



**HAL**  
open science

# Etude par RMN de la relation propriété/structure et de la dynamique des réseaux métallo-organiques cristallins et vitreux

Ieuan Cornu

## ► To cite this version:

Ieuan Cornu. Etude par RMN de la relation propriété/structure et de la dynamique des réseaux métallo-organiques cristallins et vitreux. Chimie. Université d'Orléans, 2023. Français. NNT : 2023ORLE1072 . tel-04582192

**HAL Id: tel-04582192**

**<https://theses.hal.science/tel-04582192v1>**

Submitted on 21 May 2024

**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.

# UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

## ÉCOLE DOCTORALE

*Énergie, Matériaux, Sciences de la Terre et de l'Univers (EMSTU)*

Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et  
Irradiation

CEMHTI UPR 3079 CNRS

# THÈSE

 présentée par :

## Ieuan Cornu

soutenue le : 03 Novembre 2023

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Spécialité : Chimie des matériaux

**Etude par RMN de la relation propriété/structure et de  
la dynamique des réseaux métallo-organiques  
cristallins et vitreux**

THÈSE dirigée par :

M. FLORIAN Pierre

Ingénieur de recherche, CEMHTI, Orléans

RAPPORTEURS :

M. BLANC Frédéric

Professeur, Université de Liverpool

Mme POURPOINT Frédérique

Maîtresse de conférences, UCCS, Lille

JURY :

M. BLANC Frédéric

Professeur, Université de Liverpool

Mme POURPOINT Frédérique

Maîtresse de conférences, UCCS, Lille

M. FAYON Franck

Directeur de recherche, CEMHTI, Orléans

Mme LESAGE Anne

Ingénieure de Recherche, CRMN, Lyon

Mme GERVAIS Christel

Professeure des Universités, Sorbonne

(Présidente)

Université de Paris

M. FLORIAN Pierre

Ingénieur de recherche, CEMHTI, Orléans



## Remerciements

Ces trois années de thèse se sont déroulées au laboratoire Conditions Extrêmes et Matériaux : Haute Température et Irradiation (CEMHTI) au campus CNRS d'Orléans sous la direction de Catherine Bessada, au sein de l'équipe MatRMag (Matériau et Résonance Magnétique) dirigée par Valérie Montouillout. Je souhaite les remercier pour leur accueil.

Je souhaite remercier mon directeur de thèse, Pierre Florian, pour m'avoir accompagné tout au long de cette apprentissage de la RMN ainsi que la découverte des MOFs. Grâce à cela j'ai pu grandement développer mes compétences humaines et scientifiques. Un grand merci de m'avoir donné l'opportunité de participer à diverses conférences scientifiques internationales à l'étranger, me permettant de découvrir de nouvelles horizons.

Je souhaiterais aussi remercier Charlotte Corcos, Thomas D. Bennett et Lauren McHugh pour leur grande aide dans la découverte des ZIFs et leurs conseils dans l'étude de ces systèmes complexes. Ainsi que Arlette Richaud pour les moments d'échange autour de la mécanosynthèse.

Je souhaite exprimer ma gratitude envers les deux autres ingénieurs de l'équipe MatRMag, Vincent Sarou-Kanian et Aydar Rakhmatullin, pour leur générosité en partageant leur temps, leurs conseils précieux, et pour avoir été là pour moi lors de divers problèmes rencontrés pendant ma thèse. Que Franck Fayon soit ici vivement remercié pour les discussions et échanges passionnant autour de la RMN. Merci aussi à Emmanuel Veron, pour les différentes expériences de diffraction des rayons X et pour m'avoir aidé et conseillé durant mes travaux. Je voudrais également remercier Sandra Ory, pour les analyses thermiques et sa disponibilité. Enfin, Elodie Salager a su se montrer disponible et d'une grande aide tout au long de mes trois années.

Je tiens également à exprimer mes remerciements envers toutes les personnes qui ont contribué à faire de mes trois années de thèse une période joyeuse et agréable, en particulier tous les doctorants et post-doctorants que j'ai rencontrés au laboratoire.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance envers Frédérique Pourpoint, Frédéric Blanc, Anne Lesage, Christel Gervais et Franck Fayon d'avoir accepté de juger mon travail.

Je ressens une profonde gratitude envers ma famille, plus précisément ma mère et ma grande sœur, pour leur soutien inconditionnel tout au long de mes années d'études, ainsi que pour leur compréhension. Votre contribution a été immense pour mon parcours, et je serai

éternellement reconnaissant envers vous pour cela. Merci beaucoup pour tous ce temps passé à corriger ma thèse.

J'aimerais adresser un dernier remerciement très particulier à Maureen Yembele, de m'avoir accompagné et soutenue de manière inconditionnelle dans cette aventure. Ainsi que de m'avoir aidé à me développer humainement en partageant des moments et des discussions (scientifiques ou plus légers) grâce à nos discussions passionnées sur n'importe quels sujets. Merci d'être là auprès de moi.

## Table des matières

Introduction générale.....	9
<b>1 Metal-Organic Framework (MOF) .....</b>	<b>19</b>
1.1 Synthèses de MOFs .....	21
1.2 Application diverses des MOFs.....	23
1.3 MOFs étudiés .....	24
1.3.1 Matériaux Institut Lavoisier (MIL) : MIL-53 .....	24
1.3.2 Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF) .....	25
1.3.2.1 ZIF-8.....	26
1.3.2.2 ZIF-4.....	28
1.3.2.3 ZIF-62.....	35
1.3.2.4 MOFs amorphes .....	38
1.4 Références .....	41
<b>2 Approches expérimentales et théoriques.....</b>	<b>49</b>
2.1 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	49
2.1.1 Principe général de la RMN .....	49
2.1.2 Les différentes interactions en RMN .....	52
2.1.2.1 Le déplacement chimique .....	53
2.1.2.2 L'interaction dipolaire .....	55
2.1.2.3 Le couplage scalaire J .....	56
2.1.2.4 L'interaction quadripolaire.....	57
2.1.2.5 Processus de relaxation .....	60
2.1.3 RMN du solide .....	61
2.1.3.1 RMN à l'Angle Magique (MAS) .....	61
2.1.3.2 RMN à haut champ magnétique et à très haute vitesse.....	62
2.1.3.3 Préparations des échantillons RMN .....	64
2.1.4 Séquences impulsionsnelles utilisées .....	64
2.1.4.1 Excitation directe par impulsion simple.....	65
2.1.4.2 Séquence d'écho de Hahn .....	66
2.1.4.3 Découplage hétéronucléaire .....	67
2.1.4.1 Mesure de temps de relaxation $T_1$ et $T_2$ .....	69
2.1.4.2 Séquences de polarisation croisée (CP/ double CP) pour un spin 12....	71

2.1.4.3	Séquence de transfert de polarisation hétéronucléaire par couplage scalaire : INEPT .....	73
2.1.4.4	Séquence double quantum – Single quantum (DQ - SQ) .....	73
2.1.4.5	Séquence de recouplage dipolaire homonucléaire <i>R212</i> .....	74
2.1.4.6	Séquence D-HMQC et recouplage dipolaire hétéronucléaire ( <i>SR412</i> ) .....	75
2.1.4.7	Séquence d'échange (EXSY) .....	76
2.1.4.8	Séquence Multiple Quantum MAS (MQMAS) .....	77
2.1.4.9	Séquence Carr Purcell Meiboom Gill (CPMG).....	78
2.1.5	RMN en température .....	79
2.1.5.1	RMN MAS en température par chauffage laser .....	79
2.1.5.2	RMN MAS en température par chauffage à induction .....	81
2.1.6	Simulation RMN.....	82
2.1.6.1	EXPRESS.....	82
2.2	Diffraction des Rayons X sur poudre (PDRX) .....	83
2.2.1	In situ en température.....	83
2.3	Analyses thermiques .....	84
2.3.1	Calorimétrie différentielle à balayage DSC .....	84
2.4	Référence.....	85
3	Méthodologies .....	93
3.1	Mécanosynthèse de ZIFs.....	93
3.1.1	Mécanosynthèse de ZIF-62 à différentes compositions $[Zn(Im)_{2-x}(bIm)_x]$ ....	94
3.1.2	Mécanosynthèse de ZIF-62 deutérés .....	96
3.1.3	Mécanosynthèse de ZIF-UC-4.....	98
3.1.4	Mécanosynthèses de ZIF-4 .....	100
3.1.5	Mécanosynthèse de ZIF-4 paramagnétique .....	101
3.1.6	Conclusion sur la synthèse.....	102
3.2	RMN MAS en température .....	103
3.2.1	RMN MAS par chauffage laser.....	103
3.2.1.1	Gradient de température .....	103
3.3	RMN MAS par chauffage induction.....	108
3.3.1	Séquence de pulse .....	108
3.4	Conclusion.....	110
3.5	Références .....	111
4	Etude structurale de l'absorption d'eau dans des MOFs.....	115

4.1	Contexte de l'étude du MIL-53-muc et MIP-211 .....	115
4.1.1	Etude structurale par RMN du solide .....	117
4.2	Mise en évidence par RMN de la relation structure - sorption d'eau .....	122
4.2.1	Méthodes expérimentales et simulations .....	128
4.3	Structure du MIP-213 (Al) .....	130
4.3.1	Conditions expérimentales .....	138
4.4	Conclusions .....	139
4.5	Références .....	140
5	Caractérisation structural du ZIF-62 cristallin et vitreux par RMN du solide .....	147
5.1	Etude par RMN des ligands (Im/bIm).....	147
5.1.1	Résolution $^1\text{H}$ et temps de relaxation transverse $T_2$ .....	147
5.1.2	Efficacité INEPT, CP et double CP .....	154
5.1.3	Attributions avec les calculs DFT et RMN $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{15}\text{N}$ , $^{67}\text{Zn}$ du ZIF-62 ....	157
5.1.3.1	Etalonnage.....	157
5.1.3.2	Application à l'étude de la structure du ZIF-62.....	168
5.1.4	Effet du désordre sur la structure .....	180
5.2	Conclusion.....	187
5.3	Conditions expérimentales .....	188
5.4	Références .....	193
6	Dynamiques dans le ZIF-62 : cristal, verre et liquide de haute température.....	199
6.1	Caractérisation structurale du ZIF-62 cristallin et vitreux par RMN du solide pour la dynamique.....	202
6.2	Modèle de simulation de la dynamique via EXPRESS.....	208
6.3	Description de la dynamique .....	214
6.3.1	Du cristal au verre.....	217
6.3.1.1	$^2\text{H}$ RMN in situ .....	217
6.3.2	Du verre au liquide de haute température.....	218
6.3.2.1	$^2\text{H}$ RMN in situ .....	218
6.3.3	Caractérisation de la dynamique du ZIF-62.....	219
6.4	Conclusion.....	227
6.5	Références .....	229
7	Perspectives.....	235
7.1	Etude structurale du ZIF-UC-4 .....	235
7.2	Dynamique des ZIFs .....	239

<b>7.3 Perspectives DNP</b> .....	<b>244</b>
<b>7.4 Références</b> .....	<b>248</b>
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>249</b>
<b>Annexes</b> .....	<b>253</b>

# **Introduction générale**



L'objectif principal de cette thèse est l'étude structurale et dynamique de nouveaux matériaux cristallins et vitreux, faisant partie de la très grande famille des réseaux métallo-organiques (MOF, pour l'anglais Metal–Organic Framework). Nous avons centré notre activité autour de la Résonance Magnétique Nucléaire du solide haute résolution, mais aussi *in situ* en température afin de mieux comprendre la structure de ces systèmes et les mécanismes à l'origine de la formation de phase vitreuse lorsqu'elle est accessible.

Les MOFs ont émergé dans les années 90 et ont été mis en valeur par les travaux de R. Robson *et al* [1,2] qui ont été pionnés dans leur élaboration. La première référence aux MOFs date de 1995 (Yaghi et al. [3]). Les MOFs sont composés de centres métalliques (Al, Cu, Zn, Co, ...) interconnectés par des ligands organiques (Imidazole, acide benzène-1,4-dicarboxylique, ...) dont la variété permet de former un réseau polymérisé 1D, 2D ou 3D. Ils ont vite trouvé des applications grâce leurs pores de grandes tailles [4] dans le stockage de gaz [5–8] et la séparation de gaz [9–13], mais aussi en catalyses [14,15], etc... En 2016 a même eu lieu le lancement de l'un des premiers produits commerciaux à base de MOF. [16] Une sous-famille des MOFs, les réseaux zéolitique d'imidazolate (*Zeolitic Imidazolate Frameworks* ou ZIFs) a été découverte par Yaghi et Chen en 2006 [17,18]. Elle présente une forte analogie structurale avec les zéolites (d'où leurs noms). Les ZIFs sont composés de centres métalliques, généralement des métaux de transition ( $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  ...), en coordinance tétraédrique, reliés entre eux par un liant dérivé de l'imidazole (Im,  $C_3H_4N_2$ ). Ces composés ont la capacité rare parmi les MOFs de fondre avant de se décomposer et, comme leurs analogues zéolitiques, de former un verre lors du refroidissement.

Nous souhaitons étudier ces matériaux car ils sont novateurs et trouvent des applications intéressantes dans divers domaines, mais aussi car leurs structures ainsi que les différents mécanismes dynamiques ont encore très peu été étudié. Ces derniers ont été principalement basé sur les verres d'oxyde qui sont en fait très différents des verres de MOFs. Nous souhaitons comprendre comment certains MOFs ont la capacité de former des verres tandis que d'autres se décomposent plus rapidement.

Le chapitre un aborde les MOFs, leurs caractéristiques structurales, ainsi que leur applications et méthodes de synthèses. Il se termine sur une description plus approfondie des différents MOFs qui nous ont servis pour cette étude.

Ensuite, dans le chapitre deux, nous traiterons des méthodes de caractérisations utilisées. Une emphase sera effectuée sur la méthode de caractérisation principale : la RMN du solide. En effet, elle s'est avérée être un outil idéal pour la caractérisation structurale et dynamique de

ces systèmes cristallins et vitreux. Nous aborderons donc les fondamentaux de la RMN ainsi que les diverses séquences impulsionnelles utilisées au cours de cette thèse.

Le chapitre trois décrit la méthode de synthèse choisie pour cette étude, la mécanosynthèse, qui permet de former des MOFs rapidement et en grande quantité. Nous allons décrire la synthèse des différents MOFs étudiés durant cette thèse, ainsi que la synthèse de nouveaux MOFs ou de nouveaux polymorphismes.

Le chapitre quatre porte sur l'étude effectuée en collaboration avec l'équipe de C. Serre à l'Institut Lavoisier, de MOFs à base d'aluminium basés sur le MIL-53(Al) et trouvant des applications dans la capture d'eau atmosphérique. [19] Nous allons montrer comment l'étude par RMN de ce MOF a permis de révéler les changements structuraux qui permettent la compréhension et l'amélioration de cette propriété de capture d'eau. Nous appliquerons ensuite cette méthodologie sur un autre MOF à l'aluminium plus complexe car il possède un désordre induit par des défauts structuraux qui pilotent ses propriétés. [20]

L'avant dernier chapitre, le chapitre cinq, se concentre sur l'étude du ZIF-62 qui possède la capacité de former un verre après avoir subi une trempe du liquide de haute température. Le ZIF-62 possède aussi un désordre structural dans sa phase cristalline induit par une distribution statistique benzimidazole/Imidazole autour de Zn. [21] Nous avons tout d'abord évalué les capacités de la RMN du solide à très haute résolution, c'est-à-dire à haut champ magnétique et haute fréquence de rotation pour la caractérisation de ce type de matériaux complexes désordonnés. Nous avons ensuite mis en place une méthode d'étude alliant la RMN et les calculs de premier principe (DFT) pour proposer une description structurale précise du ZIF-62 malgré son désordre intrinsèque ainsi que la mise en avant des changements structuraux induits par la formation de la phase vitreuse.

Enfin, le chapitre six porte sur l'étude du comportement en température du ZIF-62, avec son passage de l'état solide cristallin à l'état liquide à haute température ainsi que l'étude de la formation du verre. Nous avons travaillé avec un ZIF-62 deutéré sur toutes les positions protons de l'imidazole, à deux compositions extrêmes pour  $x = 0,25$  et pour  $x = 0,05$ , pour suivre la dynamique du système *in situ* par RMN du deutérium, [22] qui est un noyau connu pour sa sensibilité à la dynamique. L'association des expériences *in situ* et de la simulation de la dynamique du système nous a permis de mettre en avant des effets dynamiques majeurs liés aux ligands, sans détachements des ligands organiques dans la formation du verre – a contrario des mécanismes à l'œuvre dans les oxydes – et nous a conduit à proposer un mécanisme de la transition vitreuse de ces systèmes basé sur l'effet de la gêne stérique.

Ce travail ayant conduit à de nombreuses opportunités d'études annexes, nous finirons dans le chapitre sept par les différentes perspectives que l'on peut envisager aujourd'hui. Cela inclut l'utilisation du ZIF-UC-4, [23] le développement théorique de l'étude dynamique et l'utilisation de la polarisation nucléaire dynamique (*Dynamic Nuclear Polarization*, DNP) endogène. [24,25] Enfin, nous terminerons avec une conclusion générale.

## Références

- [1] B.F. Abrahams, B.F. Hoskins, R. Robson, A new type of infinite 3D polymeric network containing 4-connected, peripherally-linked metalloporphyrin building blocks, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 3606–3607. <https://doi.org/10.1021/ja00009a065>.
- [2] B.F. Hoskins, R. Robson, Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 5962–5964. <https://doi.org/10.1021/ja00197a079>.
- [3] O.M. Yaghi, G. Li, H. Li, Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework, *Nature*. 378 (1995) 703–706. <https://doi.org/10.1038/378703a0>.
- [4] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *Nature*. 402 (1999) 276–279. <https://doi.org/10.1038/46248>.
- [5] D. Alezi, Y. Belmabkhout, M. Suyetin, P.M. Bhatt, Ł.J. Weseliński, V. Solovyeva, K. Adil, I. Spanopoulos, P.N. Trikalitis, A.-H. Emwas, M. Eddaoudi, MOF Crystal Chemistry Paving the Way to Gas Storage Needs: Aluminum-Based soc-MOF for CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> Storage, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 13308–13318. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b07053>.
- [6] J.P. Marco-Lozar, J. Juan-Juan, F. Suárez-García, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, MOF-5 and activated carbons as adsorbents for gas storage, *Int. J. Hydrog. Energy*. 37 (2012) 2370–2381. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.023>.
- [7] A.Y. Tsivadze, O.E. Aksyutin, A.G. Ishkov, M.K. Knyazeva, O.V. Solovtsova, I.E. Men’shchikov, A.A. Fomkin, A.V. Shkolin, E.V. Khozina, V.A. Grachev, Metal-organic framework structures: adsorbents for natural gas storage, *Russ. Chem. Rev.* 88 (2019) 925. <https://doi.org/10.1070/RCR4873>.
- [8] C. Dey, T. Kundu, B.P. Biswal, A. Mallick, R. Banerjee, Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 70 (2014) 3–10. <https://doi.org/10.1107/S2052520613029557>.
- [9] Z. Kang, L. Fan, D. Sun, Recent advances and challenges of metal–organic framework membranes for gas separation, *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017) 10073–10091. <https://doi.org/10.1039/C7TA01142C>.
- [10] J. Caro, Are MOF membranes better in gas separation than those made of zeolites?, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 1 (2011) 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2011.08.007>.
- [11] Z. Zhao, X. Ma, A. Kasik, Z. Li, Y.S. Lin, Gas Separation Properties of Metal Organic Framework (MOF-5) Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 1102–1108. <https://doi.org/10.1021/ie202777q>.
- [12] R.-B. Lin, S. Xiang, W. Zhou, B. Chen, Microporous Metal-Organic Framework Materials for Gas Separation, *Chem.* 6 (2020) 337–363. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.10.012>.
- [13] Y. Zhang, A hybrid ZIF-8/ZIF-62 glass membrane for gas separation, (2022) 4.
- [14] L. Jiao, J.Y.R. Seow, W.S. Skinner, Z.U. Wang, H.-L. Jiang, Metal–organic frameworks: Structures and functional applications, *Mater. Today*. 27 (2019) 43–68. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.10.038>.
- [15] S. Aguado, J. Canivet, D. Farrusseng, Engineering structured MOF at nano and macroscales for catalysis and separation, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 7582–7588. <https://doi.org/10.1039/C1JM10787A>.
- [16] T. Faust, MOFs move to market, *Nat. Chem.* 8 (2016) 990–991. <https://doi.org/10.1038/nchem.2656>.
- [17] K.S. Park, Z. Ni, A.P. Cote, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate

- frameworks, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 103 (2006) 10186–10191. <https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>.
- [18] X.-C. Huang, Y.-Y. Lin, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, Ligand-directed strategy for zeolite-type metal-organic frameworks: zinc(II) imidazoles with unusual zeolitic topologies, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 45 (2006) 1557–1559. <https://doi.org/10.1002/anie.200503778>.
- [19] T.J. Matemb Ma Ntep, M. Wahiduzzaman, E. Laurenz, I. Cornu, G. Mouchaham, I. Dovgaliuk, S. Nandi, K. Knop, C. Jansen, F. Nouar, P. Florian, G. Földner, G. Maurin, C. Janiak, C. Serre, When Polymorphism in Metal–Organic Frameworks Enables Water Sorption Profile Tunability for Enhancing Heat Allocation and Water Harvesting Performance, *Adv. Mater.* n/a (n.d.) 2211302. <https://doi.org/10.1002/adma.202211302>.
- [20] S. Nandi, A. Mansouri, I. Dovgaliuk, P. Boullay, G. Patriarche, I. Cornu, P. Florian, G. Mouchaham, C. Serre, A robust ultra-microporous cationic aluminum-based metal-organic framework with a flexible tetra-carboxylate linker, *Commun. Chem.* 6 (2023) 144. <https://doi.org/10.1038/s42004-023-00938-x>.
- [21] M. Gustafsson, X. Zou, Crystal formation and size control of zeolitic imidazolate frameworks with mixed imidazolate linkers, *J. Porous Mater.* 20 (2013) 55–63. <https://doi.org/10.1007/s10934-012-9574-1>.
- [22] M.S. Greenfield, A.D. Ronemus, R.L. Vold, R.R. Vold, P.D. Ellis, T.E. Raidy, Deuterium quadrupole-echo NMR spectroscopy. III. Practical aspects of lineshape calculations for multiaxis rotational processes, *J. Magn. Reson.* 1969. 72 (1987) 89–107. [https://doi.org/10.1016/0022-2364\(87\)90177-6](https://doi.org/10.1016/0022-2364(87)90177-6).
- [23] J. Hou, M.L. Ríos Gómez, A. Krajnc, A. McCaul, S. Li, A.M. Bumstead, A.F. Sapnik, Z. Deng, R. Lin, P.A. Chater, D.S. Keeble, D.A. Keen, D. Appadoo, B. Chan, V. Chen, G. Mali, T.D. Bennett, Halogenated Metal–Organic Framework Glasses and Liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020) 3880–3890. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b11639>.
- [24] A. Harchol, G. Reuveni, V. Ri, B. Thomas, R. Carmieli, R.H. Herber, C. Kim, M. Leskes, Endogenous Dynamic Nuclear Polarization for Sensitivity Enhancement in Solid-State NMR of Electrode Materials, *J. Phys. Chem. C.* 124 (2020) 7082–7090. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00858>.
- [25] P. Wenk, M. Kaushik, D. Richter, M. Vogel, B. Suess, B. Corzilius, Dynamic nuclear polarization of nucleic acid with endogenously bound manganese, *J. Biomol. NMR.* 63 (2015) 97–109. <https://doi.org/10.1007/s10858-015-9972-1>.



**Chapitre 1 :**  
**Metal-Organic Framework (MOF)**



# 1 Metal-Organic Framework (MOF)

Les réseaux métallo-organiques ou *Metal-Organic Frameworks* (MOF) sont des matériaux hybrides organique-inorganiques poreux découvert plutôt récemment. Dans les années 90, les travaux de R. Robson [1,2] ont été pionniers dans l'élaboration de MOFs et la première référence aux MOFs date de 1995 par Yaghi et al. [3]. Depuis les MOFs ont connus une expansion fulgurante (*Figure 1. 1*) [4] dans divers domaines d'application qui seront présentés par la suite.

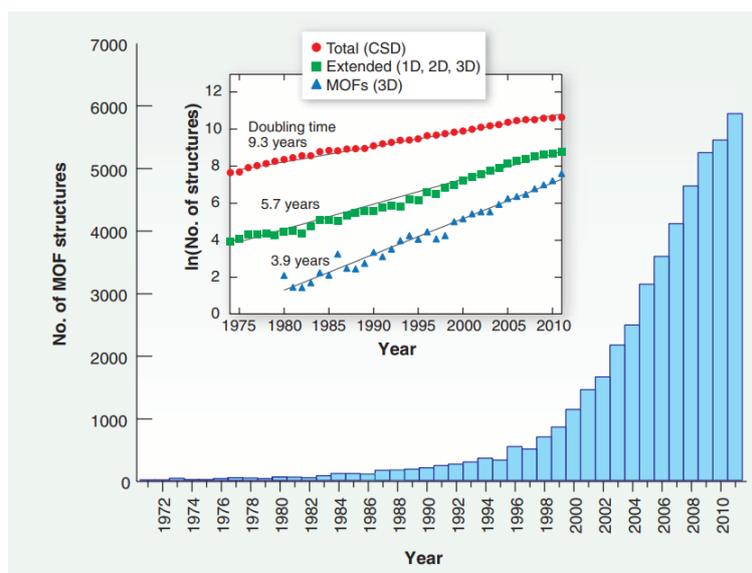


Figure 1. 1 : Evolution du nombre de structures MOFs (1D, 2D et 3D) reporté dans la Cambridge Structural Database (CSD) en fonction des 50 dernières années. [4]

Les MOFs sont composés de centres métalliques (Al, Zn ...), appelés unités de construction secondaire (*Secondary Building Units, SBU*), interconnectés par un ou différents ligands (acide benzène-1,4-dicarboxylique ou BDC, Imidazole ou Im...) formant un réseau poreux polymérisé. [5–7] Il est possible de changer ces centres métalliques (*Figure 1. 2* et *Figure 1. 3*) et ligands pour élaborer de nouveaux MOFs avec de nouvelles propriétés. En effet, en fonction du degré d'oxydation du centre métallique le nombre de coordinance peut varier (de deux à sept) pouvant conduire à la formation de réseau plus ou moins complexes. Et de même pour les ligands, il en existe une très grande variété, ce qui explique le nombre important de structures différentes que l'on peut synthétiser.

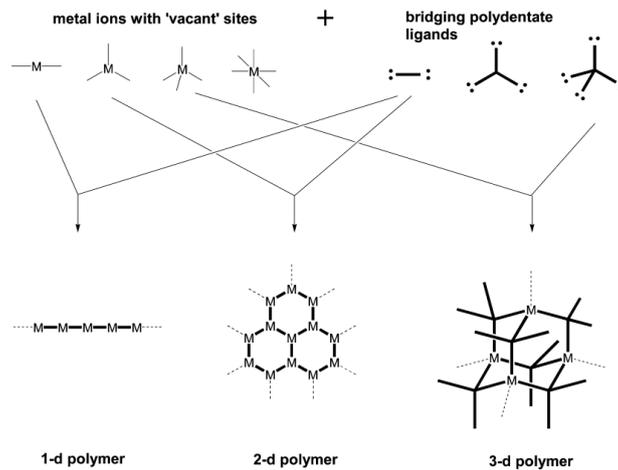


Figure 1. 2 : Schéma du principe de construction d'un réseau de coordination polymérique.

[7]

L'association de centres métalliques et de ligands peut conduire à la formation de réseau une, deux ou trois dimensions (Figure 1. 2) et ainsi permettre de très vastes possibilités en termes d'élaboration et d'application de MOFs. Les MOFs sont des matériaux [8] poreux avec des porosités variables très élevées [9] ou des porosités plus faibles comme pour les *Zeolitic Imidazolate Framework* (ZIF). [10] Et c'est grâce à cette porosité que les MOFs trouvent des applications intéressantes et novatrices.

