.0284(7) Uani 1 1 d . . . . .  
 C2 C 0.95180(16) 0.23587(16) 0.15506(16) 0.0299(7) Uani 1 1 d . . . . .  
 C5 C 1.07379(15) 0.17445(16) 0.08108(15) 0.0276(7) Uani 1 1 d . . . . .  
 C1 C 0.97783(16) 0.26782(15) 0.08924(16) 0.0277(7) Uani 1 1 d . . . . .  
 C6 C 1.03747(16) 0.23881(16) 0.05373(16) 0.0315(7) Uani 1 1 d . . . . .  
 H6 H 1.0548 0.2614 0.0108 0.038 Uiso 1 1 calc R U . . .  
 C3 C 1.17161(17) 0.18140(16) -0.01627(16) 0.0327(7) Uani 1 1 d . . . . .  
 H3 H 1.1492 0.2236 -0.0356 0.039 Uiso 1 1 calc R U . . .

loop\_

\_atom\_site\_aniso\_label  
 \_atom\_site\_aniso\_U\_11  
 \_atom\_site\_aniso\_U\_22  
 \_atom\_site\_aniso\_U\_33  
 \_atom\_site\_aniso\_U\_23  
 \_atom\_site\_aniso\_U\_13  
 \_atom\_site\_aniso\_U\_12

Ti1 0.0271(3) 0.0271(3) 0.0271(3) -0.0021(2) -0.0021(2) 0.0021(2)  
 O1 0.0385(12) 0.0300(11) 0.0295(11) 0.0034(9) 0.0033(9) 0.0103(9)  
 O2 0.0344(12) 0.0365(12) 0.0311(12) 0.0039(9) 0.0082(9) 0.0091(10)  
 C4 0.0297(16) 0.0246(15) 0.0310(16) 0.0017(13) 0.0033(13) 0.0017(12)  
 C2 0.0258(15) 0.0326(17) 0.0314(17) -0.0005(13) 0.0005(13) 0.0031(13)  
 C5 0.0271(16) 0.0286(16) 0.0270(16) 0.0007(12) -0.0003(12) 0.0016(12)  
 C1 0.0287(15) 0.0273(16) 0.0272(16) 0.0018(12) -0.0004(13) 0.0030(12)  
 C6 0.0350(17) 0.0322(17) 0.0275(16) 0.0064(13) 0.0025(13) 0.0035(14)  
 C3 0.0385(18) 0.0290(16) 0.0306(16) 0.0049(13) 0.0048(14) 0.0098(14)

\_geom\_special\_details

;

All esds (except the esd in the dihedral angle between two l.s. planes) are estimated using the full covariance matrix. The cell esds are taken into account individually in the estimation of esds in distances, angles and torsion angles; correlations between esds in cell parameters are only used when they are defined by crystal symmetry. An approximate (isotropic) treatment of cell esds is used for estimating esds involving l.s. planes.

;

loop\_

\_geom\_bond\_atom\_site\_label\_1  
 \_geom\_bond\_atom\_site\_label\_2  
 \_geom\_bond\_distance  
 \_geom\_bond\_site\_symmetry\_2  
 \_geom\_bond\_publ\_flag

Ti1 O2 1.966(2) 11\_556 ?  
Ti1 O2 1.966(2) 8\_645 ?  
Ti1 O2 1.966(2) . ?  
Ti1 O1 1.968(2) . ?  
Ti1 O1 1.968(2) 8\_645 ?  
Ti1 O1 1.968(2) 11\_556 ?  
O1 C1 1.349(3) . ?  
O2 C2 1.356(3) . ?  
C4 C3 1.408(4) . ?  
C4 C5 1.424(4) 9\_654 ?  
C4 C5 1.447(4) . ?  
C2 C3 1.380(4) 5\_645 ?  
C2 C1 1.402(4) . ?  
C5 C6 1.423(4) . ?  
C5 C4 1.424(4) 5\_645 ?  
C1 C6 1.358(4) . ?  
C3 C2 1.380(4) 9\_654 ?

loop\_

\_geom\_angle\_atom\_site\_label\_1  
\_geom\_angle\_atom\_site\_label\_2  
\_geom\_angle\_atom\_site\_label\_3  
\_geom\_angle  
\_geom\_angle\_site\_symmetry\_1  
\_geom\_angle\_site\_symmetry\_3  
\_geom\_angle\_publ\_flag  
O2 Ti1 O2 89.59(9) 11\_556 8\_645 ?  
O2 Ti1 O2 89.59(9) 11\_556 . ?  
O2 Ti1 O2 89.59(9) 8\_645 . ?  
O2 Ti1 O1 103.88(9) 11\_556 . ?  
O2 Ti1 O1 162.80(8) 8\_645 . ?  
O2 Ti1 O1 80.01(8) . . ?  
O2 Ti1 O1 162.80(8) 11\_556 8\_645 ?  
O2 Ti1 O1 80.01(8) 8\_645 8\_645 ?  
O2 Ti1 O1 103.88(9) . 8\_645 ?  
O1 Ti1 O1 89.17(9) . 8\_645 ?  
O2 Ti1 O1 80.01(8) 11\_556 11\_556 ?  
O2 Ti1 O1 103.88(9) 8\_645 11\_556 ?  
O2 Ti1 O1 162.80(8) . 11\_556 ?  
O1 Ti1 O1 89.17(9) . 11\_556 ?  
O1 Ti1 O1 89.17(9) 8\_645 11\_556 ?  
C1 O1 Ti1 115.59(17) . . ?  
C2 O2 Ti1 114.92(17) . . ?  
C3 C4 C5 118.5(3) . 9\_654 ?