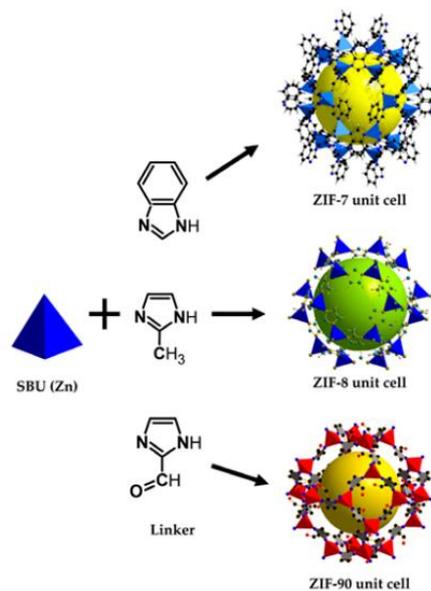
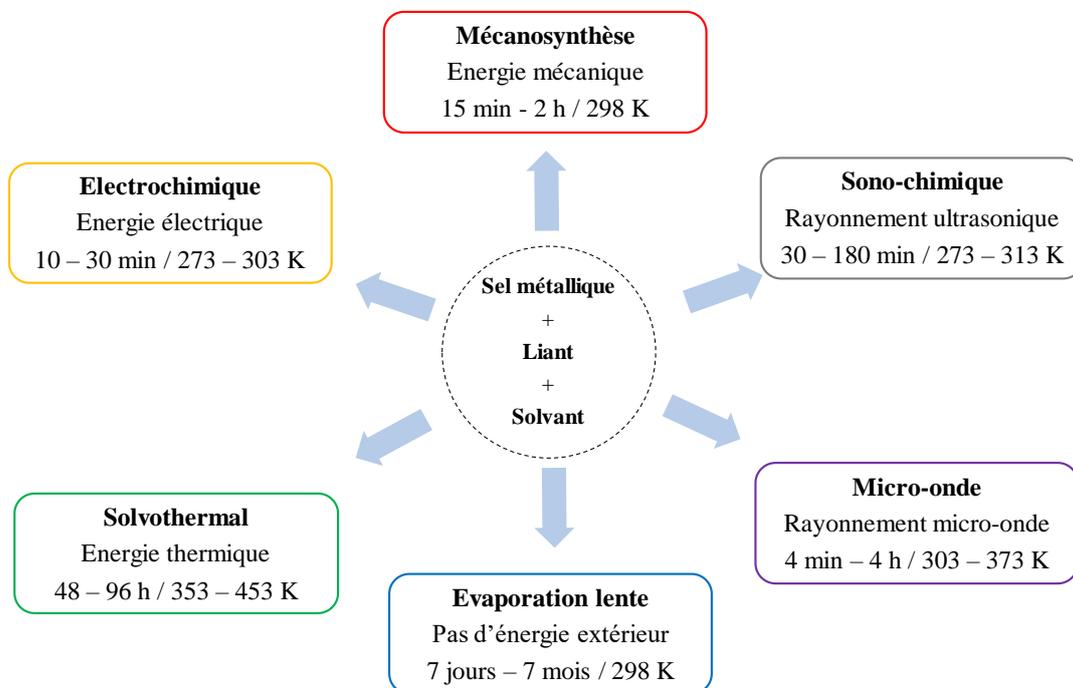


Figure 1. 3: Schéma montrant l'obtention de différents MOFs à partir de la même SBU avec des ligands différents.[11] Les pores sont représentés par des sphères de couleur.

## 1.1 Synthèses de MOFs

Il existe une grande variété de MOFs et de même il existe différentes voies de synthèses des MOFs (*Figure 1. 4*).



*Figure 1. 4: Schéma des différentes voies et conditions de synthèses de MOF [11]*

La *Figure 1. 4* résume les différentes voies les plus communes de synthèses de MOFs, mais la voie la plus utilisée est la synthèse solvothermal. C'est une voie de synthèse en phase liquide en mélangeant les SBU métalliques (sel métallique), les ligands et un solvant. Généralement la synthèse solvothermal est réalisé dans un autoclave en téflon de faible volume avec une température ( $\sim 400$  K) et un temps contrôlé [12,13] ainsi qu'un solvant possédant une haute solubilité comme le diméthylformamide (DMF), diéthylformamide, acétone, éthanol etc.... Il est aussi possible de remplacer les solvants par de l'eau pour réaliser une synthèse hydrothermale afin d'être plus éco-responsable. [14] Au cours de la synthèse la structure cristalline se développe à travers l'auto-assemblage des SBU, créant ainsi un réseau organisé de liaisons de coordination métal-organique. Cependant, cette étape d'assemblage peut prendre du temps pour la synthèse solvothermal et c'est pour cela que des nouvelles voies de synthèses ont été développées, comme la synthèse par voie électrochimique, ultrasonique, assistée par micro-onde et assisté par broyage (mécanosynthèse). Cette dernière étant plus simple et rapide que la voie solvothermal c'est celle que nous avons choisi d'utiliser pour cette thèse. Il existe différents appareils permettant la synthèse par voie mécanique (*Figure 1. 5*).



Figure 1. 5 : Schémas de systèmes de broyage mécanique : (a) mortier et pilon, (b) broyeur planétaire, (c) agitateur et (d) extrudeuse. Images des instruments de synthèse mécano chimique : (e) broyeur à mortier, (f) broyeurs planétaires et (g) broyeur-mélangeur avec équipement de broyage (jars et billes). [15]

Pour réaliser une synthèse par voie mécanique il est nécessaire d’avoir une agitation mécanique qui va permettre la collision entre les billes de broyages et les réactifs (Figure 1. 6). [15]

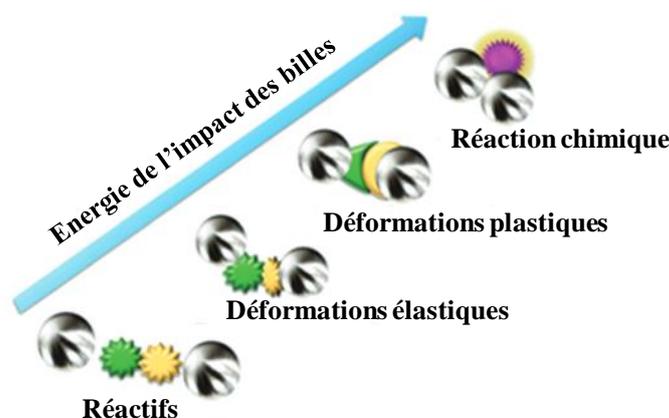


Figure 1. 6 : Schéma des réactions entre deux réactifs lors de la méchanosynthèse.

Cette voie de synthèse a été longtemps utilisée [16] pour produire des matériaux [15,17–22] La méchanosynthèse peut être effectuée par voie sèche, c’est-à-dire sans solvant, ce qui permet de réduire la consommation d’énergie tout en obtenant le composé souhaité. [23] Elle peut aussi être effectuée en voie humide, c’est-à-dire assistée par la présence de liquide (solvant), nommée *liquid assisted grinding* (LAG). [22,24] L’ajout d’une petite quantité de solvant permettra de faciliter la réaction [24–26], c’est pour cela que cette méthode de synthèse a été choisie. Dans le chapitre 3 nous allons voir qu’il est possible de varier les paramètres de synthèse pour produire

différent polymorphisme d'un matériau ou de l'amorphiser mécaniquement. Une fois la synthèse terminée, il est nécessaire d'activer le MOF, c'est-à-dire de retirer le solvant des pores afin d'obtenir sa forme opérationnelle cependant il faut rester vigilant car cela peut induire des changements structuraux. [27]

## 1.2 Application diverses des MOFs

Les MOFs possèdent des pores de tailles variables [28] et de grandes surfaces spécifiques (*Figure 1. 7*) [4] ce qui en fait de bon candidat pour des applications très intéressantes et variées dans diverses domaines. [29]

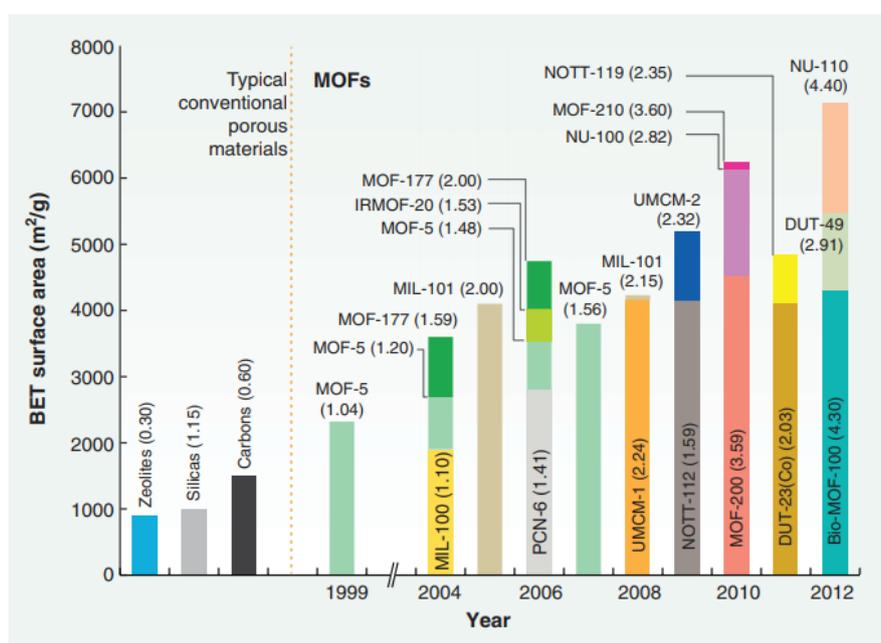


Figure 1. 7 : Graphique montrant l'augmentation de surface spécifique des MOFs en fonction du temps et de l'évolution des progrès dans la synthèse. [4]

Voici une liste non exhaustive des applications de MOFs :

- Stockage de gaz [30–33] et séparation de gaz [34–38]. En effet le stockage de gaz tel que le CO<sub>2</sub> est une problématique environnementale actuelle et mondiale. [39] Leurs grandes surfaces spécifiques, comme par exemple le MOF-210 qui possède la plus grande surface spécifique pour les MOFs (10450 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), en font de très bon candidats. Nous retrouvons aussi les MOFs dans le stockage d'autre gaz tel que le méthane (CH<sub>4</sub>), le monoxyde de carbone (CO) ou le monoxyde d'azote (NO). [33] En ce qui concerne la séparation de gaz cela est permis en

faisant varier la taille et la forme des pores, et ainsi favoriser l'adsorption des gaz.

- Catalyse [40,41]. L'utilisation de MOFs pour la catalyse s'est rapidement développée. [40] La catalyse des MOFs est possible grâce à la capacité d'accommodation du réseau pour accueillir des unités catalytiques et la possibilité d'avoir des sites métalliques ouverts qui peuvent servir de centre catalytique. [42,43] Les MOFs trouvent donc des applications dans la catalyse hétérogène et la photocatalyse par exemple. [11]
- Matériaux magnétiques. [33] Une application récente concernant les propriétés magnétiques est apparue en utilisant des métaux de transition paramagnétiques (3d), c'est MOFs sont appelés MMOFs (*Magnetic Metal-Organic Framework*). L'ajout de ces métaux de transition permet d'obtenir un matériau poreux magnétique trouvant des applications intéressantes pour la séparation de l'air. [33]
- Capteurs. [33] Grâce aux propriétés luminescentes des MOFs, des applications sont envisagées en tant que capteurs moléculaires, capteurs de pH, concentrateurs de lumière pour dispositifs photovoltaïques, antennes dans les composés bioinorganiques photosensibles et l'optique de haute technologie. [33]

Les MOFs trouvent donc des applications intéressantes et d'actualité dans divers domaines grâce à leurs différentes propriétés. Nous allons maintenant aborder quelques MOFs qui nous ont servi pour cette thèse.

## 1.3 MOFs étudiés

### 1.3.1 Matériaux Institut Lavoisier (MIL) : MIL-53

Le Matériau Institut Lavoisier 53 (MIL-53) constitue une famille de MOFs qui peut être décrite de la manière suivante :  $(M^{III}(\text{OH})L, G)$  avec  $M = \text{Al, V, Cr, Fe}$ ,  $L = \text{téréphtalate, naphthalène dicarboxylate}$ ,  $G : \text{hôte}$ . Le MIL-53 est constitué de chaînes de centres métalliques  $M$  en coordination octaédrique qui sont reliés dans les deux autres directions par des ligands afin de créer des tunnels 1D en forme de losange et pouvant dans certains cas former des liaisons  $M\text{-OH}$ . (*Figure 1. 8*) [44,45]

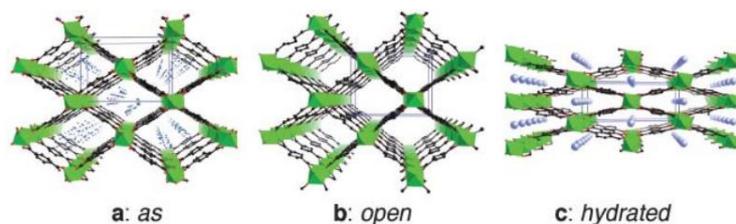


Figure 1. 8 : Forme du MIL-53 : (a) tel que synthétisé (as), (b) après traitement thermique (open = ouvert) et (c) à température ambiante hydraté (hydrated = hydraté). [45]

Le MIL-53 possède haute stabilité thermique (500°C) mais la propriété la plus intéressante est celle du MIL-53(Al) qui possède un « comportement respiratoire » qui est dû aux interactions des liaisons hydrogène entre les groupes carboxylates des ligands et les molécules dans les pores. Cela fait se contracter les canaux ainsi illustrés sur *Figure 1. 8*. Généralement le MIL-53 est synthétisé par voie hydro/solvothermal, comme présenté précédemment dans la partie 1.1. Enfin les principales applications du MIL-53 sont pour de la capture et du stockage de gaz. [45–47] Des MOFs basé sur le MIL-53 vont être étudiés dans le chapitre 4.

### 1.3.2 Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF)

Les *Zeolitic Imidazolate Frameworks* (ZIFs) sont une sous-famille des MOFs découvert par O. Yaghi et X.-M. Chen en 2006. [48,49] Les ZIFs sont composés d'un centre métallique, généralement un métal de transition ( $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ...), en coordinance tétraédrique, reliés entre eux par un ligand dérivé de l'imidazole (Im :  $C_3H_4N_2$ ). Chaque centre métallique est relié à l'azote du ligand formant un liaison d'environ 145° entre les deux centres métalliques comme ce que l'on retrouve dans les zéolithes entre les liaisons Si-O-Si (*Figure 1. 9*).

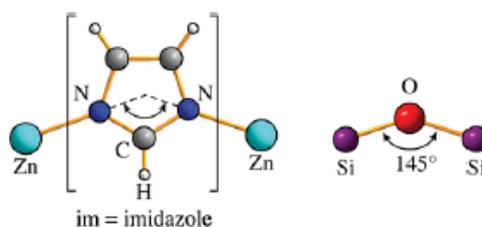


Figure 1. 9 : Schéma de l'analogie entre les ZIFs et les zéolithes [27]

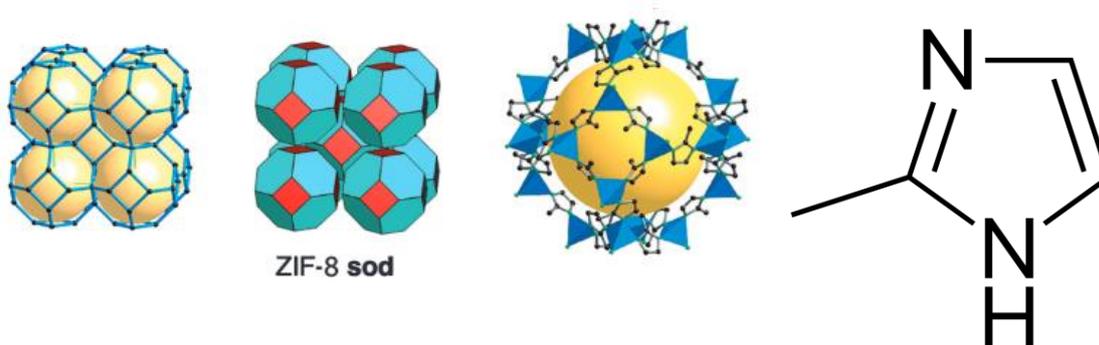
Il existe une très grande variété de ZIFs cristallins possédant des topologies différentes (rho, mer, gis, cag, sod, ...) qui permettent d'obtenir des structures complètement différentes

et donc des propriétés différentes. A la différence des MOFs, les ZIFs possèdent une meilleure stabilité chimique et thermique [48], ce qui permet de varier leurs applications potentielles. Cette stabilité chimique et thermique est généralement attribué à la liaison forte entre le métal et le l'azote du ligand. Les ZIFs sont des matériaux hybrides organique-inorganiques entre les MOFs et les zéolithes. Cette combinaison unique les rend prometteurs pour diverses applications, telles que la catalyse, le stockage et la séparation des gaz, l'optique etc.... [50–56]

Par la suite, trois ZIFs ont été sélectionnés en raison de leur capacité à former des phases vitreuses à partir leur phase liquide.

### 1.3.2.1 ZIF-8

Le ZIF-8 a pour centre métallique le zinc ( $Zn^{2+}$ ) et pour ligand le 2-méthylimidazole (*Figure 1. 10*) (mIm),  $[Zn(mIm)_2]$ , formant un réseau tridimensionnel cristallin avec une topologie SOD (*Figure 1. 10*) (symétrie : cubique, groupe d'espace :  $I-43m$  avec comme paramètre de maille  $a = 16.32 \text{ \AA}$ ). [48,57]



*Figure 1. 10 : Représentation schématique du ZIF-8, sa topologie et du ligand le 2-méthylimidazole. [48,58]*

Le ZIF-8 possède des cages de  $11,6 \text{ \AA}$ , une surface spécifique de  $1,947 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  ainsi que d'un volume de pores de  $0,663 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Les analyses thermiques (Analyse Thermo-Différentielle / Analyse ThermoGravimétrique) du ZIF-8 montrent une perte de masse de 28,3% entre  $25^\circ\text{C}$  et  $450^\circ\text{C}$  (température de décomposition) correspondante à la perte de solvant (DiMéthylFormamide, DMF) et de l'eau contenue dans les pores, sans endommager le réseau. Généralement, le ZIF-8 est synthétisé par voie solvothermal et afin de démontrer sa grande stabilité chimique, le ZIF-8 peut maintenir sa cristallinité après avoir passé sept jours dans un

solvant organique en ébullition. [48] C'est grâce à son exceptionnelle stabilité thermique et chimique combiné à son réseau poreux qui en fait un excellent candidat pour des applications en tant que séparateur et stockage de gaz. Dans des conditions normales, ce composé se décompose avant de fondre, mais une étude récente de V. Nozari *et al.*, [59] a montré qu'avec un ajout de liquide ionique (1-ethyl-3-methylimidazolium bis(-trifluoromethanesulfonyl)imide, appelé [EMIM][TFSI] il était possible de former du verre de ZIF-8.

Les travaux de D. I. Kolokolov *et al.* en 2015 [60] ont mis en évidence la mobilité du 2-methylimidazole (2-mIm) dans le ZIF-8 en utilisant le deutérium ( $^2\text{H}$ ) comme sonde de la dynamique. Ils ont montré que le 2-mIm était très mobile au sein du réseau et que cette mobilité est sensible à la présence de molécule dans les pores. Le 2-mIm présente un saut à deux positions d'environ  $2\varphi_f = 34^\circ$  avec une barrière d'activation très faible ( $1.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) et une fréquence d'échange entre les deux sites très élevée ( $\sim 10^{12} \text{ Hz}$ ). Au-dessus de 380 K, un mouvement supplémentaire de libration s'ajoute,  $\gamma_{\text{lib}}$ , qui augmentent progressivement et devient comparable au saut à deux sites ( $\gamma_{\text{lib}} = \pm 17^\circ$  au-dessus de 560 K) (Figure 1. 11).

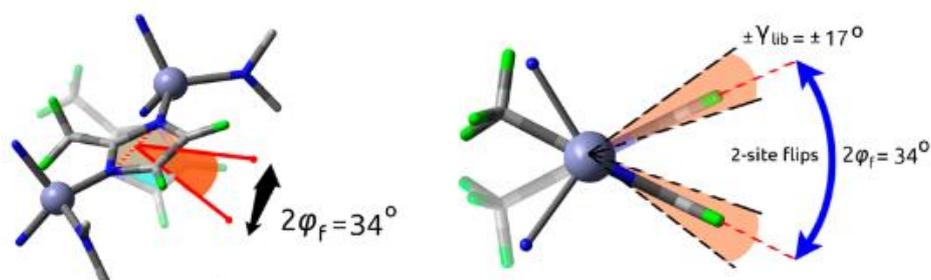


Figure 1. 11 : Schéma représentatif du saut à deux positions ( $2\varphi_f$ ) et de la libration ( $\gamma_{\text{lib}}$ ). [60]

Lorsque la présence de molécules dans les pores n'affecte pas la géométrie de la mobilité, elle a cependant un effet sur les mesures de temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  du  $^2\text{H}$  et montre deux états possibles du ligand :

L'état I : dans le centre du pore, loin de la fenêtre d'entrée. Le ligand se comporte comme lorsque le ZIF-8 n'est pas chargé et les mouvements possèdent une faible énergie d'activation ( $1.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).

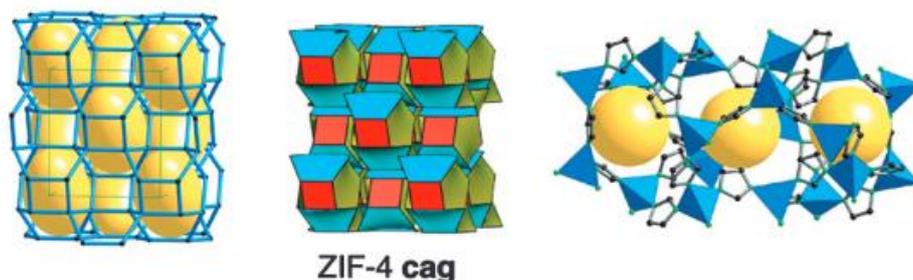
L'état II : loin du centre du pore, proche de la fenêtre d'entrée. Le ligand se comporte différemment, tout d'abord avec une réduction de sa fréquence de sauts et une forte augmentation de sa barrière énergétique ( $9 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ).

Et enfin la dynamique de groupe  $\text{CD}_3$  caractérisée aussi par mesure de temps de relaxation  $T_1$  montre une dynamique dominée par la rotation autour de l'axe C – D.

Comme nous ne le verrons pas la suite, nous avons nous même utilisé la RMN du  $^2\text{H}$ , non pour sonder la mobilité lorsque le ZIF est chargé mais pour étudier la mobilité des ligands autour de la température de transition vitreuse et de la température de fusion.

### 1.3.2.2 ZIF-4

Le ZIF-4 fait partie des ZIFs développé par O. Yaghi et X.-M. Chen en 2006. [48,49] Le ZIF-4 est composé de zinc ( $\text{Zn}^{2+}$ ) comme centre métallique, de l'imidazole (Im) comme ligand et donc pour formule  $[\text{Zn}(\text{Im})_2]$ , adoptant ainsi une structure cag (*Figure 1. 12*). Le ZIF-4 fait partie des MOFs les plus dense et possède des pores de petites tailles (4,9 Å [61]). La voie de synthèse généralement utilisé pour élaborer le ZIF-4 est la voie solvothermal avec le DMF comme solvant. Cependant, il est possible de former du ZIF-4 par mécanosynthèse comme nous allons le montrer dans le chapitre suivant.



*Figure 1. 12 : Représentation schématique du ZIF-4 et de sa topologie. [48]*

Post-synthèse le ZIF-4 est chargé, c'est-à-dire que ses pores contiennent le solvant utilisé pour sa synthèse (DMF), cette phase s'appelle ZIF-4 cag(DMF). Pour être utilisé dans ses différentes applications le ZIF-4 doit être activé, c'est-à-dire en retirant le solvant des pores par traitement thermique sous vide. Cette étape d'activation, affecte la structure en faisant passer la structure du ZIF-4 d'orthorhombique à monoclinique. Le ZIF-4 présente alors plusieurs transitions de phase lors d'un traitement thermique (*Figure 1. 13*).

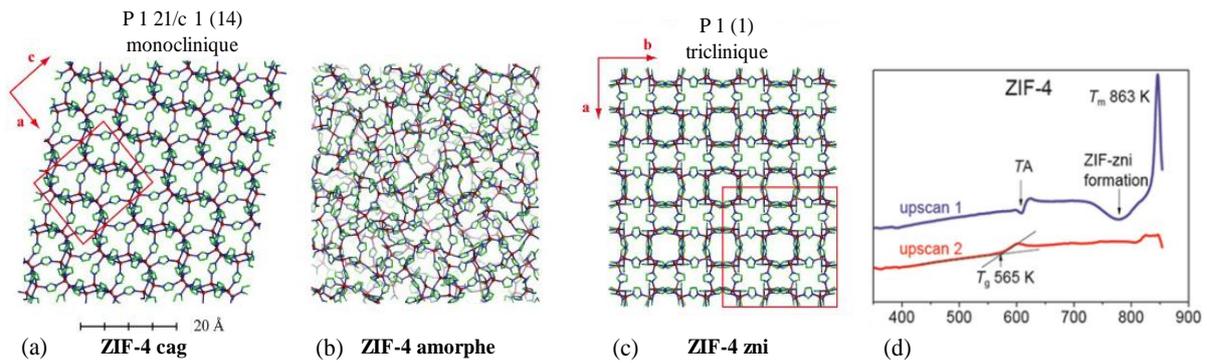


Figure 1. 13 : Evolution de la structure du ZIF-4 en fonction de la température.

Représentation de la structure du ZIF-4 cag (a), du ZIF-4 amorphe (b), du ZIF-4 zni (d) et (d) thermogrammes de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) du ZIF-4 avec les différentes transitions de phases du cristal (upscan 1) et du verre de ZIF-4 (upscan 2). [27]

Après activation le ZIF-4 se trouve dans sa forme cag (monoclinique) puis s’amorphise autour de 300°C [27] et il est ainsi possible d’obtenir un ZIF-4 amorphe (a-ZIF-4) après un refroidissement entre 300°C et 500°C. Il a été évoqué la formation de deux phases amorphes différentes à des températures différentes (polyamorphisme) [62], mais ceci n’a jamais été complètement confirmé [63]. Si la température continue d’augmenter, autour de 400°C, le ZIF-4 recristallise en une phase dense, la phase zni (ZIF-4 zni). [27,64] La phase zni est la plus stable thermodynamiquement, comme prédit par les calculs de la théorie fonctionnelle de densité. [65]. Les propriétés mécaniques, module d’Young (E en GPa) et dureté (H en GPa) montrent aussi la plus forte densité de la phase zni par rapport à la phase cag et amorphe (Figure 1. 14). Le composé fond finalement à la température de 590°C et se décompose autour de 600°C. [66]

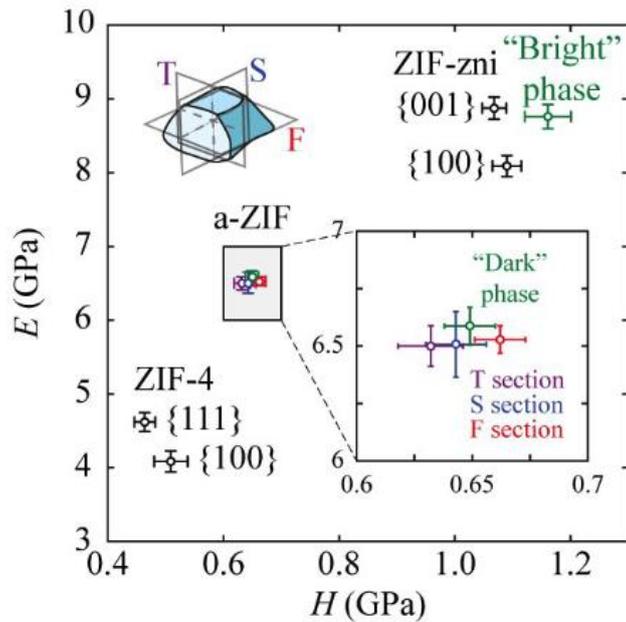


Figure 1. 14 : Evolution du module d'Young en fonction de la dureté sur les différentes phases du ZIF-4. [27]

Le ZIF-4 est un des rares MOFs possédant la capacité de former un verre par trempe thermique de son état liquide de haute température (Figure 1. 15). [66,67] Lors de l'augmentation de la température pour atteindre l'état liquide aucune perte de masse n'est observée pour des températures proches du liquidus, permettant la formation d'un verre de ZIF-4 (appelé par la suite g-ZIF-4 pour *glass* ZIF-4).

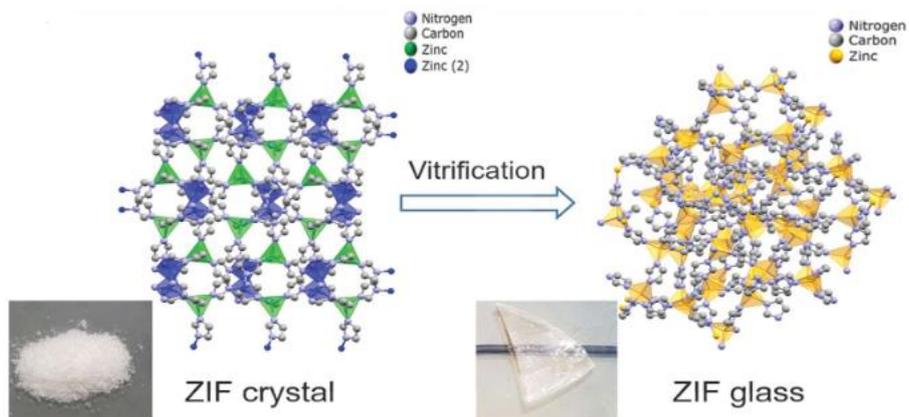


Figure 1. 15 : Image et schéma du réseau de ZIF-4 cristallin (gauche, affinement de structure) et vitreux (droite, dynamique moléculaire). [68]

Des expériences de Spectroscopie de Diffusion de Réflectance Infrarouge (DRIFTS), des analyses par spectrométrie d'absorption des rayons X (EXAFS), des analyses par Fonction de Distribution de Paires (PDF) et des analyses par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) de  $^{13}\text{C}$  et  $^{15}\text{N}$  ont montré que le g-ZIF-4 garde une structure proche du ZIF-4 cristallin, avec une distribution des imidazoles autour du zinc. [66,68]

Une étude approfondie par RMN du zinc ( $^{67}\text{Zn}$ ) à très haut champ magnétique (35 T) a mis en évidence un désordre à courte portée dans le g-ZIF-4 par analyse des spectres RMN à l'aide d'un modèle Czjzek. L'utilisation de ce modèle signifie qu'il y a une distribution aléatoire des paramètres RMN autour du zinc, ce qui suppose aussi une distribution aléatoire des imidazoles autour du zinc pouvant être liée au mécanisme de fusion.

Le réseau du ZIF-4 cag, amorphe et zni présente une flexibilité autour du cation zinc plus importante que son analogue zéolitique, cela a été démontré dans l'étude de Beake *et al.* [69] Dans cette étude, la flexibilité du réseau, autour de zinc a été étudié par diffusion totale de neutron et modélisation par méthode Reverse Monte Carlo (RMC) [70] sur les différents polymorphes du ZIF-4. Tout d'abord la mobilité du tétraèdre a été mesurée à l'aide des longueurs de liaisons N-Zn et N-Zn-N comme pour les zéolithes (Si-O et Si-O-Si). Dans cette étude, les variations de longueurs de liaisons (Zn-N) mesurées sont faibles et se situent en moyenne autour de  $2,0 \pm 0,1 \text{ \AA}$  (Figure 1. 16).

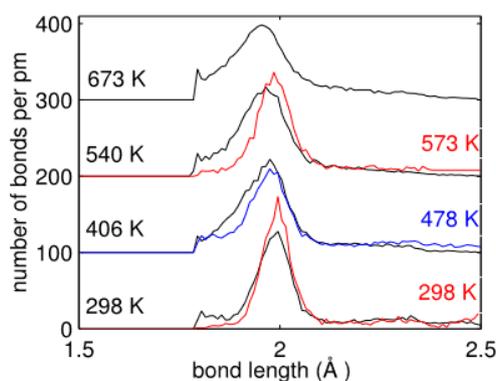


Figure 1. 16 : Distribution de la longueur de liaison Zn-N pour le ZIF-4 zni (noir) ZIF-4 cag (bleu), a-ZIF-4 (rouge). [69]

En ce qui concerne les variations angulaires inter tétraédriques, celles-ci varient peu pour les phases cristallines, ZIF-4 cag à 478 K et ZIF-4 zni (proche de la valeur théorique  $109^\circ$ ), mais avec une plus grande dispersion des valeurs dans la phase amorphe (a-ZIF-4) (Figure 1. 17).

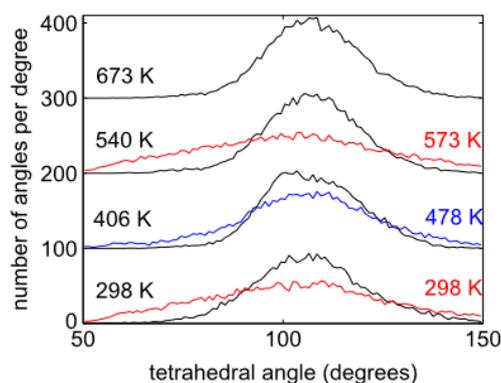


Figure 1. 17 : Distribution de l'angle N-Zn-N pour le ZIF-4 zni (noir) ZIF-4 cag (bleu), a-ZIF-4 (rouge). [69]

Enfin la variation angulaire de Zn-Im-Zn, appelé  $\theta$ , est légèrement plus importante avec des valeurs différentes entre le ZIF-4 cag (478 K), le ZIF-4 zni et le a-ZIF-4. La valeur moyenne évolue respectivement d'environ  $132 \pm 15^\circ$ ,  $145 \pm 10^\circ$  et  $118 \pm 24^\circ$  (Figure 1. 18). Nous remarquons que la moyenne pour le ZIF-zni reste très proche de la valeur théorique de  $145^\circ$  avec une augmentation de la distribution en fonction de la température. Le ZIF-4 cag (478 K) possède une moyenne plus faible avec une plus grande distribution angulaire qui suggère une plus forte sensibilité et flexibilité à la température que le polymorphe zni. Enfin, le a-ZIF-4 possède une moyenne encore plus faible avec une plus grande distribution angulaire qui peut être reliée à une plus grande mobilité autour de zinc mais aussi probablement aux ligands (Figure 1. 18).

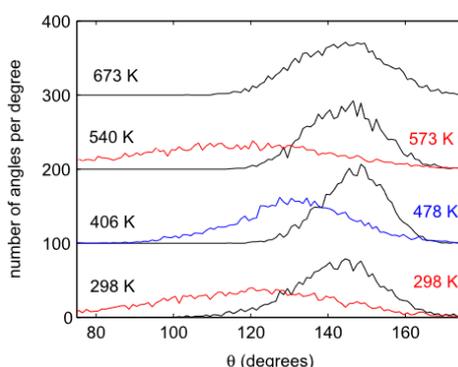


Figure 1. 18 : Distribution de l'angle Zn-Im-Zn ( $\theta$ ) pour le ZIF-4 zni (noir) ZIF-4 cag (bleu), a-ZIF-4 (rouge). [69]

La distribution de positionnement des ligands, qui eux n'ont pas d'analogue dans les réseaux silicatés, a été rationalisé en utilisant deux paramètres structuraux : la déviation dans le plan de l'imidazole ( $\varphi$ ) et la déviation hors du plan de l'imidazole ( $\omega$ ) (Figure 1. 19).

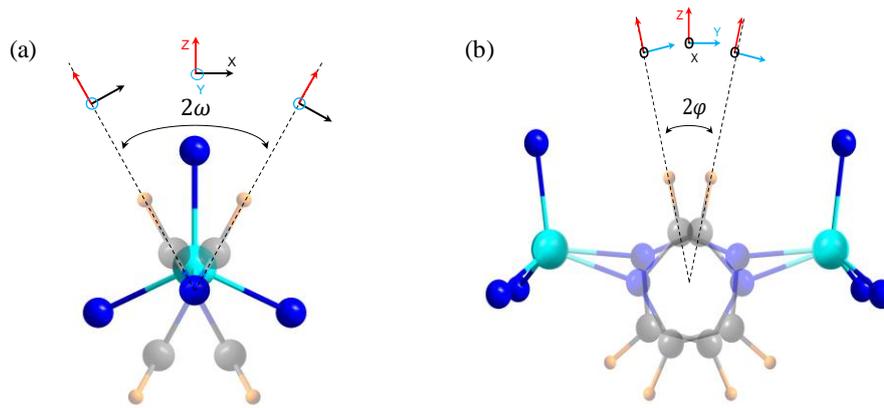


Figure 1. 19 : Oscillation de l'Im hors du plan  $\omega$  (a) et dans le plan  $\phi$  (b).

La variation de positionnement des ligands dans les phases cristallines conduit à une distribution des angles  $\phi$  et  $\omega$ , et Beake *et al.* ont montré que  $\phi$  est centré autour de  $11 \pm 15^\circ$  pour le ZIF-4 zni, autour de  $19 \pm 14^\circ$  pour le ZIF-4 cag (478 K) et autour de  $20 \pm 17^\circ$  pour le a-ZIF-4 (Tableau 4-1).

Phase	T (K)	Zn-N (Å)		Tetrahedral (deg)		Zn-im-Zn $\theta$ (deg)		Wag $\phi$ (deg)		Planarity $\omega$ (deg)	
		Mean	St dev	Mean	St dev	Mean	St dev	Mean	St dev	Mean	St dev
ZIF-zni	298	2	0.1	108	12	143	12	12	19	0	23
	406	2	0.1	109	12	148	8	11	14	0	21
	540	2	0.1	109	13	146	10	10	13	0	21
	673	2	0.1	109	12	144	11	11	14	0	23
ZIF-4	478	2	0.2	107	19	132	15	19	14	-1	27
aZIF	298	2	0.1	104	24	119	23	20	16	0	47
	573	2	0.1	104	25	116	24	20	18	1	47

Tableau 4-1 : Tableau des valeurs de moyennes et d'écart-types des cinq paramètres de flexibilité pour chacune des trois phases, dans chaque cas en moyenne sur six raffinements du RMC. [69]

En ce qui concerne  $\omega$ , les différentes phases sont en moyenne toutes centrées autour de  $0^\circ$  avec des déviations plus importantes pour le a-ZIF-4 ( $\pm 47^\circ$ ) et autour de  $\pm 22^\circ$  pour les deux autres phases ZIF-4 zni et ZIF-4 cag. Nous remarquons aussi que la distribution de  $\omega$  est équiprobable pour une grande majorité des angles dans le a-ZIF-4, ce qui suggère une grande flexibilité du réseau (Figure 1. 20).

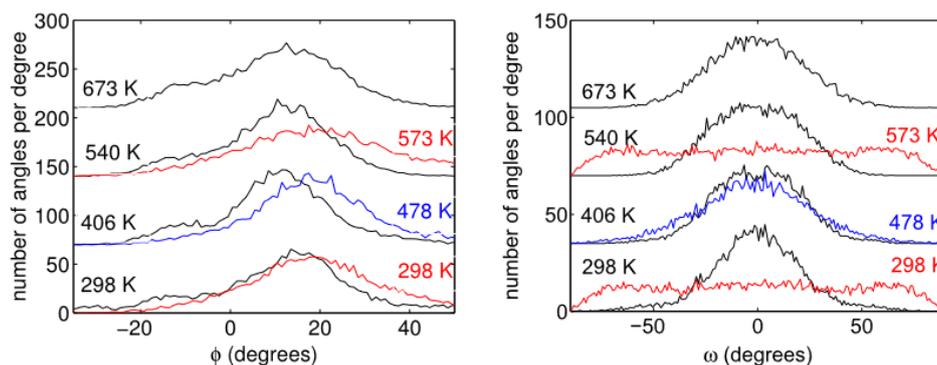


Figure 1. 20 : Distributions des angles dans le plan de l'imidazole ( $\phi$ ) et hors du plan de l'imidazole ( $\omega$ ) pour le ZIF-4 zni (noir) ZIF-4 cag (bleu), a-ZIF-4 (rouge). [69]

Après avoir étudié les phases cristallines cag et zni et amorphe du ZIF-4 une dernière étude importante est celle de Gaillac *et al.* [61], qui étudie l'état liquide du ZIF-4 et qui établit un mécanisme de fusion en combinant des mesures de rayons X *in situ*, des études par fonction de distribution des paires de neutrons *ex-situ* et des simulations de dynamique moléculaire premiers principes. Ce mécanisme de fusion observé par simulation met en évidence un détachement d'un imidazole créant ainsi un zinc « sous-coordonné », à très haute température ( $\leq 1500$  K), (Figure 1. 21) qui est à l'origine du mécanisme de fusion. Cependant le ZIF-4 se décompose très rapidement aux alentours de  $600^\circ\text{C}$  soit environ 873 K sous argon.

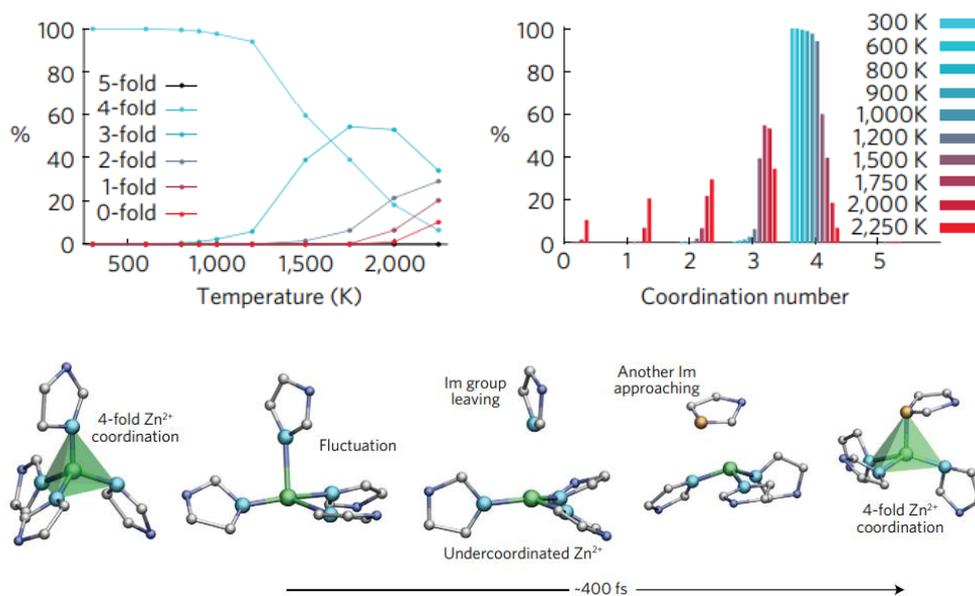
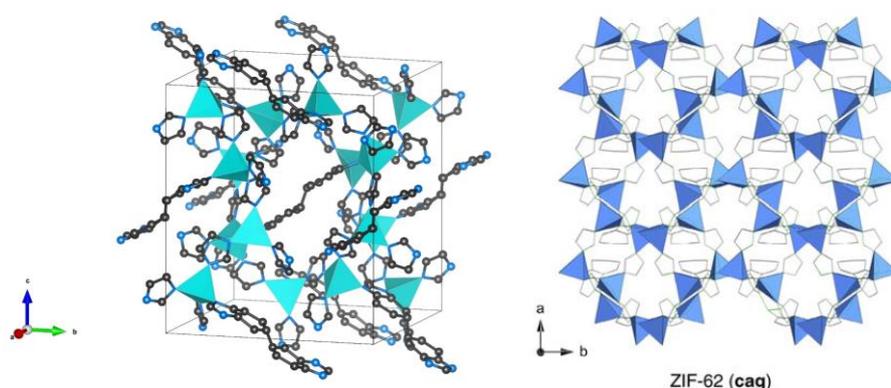


Figure 1. 21 : Evolution du nombre de coordination du zinc en fonction de la température (haut) et mécanisme de fusion proposé par R. Gaillac *et al.* (bas). [61]

La dynamique du mécanisme de fusion et de transition vitreuse va être étudiée par la suite en utilisant le  $^2\text{H}$  comme sonde de la mobilité de l'imidazole comme pour l'étude du ZIF-8. Ces différentes études décrites précédemment sont à l'origine de l'étude de la dynamique du ZIF-62 en fonction de la température.

### 1.3.2.3 ZIF-62

Le ZIF-62 est composé d'imidazole (Im :  $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2$ ) et de benzimidazole (bIm :  $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$ ) comme ligands et de zinc comme centre métallique. Le ZIF-62 [ $\text{Zn}(\text{Im})_{2-x}(\text{bIm})_x$ ] est une solution solide comprise entre le ZIF-7 [ $\text{Zn}(\text{bIm})_2$ ] et le ZIF-4 [ $\text{Zn}(\text{Im})_2$ ]. Sa structure est très proche du ZIF-4 mais diffère de ce dernier dû à la présence de bIm qui crée un désordre local autour du zinc. Le ZIF-62 pour  $x = 0,25$  est orthorhombique avec un groupe d'espace  $Pbca$ , comme paramètre de maille  $a = 15,6620(14) \text{ \AA}$ ,  $b = 15,6620(14) \text{ \AA}$  et  $c = 18,2073(19) \text{ \AA}$  et adopte une topologie cag (*Figure 1. 22*) avec deux atomes de zinc uniques, chacun coordonné à trois Im et un ligand avec une probabilité de présence de 40 % pour le bIm et 60 % pour l'Im. [71]



*Figure 1. 22 : Représentation schématique de la structure du ZIF-62. [71]*

Cette probabilité de présence crée un désordre local dans la structure mais conserve tout de même un ordre à grande échelle qu'il est possible de mesurer par diffraction des rayons X (*Figure 1. 23*).

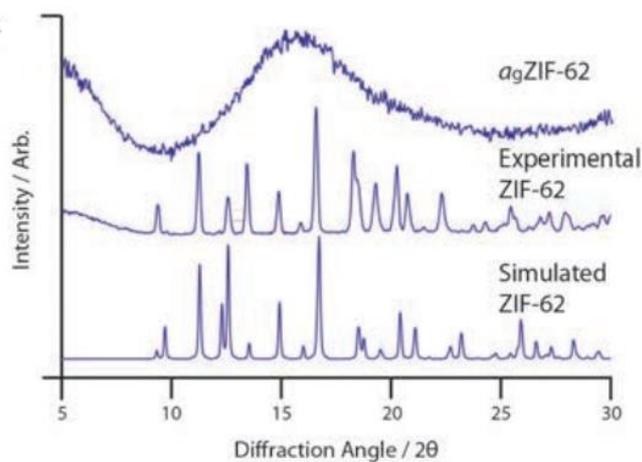


Figure 1. 23 : Diffractogramme du ZIF-62 simulé, expérimental et vitreux. [66]

Pour sonder le désordre local la RMN à l'angle magique (MAS) est l'outil idéal, en effet le désordre va se traduire par un élargissement des raies RMN, et même un faible taux de bIm ( $x \leq 0,25$ ) va créer un désordre visible sur les spectres RMN (Figure 1. 24).

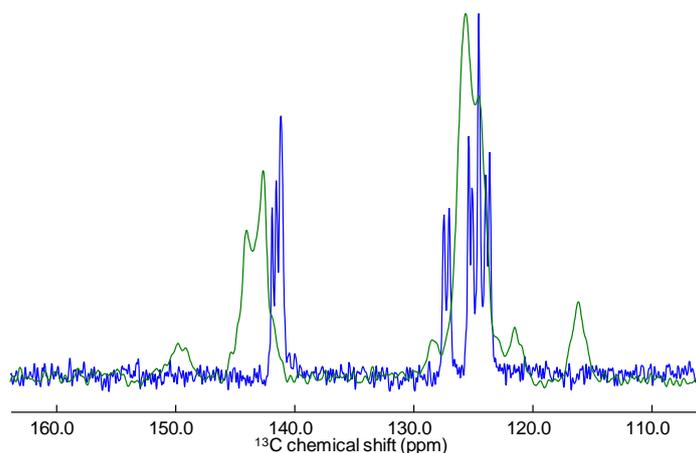


Figure 1. 24 : Spectre  $^{13}\text{C}$  RMN MAS (20,0 T / 100 kHz) du ZIF-62 ( $x = 0,25$ ) en vert et du ZIF-4 zni ( $x = 0$ ) en bleu.

Cette probabilité de présence du bIm créant un désordre local rend les caractérisations structurales et simulations complexes. C'est pour cela que nous nous concentrons et cela sera une grande partie de cette thèse sur la caractérisation structurale précise du ZIF-62 et relié les changements structuraux aux propriétés durant les chapitres suivants de cette thèse.

Comme précisé au début du chapitre il est possible de faire varier la composition du ZIF-62 en ajustant le ratio de bIm ( $x$ ) cependant toute les compositions ne sont pas accessibles, pour des taux importants de bIm ( $< 0,40$ ) le composé formé est un ZIF-7 [ $\text{Zn}(\text{bIm})_2$ ] (Figure 1. 25). [71]

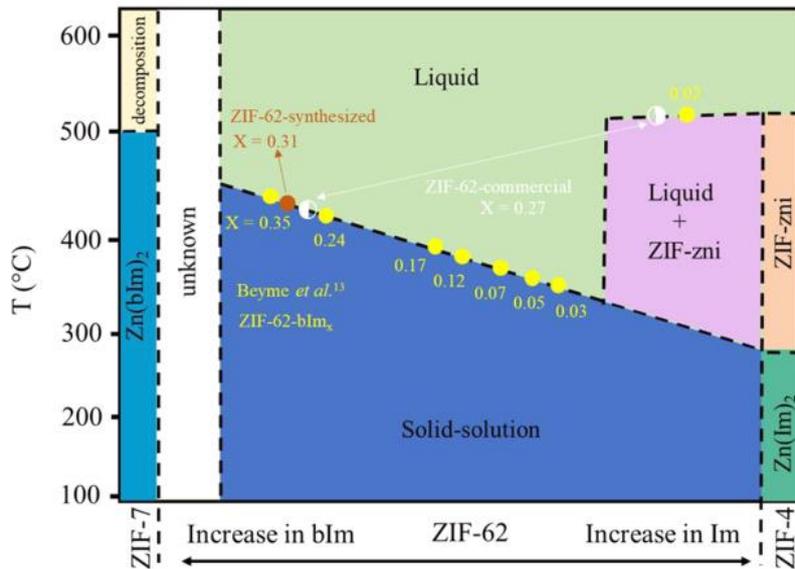


Figure 1. 25 : Pseudo diagramme de phase du ZIF-62. [72]

Comme pour le ZIF-4, le ZIF-62 peut former un verre lorsqu'il subit une trempe thermique de son liquide de haute température. A l'aide d'analyse thermique, il est possible de mesurer son point de fusion aux alentours de 430°C, ainsi que sa température de transition vitreuse, autour de 310°C variant tous deux avec la composition (Figure 1. 26).

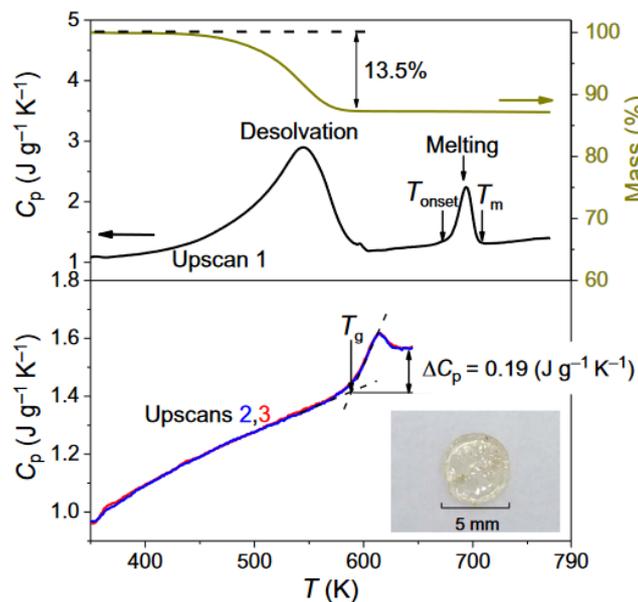
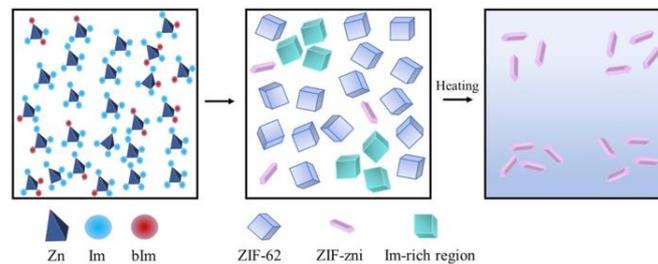


Figure 1. 26 : Analyses thermiques du ZIF-62. [66]

Un autre point important à souligner est que pour des très faibles taux de bIm (< 0,03) il est possible d'obtenir une phase zni mélangé avec le liquide de haute température. Cela est dû au faite que pour des taux très faibles de bIm si la synthèse n'est pas complètement homogène il est possible que certaines régions soient enrichie en Im. Ces régions riches en Im

ont une composition très proche du ZIF-4 et peuvent donc se comporter comme un ZIF-4 lors d'un traitement thermique et former des phases zni (le polymorphe de haute température de ZIF-4) dans le ZIF-62 (*Figure 1. 27*). [72]



*Figure 1. 27 : Distribution des différents ligands (Im et bIm) au sein du ZIF-62 (gauche et milieu) et transformation de phases (droite) lors d'un traitement thermique. [72]*

Malgré cela le ZIF-62 reste le candidat idéal pour étudier la dynamique haute température des ZIFs. En effet, il possède une stabilité thermique plus importante que le ZIF-4 qui se décompose aux alentours de 600°C mais fond autour de 590°C avec donc une plage de travail possible de seulement 10°C. Alors que le ZIF-62 pour  $x = 0,25$  fond autour de 430°C et se décompose autour de 600°C sous argon ou atmosphère neutre. L'atmosphère de travail joue un rôle important car la température de décomposition ( $T_d$ ) est dépendante de l'atmosphère, sous air la température de décomposition est plus basse autour de 440°C. Il est donc nécessaire de travailler sous atmosphère inerte pour éviter la décomposition totale ou partiel des échantillons.

Cette thèse abordera la dynamique à l'état liquide et les phénomènes régissant les mécanismes de fusion et de transition vitreuse par preuves expérimentales et numériques.

#### 1.3.2.4 MOFs amorphes

Pour conclure ce chapitre 1, sur les MOFs, je souhaite aborder quelques notions sur les MOFs amorphes. Il couramment admis, à tort, que les MOFs sont exclusivement des solides cristallins. En effet, certains MOFs ont la capacité de former des verres lorsqu'ils subissent une trempe de thermique de l'état liquide haute température, comme vue précédemment. Il est aussi possible de former des MOFs amorphes via différentes méthodes (*Figure 1. 28*). [73,74]

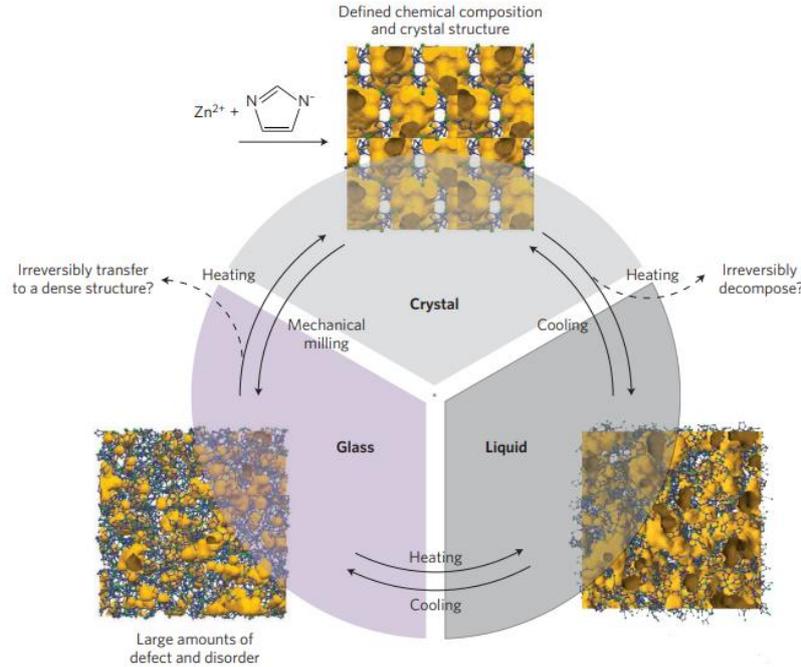


Figure 1. 28 : Schéma des transitions entre un cristal, un verre et l'état liquide dans les ZIFs.

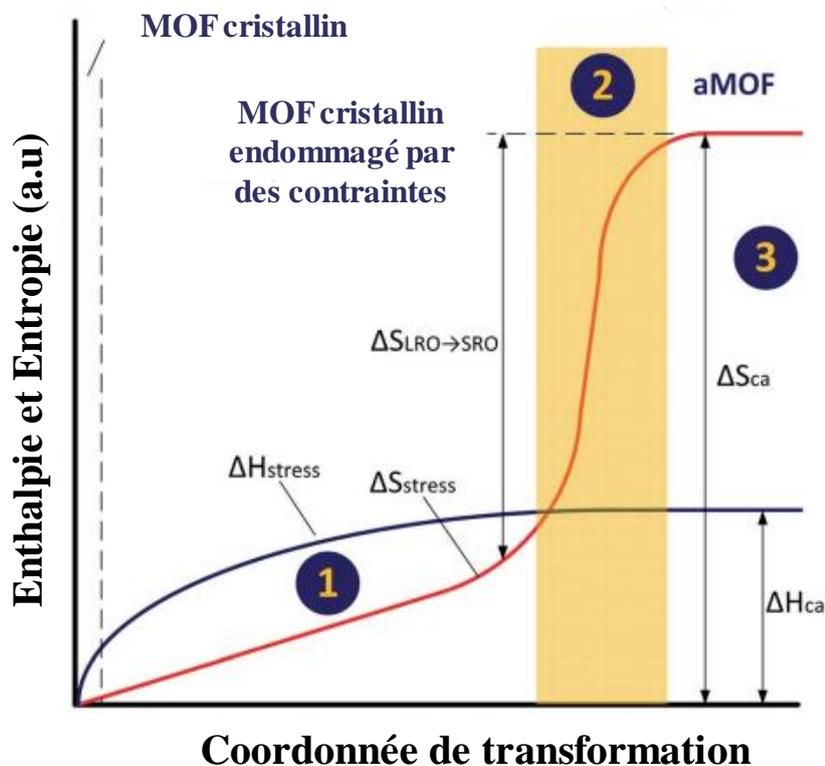
[75]

Les MOFs amorphes (aMOFs) sont eux aussi composés de centres métalliques lié par des ligands organiques, et possèdent une entropie plus faible que les verre « classique » (verre oxydes) mais ils ont eux aussi une perte de la périodicité à longue portée. Cependant, ils conservent les propriétés de leurs homologues cristallins, c'est-à-dire la stabilité thermique et chimique, une grande surface spécifique avec des tailles de pores variables. Tout en possédant aussi des propriétés intrinsèques à leur état d'amorphe avec l'absence de joints de grains, un grand nombre de défauts et de sites actifs ainsi qu'une grande flexibilité. [76]

Il est possible de former des MOFs amorphes par différentes méthodes mais elles appliquent toutes un stress au réseau cristallin. L'amorphisation peut s'effectuer par l'application de haute pression, [77] par broyage, [78] par trempe thermique [66] et par pressage à chaud. [79] La phase amorphe des MOFs apparaît lorsqu'un effondrement du réseau se produit. [73] Cet effondrement peut être induit par les différentes méthodes d'amorphisation présentées précédemment. L'amorphisation des MOFs est un processus guidé par des changements entropiques et qui a été décrit de la manière suivante (Figure 1. 29) : [76]

1. L'application d'une contrainte (qui augmentent l'enthalpie  $\Delta H_{stress}$  et l'entropie  $\Delta S_{stress}$  du cristal) va créer des défauts qui vont par la suite s'accumuler jusqu'à rompre l'ordre à longue portée.