C3 C4 C5 121.8(3) . . ?  
C5 C4 C5 119.6(3) 9\_654 . ?  
O2 C2 C3 125.1(3) . 5\_645 ?  
O2 C2 C1 115.1(2) . . ?  
C3 C2 C1 119.9(3) 5\_645 . ?  
C6 C5 C4 118.7(3) . 5\_645 ?  
C6 C5 C4 121.0(3) . . ?  
C4 C5 C4 120.4(3) 5\_645 . ?  
O1 C1 C6 125.4(3) . . ?  
O1 C1 C2 114.1(2) . . ?  
C6 C1 C2 120.5(3) . . ?  
C1 C6 C5 121.1(3) . . ?  
C2 C3 C4 121.2(3) 9\_654 . ?

\_refine\_diff\_density\_max 0.272  
\_refine\_diff\_density\_min -0.408  
\_refine\_diff\_density\_rms 0.055

## 7.5 Références

- [1] B. M. Fung, A. K. Khitrin, K. Ermolaev, *J. Magn. Reson.* **2000**, *142*, 97.
- [2] X. Zhao, W. Hoffbauer, J. Schmedt auf der Günne, M. H. Levitt, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2004**, *26*, 57.
- [3] S. Zhang, X. Wu, M. Mehring, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *166*, 92.
- [4] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 70.
- [5] T. Takashi, *Method for Producing 2,3,6,7,10,11-HEXAHYDROXYTRIPHENYLENE*, **2006**.
- [6] C. B. Stevens, J. M. Hanna, R. K. Lammi, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2013**, *23*, 1703.
- [7] G. Mouchaham, L. Cooper, N. Guillou, C. Martineau, E. Elkaïm, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, C. Allain, G. Clavier, C. Serre, T. Devic, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 13297.
- [8] C. Serre, J. A. Groves, P. Lightfoot, A. M. Z. Slawin, P. A. Wright, N. Stock, T. Bein, M. Haouas, F. Taulelle, G. Férey, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1451.
- [9] M. Dan-Hardi, C. Serre, T. Frot, L. Rozes, G. Maurin, C. Sanchez, G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 10857.
- [10] J. Gao, J. Miao, P.-Z. Li, W. Y. Teng, L. Yang, Y. Zhao, B. Liu, Q. Zhang, *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 3786.
- [11] S. Yuan, T.-F. Liu, D. Feng, J. Tian, K. Wang, J. Qin, Q. Zhang, Y.-P. Chen, M. Bosch, L. Zou, S. J. Teat, S. J. Dalgarno, H.-C. Zhou, *Chem Sci* **2015**, *6*, 3926.
- [12] 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, J. M. Mayer, D. De Vos, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, n/a.
- [13] N. T. T. Nguyen, H. Furukawa, F. Gándara, C. A. Trickett, H. M. Jeong, K. E. Cordova, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15394.
- [14] J. A. Mason, L. E. Darago, W. W. Lukens, J. R. Long, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 10096.
- [15] H. L. Nguyen, F. Gándara, H. Furukawa, T. L. H. Doan, K. E. Cordova, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 4330.
- [16] Y. Fu, Y. Liu, Z. Shi, B. Li, W. Pang, *J. Solid State Chem.* **2002**, *163*, 427.
- [17] J.-L. Hodeau, P. Bordet, M. Anne, A. Prat, *Proc SPIE* **1998**, 353.
- [18] TOPAS V4.2, *General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data*, Bruker AXS, **2008**.
- [19] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Casciarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Rizzi, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 339.
- [20] J. E. Kroeze, T. J. Savenije, J. M. Warman, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7608.
- [21] J. E. Kroeze, T. J. Savenije, M. J. W. Vermeulen, J. M. Warman, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 7696.
- [22] M. P. De Haas, J. M. Warman, *Chem. Phys.* **1982**, *73*, 35.
- [23] M. A. Nasalevich, R. Becker, E. V. Ramos-Fernandez, S. Castellanos, S. L. Veber, M. V. Fedin, F. Kapteijn, J. N. H. Reek, J. I. van der Vlugt, J. Gascon, *Energy Env. Sci* **2015**, *8*, 364.

[24] F. Säidi, F. Taulelle, C. Martineau, *J. Pharm. Sci.* **2016**, DOI 10.1016/j.xphs.2016.05.025.