2. Lorsque  $\Delta H_{stress}$  est égal à l'augmentation d'enthalpie entre la phase cristalline parfaite et la phase amorphe ( $\Delta H_{ca}$ ), toutes les configurations amorphes deviennent possibles. Les atomes peuvent se réarranger et le MOF perd son ordre à longue portée tout en conservant son ordre à courte portée. Cela induit une augmentation dans le nombre de réarrangement à courte portée possible pour le MOFs ce qui a pour effet d'augmenter  $\Delta S_{stress}$ .
3. Lorsque  $\Delta S_{stress}$  est trop élevée, il y a une plus grande probabilité de trouver un état amorphe qu'un état cristallin sous contrainte. Si tous les micro-états d'enthalpie égales sont équiprobables, le système tombe de lui-même dans les macro-états de plus forte entropie de configuration, i.e. l'état amorphe.



$\Delta H_{stress}$  : Enthalpie du cristal contraint  
 $\Delta S_{stress}$  : Entropie du cristal contraint  
 $\Delta S_{LRO \rightarrow SRO}$  : Plus grande partie de l'augmentation de l'entropie  
 $\Delta H_{ca}$  : Différence d'enthalpie de la phase amorphe et du cristal  
 $\Delta S_{ca}$  : Différence d'entropie de la phase à amorphe et du cristal

Figure 1. 29 : Schéma du processus d'amorphisation. [76]

Les deux ZIFs qui ont été présentés précédemment ont la capacité de former un verre de MOFs par trempe thermique du liquide haute température et c'est pour cela qu'ils ont été sélectionnés pour réaliser cette étude.

## 1.4 Références

- [1] B.F. Abrahams, B.F. Hoskins, R. Robson, A new type of infinite 3D polymeric network containing 4-connected, peripherally-linked metalloporphyrin building blocks, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 3606–3607. <https://doi.org/10.1021/ja00009a065>.
- [2] R. Robson, Design and its limitations in the construction of bi- and poly-nuclear coordination complexes and coordination polymers (aka MOFs): a personal view, *Dalton Trans.* (2008) 5113–5131. <https://doi.org/10.1039/B805617J>.
- [3] O.M. Yaghi, G. Li, H. Li, Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework, *Nature*. 378 (1995) 703–706. <https://doi.org/10.1038/378703a0>.
- [4] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks, *Science*. 341 (2013) 1230444. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>.
- [5] O.M. Yaghi, H. Li, C. Davis, D. Richardson, T.L. Groy, Synthetic Strategies, Structure Patterns, and Emerging Properties in the Chemistry of Modular Porous Solids, *Acc. Chem. Res.* 31 (1998) 474–484. <https://doi.org/10.1021/ar970151f>.
- [6] S. Kitagawa, M. Kondo, Functional Micropore Chemistry of Crystalline Metal Complex-Assembled Compounds, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 71 (1998) 1739–1753. <https://doi.org/10.1246/bcsj.71.1739>.
- [7] S.L. James, Metal-organic frameworks, *Chem. Soc. Rev.* 32 (2003) 276–288. <https://doi.org/10.1039/B200393G>.
- [8] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, Metal–organic frameworks: a new class of porous materials, *Microporous Mesoporous Mater.* 73 (2004) 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.03.034>.
- [9] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework, *Nature*. 402 (1999) 276–279. <https://doi.org/10.1038/46248>.
- [10] J. Gandara-Loe, R. Bueno-Perez, A. Missyul, D. Fairen-Jimenez, J. Silvestre-Albero, Molecular Sieving Properties of Nanoporous Mixed-Linker ZIF-62: Associated Structural Changes upon Gas Adsorption Application, *Appl. Nano Mater.* (2021) 10.
- [11] J. Bedía, V. Muelas-Ramos, M. Peñas-Garzón, A. Gómez-Avilés, J.J. Rodríguez, C. Belver, A Review on the Synthesis and Characterization of Metal Organic Frameworks for Photocatalytic Water Purification, *Catalysts*. 9 (2019) 52. <https://doi.org/10.3390/catal9010052>.
- [12] D. Sud, G. Kaur, A comprehensive review on synthetic approaches for metal-organic frameworks: From traditional solvothermal to greener protocols, *Polyhedron*. 193 (2021) 114897. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114897>.
- [13] O.K. Farha, J.T. Hupp, Rational Design, Synthesis, Purification, and Activation of Metal–Organic Framework Materials, *Acc. Chem. Res.* 43 (2010) 1166–1175. <https://doi.org/10.1021/ar1000617>.
- [14] J. Liu, T. Liu, C. Wang, X. Yin, Z. Xiong, Introduction of amidoxime groups into metal-organic frameworks to synthesize MIL-53(Al)-AO for enhanced U(VI) sorption, *J. Mol. Liq.* 242 (2017) 531–536. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.024>.
- [15] B. Szczeniuk, S. Borysiuk, J. Choma, M. Jaroniec, Mechanochemical synthesis of highly porous materials, *Mater. Horiz.* 7 (2020) 1457–1473. <https://doi.org/10.1039/D0MH00081G>.
- [16] L. Takacs, The historical development of mechanochemistry, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 7649–7659. <https://doi.org/10.1039/C2CS35442J>.

- [17] J. Li, C. Nagamani, J.S. Moore, *Polymer Mechanochemistry: From Destructive to Productive*, *Acc. Chem. Res.* 48 (2015) 2181–2190. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.5b00184>.
- [18] V.V. Boldyrev, E.G. Avvakumov, *Mechanochemistry of Inorganic Solids*, *Russ. Chem. Rev.* 40 (1971) 847–859. <https://doi.org/10.1070/RC1971v040n10ABEH001977>.
- [19] S. Tanaka, T. Nagaoka, A. Yasuyoshi, Y. Hasegawa, J.F.M. Denayer, *Hierarchical Pore Development of ZIF-8 MOF by Simple Salt-Assisted Mechanochemistry*, *Cryst. Growth Des.* 18 (2018) 274–279. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01211>.
- [20] S. Głowniak, B. Szcześniak, J. Choma, M. Jaroniec, *Mechanochemistry: Toward green synthesis of metal–organic frameworks*, *Mater. Today*. 46 (2021) 109–124. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.01.008>.
- [21] H.K. Lee, J.H. Lee, H.R. Moon, *Mechanochemistry as a Reconstruction Tool of Decomposed Metal–Organic Frameworks*, *Inorg. Chem.* 60 (2021) 11825–11829. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c00610>.
- [22] T. Friščić, I. Halasz, V. Štrukil, M. Eckert-Maksić, R.E. Dinnebier, *Clean and Efficient Synthesis Using Mechanochemistry: Coordination Polymers, Metal–Organic Frameworks and Metallodrugs*, *Croat. Chem. Acta.* 85 (2012) 367–378. <https://doi.org/10.5562/cca2014>.
- [23] S. Tanaka, K. Kida, T. Nagaoka, T. Ota, Y. Miyake, *Mechanochemical dry conversion of zinc oxide to zeolitic imidazolate framework*, *Chem. Commun.* 49 (2013) 7884. <https://doi.org/10.1039/c3cc43028f>.
- [24] M.F. Thorne, M.L.R. Gómez, A.M. Bumstead, S. Li, T.D. Bennett, *Mechanochemical Synthesis of Mixed Metal, Mixed Linker, Glass-Forming Metal–Organic Frameworks*, (2020) 53.
- [25] T. Friščić, L. Fábíán, *Mechanochemical conversion of a metal oxide into coordination polymers and porous frameworks using liquid-assisted grinding (LAG)*, *CrystEngComm*. 11 (2009) 743. <https://doi.org/10.1039/b822934c>.
- [26] P.J. Beldon, L. Fábíán, R.S. Stein, A. Thirumurugan, A.K. Cheetham, T. Friščić, *Rapid Room-Temperature Synthesis of Zeolitic Imidazolate Frameworks by Using Mechanochemistry*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 9640–9643. <https://doi.org/10.1002/anie.201005547>.
- [27] T.D. Bennett, A.L. Goodwin, M.T. Dove, D.A. Keen, M.G. Tucker, E.R. Barney, A.K. Soper, E.G. Bithell, J.-C. Tan, A.K. Cheetham, *Structure and properties of an amorphous metal–organic framework*, *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010) 115503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.115503>.
- [28] W. Xuan, C. Zhu, Y. Liu, Y. Cui, *Mesoporous metal–organic framework materials*, *Chem. Soc. Rev.* 41 (2012) 1677–1695. <https://doi.org/10.1039/C1CS15196G>.
- [29] U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastré, *Metal–organic frameworks—prospective industrial applications*, *J. Mater. Chem.* 16 (2006) 626–636. <https://doi.org/10.1039/B511962F>.
- [30] D. Alezi, Y. Belmabkhout, M. Suyetin, P.M. Bhatt, Ł.J. Weseliński, V. Solovyeva, K. Adil, I. Spanopoulos, P.N. Trikalitis, A.-H. Emwas, M. Eddaoudi, *MOF Crystal Chemistry Paving the Way to Gas Storage Needs: Aluminum-Based soc-MOF for CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> Storage*, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 13308–13318. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b07053>.
- [31] J.P. Marco-Lozar, J. Juan-Juan, F. Suárez-García, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *MOF-5 and activated carbons as adsorbents for gas storage*, *Int. J. Hydrog. Energy*. 37 (2012) 2370–2381. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.11.023>.
- [32] A.Y. Tsivadze, O.E. Aksyutin, A.G. Ishkov, M.K. Knyazeva, O.V. Solovtsova, I.E. Men'shchikov, A.A. Fomkin, A.V. Shkolin, E.V. Khozina, V.A. Grachev, *Metal-organic*

- framework structures: adsorbents for natural gas storage, *Russ. Chem. Rev.* 88 (2019) 925. <https://doi.org/10.1070/RCR4873>.
- [33] C. Dey, T. Kundu, B.P. Biswal, A. Mallick, R. Banerjee, Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 70 (2014) 3–10. <https://doi.org/10.1107/S2052520613029557>.
- [34] Z. Kang, L. Fan, D. Sun, Recent advances and challenges of metal–organic framework membranes for gas separation, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 10073–10091. <https://doi.org/10.1039/C7TA01142C>.
- [35] J. Caro, Are MOF membranes better in gas separation than those made of zeolites?, *Curr. Opin. Chem. Eng.* 1 (2011) 77–83. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2011.08.007>.
- [36] Z. Zhao, X. Ma, A. Kasik, Z. Li, Y.S. Lin, Gas Separation Properties of Metal Organic Framework (MOF-5) Membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 1102–1108. <https://doi.org/10.1021/ie202777q>.
- [37] R.-B. Lin, S. Xiang, W. Zhou, B. Chen, Microporous Metal-Organic Framework Materials for Gas Separation, *Chem.* 6 (2020) 337–363. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.10.012>.
- [38] Y. Zhang, A hybrid ZIF-8/ZIF-62 glass membrane for gas separation, (2022) 4.
- [39] K. Sumida, D.L. Rogow, J.A. Mason, T.M. McDonald, E.D. Bloch, Z.R. Herm, T.-H. Bae, J.R. Long, Carbon dioxide capture in metal-organic frameworks, *Chem. Rev.* 112 (2012) 724–781. <https://doi.org/10.1021/cr2003272>.
- [40] L. Jiao, J.Y.R. Seow, W.S. Skinner, Z.U. Wang, H.-L. Jiang, Metal–organic frameworks: Structures and functional applications, *Mater. Today.* 27 (2019) 43–68. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2018.10.038>.
- [41] S. Aguado, J. Canivet, D. Farrusseng, Engineering structured MOF at nano and macroscales for catalysis and separation, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 7582–7588. <https://doi.org/10.1039/C1JM10787A>.
- [42] M. Yoon, R. Srirambalaji, K. Kim, Homochiral Metal–Organic Frameworks for Asymmetric Heterogeneous Catalysis, *Chem. Rev.* 112 (2012) 1196–1231. <https://doi.org/10.1021/cr2003147>.
- [43] A. Corma, H. García, F.X. Llabrés i Xamena, Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis, *Chem. Rev.* 110 (2010) 4606–4655. <https://doi.org/10.1021/cr9003924>.
- [44] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or  $\text{CrIII}(\text{OH}) \cdot \{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\} \cdot \{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}\}_x \cdot \text{H}_2\text{O}_y$ , *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 13519–13526. <https://doi.org/10.1021/ja0276974>.
- [45] G. Férey, Hybrid porous solids: past, present, future, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2007) 191–214. <https://doi.org/10.1039/B618320B>.
- [46] F. Millange, R.I. Walton, MIL-53 and its Isostructural Analogues: a Review of the Chemistry and Structure of a Prototypical Flexible Metal-Organic Framework, *Isr. J. Chem.* 58 (2018) 1019–1035. <https://doi.org/10.1002/ijch.201800084>.
- [47] K. Xiao, B. Shu, K. Lv, P. Huang, Q. Chang, L. Wu, S. Wang, L. Cao, Recent Progress of MIL MOF Materials in Degradation of Organic Pollutants by Fenton Reaction, *Catalysts.* 13 (2023) 734. <https://doi.org/10.3390/catal13040734>.
- [48] K.S. Park, Z. Ni, A.P. Cote, J.Y. Choi, R. Huang, F.J. Uribe-Romo, H.K. Chae, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, Exceptional chemical and thermal stability of zeolitic imidazolate frameworks, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 103 (2006) 10186–10191. <https://doi.org/10.1073/pnas.0602439103>.
- [49] X.-C. Huang, Y.-Y. Lin, J.-P. Zhang, X.-M. Chen, Ligand-directed strategy for zeolite-type metal-organic frameworks: zinc(II) imidazolates with unusual zeolitic topologies,

- Angew. Chem. Int. Ed Engl. 45 (2006) 1557–1559.  
<https://doi.org/10.1002/anie.200503778>.
- [50] O. Karagiari, M.B. Lalonde, W. Bury, A.A. Sarjeant, O.K. Farha, J.T. Hupp, Opening ZIF-8: A Catalytically Active Zeolitic Imidazolate Framework of Sodalite Topology with Unsubstituted Linkers, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 18790–18796.  
<https://doi.org/10.1021/ja308786r>.
- [51] Y. Zhang, Y. Wang, H. Xia, P. Gao, Y. Cao, H. Jin, Y. Li, A hybrid ZIF-8/ZIF-62 glass membrane for gas separation, *Chem. Commun.* 58 (2022) 9548–9551.  
<https://doi.org/10.1039/D2CC03179E>.
- [52] Y. Zhang, Y. Wang, H. Xia, P. Gao, Y. Cao, H. Jin, Y. Li, A hybrid ZIF-8/ZIF-62 glass membrane for gas separation, *Chem. Commun.* 58 (2022) 9548–9551.  
<https://doi.org/10.1039/D2CC03179E>.
- [53] Y. Wang, H. Jin, Q. Ma, K. Mo, H. Mao, A. Feldhoff, X. Cao, Y. Li, F. Pan, Z. Jiang, A MOF Glass Membrane for Gas Separation, *Angew. Chem. Int. Ed.* 59 (2020) 4365–4369.  
<https://doi.org/10.1002/anie.201915807>.
- [54] L. Cheng, W. Zheng, Y.-N. Zhang, X. Li, Y. Zhao, Highly Sensitive Fiber-Optic SPR Urea Sensor Based on ZIF-8/Urease, *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 72 (2023) 1–7.  
<https://doi.org/10.1109/TIM.2023.3259040>.
- [55] X. Huang, J. He, Y. Jiang, Z. Chen, X. Duan, L. Zhang, Structural and optical properties evolution in pressure-induced amorphization of metal-organic framework ZIF-8, *Chin. Opt. Lett.* 20 (2022) 091603. <https://doi.org/10.3788/COL202220.091603>.
- [56] G. Khandelwal, N.P. Maria Joseph Raj, S.-J. Kim, ZIF-62: a mixed linker metal-organic framework for triboelectric nanogenerators, *J. Mater. Chem. A.* 8 (2020) 17817–17825.  
<https://doi.org/10.1039/D0TA05067A>.
- [57] S.R. Venna, J.B. Jasinski, M.A. Carreon, Structural Evolution of Zeolitic Imidazolate Framework-8, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 18030–18033.  
<https://doi.org/10.1021/ja109268m>.
- [58] Smokefoot, 2-Methylimidazole, n.d. Par Smokefoot — Travail personnel, CC BY-SA 4.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=37401026>.
- [59] V. Nozari, C. Calahoo, J.M. Tuffnell, D.A. Keen, T.D. Bennett, L. Wondraczek, Ionic liquid facilitated melting of the metal-organic framework ZIF-8, *Nat. Commun.* 12 (2021) 5703. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25970-0>.
- [60] D.I. Kolokolov, A.G. Stepanov, H. Jobic, Mobility of the 2-Methylimidazolate Linkers in ZIF-8 Probed by <sup>2</sup>H NMR: Saloon Doors for the Guests, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 27512–27520. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09312>.
- [61] R. Gaillac, P. Pullumbi, K.A. Beyer, K.W. Chapman, D.A. Keen, T.D. Bennett, F.-X. Coudert, Liquid metal-organic frameworks, *Nat. Mater.* 16 (2017) 1149–1154.  
<https://doi.org/10.1038/nmat4998>.
- [62] G.N. Greaves, F. Meneau, F. Kargl, D. Ward, P. Holliman, F. Albergamo, Zeolite collapse and polyamorphism, *J. Phys. Condens. Matter.* 19 (2007) 415102.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/41/415102>.
- [63] T.D. Bennett, D.A. Keen, J.-C. Tan, E.R. Barney, A.L. Goodwin, A.K. Cheetham, Thermal Amorphization of Zeolitic Imidazolate Frameworks, *Angew. Chem.* 123 (2011) 3123–3127. <https://doi.org/10.1002/ange.201007303>.
- [64] R. Lehnert, F. Seel, Darstellung und Kristallstruktur des Mangan(II)- und Zink(II)-Derivates des Imidazols, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* 464 (1980) 187–194.  
<https://doi.org/10.1002/zaac.19804640117>.
- [65] D.W. Lewis, A.R. Ruiz-Salvador, A. Gómez, L.M. Rodriguez-Albelo, F.-X. Coudert, B. Slater, A.K. Cheetham, C. Mellot-Draznieks, Zeolitic imidazole frameworks: structural

- and energetics trends compared with their zeolite analogues, *CrystEngComm*. 11 (2009) 2272–2276. <https://doi.org/10.1039/B912997A>.
- [66] T.D. Bennett, Y. Yue, P. Li, A. Qiao, H. Tao, N.G. Greaves, T. Richards, G.I. Lampronti, S.A.T. Redfern, F. Blanc, O.K. Farha, J.T. Hupp, A.K. Cheetham, D.A. Keen, Melt-Quenched Glasses of Metal–Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 3484–3492. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b13220>.
- [67] T.D. Bennett, J.-C. Tan, Y. Yue, E. Baxter, C. Ducati, N.J. Terrill, H.H.-M. Yeung, Z. Zhou, W. Chen, S. Henke, A.K. Cheetham, G.N. Greaves, Hybrid glasses from strong and fragile metal-organic framework liquids, *Nat. Commun.* 6 (2015) 8079. <https://doi.org/10.1038/ncomms9079>.
- [68] R.S.K. Madsen, A. Qiao, J. Sen, I. Hung, K. Chen, Z. Gan, S. Sen, Y. Yue, Ultrahigh-field <sup>67</sup>Zn NMR reveals short-range disorder in zeolitic imidazolate framework glasses, *Science*. 367 (2020) 1473–1476. <https://doi.org/10.1126/science.aaz0251>.
- [69] E.O.R. Beake, M.T. Dove, A.E. Phillips, D.A. Keen, M.G. Tucker, A.L. Goodwin, T.D. Bennett, A.K. Cheetham, Flexibility of zeolitic imidazolate framework structures studied by neutron total scattering and the reverse Monte Carlo method, *J. Phys. Condens. Matter*. 25 (2013) 395403. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/39/395403>.
- [70] R.L. McGreevy, Reverse Monte Carlo modelling, *J. Phys. Condens. Matter*. 13 (2001) R877. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/46/201>.
- [71] M. Gustafsson, X. Zou, Crystal formation and size control of zeolitic imidazolate frameworks with mixed imidazolate linkers, *J. Porous Mater.* 20 (2013) 55–63. <https://doi.org/10.1007/s10934-012-9574-1>.
- [72] V. Nozari, C. Calahoo, L. Longley, T.D. Bennett, L. Wondraczek, Structural integrity, meltability, and variability of thermal properties in the mixed-linker zeolitic imidazolate framework ZIF-62, *J. Chem. Phys.* 153 (2020) 204501. <https://doi.org/10.1063/5.0031941>.
- [73] J.M. Tuffnell, C.W. Ashling, J. Hou, S. Li, L. Longley, M.L. Ríos Gómez, T.D. Bennett, Novel metal–organic framework materials: blends, liquids, glasses and crystal–glass composites, *Chem. Commun.* 55 (2019) 8705–8715. <https://doi.org/10.1039/C9CC01468C>.
- [74] M. F. Thorne, A. F. Sapnik, L. N. McHugh, A. M. Bumstead, C. Castillo-Blas, D. S. Keeble, M.D. Lopez, P. A. Chater, D. A. Keen, T. D. Bennett, Glassy behaviour of mechanically amorphised ZIF-62 isomorphs, *Chem. Commun.* 57 (2021) 9272–9275. <https://doi.org/10.1039/D1CC03469C>.
- [75] S. Horike, S. Kitagawa, Unveiling liquid MOFs, *Nat. Mater.* 16 (2017) 1054–1055. <https://doi.org/10.1038/nmat4999>.
- [76] J. Fonseca, T. Gong, L. Jiao, H.-L. Jiang, Metal–organic frameworks (MOFs) beyond crystallinity: amorphous MOFs, MOF liquids and MOF glasses, *J. Mater. Chem. A*. 9 (2021) 10562–10611. <https://doi.org/10.1039/D1TA01043C>.
- [77] R.N. Widmer, G.I. Lampronti, S. Anzellini, R. Gaillac, S. Farsang, C. Zhou, A.M. Belenguer, C.W. Wilson, H. Palmer, A.K. Kleppe, M.T. Wharmby, X. Yu, S.M. Cohen, S.G. Telfer, S.A.T. Redfern, F.-X. Coudert, S.G. MacLeod, T.D. Bennett, Pressure promoted low-temperature melting of metal–organic frameworks, *Nat. Mater.* 18 (2019) 370–376. <https://doi.org/10.1038/s41563-019-0317-4>.
- [78] S. Cao, T.D. Bennett, D.A. Keen, A.L. Goodwin, A.K. Cheetham, Amorphization of the prototypical zeolitic imidazolate framework ZIF-8 by ball-milling, *Chem. Commun.* 48 (2012) 7805. <https://doi.org/10.1039/c2cc33773h>.
- [79] S. Li, R. Limbach, L. Longley, A.A. Shirzadi, J.C. Walmsley, D.N. Johnstone, P.A. Midgley, L. Wondraczek, T.D. Bennett, Mechanical Properties and Processing

Techniques of Bulk Metal–Organic Framework Glasses, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 1027–1034. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b11357>.

## **Chapitre 2 :** **Approches expérimentales et théoriques**



## 2 Approches expérimentales et théoriques

### 2.1 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Le phénomène de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) a été mis en évidence en 1946 parallèlement par F. Bloch [1] et E. M. Purcell [2]. Cette méthode versatile a connu des avancées technologiques remarquables et est devenue une technique de référence dans de nombreux domaines tels que la chimie organique pour l'identification et la quantification de molécules, la biologie structurale pour la caractérisation structurale de protéines et l'imagerie médicale par Résonance Magnétique (IRM). Elle est également un sujet d'intérêt dans la science des matériaux avec la RMN du solide, pour ses caractérisations précises au niveau atomique ce qui en fait un outil idéal dans mon domaine, la caractérisation de matériaux par RMN du solide. Il a cependant fallu attendre les avancées technologiques et méthodologiques récentes pour que la RMN puisse être appliquée de manière efficace au solide et c'est un domaine qui est toujours aujourd'hui un champ de développement très actif.

#### 2.1.1 Principe général de la RMN

La RMN est une méthode de spectroscopie quantitative et non destructive qui par manipulation de spin nucléaire permettant d'obtenir des informations sur l'environnement chimique local de l'atome étudié. Le spin nucléaire est une propriété quantique intrinsèque du noyau, son moment cinétique est noté  $\vec{I}$ . Celui-ci peut prendre différentes valeurs selon le nombre de proton et de neutron du noyau, et donc de l'isotope de l'atome considéré. Si le nombre de protons et de neutrons dans un noyau est pair, alors le nombre quantique de spin nucléaire qui en résulte est de zéro,  $\vec{I} = 0$ , ce qui signifie qu'il n'y a pas de moment magnétique nucléaire et que ce noyau n'est pas observable par RMN. Au contraire pour les noyaux qui possèdent un moment cinétique de spin non nul leur moment magnétique nucléaire  $\vec{\mu}$  est colinéaire au spin nucléaire tel que (Eq 2. 1):

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad \text{Eq 2. 1}$$

avec  $\gamma$  le rapport gyromagnétique spécifique du noyau et  $\hbar$  la constante de Planck réduite.

Le moment cinétique  $\vec{I}$  se décompose sur les trois axes x, y et z du laboratoire, généralement nous choisissons l'axe Z de ce dernier (et donc  $\vec{I}_z$ ) colinéaire au champ magnétique principal ( $\vec{B}_0$ ). Les propriétés quantiques du spin sont (Eq 2. 2) :

$$I^2|I, m\rangle = I(I + 1)|I, m\rangle \text{ et } I_z|I, m\rangle = m|I, m\rangle \quad \text{Eq 2. 2}$$

avec  $|I, m\rangle$  les vecteurs propres de  $I^2$  et  $I_z$ ,  $I$  est le nombre quantique de spins et  $m$  le nombre quantique magnétique pouvant prendre  $(2I + 1)$  valeurs entre  $-I$  et  $+I$ .

En l'absence de champ magnétique, le moment magnétique n'a pas d'orientation préférentielle, ce qui signifie que les états de spins différents ont la même énergie et sont dégénérés. A l'inverse lorsqu'un champ magnétique externe  $\vec{B}_0$  est appliqué cela va lever la dégénérescence des niveaux d'énergie du spin par l'effet Zeeman. Cet écart d'énergie est défini par (Eq 2. 3) :

$$v = -\frac{\gamma}{2\pi}B_0 \quad \text{Eq 2. 3}$$

avec  $v$  la fréquence de Larmor,  $\gamma$  le rapport gyromagnétique du noyau étudié dans le champ magnétique  $B_0$ . Lors du levé de dégénérescence pour un spin  $I = \frac{1}{2}$  (comme le  $^1\text{H}$ ), il y a deux niveaux d'énergie  $\frac{1}{2}$  et  $-\frac{1}{2}$ , seule une transition est donc observable tandis que pour les spins demi-entier ( $\frac{3}{2}, \frac{5}{2} \dots$  dit « quadripolaires ») nous pouvons observer deux types de transitions dites centrale et satellites (Figure 2. 1). Dans le cas d'un spin quadripolaire  $I = 1$  tel que  $^2\text{H}$  seule les transitions satellites existent.

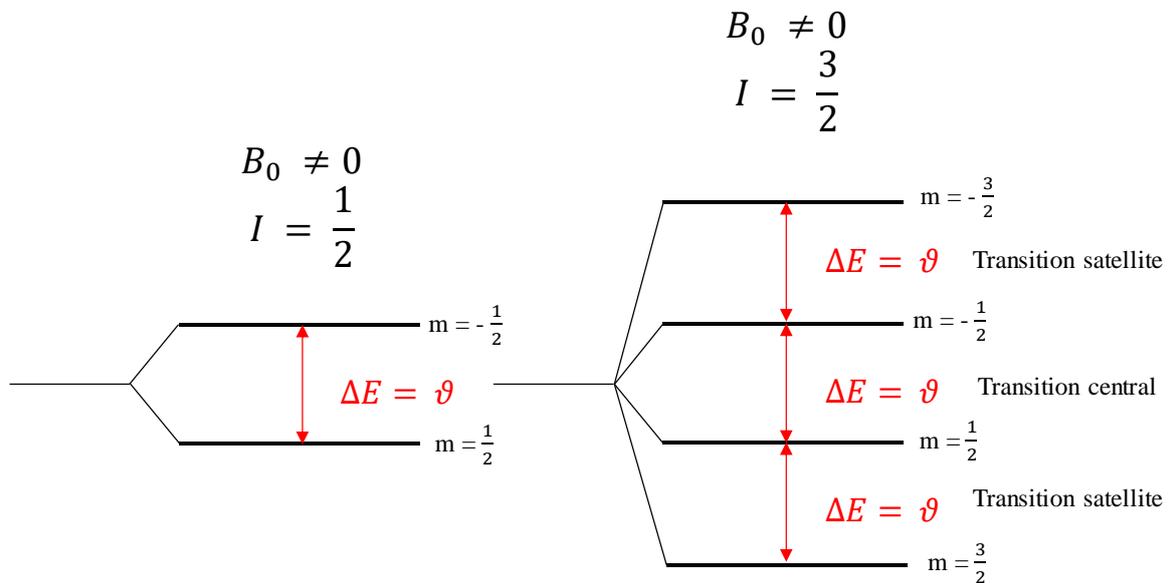


Figure 2. 1: Schéma du levé de dégénérescence des niveaux d'énergie pour un spin  $\frac{1}{2}$  et  $\frac{3}{2}$ .

Comme  $\gamma$  est intrinsèque au noyau d'étude la fréquence de Larmor (Eq 2. 3) l'est aussi. Le *Tableau 4-2* suivant donne une liste non exhaustive des noyaux (et de leur isotope) que j'ai observé dans l'étude de mes matériaux.

Noyaux	Spin	Abondance naturelle (%)	Fréquence de Larmor (MHz) vs. la force du champ (Tesla)		
			300 MHz (7,0 T)	750 MHz (17,6 T)	850 MHz (20,0 T)
$^1\text{H}$	$\frac{1}{2}$	99,9885	300,130	750,130	850,130
$^2\text{D}$	1	0,0115	46,072	115,150	130,500
$^{13}\text{C}$	$\frac{1}{2}$	1,07	130,50	188,620	213,765
$^{15}\text{N}$	$\frac{1}{2}$	0,364	30,423	76,039	86,176
$^{27}\text{Al}$	$\frac{5}{2}$	100,0	78,204	195,460	221,517
$^{67}\text{Zn}$	$\frac{5}{2}$	4,102	18,779	46,934	53,191

*Tableau 4-2: Propriétés des noyaux actifs en RMN utilisé dans cette thèse.*

Dans le contexte de la mécanique quantique, l'interaction de Zeeman induite par un champ magnétique  $\vec{B}_0$  est décrite par un Hamiltonien  $H_Z$ , i.e. un opérateur dont les valeurs propres donnent l'énergie du système de spin et donc les fréquences de Larmor, et qui est donné par (Eq 2. 4):

$$H_Z = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\gamma \hbar \vec{I} \cdot \vec{B}_0 \quad \text{Eq 2. 4}$$

avec  $\gamma$  le rapport gyromagnétique du noyau étudié et  $\hbar$  la constante de Planck réduite.

L'aimantation macroscopique  $M$  résultante est (Eq 2. 5) [3] :

$$M = \frac{N \gamma^2 \hbar^2 B_0 I(I + 1)}{3kT} \quad \text{Eq 2. 5}$$

Pour pouvoir observer les différents noyaux présentés précédemment nous utilisons la RMN impulsionnelle, qui consiste émettre un onde radiofréquence (RF) à la fréquence de Larmor du noyau étudié. Cette impulsion induit des transitions entre les états de spin et modifie donc la population des niveaux d'énergie. Dans un modèle « classique » l'impulsion optimisée de cette onde RF qui consiste en un champ magnétique tournant va sortir l'aimantation de l'axe

z, qui est son état d'équilibre aligné sur le champ magnétique  $\vec{B}_0$ . Ceci va créer une aimantation transversale dans le plan (x, y) qui va entamer une précession autour de z à laquelle s'ajoute deux phénomènes de relaxation : diminution de l'aimantation totale dans le plan (x, y) et retour de l'aimantation à sa position d'équilibre selon l'axe z. Cette oscillation dans l'espace de l'aimantation induit une force électromotrice au sein d'une bobine placée autour de l'échantillon (qui a aussi servi à générer l'impulsion RF) et il en résulte un « signal de précession libre » ou « Free Induction Decay » (FID) qui est le signal (temporel) RMN a proprement dit à partir duquel le spectre (fréquentiel) est obtenu par transformée de Fourier (Figure 2. 2).

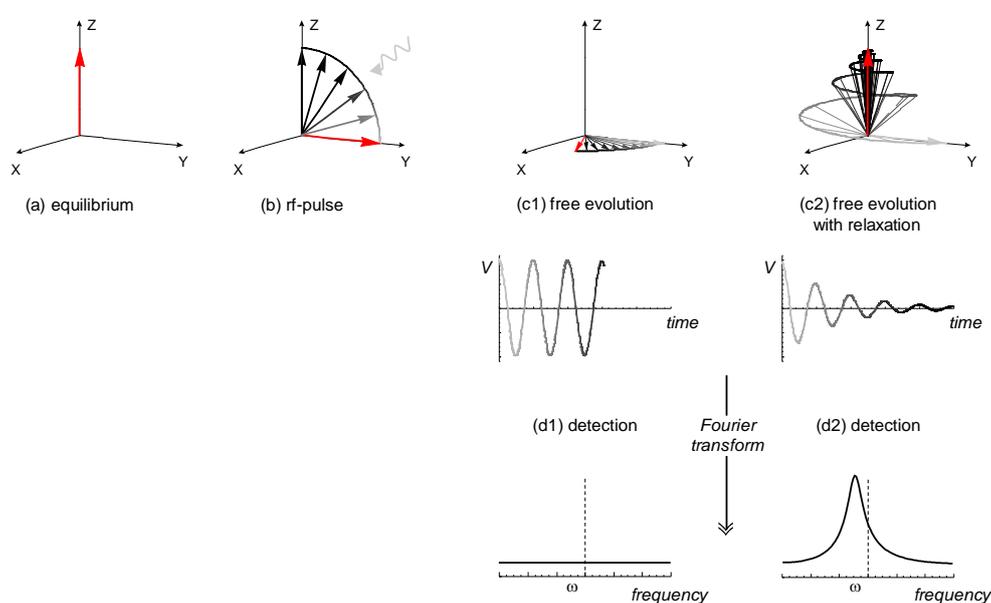


Figure 2. 2 : Schéma d'une expérience RMN avec une impulsion de  $\frac{\pi}{2}$  et suivie de l'aimantation au cours de l'expérience RMN puis transformée de Fourier.

### 2.1.2 Les différentes interactions en RMN

L'étude d'un échantillon par RMN n'est pas composée d'un seul spin isolé, l'environnement chimique du noyau d'étude crée de nouvelles interactions qui se superposent à l'interaction Zeeman dominante et que nous devons prendre en considération. Dans le contexte de la mécanique quantique toutes ces interactions sont de différentes origines, et peuvent d'être décrites par un opérateur Hamiltonien qui vont s'ajouter à l'Hamiltonien de l'interaction de Zeeman (Eq 2. 6)

$$H_{tot} = H_z + H_i \quad \text{Eq 2. 6}$$

avec  $H_z$  l'opérateur Hamiltonien de l'effet Zeeman et  $H_i$  l'opérateur Hamiltonien de la somme de toutes les autres interactions internes.

La somme  $H_i$  de ces interactions est donnée par (Eq 2. 7) :

$$H_i = H_{cs} + H_J + H_D + H_Q + \dots \quad \text{Eq 2. 7}$$

avec  $H_{cs}$  l'Hamiltonien de déplacement chimique (CS : chemical shift),  $H_J$  l'Hamiltonien des couplages J scalaires,  $H_D$  l'Hamiltonien des couplages dipolaires et  $H_Q$  l'Hamiltonien de l'interaction quadripolaire. Comme les interactions sont très faibles en comparaison au champ magnétique principale  $\vec{B}_0$  nous pouvons faire l'approximation suivante (Eq 2. 8) qui consiste en un développement en série limitée dans lequel toutes les interactions internes sont traitées comme des perturbations de l'Hamiltonien Zeeman:

$$H_i \approx H_{CS}^{(1)} + H_J^{(1)} + H_D^{(1)} + H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)} \quad \text{Eq 2. 8}$$

Toutes les interactions se développent au premier ordre sauf l'interaction quadripolaire dont la forte intensité nécessite de prendre en compte le second ordre. Nous avons donc  $H_{CS}^{(1)}$  l'interaction de déplacement chimique de 1<sup>er</sup> ordre,  $H_J^{(1)}$  l'interaction du couplages scalaires J de 1<sup>er</sup> ordre,  $H_D^{(1)}$  l'interaction dipolaire de 1<sup>er</sup> ordre,  $H_Q^{(1)}$  l'interaction quadripolaire de 1<sup>er</sup> ordre et  $H_Q^{(2)}$  l'interaction quadripolaire de 2<sup>nd</sup> ordre. La force des interactions dépend des noyaux étudiés, mais généralement, le couple scalaire J est de l'ordre de quelques dizaines de Hz ( $\sim 110 \text{ Hz}$  pour une liaison C-H), le dipolaire possède un ordre de grandeur au kHz, le déplacement chimique s'étend sur une gamme de l'ordre de quelques kHz, et enfin l'interaction quadripolaire quant à elle est plus élevée encore de l'ordre du MHz. Nous allons maintenant voire plus en détail les différentes interactions car elles ont été des outils clés pour caractériser et comprendre la structure et la dynamique des matériaux étudiés dans cette thèse.

### 2.1.2.1 Le déplacement chimique

L'interaction de déplacement chimique est issue de l'interaction entre le nuage électronique de l'atome et le champ magnétique  $\vec{B}_0$ . En effet, le nuage électronique crée un

champ magnétique induit  $\vec{B}_{induit}$  qui va s'opposer au champ magnétique  $\vec{B}_0$  par l'équation (Eq 2. 9) suivante :

$$\vec{B}_{induit} = \vec{B}_0 (1 - \vec{\sigma}) \quad \text{Eq 2. 9}$$

avec  $\vec{\sigma}$  le tenseur de d'écrantage [3] qui est défini par (Eq 2. 10) :

$$\vec{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad \text{Eq 2. 10}$$

Le noyau ne percevant plus  $\vec{B}_0$  mais  $\vec{B}_{induit}$  il s'ensuit un déplacement des niveaux d'énergie (cf et donc un déplacement des raies de résonance qui reflète alors directement la liaison chimique. La partie asymétrique du tenseur n'a pas d'effet sur le spectre RMN (au 1<sup>er</sup> ordre [4]) de ce fait nous tenons compte uniquement de la partie symétrique de ce dernier. Diagonalisé dans ses axes principaux (PAS) ce tenseur devient  $\overrightarrow{\sigma}_{PAS}$  (Eq 2. 11) :

$$\overrightarrow{\sigma}_{PAS} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad \text{Eq 2. 11}$$

A partir de ce tenseur, nous pouvons déterminer la constante d'écrantage isotrope  $\sigma_{iso}$ , qui est la moyenne des valeurs diagonales du tenseur  $\overrightarrow{\sigma}_{PAS}$  (Eq 2. 12) :

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3} (\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad \text{Eq 2. 12}$$

Le déplacement chimique comporte aussi une partie anisotrope (CSA) que nous définissons par  $\sigma_{CSA}$  l'extension anisotrope et  $\eta_{CSA}$  son paramètre d'asymétrie (Eq 2. 13) :

$$\begin{aligned} \sigma_{CSA} &= \sigma_{zz} - \sigma_{iso} \\ \eta_{CSA} &= \frac{\sigma_{yy} - \sigma_{xx}}{\sigma_{CSA}} \end{aligned} \quad \text{Eq 2. 13}$$

Lors des expérimentations RMN, le spectromètre mesure des fréquences de précession et non une constante d'écrantage, c'est pour cela que nous définissons le déplacement chimique  $\delta$  par (Eq 2. 14) :

$$\delta = \frac{\nu_i - \nu_{ref}}{\nu} \quad \text{Eq 2. 14}$$

avec  $\nu_i$  la fréquence de précession de l'atome  $i$  étudié et  $\nu_{ref}$  la fréquence de précession de référence. Nous pouvons en déduire que (Eq 2. 15) :

$$\delta = \sigma_{ref} - \sigma_i \quad \text{Eq 2. 15}$$

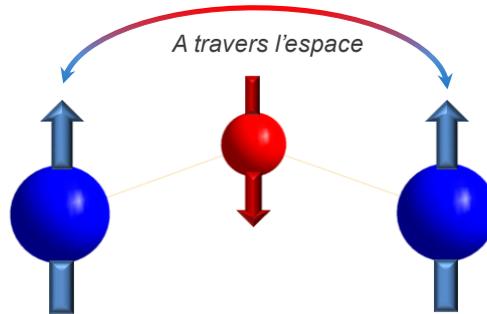
Enfin, en utilisant les angles polaires  $\Theta$  et  $\Phi$  qui décrivent l'orientation du tenseur de déplacement chimique par rapport au champ magnétique externe nous pouvons écrire l'opérateur Hamiltonien de déplacement chimique  $H_{CS}$  (Eq 2. 16) :

$$H_{CS} = \gamma I_z B_0 \left[ \sigma_{iso} + \frac{\sigma_{CSA}}{2} \left( (3 \cos^2 \Theta - 1) + \eta_{CSA} \sin^2 \Theta \cos^2 \Phi \right) \right] \quad \text{Eq 2. 16}$$

Le déplacement chimique est un paramètre expérimental qui permet de caractériser la chimie des matériaux du fait de sa sensibilité à l'environnement local du noyau, c'est un outil indispensable pour caractériser la structure des matériaux solides comme nous allons le voir dans la suite de cette thèse.

### 2.1.2.2 L'interaction dipolaire

Tandis que le déplacement chimique reflète l'environnement électronique autour du noyau, l'interaction dipolaire est issue du couplage entre les moments magnétiques de deux noyaux à travers l'espace (*Figure 2. 3*).



*Figure 2. 3: Schéma de l'interaction dipolaire entre deux noyaux à travers l'espace.*

Grâce à cela nous pouvons potentiellement remonter à la distance interatomique (voir Eq 2. 13) et ce couplage peut être homonucléaire (entre deux noyaux identiques,  $^1\text{H} - ^1\text{H}$ ) définie par l'Hamiltonien de l'interaction dipolaire homonucléaire  $H_D^{homo}$  dans l'équation (Eq 2. 17) [5] :

$$H_D^{homo} = \frac{-d}{2} (3 \cos^2 \Theta - 1) (3I_{1z}I_{2z} - I_1 \cdot I_2) \quad \text{Eq 2. 17}$$

avec  $d = \frac{\mu_0 \gamma_I^2}{4\pi r_{I1,I2}^3} \hbar$ , avec  $\mu_0$  la perméabilité du vide,  $\gamma_I$  le rapport gyromagnétique de l'atome  $I$ ,  $\Theta$  l'angle entre le vecteur internucléaire et le champ magnétique  $\vec{B}_0$  et  $r_{I1,I2}$  la distance internucléaire.

L'Hamiltonien de l'interaction dipolaire hétéronucléaire  $H_D^{hétéro}$  est légèrement différent avec  $d = \frac{\mu_0 \gamma_I \gamma_S}{4\pi r_{I,S}^3} \hbar$  car les rapports gyromagnétiques ne sont plus égaux et (Eq 2. 18) :

$$H_D^{hétéro} = -d (3 \cos^2 \Theta - 1) I_Z S_Z \quad \text{Eq 2. 18}$$

Cette interaction est indépendante (homonucléaire et hétéronucléaire) du champ magnétique extérieur et provoque des élargissements sur les spectres RMN en solide, du fait de sa proportionnalité avec  $3 \cos^2 \Theta - 1$  cette interaction peut être moyennée par une rotation à un angle  $\Theta$  donné. Il faut cependant noter que cette interaction peut, pour des noyaux de rapport gyromagnétique élevé tel que  $^1\text{H}$  ou  $^{19}\text{F}$ , être particulièrement forte et donc nécessiter des vitesses de rotation élevées pour la supprimer. C'est particulièrement vrai pour l'interaction dipolaire homonucléaire qui est homogène lorsqu'elle fait intervenir un grand nombre de spin et donc ne conduit à un affinement des bandes de rotations qu'à très haute vitesse (cas typique de  $^1\text{H}/^1\text{H}$  dans les composés organiques). Dans le cas de l'interaction dipolaire hétéronucléaire qui vient élargir les raies de résonance du noyau observé, la technique la plus efficace pour la supprimer est le découplage via une irradiation plus ou moins complexe sur le spin non observé (cas typique de l'observation de  $^{13}\text{C}$  dans les composés organiques).

### 2.1.2.3 Le couplage scalaire J

A la différence de l'interaction dipolaire le couplage scalaire J résulte de l'interaction entre deux noyaux liés par une liaison chimique (*Figure 2. 4*) typiquement via un processus faisant intervenir le recouvrement des orbitales atomiques. C'est une interaction plus faible que l'interaction dipolaire mais qui permet d'obtenir une sélectivité atomique par la liaison, ce qui en fait un outil très intéressant pour la caractérisation structurale.

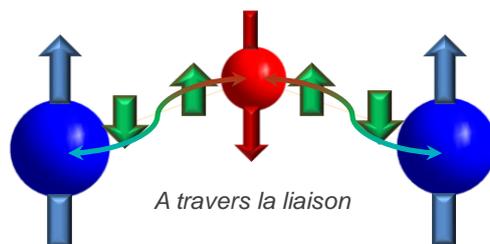


Figure 2. 4 : Schéma de l'interaction scalaire entre deux noyaux à travers la liaison chimique, en vert sont représentés les orientations des spins électroniques et en bleu et rouge ceux des hétéroatomes.

L'Hamiltonien de l'interaction du couplage scalaire s'écrit (Eq 2. 19) :

$$H_J^{I,S} = 2\pi J_{I,S} I_Z S_Z \quad \text{Eq 2. 19}$$

avec  $J_{I,S}$  le couplage scalaire entre le noyau  $I$  et  $S$ .

Comme pour l'interaction dipolaire, le couplage scalaire est indépendant du champ et dépend des rapports gyromagnétiques des deux noyaux couplés mais provoque une multiplicité du signal en créant des multiplets, non observable en RMN du solide du au fort élargissement du signal. Cependant, certaines séquences impulsionnelles permettent de tirer parties du couplage scalaire  $J$ .

#### 2.1.2.4 L'interaction quadripolaire

L'interaction quadripolaire est caractéristique des noyaux possédant un spin  $I > \frac{1}{2}$ . Cette interaction résulte du couplage entre le moment quadripolaire électrique  $Q$  et le gradient de champ électrique (EFG : *Electric Field Gradient*) par la distribution non sphérique des charges électriques au sein du noyau. Comme dit précédemment, cette interaction peut être très intense (MHz) en comparaison des précédentes interactions. Cette interaction a permis d'affiner l'attribution des structures dans l'étude suivante (chapitre 4) car elle se calcul relativement aisément par méthode *ab-initio* à partir de la structure cristalline, et pour le deutérium qui possède un spin  $I = 1$  elle a permis la détermination des dynamiques dans un système vitreux ou partiellement cristallisé par analyse de forme de raie.

L'Hamiltonien de l'interaction quadripolaire s'exprime de la manière suivante (Eq 2. 20) :

$$H_Q = \frac{eQ}{2I(2I+1)\hbar} \hat{I}V\hat{I} \quad \text{Eq 2. 20}$$

avec  $Q$  le moment quadripolaire du noyau d'étude,  $e$  la charge élémentaire de l'électron et  $V$  le tenseur du gradient de champ électrique (Eq 2. 21) :

$$V = \begin{pmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{pmatrix} \quad \text{Eq 2. 21}$$

Cette matrice possède un trace nulle et par convention il est défini que  $V_{xx} \leq V_{yy} \leq V_{zz}$ .

Les deux paramètres indépendants qui permettent de décrire l'interaction quadripolaire sont la constante de couplage quadripolaire  $C_Q$  et le paramètre d'asymétrie quadripolaire  $\eta_Q$  défini par (Eq 2. 22) :

$$C_Q = \frac{eQV_{zz}}{\hbar}$$

$$\eta_Q = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \quad \text{Eq 2. 22}$$

En général, étant donné que les termes supérieurs à deux de l'Hamiltonien quadripolaire ont un ordre de grandeur négligeable, on exprime ce dernier en ne considérant que ses deux premiers termes et  $H_Q$  s'écrit donc (Eq 2. 23) :

$$H_Q = H_Q^{(1)} + H_Q^{(2)} \quad \text{Eq 2. 23}$$

avec  $H_Q^{(1)}$  et  $H_Q^{(2)}$  les termes de l'interaction quadripolaire de 1<sup>er</sup> et 2<sup>nd</sup> ordre.

L'interaction quadripolaire de 1<sup>er</sup> ordre est indépendante du champ magnétique  $\vec{B}_0$  et n'affecte pas la transition central (CT) mais perturbent uniquement les transitions satellites (ST) (Figure 2. 5). La fréquence de résonance due aux interactions quadripolaires de premier ordre peut s'écrire pour le cas simplificateur  $\eta_Q = 0$  comme (Eq 2. 24) :

$$\omega_Q^{(1)} = \frac{3\pi C_Q}{2I(2I-1)} (3 \cos^2 \beta_Q - 1) \quad \text{Eq 2. 24}$$

avec  $\beta_Q$  l'angle entre l'axe z du tenseur EFG et le champ magnétique  $\vec{B}_0$ .

En revanche, si l'interaction quadripolaire est très importante, il est nécessaire d'ajouter le terme de second ordre pour rendre compte des formes de raies des transitions externes. Dans tous les cas le second ordre est nécessaire pour rendre compte des formes de raies observées sur la transition centrale.

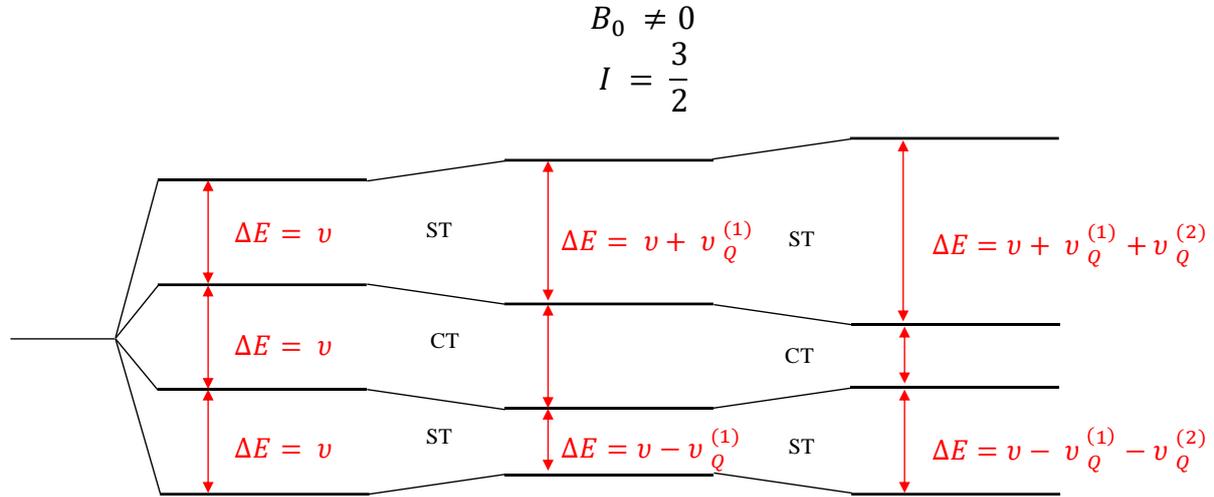


Figure 2. 5 : Niveaux d'énergies modifiés par l'interaction quadripolaire pour une spin  $\frac{3}{2}$  (avec CT : transition central et ST : transition satellite).

Cette interaction de second ordre perturbe toute les transitions (CT et ST) (Figure 2. 5) et le déplacement de la fréquence de résonance qu'elle provoque est décrite par (Eq 2. 25) :

$$\omega_Q^{(2)} = -\frac{\omega_Q^2}{6\omega_0} \left( I(I+1) - \frac{3}{4} \right) [A(\eta, \phi) \cos^4(\beta) + B(\eta, \phi) \cos^2 \theta + C(\eta, \phi)] \quad \text{Eq 2. 25}$$

$$A(\eta, \phi) = -\frac{27}{8} + \frac{9}{4} \eta \cos 2\theta - \frac{3}{8} \eta^2 \cos^2 2\phi$$

$$B(\eta, \phi) = -\frac{30}{8} + \frac{\eta^2}{2} - 2\eta \cos 2\phi$$

$$C(\eta, \phi) = -\frac{3}{8} + \frac{\eta^2}{3} - \frac{\eta}{4} \cos 2\phi - \frac{3}{8} \eta^2 \cos^2 2\phi$$

Dans cette thèse nous utiliserons le fait que l'interaction quadripolaire de 1<sup>er</sup> ordre est indépendante du champ magnétique  $\vec{B}_0$  pour comparer des spectre RMN du deutérium ( $^2\text{H}$ ) entre eux à différents champs magnétiques  $\vec{B}_0$ . De plus, l'interaction quadripolaire de second ordre est inversement proportionnelle au champ magnétique  $\vec{B}_0$  et il est donc utile dans le cas de spin demi-entier d'effectuer des expériences à différents champs magnétiques pour mieux comprendre et contraindre les simulations des formes de raies.

### 2.1.2.5 Processus de relaxation

Comme évoqué précédemment après avoir effectué une impulsion, un processus de relaxation se met en place pour permettre à l'aimantation de revenir à sa position d'équilibre, c'est-à-dire de se réaligner selon le champ magnétique  $\vec{B}_0$  (Figure 2. 6).

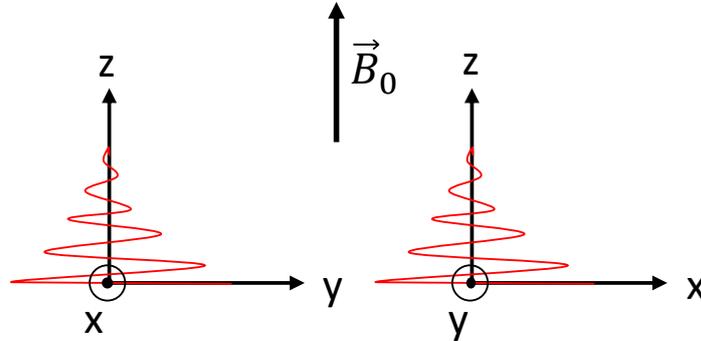


Figure 2. 6 : Retour à l'équilibre de l'aimantation par le processus de relaxation.

Deux phénomènes contribuent à l'affaiblissement progressif de l'aimantation, la relaxation longitudinale (spin-réseau, noté  $T_1$ ) et la relaxation transversale (spin-spin, noté  $T_2$ ). Le temps de relaxation longitudinale ( $T_1$ ) est la constante de temps du retour exponentiel de l'aimantation selon l'axe  $z$  et le temps de relaxation transverse ( $T_2$ ) est la constante de temps du déphasage exponentiel du signal dans le plan  $(x, y)$ . Pendant ce temps de relaxation, l'aimantation  $\vec{M} = (M_x, M_y, M_z)$  évolue selon une trajectoire oscillatoire amortie décrite par les équations de Bloch suivantes (Eq 2. 26) :

$$M_x(t) = M_0[\cos(\vartheta_0 t) - \sin(\vartheta_0 t)] e^{-\frac{t}{T_2}}$$

$$M_y(t) = M_0[\cos(\vartheta_0 t) - \sin(\vartheta_0 t)] e^{-\frac{t}{T_2}}$$

$$M_z(t) = M_0 \left[ 1 - e^{-\frac{t}{T_1}} \right] \quad \text{Eq 2. 26}$$

avec  $M_0$  l'aimantation à l'équilibre. Ces processus correspondent à des rééquilibrages des populations des niveaux d'énergie du système de spin et sont donc irréversibles. Si dans le liquide ces deux temps de relaxation sont égaux, dans le solide  $T_1$  est en général supérieur de plusieurs ordres de grandeur à  $T_2$ . Comme ce sont les fluctuations temporelles des interactions qui conduisent aux phénomènes de relaxation, ce sont des sondes très intéressantes –quoi que complexes– de la dynamique aux alentours de la fréquence de Larmor pour  $T_1$  et à basse fréquence pour  $T_2$ .

Dans le chapitre 2.1.4 nous allons voir les différentes séquences impulsives utilisées pour mesurer ces temps de relaxations.

### 2.1.3 RMN du solide

La RMN du solide est un outil très versatile pour caractériser tous types de matériaux cristallins ou amorphes. Elle permet d'obtenir des informations très précises sur la structure locale ou la dynamique d'un matériau. Contrairement à la RMN en phase liquide, où les mouvements browniens (isotropes) sont bien plus rapides que les interactions mesurables en RMN et permettent donc de moyenniser ces interactions, la RMN du solide ne possède pas ces types de mouvements, l'alternative utilisée est une rotation à un angle précis (l'angle magique) permettant de moyenniser certaines interactions. [5]

#### 2.1.3.1 RMN à l'Angle Magique (MAS)

En RMN du solide, chaque cristallite d'un échantillon de poudre présente une orientation différente rapport au champ magnétique externe  $\vec{B}_0$ , et la plupart des interactions étant anisotropes ces différentes orientations induisent différentes fréquences de résonance. Cette anisotropie conduit donc à un élargissement du spectre RMN qui devient l'histogramme de ces différentes fréquences de résonance au lieu d'une résonance simple et nuit fortement à la résolution des différentes espèces présentes dans le composé. Andrew *et al.* [6] et Lowe [7] ont montré en 1959 que la rotation de l'échantillon d'un angle de  $54,74^\circ$  (angle magique) (*Figure 2. 7*) par rapport au champ magnétique externe  $\vec{B}_0$  et permet de moyenniser la partie anisotrope des interactions et ainsi d'augmenter la résolution des spectres RMN. Cela est possible car, comme explicité par les équations 15, 16, 17 et 23, la partie spatiale des interactions précédemment évoquées sont proportionnelles à  $3 \cos^2(\theta - 1)$ .

La vitesse de rotation a donc un effet sur la résolution spectrale et permet d'affiner les raies. Pour cela il faut que la fréquence de rotation soit typiquement supérieure à la largeur spectrale cependant comme dit précédemment l'interaction quadripolaire de 2<sup>nd</sup> ordre n'est pas moyennée par la rotation et provoque donc des élargissements sur le signal RMN MAS. Enfin lorsque la fréquence de rotation est assez élevée il reste uniquement la partie isotrope pour un spin  $\frac{1}{2}$  et les spectres RMN sont composés d'une raie fine correspondant au déplacement

chimique isotrope  $\delta_{iso}$  avec des bandes de rotations (ssb : spinning sidebands) écartées de la fréquence de rotation.

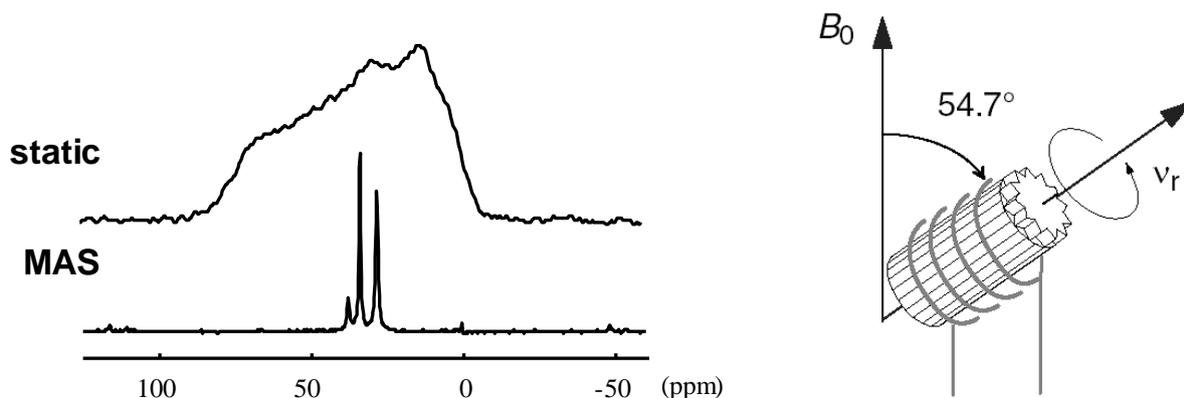


Figure 2. 7 : Schéma de la rotation d'un rotor à l'angle magique et de son effet sur un spectre de  $^{31}\text{P}$ .

Le cas de l'interaction dipolaire homonucléaire à plusieurs spins déroge un peu à cette règle car elle est homogène (son Hamiltonien ne commute pas avec lui-même à tous temps). Il s'ensuit que si le spectre se sépare en bande de rotation dès les basses vitesses, ces dernières restent larges contrairement au cas des autres interactions et il faut atteindre des vitesses très élevées, ou utiliser des séquences d'impulsion spécifiques, pour obtenir de la résolution. C'est la raison pour laquelle les interactions dipolaires  $^1\text{H} / ^1\text{H}$  dans les composés organiques, de l'ordre de quelques kHz, nuisent en général fortement à la résolution et nous observons encore des affinements même sous des vitesses de rotation supérieures à 100 kHz.

### 2.1.3.2 RMN à haut champ magnétique et à très haute vitesse.

Comme vu précédemment l'augmentation de la fréquence de rotation permet d'améliorer la résolution. En effet, les effets d'élargissements de raies RMN peuvent provenir de phénomènes homogènes (vide supra) : incohérents (typiquement relaxationnels) sur lequel il est impossible de jouer pour réduire leurs effets, et des cohérents proportionnels à la fréquence de rotation qu'il est possible de réduire en augmentant la fréquence de rotation. Les phénomènes inhomogènes comme l'homogénéité de l'échantillon ou ceux liés à l'instrumentation sont des phénomènes d'élargissements de raies irréductibles. (Figure 2. 8)

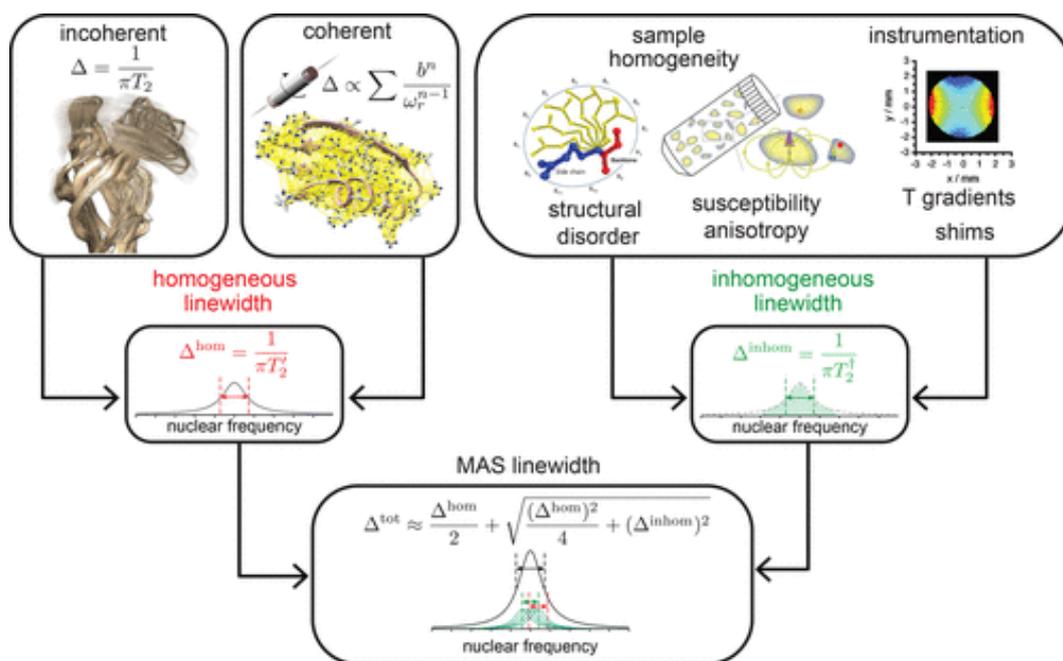


Figure 2. 8 : Schéma montrant les différents phénomènes provoquant un élargissement des raies pour des spectres MAS. (Figure de T. Le marchand [8])

Toutefois, augmenter la fréquence de rotation entraîne une diminution de la taille du rotor qui contient la poudre, ce qui réduit la quantité de poudre utilisable. Par conséquent, il est nécessaire de trouver un compromis entre la sensibilité et la résolution. [8] Pour augmenter la sensibilité des noyaux moins abondants que le  $^1\text{H}$ , des séquences d'impulsions pour amplifier le signal ont été utilisées, comme cela sera expliqué dans la suite de cette thèse. (Figure 2. 9)

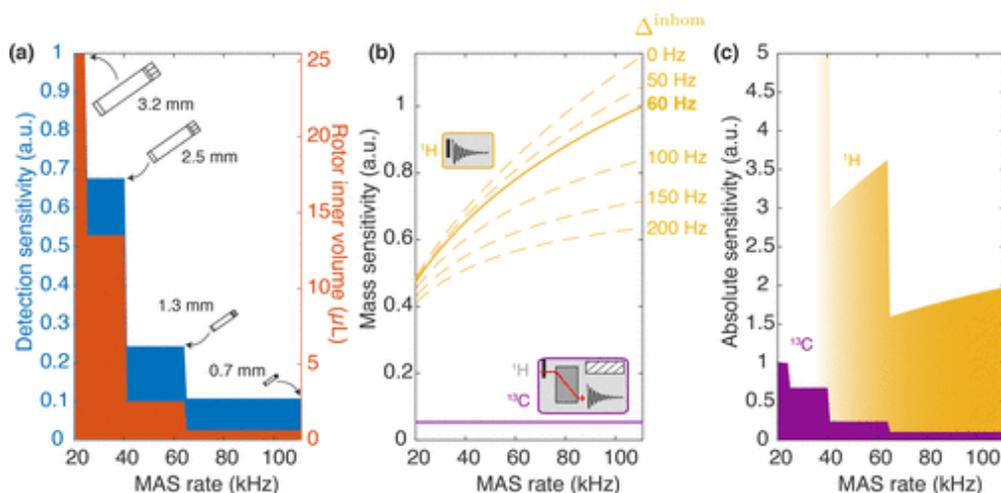


Figure 2. 9 : Effets de la taille du rotor sur la sensibilité en fonction de la fréquence de rotation pour le  $^{13}\text{C}$  et le  $^1\text{H}$ . (Figure de T. Le marchand [8])

Le champ magnétique externe  $\vec{B}_0$  permet aussi d'améliorer la résolution dans les cas où la largeur de raie est de nature relaxationnelle et ne dépend donc que très peu de l'intensité du

champ magnétique externe  $\vec{B}_0$ . La séparation des raies, exprimée en Hz, étant proportionnelle à  $\vec{B}_0$  un haut champ magnétique va conduire à une meilleure séparation des raies qui, si elle n'est pas accompagnée d'une augmentation de la largeur, donne une meilleure résolution comme observé en RMN en phase liquide. C'est pourquoi, dans la pratique de la RMN, nous utilisons des aimants à haut champ magnétique pour améliorer la résolution spectrale de composés bien cristallisés ne présentant pas de distribution de déplacement chimique.

### 2.1.3.3 Préparations des échantillons RMN

Au cours de cette thèse, les différents spectres RMN ont été obtenus à l'aide de spectromètres Bruker Avance III et Neo et des sondes Bruker (double ou triple résonances) en rotation à l'angle magique (MAS) à des champs magnétiques allant de 7,0 T (300 MHz) à 28,2 T (1,2 GHz). L'échantillon, sous forme de poudre fine, est conditionné dans le rotor de la taille choisie en fonction de la fréquence de rotation nécessaire, puis le rotor est fermé, en haut par un bouchon possédant des ailettes lui permettant de tourner grâce à un gaz qui souffle dessus. (Figure 2. 10) La nature du gaz dépend de la sensibilité du matériau à l'air.



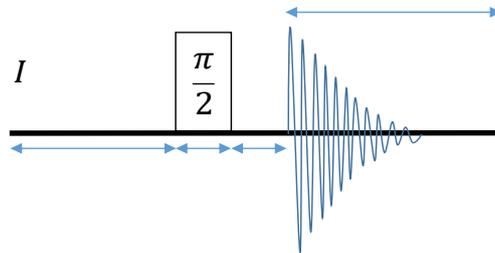
Figure 2. 10 : Image des différentes tailles de rotors et de leur fréquence de rotation correspondante. [9] (gauche) et photographie du 1.2 GHz (28,2 T) de Lille [10].

### 2.1.4 Séquences impulsionnelles utilisées

Dans ce chapitre nous allons aborder les différentes séquences impulsionnelles utilisées lors de ces travaux de thèse. Les différentes séquences vont être présentées et souligner leurs intérêts pour ces travaux.

### 2.1.4.1 Excitation directe par impulsion simple

C'est la séquence la plus simple, elle est constituée d'une seule impulsion d'une onde radiofréquence (dont l'intensité exprimée en Hz est noté  $\nu_{RF}$ ), et dont la durée est le plus souvent calibrée pour faire basculer l'aimantation de  $\frac{\pi}{2}$  ( $90^\circ$ ) autour de x, l'aimantation passe donc z à y (*Figure 2. 11*).



*Figure 2. 11 :Schéma de la séquence d'impulsion simple.*

Avec  $d1$  le délai d'attente entre chaque impulsion généralement calibré à partir d'une estimation du temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  et dans nos expérimentations  $d1 = 1,3 \times T_1$ , ce qui correspond au délai qui permet d'obtenir le meilleur rapport signal sur bruit. [11] Le temps d'impulsion, en microseconde ( $\mu s$ ), dépend de la puissance (exprimée en W) de l'onde radiofréquence et est généralement calibré sur une référence liquide. Le délai entre l'impulsion et l'acquisition, appelé temps mort, (noté  $d_e$ ) permet à la bobine de passer l'émission à l'acquisition et « acq » le temps d'acquisition.

La fréquence de nutation  $\nu_{RF}$  est directement liée à la puissance de la tension appliquée au borne de la bobine ( $plw1$ ) qui définit  $T_{90}$ , le temps d'impulsion nécessaire pour faire basculer l'aimantation de  $90^\circ$  (Eq 2. 27):

$$\nu_{RF} = \frac{1}{4T_{90}} = \frac{1}{2T_{180}} \quad \text{Eq 2. 27}$$

Pour les noyaux quadripolaires de spin demi-entier ( $I > \frac{1}{2}$ ), la bascule de l'aimantation est affectée par deux facteurs, l'intensité de l'interaction quadripolaire  $\nu_Q$  et l'amplitude du champ radiofréquence appliquée  $\nu_{RF}$ . Il existe trois régime d'excitations (*Figure 2. 12*) :

- Si  $\nu_{RF} \gg \nu_Q$  : La courbe de nutation observée pour la transition centrale des noyaux quadripolaires de spin demi-entier ressemble à celle d'un noyau de spin  $\frac{1}{2}$ , et l'excitation affecte toutes les transitions (CT et ST). Ce régime est appelé non

sélectif et c'est celui que l'on trouve dans les solutions utilisées pour référencer le déplacement chimique.

- Si  $\nu_{RF} \ll \nu_Q$  : la courbe de nutation de la CT est plus rapide que celle des ST, car les impulsions sont sélectives de la CT uniquement (elles ne conduisent pas à de changement de population des niveaux d'énergies relatifs aux ST). Ce régime est appelé sélectif, contrairement au régime non sélectif dans lequel l'impulsion affecte l'ensemble des transitions. La durée de l'impulsion  $T_{90\ solide}$  est définie par rapport au  $T_{90\ liquide}$  par (Eq 2. 28) :

$$T_{90\ solide} = \frac{T_{90\ liquide}}{I + \frac{1}{2}} \quad \text{Eq 2. 28}$$

- Si cas intermédiaires : la courbe de nutation obtenue n'est pas sinusoidale, et cela peut entraîner l'excitation de cohérences multi-quanta entre les différents états de spin du noyau.

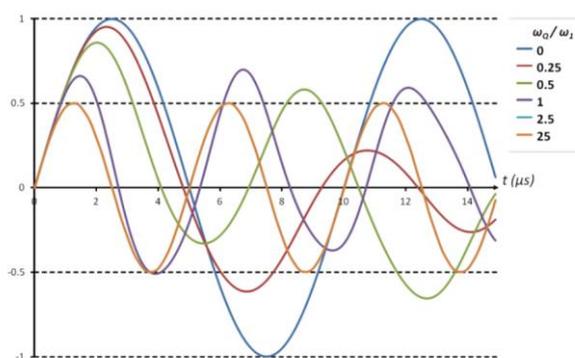


Figure 2. 12 : Courbes de nutation pour différent noyaux et spins.[12]

### 2.1.4.2 Séquence d'écho de Hahn

La séquence d'impulsion d'écho de Hahn a été créé par E. L. Hahn en 1950 [13]. Cette séquence a différents intérêts. De plus, le temps mort (de) imposé par l'électronique ne permet pas d'acquérir la totalité de la FID car les premières microsecondes sont tronquées. Ainsi, des informations sont perdues, en particulier si la FID est courte, ce qui peut entraîner une déformation de la ligne de base (Figure 2. 13). Pour corriger cela, il suffit de modéliser la ligne de base avec un polynôme après correction de la phase au premier ordre. Cependant la séquence d'écho de Hahn permet aussi de supprimer les effets de modification de ligne de base.

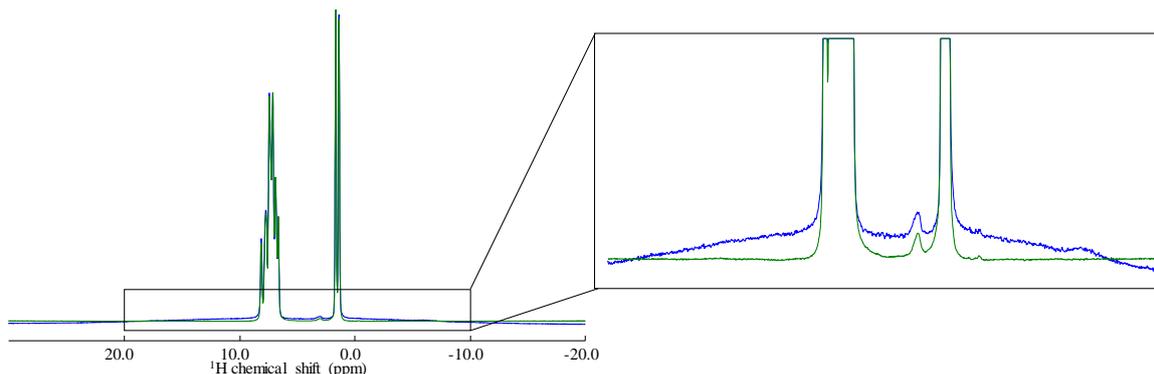


Figure 2. 13 : Spectre RMN MAS de  $^1\text{H}$  en simple impulsion (bleue) et écho de Hahn (vert).

La séquence se divise la manière suivante, avec une première impulsion ( $90^\circ$ ) permettant de faire basculer l'aimantation sur y puis l'aimantation va ensuite évoluer (« défocaliser ») pendant le temps  $\tau_1$  enfin une seconde impulsion ( $180^\circ$ ) va permettre de refocaliser l'aimantation après un temps  $\tau_2 = \tau_1$  (Figure 2. 14).

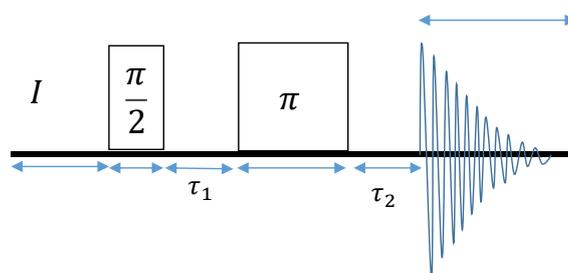


Figure 2. 14 : Schéma de la séquence d'écho de Hahn.

Il est parfois possible d'acquérir un écho complet en utilisant un temps  $\tau_1$  long ou de se placer au sommet de l'écho. L'avantage de l'écho complet est que c'est un signal symétrique et que sa partie imaginaire est donc nulle, ce qui permet un phasage ne comprenant aucune ambiguïté. Cette séquence est très versatile et souvent utilisée en solide lorsque les raies sont larges et son seul désavantage est sa sensibilité au phénomène de relaxation transversaux  $T_2$ , et donc son manque de quantitatativité. C'est une séquence qui n'est prévue que pour refocaliser que les termes linéaires en  $I_z$ , et donc elle risque d'être imparfaite lorsque les interactions dipolaires homonucléaires multi spin ou l'interaction quadripolaire de 1<sup>er</sup> ordre dominant le spectre.

### 2.1.4.3 Découplage hétéronucléaire

Dans certaines expériences RMN, il est nécessaire d'utiliser des méthodes de découplage hétéronucléaire. Le couplage dipolaire fort entre le carbone et le proton (cas de la

liaison C – H), qui n'a pas été moyenné par la rotation est un bon exemple où il est nécessaire d'utiliser un découplage pour réduire ce couplage qui va produire un élargissement du spectre (Figure 2. 15). Donc l'utilisation de découplage hétéronucléaire va permettre d'améliorer la résolution.

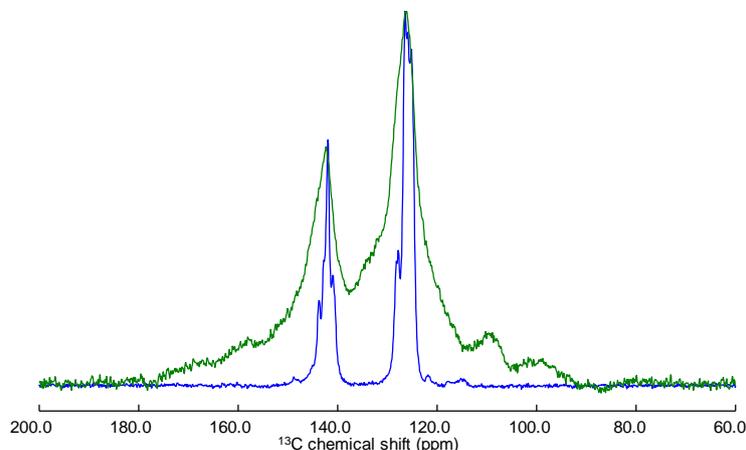


Figure 2. 15 : Spectre RMN MAS CP de  $^{13}\text{C}$  (17,6 T / 30 kHz) avec 45kHz (bleue) et 15 kHz (vert) de champ radiofréquence de découplage.

Pour les vitesses de rotation faibles (entre 5 et 20 kHz), il est nécessaire d'utiliser un découplage à haute puissance afin d'éliminer les effets des couplages dipolaires et scalaires J. En revanche, pour les vitesses de rotation très élevées, un découplage à basse puissance (quelques kHz) suffit. Différents types de découplage existent, le plus simple étant le découplage à onde continue (CW : *continuous wave*) et à haute puissance [11,14]. Cependant, ce type de découplage n'est pas optimal, surtout aux vitesses les plus élevées actuellement accessibles (supérieures à 60 kHz) car ces vitesses s'approchent des fréquences de découplage et causent des phénomènes d'interférence. Pour améliorer la performance du découplage haute puissance, plusieurs méthodes ont été proposées en introduisant une modulation de phase de CW. La première d'entre elles utilise deux impulsions modulées en phase (TPPM : *Two Pulses Phase Modulation*). [15] D'autres séquences de découplage, telles que SPINAL-64 (*Small Phase INcrementation ALteration with 64 steps*) [16,17], ont également été développées et montrées leurs efficacités. Cette séquence de découplage est particulièrement robuste en ce qui concerne l'inhomogénéité des champs radiofréquences, l'imperfection de la largeur d'impulsion et offre une meilleure compensation pour les décalages de résonance en utilisant des cycles compensatoires. Ces différentes méthodes de découplages ont été nécessaires et très utilisées lors de ces travaux car ils ont permis une forte amélioration de la résolution dans nos spectres  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  et même  $^{67}\text{Zn}$ .

### 2.1.4.1 Mesure de temps de relaxation $T_1$ et $T_2$

La mesure de relaxation  $T_1$  peut s'effectuer par différentes méthodes : par saturation récupération ou inversion récupération, dans notre étude la séquence utilisée est celle de la saturation récupération car l'inversion-récupération est plus longue. Cette séquence est composée d'une série de pulses de  $90^\circ$  entrecoupés de délais  $\tau$  pour saturer le signal, puis d'un délai variable laissant l'aimantation se reconstruire selon l'axe z, et enfin d'une impulsion de  $90^\circ$  pour acquérir le signal. (Figure 2. 16)

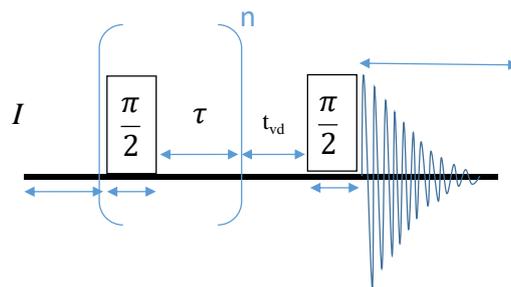


Figure 2. 16 : Schéma de la séquence de saturation récupération.

A la fin de cette expérience, nous obtenons un spectre pseudo deux dimensions portant l'évolution de l'intensité du spectre en fonction de temps de récupération (Figure 2. 17).

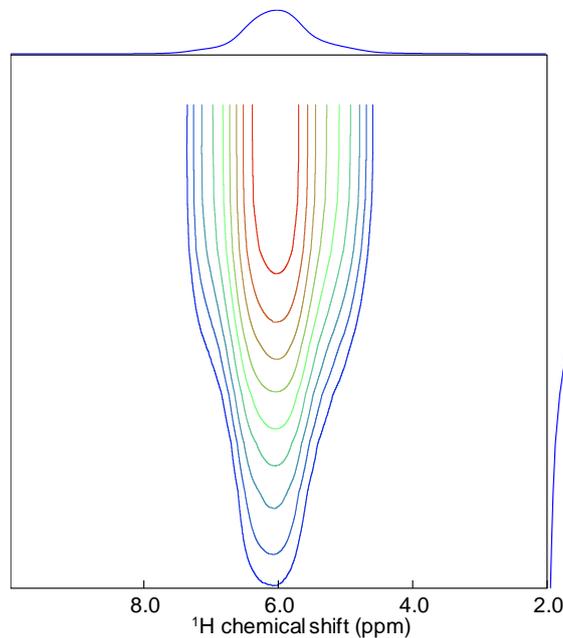


Figure 2. 17 : Exemple de spectre de saturation récupération pour du  $^1H$  (20,0 T /60 kHz).

A partir de ce spectre il est possible d'extraire une courbe représentant l'évolution de l'intensité en fonction du temps de récupération (Figure 2. 18) et d'en extraire le  $T_1$  (lorsqu'un seul temps de relaxation est en jeu (Eq 2. 29) :

$$M_z(t) = M_0 \left( 1 - e^{-\frac{t}{T_1}} \right) \quad \text{Eq 2. 29}$$

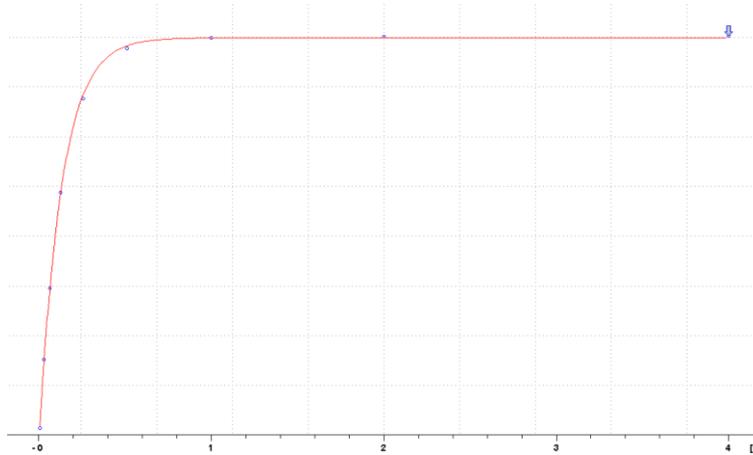


Figure 2. 18 : Courbe de l'évolution de l'intensité en fonction du temps.

Le  $T_2$  peut se mesurer via la séquence de l'écho de Hahn vue précédemment. Le  $T_2$  est le temps de relaxation transversal de l'aimantation (Eq 2. 30).

$$M_y(t) = M_0 e^{-\frac{t}{T_2}} \quad \text{Eq 2. 30}$$

Donc via une répétition de la séquence de l'écho de Hahn séparé par un délai  $\tau$  variable, il est possible de mesurer le  $T_2$  à partir de la courbe d'atténuation obtenue à la suite d'une séquence d'écho de Hahn synchronisée sur la vitesse de rotation. Nous obtenons donc la décroissance du signal en fonction de temps (Figure 2. 19).

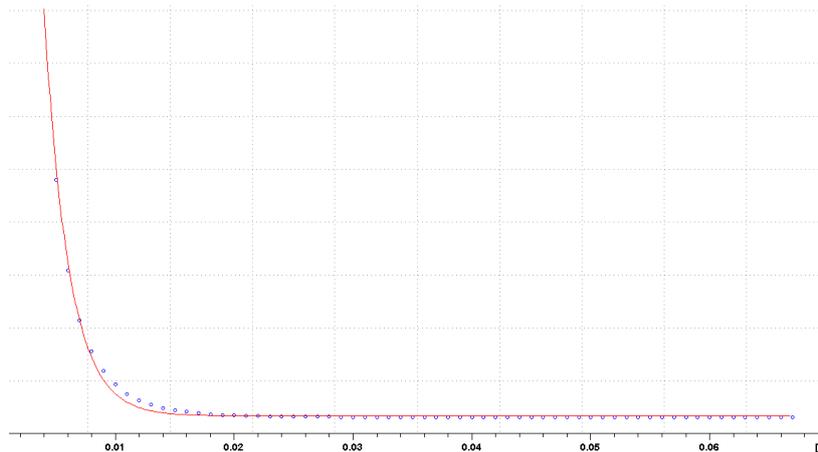


Figure 2. 19 : Courbe d'atténuation du  $T_2$  en fonction du temps.

Le  $T_2$  mesuré ainsi est un  $T_2$  « apparent », noté  $T_2'$ , qui a pour origine non seulement les processus relaxationnels irréversible mais aussi les interactions résiduelles dont en particulier l'interaction dipolaire homonucléaire. Cette mesure peut donc être dépendante de la vitesse de

rotation et plus la fréquence de rotation sera élevée, plus le découplage dipolaire homonucléaire sera efficace et plus le  $T_2$  sera long. Ceci présente un avantage pour certaine séquence où il est nécessaire d'avoir des  $T_2$  long pour permettre à l'aimantation d'évoluer ou d'être transférée (INEPT par exemple) vers un autre noyau. D'autre moyen peuvent être mise en œuvre pour augmenter le  $T_2$  et c'est ce que nous allons voir dans la suite au chapitre 5.

#### 2.1.4.2 Séquences de polarisation croisée (CP/ double CP) pour un spin $\frac{1}{2}$

Nous allons maintenant aborder les séquences qui nous ont permis d'obtenir nos principaux spectres  $^{13}\text{C}$  et  $^{15}\text{N}$ . La séquence de polarisation croisée (CP) a été développée par S. R. Hartmann et E. L. Hahn en 1962 [18], cette méthode très utilisée en RMN du solide organique permet de transférer l'aimantation (polarisation de spin) d'un noyau à autre à travers l'espace à l'aide du couplage dipolaire. Cette séquence permet d'utiliser la forte abondance et sensibilité de certains noyaux  $I$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$  ...) sur d'autres noyaux  $S$  qui sont faiblement abondant ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ...) pour amplifier leur aimantation et permettre d'obtenir un spectre RMN en un temps raisonnable, d'autant plus que les  $T_1$  du spin  $I$  est souvent bien inférieur à celui du spin  $S$ . Leur gain en sensibilité (hors considération de  $T_1$ ) est donné par (Eq 2. 31) :

$$\frac{|\gamma_I|}{|\gamma_S|} \quad \text{Eq 2. 31}$$

avec  $\gamma_I$  et  $\gamma_S$  respectivement les rapports gyromagnétiques des noyaux  $I$  et  $S$ .

Tout d'abord, il est nécessaire d'appliquer un pulse de  $90^\circ$  sur le noyau  $I$  (noyau abondant) puis appliqué un verrouillage du spin (spin lock) avec une irradiation continue pour maintenir l'aimantation sur  $y$ . Simultanément, une impulsion pendant un temps de contact est appliquée sur l'autre noyau  $S$  (moins abondant) qui respect les conditions de Hartmann-Hahn et enfin généralement un découplage est appliqué sur  $I$  pendant son observation pour améliorer la résolution spectral comme vue précédemment.

Afin de réaliser un transfert efficace, il est essentiel de respecter les conditions de Hartmann-Hahn. En statique, ces conditions sont (Eq 2. 32) :

$$\gamma_I B_{1I} = \gamma_S B_{1S} \quad \text{Eq 2. 32}$$

Et en MAS, ces conditions sont Eq 2. 33(Eq 2. 33) :

$$\gamma_I B_{1I} = \gamma_S B_{1S} \pm n\omega_R \quad \text{Eq 2. 33}$$

avec n un nombre entier (généralement 1, 2 ou 3) et  $\omega_R$  la vitesse angulaire de rotation.

Pour améliorer la robustesse de la séquence CP une séquence de polarisation croisée variable a été développée "*Variable Amplitude Cross-Polarization*" (VACP). [19] Dans ce cas l'impulsion de "*Spin Lock*" est constituée d'une série d'impulsions de phase identique, mais d'amplitudes progressivement augmentées tout au long de la durée du temps de contact (*Figure 2. 20*). Cela permet de traverser plusieurs conditions de Hartmann-Hahn en continue et donc d'être moins sensible aux effets d'offset due à des fréquences de résonances de S très étalées.

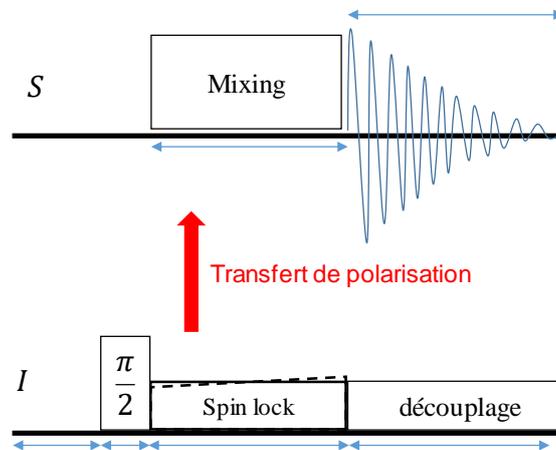


Figure 2. 20 : Schéma de la séquence de CP (VACP ligne pointillée) pour un transfert du noyau I vers le noyau S.

Comme la séquence de CP est basée sur l'interaction dipolaire à travers l'espace, elle n'est pas quantitative et il est possible de faire varier le temps de contact pour mettre évidence des différences de distances interatomiques entre les deux noyaux étudiés.

Enfin, il est possible de répéter le bloc impulsif du CP pour réaliser un double CP ce qui va permettre un double transfert de la polarisation du noyau I vers le noyau S puis revenir sur le noyau I. Il est possible de faire varier les deux de temps de contact et l'avantage de cette séquence est de créer un filtre par le passage de la polarisation entre les deux noyaux et surtout de détecter le noyau le plus sensible ce qui peut conduire à des améliorations de sensibilité.

### 2.1.4.3 Séquence de transfert de polarisation hétéronucléaire par couplage scalaire : INEPT

La séquence *Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfer* (INEPT) [20–23] est une séquence, généralement utilisée sur les noyaux bas possédant un rapport gyromagnétique faible comme le  $^{13}\text{C}$ , pour transférer via le couplage scalaire  $J$  la polarisation du  $^1\text{H}$  au  $^{13}\text{C}$ . Elle est largement utilisée en RMN du liquide où le couplage dipolaire est moyenné à zéro par la réorientation rapide des molécules. Cette séquence est composée de deux blocs séparés par une impulsion de  $90^\circ$ , le 1<sup>er</sup> avec une impulsion  $180^\circ$  entre deux délais  $\tau_1$  créé des cohérences double quanta entre les spins I et S et le 2<sup>ème</sup> bloc composé des mêmes impulsions avec un délai  $\tau_2$  converti ces cohérences 2Q en cohérence simple quanta observable. (Figure 2. 21) Le temps de transfert idéal peut être calculé via le couplage  $J$  entre les deux noyaux.

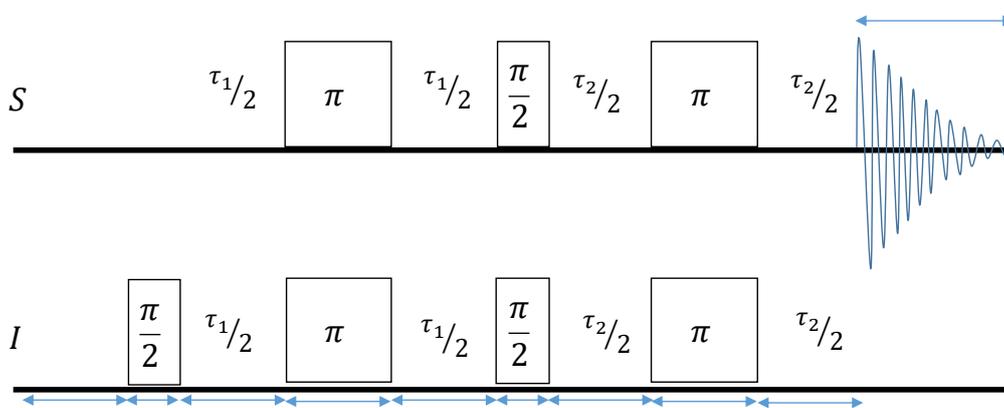


Figure 2. 21 : Schéma de la séquence INEPT entre deux noyaux I et S.

Cette séquence permet de transférer la polarisation par les liaisons, ce qui permet d'avoir une sélectivité via la liaison et d'améliorer l'interprétation des spectres. Cependant, pour avoir le temps de transférer le maximum de polarisation, il est nécessaire d'avoir des temps de relaxation transverses  $T_2$  assez long, cela a donc été un point d'optimisation pour notre étude.

### 2.1.4.4 Séquence double quantum – Single quantum (DQ - SQ)

La séquence *INcredible Natural Abundance Double QUAtum Transfer Experiment* (INADEQUATE) [24–26] est une séquence homonucléaire utilisant le couplage scalaire  $J$ , ce qui permet d'obtenir des informations de connectivités par la liaison chimiques et donc de sonder les connectivités interatomiques. A partir de cette séquence de pulse, la séquence D-H3 (Figure 2. 22) a été développée par M. Deschamps *et al.* en 2011 [27] en utilisant le fait que

lorsque l'interaction dipolaire homonucléaire implique au moins trois spins il existe des termes résiduels qui ne sont pas moyennés sous des conditions MAS et qui permettent alors l'excitation de cohérence 2Q. Cette séquence permet donc d'obtenir des corrélations à deux dimension (2D) homonucléaire par le dipolaire et permet de sonder les interactions interatomiques dans l'espace, ce qui a été utilisé pour effectuer les corrélations  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  avec une grande résolution pour cette thèse.

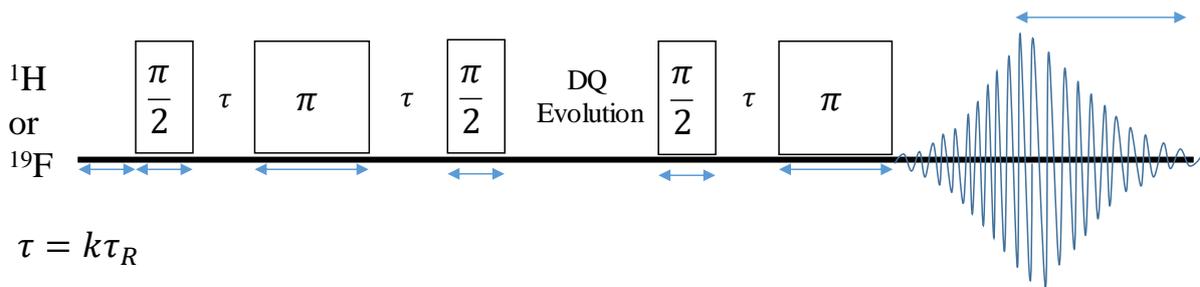


Figure 2. 22 : Schéma de la séquence impulsionnelle D-H3.

#### 2.1.4.5 Séquence de recouplage dipolaire homonucléaire $R2_1^2$

La séquence  $R2_1^2$  est une séquence de recouplage double quanta simple quanta (2Q - 1Q), basé sur la symétrie des impulsions et où le recouplage est obtenu par des conditions particulière liant le champs radio-fréquence et la vitesse de rotation. Nous retrouvons une symétrie autour d'une impulsion  $\pi$  (Figure 2. 23) et une condition de résonance rotationnelle où le champs radio-fréquence est la moitié du la vitesse de rotation permettant de recoupler l'interaction dipolaire.[28,29]

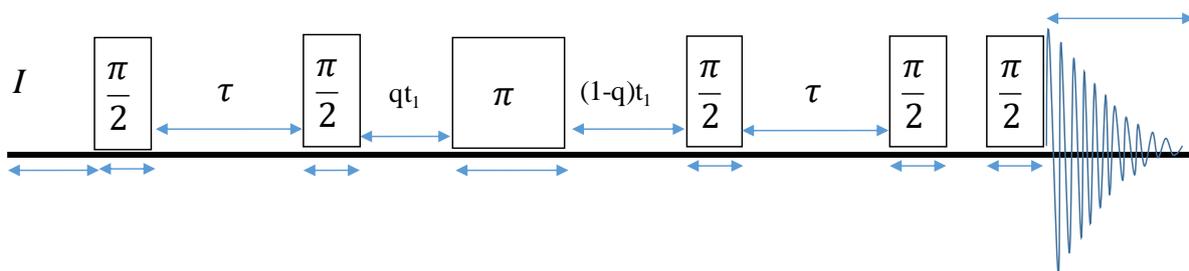


Figure 2. 23 : Schéma de la séquence de recouplage homonucléaire  $R2_1^2$ .

Ce bloc de recouplage est alors utilisé dans une expérience de type INADEQUATE en remplaçant la période d'évolution libre (sous couplage J) par le bloc en question (sous couplage dipolaire). Cette séquence permet donc de réintroduire (avec un facteur d'échelle) l'interaction dipolaire, qui est normalement moyennée par la vitesse de rotation.

### 2.1.4.6 Séquence D-HMQC et recouplage dipolaire hétéronucléaire ( $SR4_1^2$ )

La séquence *Dipolar Heteronuclear Multi-Quantum Correlation* (D-HMQC) [30] est une séquence de corrélation hétéronucléaire qui particulièrement efficace pour obtenir une corrélation en deux dimensions entre un noyau quadripolaire et spin  $\frac{1}{2}$  à travers l'espace par l'interaction dipolaire. Cette séquence est basée sur la séquence HMQC qui est une séquence de corrélation hétéronucléaire par le couplage scalaire J [30,31] et, comme dans la séquence  $R2_1^2$ , la période d'évolution libre sous J est remplacée par le bloc de recouplage sous  $SR4_1^2$ . La séquence D-HMQC est un bon compromis en terme de temps d'optimisation de séquence comparé à la CP sur les quadripolaires qui peut être parfois compliquée à optimiser. Dans cette séquence le couplage dipolaire est réintroduit à l'aide d'une série d'impulsion de  $180^\circ$  synchronisée avec la vitesse de rotation. Seul un écho de Hahn est appliqué sur le noyau I, conditions simplificatrice pour un spin demi-entier, pendant que deux blocs de recouplage séparés par un délai  $\tau_1$  et deux impulsions de  $90^\circ$  sur le noyau S correspondant à l'excitation et la reconversion des termes 2Q générés par l'interaction dipolaire réintroduite entre les spins I et S (Figure 2. 24).

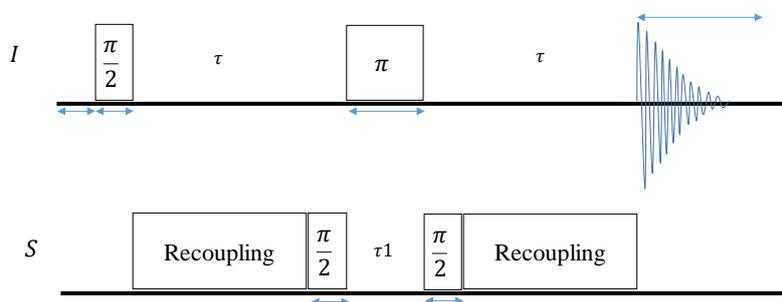


Figure 2. 24 : Schéma de la séquence d'impulsion D-HMQC

Différents blocs de recouplage peuvent être utilisés, celui que nous avons choisi est le  $SR4_1^2$  qui permet de sonder les distances interatomiques et est très efficaces pour recoupler l'interaction dipolaire en présence d'un fort couplage dipolaire homonucléaire  $^1\text{H}$ , ce qui est notre cas dans l'étude des ZIFs. [32] Cette séquence robuste de recouplage est basée sur la synchronisation avec la fréquence de rotation. Pour appliquer efficacement le recouplage il est nécessaire d'employer un champ RF de deux fois la fréquence de rotation. Cette séquence est composée de quatre impulsions successives avec alternances de phases de  $\pm 90^\circ$  par période de rotor. A l'aide de cette séquence il est possible d'obtenir les corrélations  $^{27}\text{Al} - ^1\text{H}$  et de sonder leur proximité et mobilité, c'est que nous allons voir dans le chapitre 4 pourtant sur l'études de MOFs composés d'aluminium.

### 2.1.4.7 Séquence d'échange (EXSY)

La séquence d'échange est une expérience de corrélation en deux dimensions qui permet d'obtenir des informations sur les échanges chimiques dans un solide et qui est souvent utilisée pour obtenir des informations d'autocorrélation. [33–36] Dans cette expérience, l'échange entre des régions ayant des déplacements chimiques différents se manifeste par l'apparition de pics croisés (*cross-peaks*) entre les signaux des sites échangés (*Figure 2. 25*).

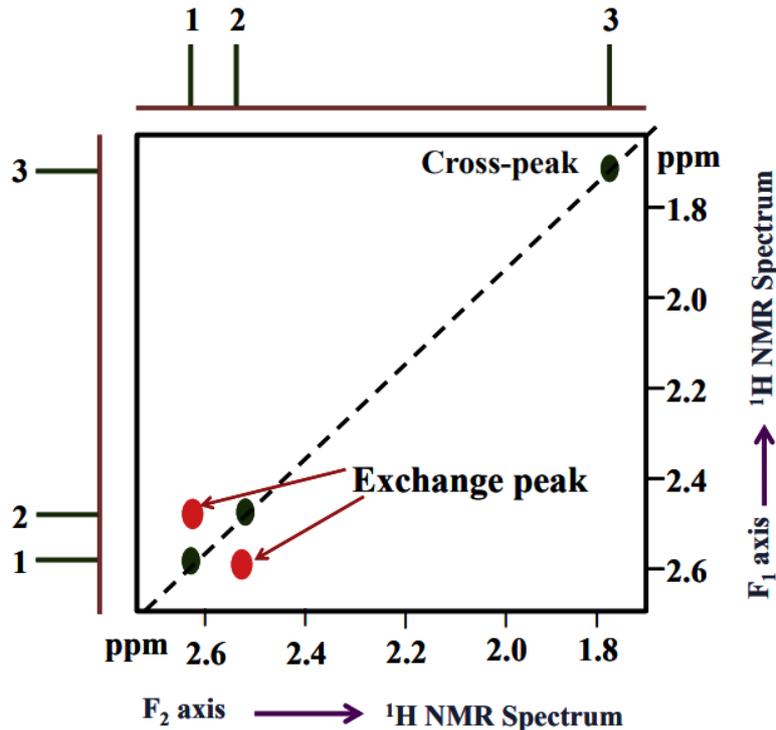


Figure 2. 25 : Schéma de l'expérience d'échange avec des cross-peaks. [37]

Tout d'abord une impulsion de  $90^\circ$  va permettre de placer l'aimantation dans le plan transverse où l'aimantation va évoluer durant un temps d'évolution  $t_1$ . Ensuite une impulsion  $90^\circ$  ramène l'aimantation sur l'axe Z pendant un temps ajustable (temps de mélange  $\tau_{\text{mélange}}$ ) qu'il est possible de varier pour observer l'évolution de l'aimantation en fonction du temps de mélange. Durant ce temps d'échange, si la fréquence d'une configuration change vers une autre configuration (échange chimique et/ou diffusion de spin) cela donnera lieu aux pics de corrélation. Et enfin une dernière impulsion de  $90^\circ$  est appliquée pour ensuite acquérir le signal (*Figure 2. 26*).

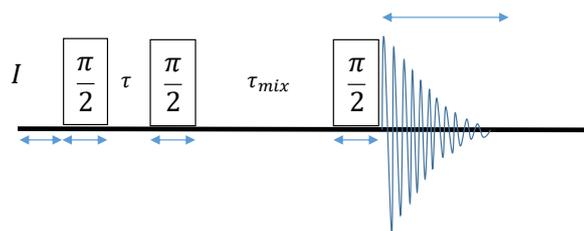


Figure 2. 26 : Schéma de la séquence de pulse de l'ESXY.

### 2.1.4.8 Séquence Multiple Quantum MAS (MQMAS)

La séquence MQMAS a été développée par A. Medek, J. S. Harwood et L. Frydman [38] en 1995 pour permettre une nouvelle façon d'étudier les noyaux quadripolaire car l'interaction de second ordre du couplage quadripolaire n'est pas moyennée par la rotation. Cette séquence permet à l'aide de la rotation à l'angle magique et de la spectroscopie bidimensionnelle multi-quantum (MQ), de refocaliser la partie anisotrope de l'interaction quadripolaire de 2<sup>nd</sup> ordre. Après un traitement mathématique particulier (opération de « cisaillement ») nous obtenons un spectre à deux dimensions avec un spectre MAS conventionnel (axe horizontal) et dans l'autre dimension un spectre isotrope (axe vertical) (Figure 2. 27). Cette séquence permet alors de simplifier le signal car dans la seconde dimension, la position des raies dépend uniquement du déplacement chimique isotrope et du déplacement quadripolaire isotrope et nous n'attendons plus d'élargissement due au couplage quadripolaire de 2<sup>nd</sup> ordre, un site donné signe alors par une raie de type gauss-lorentzienne.

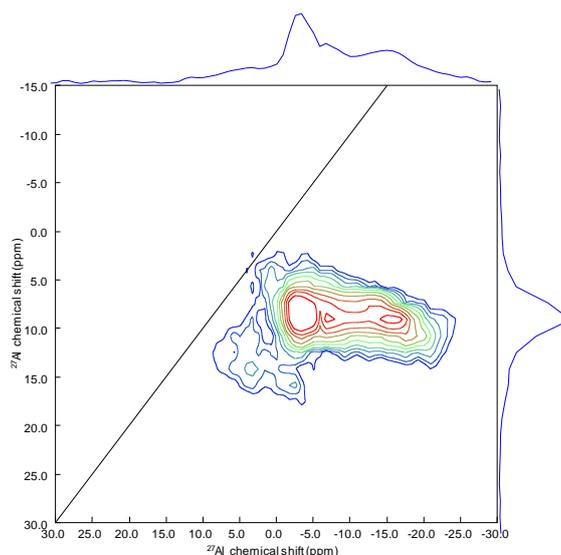
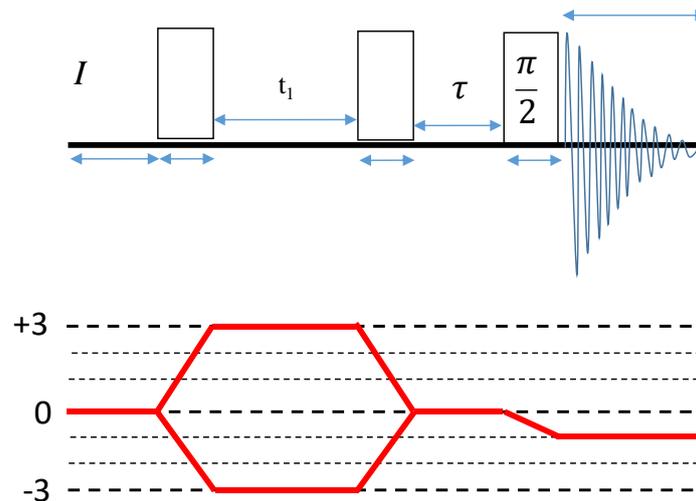


Figure 2. 27 : Spectre (shearing) MQMAS <sup>27</sup>Al (17,6 T / 60 kHz).

Dans cette thèse nous avons utilisé la séquence de MQMAS *z-filter*, [39] qui est composé de trois impulsions séparées par  $t_1$  et  $\tau$ . La première impulsion permet d'exciter les cohérences multi-quanta (triple-quanta, 3Q) qui évoluent pendant  $t_1$ , la deuxième impulsion permet la reconversion des cohérences 3Q en cohérences zéro-quanta suivi d'un filtre « zero-quanta » qui élimine une grande partie des artéfacts. Et enfin la troisième impulsion de  $90^\circ$  permet de reconvertir le signal en une observable 1Q (*Figure 2. 28*).



*Figure 2. 28 : Séquence MQMAS *z-filter* avec son chemin de cohérence.*

C'est la séquence la plus simple et qui est la moins affectée par des effets de relaxation  $T_2$ . Elle a cependant l'inconvénient de générer des distorsions plus au moins importante des formes de raies quadripolaires.

#### **2.1.4.9 Séquence Carr Purcell Meiboom Gill (CPMG)**

La séquence CPMG a été développée par H. Y. Carr, E. M. Purcell, S. Meiboom et D. Gill [40,41] et consiste en un enregistrement d'une série d'écho de Hahn, appelé train d'écho, refocalisant l'aimantation transverse plusieurs fois au cours du temps (*Figure 2. 29*). En rotation à l'angle magique le temps d'écho est synchronisé sur les périodes de rotations. A l'origine élaboré pour mesurer le  $T_2$  [40,41], elle a trouvé une forte utilité pour amplifier le signal RMN en enregistrant plusieurs échos de spin en une seule acquisition. Elle est particulièrement utile pour amplifier le signal RMN des noyaux quadripolaires avec un faible rapport gyromagnétique et faiblement abondant comme le zinc ( $^{67}\text{Zn}$ ). [42] En effet, après avoir obtenu le train d'écho il est possible de sommer les échos pour améliorer le rapport signal sur bruit. Il est aussi possible d'effectuer une transformé de Fourier directement sur le train d'écho pour avoir un spectre

discrétisé, généralement appelé CPMG *spikelets* et utilisé pour des études de formes de raies quadripolaires sur le deutérium par exemple. [43]

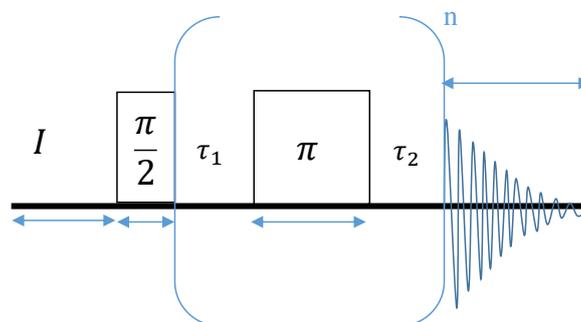


Figure 2. 29 : Schéma de la séquence CPMG.

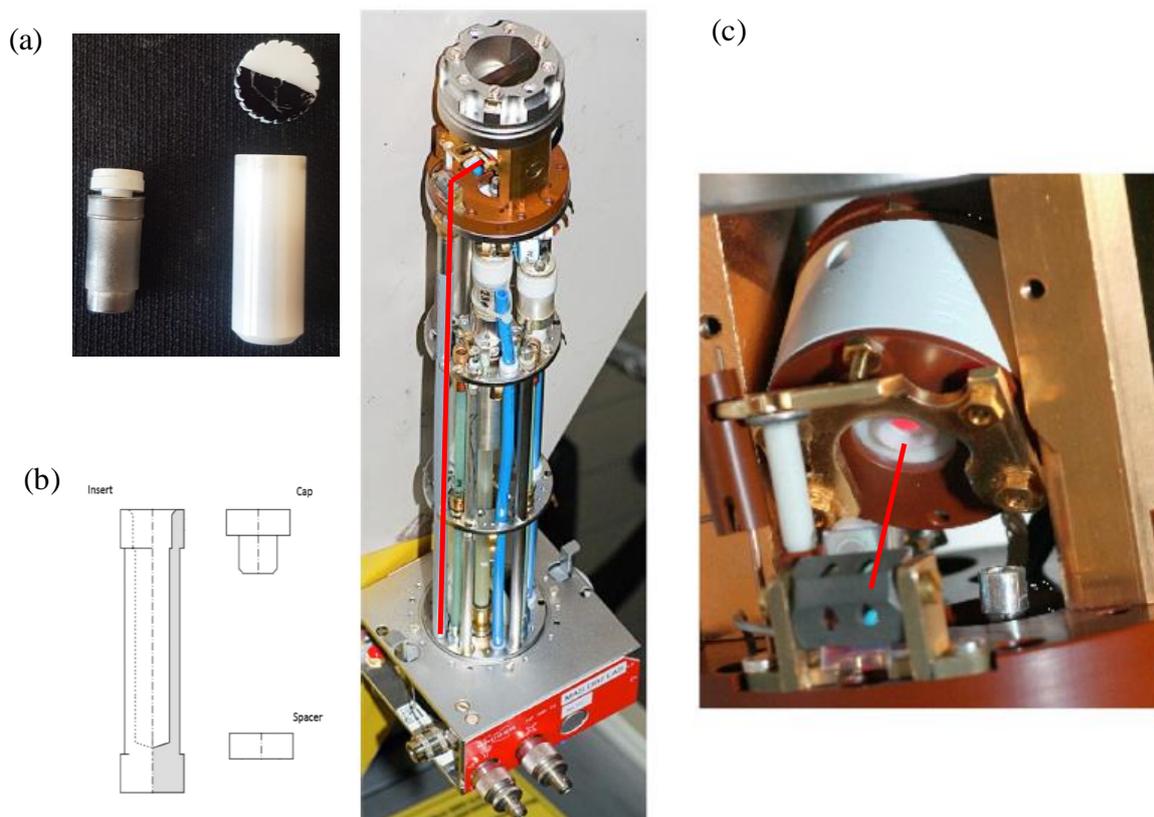
### 2.1.5 RMN en température

Au sein du laboratoire CEMHTI- CNRS, différents outils de RMN à haute température ont été développés [44] [45]. La RMN en température [46] à différente signification, elle peut correspondre à la RMN à 100°C comme la RMN à 2000°C, en effet elle consiste plus au suivie et à la compréhension des phénomènes qui se produisent sur un matériau lors de la montée ou la descente en température. Il est possible de suivre les différents changements de phase d'un matériau [47], la transition vitreuse pour un verre [48] [49] ainsi que les liquides de haute température. [50] [51] Les deux méthodes qui vont être présentées permettent non pas de faire de la RMN à haute température en statique mais en MAS permettent donc suivre l'évolution d'un matériau lors du chauffage avec la résolution de la RMN MAS.

#### 2.1.5.1 RMN MAS en température par chauffage laser

La RMN MAS haute température a été proposée par Tautelle *et al.* [52] en 1989 et a connu un fort intérêt depuis [53–58] avec des caractérisations sur diverses familles de matériaux et à différentes températures pouvant allait jusqu'à 1200 K [59]. Cette méthode de caractérisation in situ possède un avantage considérable comparé à d'autres méthodes comme la DRX in situ qui ne voit permet pas d'obtenir des informations lorsque le matériau est en phase liquide ou amorphe. L'association de la sélectivité atomique et la résolution de la RMN MAS, il est possible d'étudier les liquides [60] et les amorphes de manières précises.

Le montage utilisé pour cette thèse se divise comme sur la *Figure 2. 30* avec une sonde adaptée pour laisser passer une fibre avec le laser diode (en rouge sur la *Figure 2. 30, (c)*) pour venir chauffer le bas d'un creuset en nitrure de bore placé dans un rotor 7 mm dont le fond est ouvert. [61] Ce montage permet de réaliser des acquisitions in situ RMN en condition MAS, il est donc possible de suivre l'évolution d'échantillons solides en température en profitant de la résolution apportée par les conditions MAS.



*Figure 2. 30 : (a) Image et (b) schéma du creuset en nitrure de bore (BN) et (c) de la sonde 7 mm laser MAS du laser.*

Le prochain challenge après le montage est la calibration en température de l'échantillon dans le rotor en rotation. Les températures sont généralement calibrées en utilisant des mesures RMN sur des échantillons qui présentent des propriétés dépendantes à la température comme un changement de phase ou un déplacement de la raie isotrope, comme pour le KBr [62] qui est celui qui nous avons utilisé.

Le principal défaut de cette technique de caractérisation est le gradient thermique induit par un chauffage laser par le bas du creuset (*Figure 2. 31*).

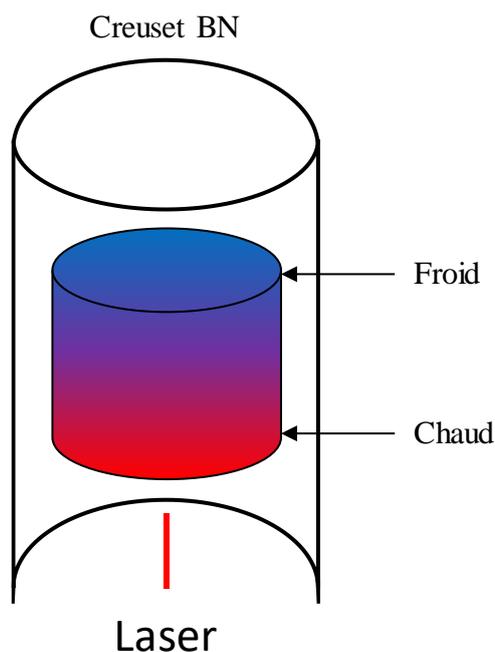


Figure 2. 31 : Schéma d'un insert creuset en BN mettant en évidence le gradient de température.

Des méthodes pour réduire les effets du gradient ont été développées comme celle de D. Jardón-Álvarez *et al.* [61] Cependant pour les matériaux possédant une conductivité thermique faible le gradient thermique au sein de creuset se beaucoup trop fort même si celui est réduit, c'est que nous allons voir dans le chapitre 3 sur le gradient par chauffage laser sur le ZIF-62.

### 2.1.5.2 RMN MAS en température par chauffage à induction

Une méthode alternative de chauffage par induction développée par G. G. Maresh en 1989 [63] qui s'est ensuite développée en chauffage induction en rotation à l'angle magique. [64,65] Cette méthode repose sur un dépôt métallique (platine) qui présente des pertes diélectriques, cela va entraîner un échauffement spontané et si l'échantillon est conducteur, il est possible d'utiliser le chauffage par induction à radiofréquence afin d'effectuer des les expériences RMN à haute température. [63] Ici, le métal déposé est du platine sur un creuset BN qui est ensuite placé dans un rotor 4 mm qui peut atteindre une fréquence de rotation de 10 kHz avec un chauffage homogène le long du rotor obtenu par une irradiation radiofréquence continue sur le canal  $^1\text{H}$ . Le défaut de cette méthode de chauffage par induction est que l'accord de la sonde est fortement impacté (voir impossible à très haut champs magnétique) par le dépôt

métallique sur le creuset et que celui-ci va réduire la pénétration l'onde radiofréquence utilisée pour exciter notre échantillon, ainsi que réduire l'intensité du signal RMN provenant de l'échantillon. Le montage et les conditions expérimentales utilisées pour cette thèse vont être décrites dans le chapitre 3.

### 2.1.6 Simulation RMN

En RMN, il existe plusieurs logiciels qui permette d'effectuer des simulations de spectres RMN. Chaque logiciel possède une spécificité avec un degré différent pour simuler les spectres RMN. Comme par exemple SPINEVOLUTION [66] ou le logiciel SIMPSON [67–70] qui est un outil très précis et performant pour simuler des spectres RMN statique ou MAS en dérivant l'évolution temporelle du système de spin (matrice densité) sous l'effet des Hamiltoniens. Ces logiciels cependant atteignent leur limite dans la simulation de modèle dynamique car ils ne sont pas prévus pour traiter une évolution temporelle des Hamiltoniens provenant de mouvements.

#### 2.1.6.1 EXPRESS

C'est pour cela que nous avons choisi d'utiliser un autre logiciel, EXPRESS (*EXchange Program for RELaxing Spin Systems*) [71] qui permet de simuler les effets de la dynamique des sauts markoviens dans une grande variété d'expériences RMN. Ce logiciel utilise des modèles mathématiques et des algorithmes spécifiques pour simuler la dynamique des sauts markoviens, qui est un processus stochastique. Ces sauts peuvent se produire à différentes échelles de temps et peuvent être influencés par divers facteurs tels que la température, la pression, les interactions moléculaires, etc... En utilisant EXPRESS, les utilisateurs peuvent spécifier les paramètres de leur système, tels que le type de sauts, via une interface graphique en utilisant des angles d'Euler, les paramètres RMN décrivant les interactions en jeu ( $C_Q, \eta_Q$  ...) et exécuter le calcul en faisant varier les paramètres souhaités. Avec EXPRESS, il est possible de simuler différents types d'expériences RMN (Echo quadripolaire, CPMG spikelets, expérience RMN MAS...) sur divers noyaux ( $^1\text{H}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ , ...). EXPRESS simule les formes des raies RMN et les temps de relaxation en résolvant l'équation stochastique de Liouville - von Neumann pour la matrice de densité de spin. [71] L'aspect pratique et méthodologique d'EXPRESS sera abordé dans le chapitre 3 et le chapitre 6.

## 2.2 Diffraction des Rayons X sur poudre (PDRX)

La diffraction de Rayons X (DRX) a été découverte en 1912 par Max von Laue [72] et par la suite très longuement étudié par William L. Bragg en proposant une loi permettant l'interprétation de la diffraction :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

avec  $d$  la distance interatomique,  $\theta$  le demi angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur),  $n$  l'ordre de réflexion (nombre entier) et  $\lambda$  la longueur d'onde des rayons X. La diffraction des rayons X consiste en l'interaction des rayons X avec un cristal, où les rayons X sont diffractés par les plans cristallins et subissent une interférence constructive (Figure 2. 32). La DRX permet donc la détermination structurale de nouvelles phases cristallines, la confirmation de la présence d'une phase cristalline connue et permet de vérifier le caractère amorphe d'un verre ou d'une phase désordonnée.

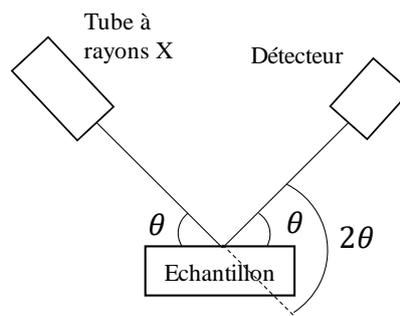


Figure 2. 32 : Schéma de la diffraction des rayons X pour un montage Bragg-Brentano.

Les mesures de DRX sur poudre ont été effectuées avec un diffractomètre D8 Advance (Bruker, géométrie Bragg-Brentano) équipé d'un détecteur LynxEye XE d'ouverture de fenêtre variable et d'une anti cathode en cuivre. Le faisceau incident est composé des deux raies du cuivre :  $K\alpha_1$  ( $\lambda_1=1,5406 \text{ \AA}$ ) et  $K\alpha_2$  ( $\lambda_2=1,5444 \text{ \AA}$ ), et correspond donc à une valeur moyenne de  $\lambda=1,5425 \text{ \AA}$ .

### 2.2.1 In situ en température

Dans le cadre de cette thèse la DRX *in situ* en température permet de suivre l'évolution d'une phase cristalline lorsque que la température augmente jusqu'à la température de fusion. Cela permet de suivre l'évolution du réseau en fonction de la température et de voir comment les différentes familles de plans et paramètres de mailles évoluent avec la température. La DRX *in situ* en température permet de mettre en évidence des phénomènes qui ne sont pas visible ou

très faiblement visible par analyses thermiques conventionnelles (DSC et ATD/ATG) dont en particulier l'effondrement du réseau (amorphisation) avant la fusion du composé.

Les mesures de DRX *in situ* en fonction de la température ont été réalisées sur un diffractomètre D8 Advance Serie II de géométrie Bragg-Brentano (mode  $\theta$ - $\theta$ ) et équipé d'une chambre anti-cathode en cuivre. Les traitements thermiques *in situ* ont été réalisés à l'aide d'un four pouvant monter jusqu'à 1200°C (HTK 1200N – Anton Paar).

## 2.3 Analyses thermiques

Les analyses thermiques d'échantillons permettent de mettre en évidence les transitions de phases et les changements de masses au cours d'un cycle thermique.

### 2.3.1 Calorimétrie différentielle à balayage DSC

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) a été développée E.S. Watson et M.J. O'Neill en 1962. Cette méthode de caractérisation est grandement utilisée en science des matériaux pour observer et mesurer la température des transitions phases cristalline ou amorphe sur divers matériaux. [48,73–75]

La DSC mesure les différences de chaleur absorbées ou libérées par un échantillon par rapport à une référence lorsqu'ils sont soumis à des rampes de température contrôlées. L'échantillon et la référence sont chauffés simultanément à un taux constant, et la différence de chaleur entre les deux est mesurée. Si l'échantillon subit une transition thermique telle qu'une fusion, une cristallisation, une transition vitreuse, etc. Cela entraîne un changement dans sa capacité thermique et se traduit par une différence de chaleur mesurée par la DSC. Lorsque l'échantillon absorbe de la chaleur, la courbe DSC présente un pic endothermique, et à l'inverse, lorsque l'échantillon libère de la chaleur, un pic exothermique est observé.

Dans le cadre de cette thèse, la DSC a été utilisée pour mesure des températures de fusion et des températures de transition vitreuse sous atmosphère contrôlée. Il est aussi important de mettre en place un protocole de chauffage car la température de transition vitreuse est dépendante de la rampe de chauffage [76], par convention nous avons choisi 10°C/min avec un montage Setaram setsys evo 2400 DSC/ATG. Il est aussi possible de coupler la DSC avec l'analyse thermogravimétrique (ATG) pour mesurer les variations de masse au cours de temps et de l'évolution de la température.

## 2.4 Référence

- [1] F. Bloch, Nuclear Induction, *Phys. Rev.* 70 (1946) 460–474. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.70.460>.
- [2] E.M. Purcell, H.C. Torrey, R.V. Pound, Resonance Absorption by Nuclear Magnetic Moments in a Solid, *Phys. Rev.* 69 (1946) 37–38. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.69.37>.
- [3] A. Abragam, L.C. Hebel, The Principles of Nuclear Magnetism, *Am. J. Phys.* 29 (1961) 860–861. <https://doi.org/10.1119/1.1937646>.
- [4] M. Mehring. Principles of High Resolution NMR in Solids. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1983. 342 pp. Cloth \$71.80. ISBN 3-540-11852-7, OpenAIRE - Explore. (n.d.). <https://explore.openaire.eu/search/publication?pid=10.1002%2Fomr.1270211211> (accessed April 24, 2023).
- [5] M. Baldus, Introduction to Solid-State NMR Spectroscopy. By Melinda J. Duer., *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005) 2473–2474. <https://doi.org/10.1002/anie.200485254>.
- [6] E.R. Andrew, A. Bradbury, R.G. Eades, Removal of Dipolar Broadening of Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Solids by Specimen Rotation, *Nature.* 183 (1959) 1802–1803. <https://doi.org/10.1038/1831802a0>.
- [7] I.J. Lowe, Free Induction Decays of Rotating Solids, *Phys. Rev. Lett.* 2 (1959) 285–287. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.2.285>.
- [8] T. Le Marchand, T. Schubeis, M. Bonaccorsi, P. Paluch, D. Lalli, A.J. Pell, L.B. Andreas, K. Jaudzems, J. Stanek, G. Pintacuda, H-Detected Biomolecular NMR under Fast Magic-Angle Spinning, *Chem. Rev.* 122 (2022) 9943–10018. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00918>.
- [9] Solid State NMR Equipment, (n.d.). <https://warwick.ac.uk/fac/sci/physics/research/condensedmatt/nmr/equipment/> (accessed April 24, 2023).
- [10] Réception et mise en service du spectromètre RMN 1,2 GHz d'INFRANALYTICS sur le site de Lille, (n.d.). <https://infranalytix.fr/science/160-reception-et-mise-en-service-du-spectrometre-rmn-1-2-ghz-d-infranalytix-sur-le-site-de-lille-3> (accessed April 24, 2023).
- [11] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, Principales of Nuclear Magnetic Resonance in one and two dimensions, 1987.
- [12] T. Poumeyrol, Résonance Magnétique Nucléaire du soufre-33: Application à la caractérisation des élastomères vulcanisés, (2013).
- [13] E.L. Hahn, Spin Echoes, *Phys. Rev.* 80 (1950) 580–594. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.80.580>.
- [14] H.J. Reich, M. Jautelat, M.T. Messe, F.J. Weigert, J.D. Roberts, Nuclear magnetic resonance spectroscopy. Carbon-13 spectra of steroids, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 7445–7454. <https://doi.org/10.1021/ja01054a037>.
- [15] A.E. Bennett, C.M. Rienstra, M. Auger, K.V. Lakshmi, R.G. Griffin, Heteronuclear decoupling in rotating solids, *J. Chem. Phys.* 103 (1995) 6951–6958. <https://doi.org/10.1063/1.470372>.
- [16] B. M. Fung, A. K. Khitrin, and Konstantin Ermolaev, An Improved Broadband Decoupling Sequence for Liquid Crystals and Solids, *J. Magn. Reson.* 142 (1999) 97–101. <https://doi.org/10.1006/jmre.1999>.
- [17] G. Comellas, J.J. Lopez, A.J. Nieuwkoop, L.R. Lemkau, C.M. Rienstra, Straightforward, effective calibration of SPINAL-64 decoupling results in the enhancement of sensitivity and resolution of biomolecular solid-state NMR, *J. Magn. Reson.* 209 (2011) 131–135. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2010.12.011>.

- [18] S.R. Hartmann, E.L. Hahn, Nuclear Double Resonance in the Rotating Frame, *Phys. Rev.* 128 (1962) 2042–2053. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.128.2042>.
- [19] Olve B. Peersen, Xiaoling Wu, Irina Kustanovich, Steven O. Smith, Variable-Amplitude Cross-Polarization MAS NMR, *J. Magn. Reson.* 104 (1993).
- [20] C.A. Fyfe, K.C. Wong-Moon, Y. Huang, H. Grondey, INEPT Experiments in Solid-State NMR, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 10397–10398. <https://doi.org/10.1021/ja00146a031>.
- [21] O.W. Sørensen, R.R. Ernst, Elimination of spectral distortion in polarization transfer experiments. Improvements and comparison of techniques, *J. Magn. Reson.* 1969. 51 (1983) 477–489. [https://doi.org/10.1016/0022-2364\(83\)90300-1](https://doi.org/10.1016/0022-2364(83)90300-1).
- [22] D.P. Burum, R.R. Ernst, Net polarization transfer via a J-ordered state for signal enhancement of low-sensitivity nuclei, *J. Magn. Reson.* 1969. 39 (1980) 163–168. [https://doi.org/10.1016/0022-2364\(80\)90168-7](https://doi.org/10.1016/0022-2364(80)90168-7).
- [23] G.A. Morris, R. Freeman, Enhancement of nuclear magnetic resonance signals by polarization transfer, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 760–762. <https://doi.org/10.1021/ja00497a058>.
- [24] A. Bax, R. Freeman, T.A. Frenkiel, An NMR technique for tracing out the carbon skeleton of an organic molecule, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2102–2104. <https://doi.org/10.1021/ja00398a044>.
- [25] A. Lesage, M. Bardet, L. Emsley, Through-Bond Carbon–Carbon Connectivities in Disordered Solids by NMR, *J. Am. Chem. Soc.* 121 (1999) 10987–10993. <https://doi.org/10.1021/ja992272b>.
- [26] A.S. Borisov, P. Hazendonk, P.G. Hayes, Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: A Review of Modern Techniques and Applications for Inorganic Polymers, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.* 20 (2010) 183–212. <https://doi.org/10.1007/s10904-010-9358-5>.
- [27] M. Deschamps, F. Fayon, S. Cadars, A.-L. Rollet, D. Massiot, <sup>1</sup>H and <sup>19</sup>F ultra-fast MAS double-quantum single-quantum NMR correlation experiments using three-spin terms of the dipolar homonuclear Hamiltonian, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 8024. <https://doi.org/10.1039/c0cp02202k>.
- [28] Q. Wang, B. Hu, O. Lafon, J. Trébosc, F. Deng, J.P. Amoureux, Double-quantum homonuclear NMR correlation spectroscopy of quadrupolar nuclei subjected to magic-angle spinning and high magnetic field, *J. Magn. Reson.* 200 (2009) 251–260. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2009.07.009>.
- [29] G. Hou, S. Yan, S. Sun, Y. Han, I.-J.L. Byeon, J. Ahn, J. Concel, A. Samoson, A.M. Gronenborn, T. Polenova, Spin Diffusion Driven by R-Symmetry Sequences: Applications to Homonuclear Correlation Spectroscopy in MAS NMR of Biological and Organic Solids, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 3943–3953. <https://doi.org/10.1021/ja108650x>.
- [30] A. Lesage, D. Sakellariou, S. Steuernagel, L. Emsley, Carbon–Proton Chemical Shift Correlation in Solid-State NMR by Through-Bond Multiple-Quantum Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 120 (1998) 13194–13201. <https://doi.org/10.1021/ja983048+>.
- [31] A. Bax, R.H. Griffey, B.L. Hawkins, Correlation of proton and nitrogen-15 chemical shifts by multiple quantum NMR, *J. Magn. Reson.* 1969. 55 (1983) 301–315. [https://doi.org/10.1016/0022-2364\(83\)90241-X](https://doi.org/10.1016/0022-2364(83)90241-X).
- [32] B. Hu, J. Trébosc, J.P. Amoureux, Comparison of several hetero-nuclear dipolar recoupling NMR methods to be used in MAS HMQC/HSQC, *J. Magn. Reson.* 192 (2008) 112–122. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2008.02.004>.
- [33] Melinda J. Duer, *Solid State NMR Spectroscopy: Principles and Applications*, 2001.

- [34] J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst, Investigation of exchange processes by two-dimensional NMR spectroscopy, *J. Chem. Phys.* 71 (1979) 4546–4553. <https://doi.org/10.1063/1.438208>.
- [35] K. Zhu, C.A. O’Keefe, V.N. Vukotic, R.W. Schurko, S.J. Loeb, A molecular shuttle that operates inside a metal–organic framework, *Nat. Chem.* 7 (2015) 514–519. <https://doi.org/10.1038/nchem.2258>.
- [36] S.K. Davidowski, G.P. Holland, Solid-State NMR Characterization of Mixed Phosphonic Acid Ligand Binding and Organization on Silica Nanoparticles, *Langmuir.* 32 (2016) 3253–3261. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b03933>.
- [37] C. Karunakaran, P. Santharaman, M. Balamurugan, <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, in: *Spin Reson. Spectrosc.*, Elsevier, 2018: pp. 49–110. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813608-9.00002-2>.
- [38] A. Medek, J.S. Harwood, L. Frydman, Multiple-Quantum Magic-Angle Spinning NMR: A New Method for the Study of Quadrupolar Nuclei in Solids, *J. Am. Chem. Soc.* 117 (1995) 12779–12787. <https://doi.org/10.1021/ja00156a015>.
- [39] J.-P. Amoureux, C. Fernandez, S. Steuernagel, ZFiltering in MQMAS NMR, *J. Magn. Reson. A.* 123 (1996) 116–118. <https://doi.org/10.1006/jmra.1996.0221>.
- [40] H. Y. CARR, E. M. PURCELL, Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments, *Phys. Rev.* 94 (1954) 630–638. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.94.630>.
- [41] S. Meiboom, D. Gill, Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times, *Rev. Sci. Instrum.* 29 (1958) 688–691. <https://doi.org/10.1063/1.1716296>.
- [42] D. Koppelaar, P. Ellis, Annual Report 2000 Macromolecular Structure and Dynamics, *Annu. Rep.* (2000).
- [43] F.H. Larsen, H.J. Jakobsen, P.D. Ellis, N.Chr. Nielsen, Molecular dynamics from <sup>2</sup>H Quadrupolar Carr–Purcell–Meiboom–Gill solid-state NMR spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* 292 (1998) 467–473. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00777-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00777-5).
- [44] V. Lacassagne, C. Bessada, B. Ollivier, D. Massiot, P. Florian, and J.-P. Coutures, Étude de la transition solide/liquide de la cryolithe par résonance magnétique nucléaire de <sup>27</sup>Al, <sup>23</sup>Na et <sup>19</sup>F, *Comptes Rendus L’Académie Sci - Ser IIB.* 325 (1997) 91–98.
- [45] C. Bessada, V. Lacassagne, D. Massiot, P. Florian, J.-P. Coutures, E. Robert and B. Gilbert, Structural and dynamic approaches of molten salts by high temperature spectroscopies, *Z. Naturforsch - Sect J Phys Sci.* 54 (1999) 162–166.
- [46] J.F. Stebbins, Nuclear magnetic resonance at high temperature, *Chem. Rev.* 91 (1991) 1353–1373. <https://doi.org/10.1021/cr00007a004>.
- [47] D.R. Spearing, I. Farnan, J.F. Stebbins, Dynamics of the Phase Transitions in Quartz and Cristobalite as Observed by In situ High Temperature <sup>29</sup>Si and <sup>17</sup>O NMR, (n.d.).
- [48] M.T. Kalichevsky, E.M. Jaroszkiewicz, S. Ablett, J.M.V. Blanshard, P.J. Lillford, The glass transition of amylopectin measured by DSC, DMTA and NMR, *Carbohydr. Polym.* 18 (1992) 77–88. [https://doi.org/10.1016/0144-8617\(92\)90129-E](https://doi.org/10.1016/0144-8617(92)90129-E).
- [49] R. Ruan, Z. Long, P. Chen, V. Huang, S. Almaer, I. Taub, Pulse NMR Study of Glass Transition in Maltodextrin, *J. Food Sci.* 64 (1999) 6–9. <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1999.tb09850.x>.
- [50] J.F. Stebbins, I. Farnan, Effects of High Temperature on Silicate Liquid Structure: A Multinuclear NMR Study, *Science.* 255 (1992) 586–589. <https://doi.org/10.1126/science.255.5044.586>.
- [51] Brent T. Poe, Paul F. McMillan, Bertrand Coté, Dominique Massiot, Jean-Pierre Coutures, Structure and Dynamics in Calcium Aluminate Liquids: High-Temperature <sup>27</sup>Al NMR and Raman Spectroscopy - Poe - 1994 - *Journal of the American Ceramic Society - Wiley Online Library*, 77 (1994) 1832–1838.

- [52] F. Taulelle, J.P. Coutures, D. Massiot, J.P. Rifflet, High and very high temperature NMR, *Bull Magn Reson.* 11 (1989) 318–320.
- [53] H. Ernst, D. Freude, T. Mildner, I. Wolf, Laser-supported high-temperature MAS NMR for time-resolved in situ studies of reaction steps in heterogeneous catalysis, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 6 (1996) 147–156. [https://doi.org/10.1016/0926-2040\(95\)01214-1](https://doi.org/10.1016/0926-2040(95)01214-1).
- [54] S. Wegner, L. Van Wüllen, G. Tricot, The structure of phosphate and borosilicate glasses and their structural evolution at high temperatures as studied with solid state NMR spectroscopy: Phase separation, crystallisation and dynamic species exchange, *Solid State Sci.* 12 (2010) 428–439. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2009.03.021>.
- [55] M.T. Dunstan, J.M. Griffin, F. Blanc, M. Leskes, C.P. Grey, Ion Dynamics in  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  Studied by Solid-State NMR and First-Principles Calculations, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 24255–24264. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b06647>.
- [56] L. Muñoz-Senovilla, S. Venkatachalam, F. Muñoz, L. Van Wüllen, Relationships between fragility and structure through viscosity and high temperature NMR measurements in  $\text{Li}_2\text{O-ZnO-P}_2\text{O}_5$  phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids.* 428 (2015) 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2015.08.006>.
- [57] M. Mangstl, J. Weber, D. Jardón-Álvarez, O. Burghaus, B. Roling, J. Schmedt auf der Günne, Investigation of Bistetramethylammonium Hydrogencyclotriphosphate-A Molecular Rotor?, *Chem. - Eur. J.* 24 (2018) 8756–8759. <https://doi.org/10.1002/chem.201800980>.
- [58] H. Kirchhain, L. van Wüllen, Solid state NMR at very high temperatures, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 114–115 (2019) 71–85. <https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2019.05.006>.
- [59] L. Van Wüllen, G. Schwering, E. Naumann, M. Jansen, MAS-NMR at very high temperatures, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 26 (2004) 84–86. <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2004.03.001>.
- [60] D.B. Ferguson, T.R. Krawietz, J.F. Haw, Two-dimensional correlation of solid state and liquid state NMR using a laser temperature jump, *Chem. Phys. Lett.* 229 (1994) 71–74. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(94\)01019-6](https://doi.org/10.1016/0009-2614(94)01019-6).
- [61] D. Jardón-Álvarez, J. Schmedt auf der Günne, Reduction of the temperature gradients in laser assisted high temperature MAS NMR, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 94 (2018) 26–30. <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2018.08.002>.
- [62] K.R. Thurber, R. Tycko, Measurement of sample temperatures under magic-angle spinning from the chemical shift and spin-lattice relaxation rate of  $^{79}\text{Br}$  in KBr powder, *J. Magn. Reson.* 196 (2009) 84–87. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2008.09.019>.
- [63] G.G. Maresch, R.D. Kendrick, C.S. Yannoni, High-temperature NMR using inductive heating, *Rev. Sci. Instrum.* 61 (1990) 77–80. <https://doi.org/10.1063/1.1141903>.
- [64] H. Kirchhain, J. Holzinger, A. Mainka, A. Spörhase, S. Venkatachalam, A. Wixforth, L. van Wüllen, High-temperature MAS-NMR at high spinning speeds, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 78 (2016) 37–39. <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2016.06.003>.
- [65] D.B. Ferguson, J.F. Haw, Transient Methods for in Situ NMR of Reactions on Solid Catalysts Using Temperature Jumps, *Anal. Chem.* 67 (1995) 3342–3348. <https://doi.org/10.1021/ac00114a034>.
- [66] M. Veshtort, R.G. Griffin, SPINEVOLUTION: A powerful tool for the simulation of solid and liquid state NMR experiments, *J. Magn. Reson.* 178 (2006) 248–282. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2005.07.018>.
- [67] M. Bak, J.T. Rasmussen, N.C. Nielsen, SIMPSON: A General Simulation Program for Solid-State NMR Spectroscopy, *J. Magn. Reson.* 147 (2000) 296–330. <https://doi.org/10.1006/jmre.2000.2179>.

- [68] M. Bak, J.T. Rasmussen, N.Chr. Nielsen, SIMPSON – An important driver for numerical simulations in solid-state NMR spectroscopy, *J. Magn. Reson.* 213 (2011) 401–403. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2011.08.002>.
- [69] Z. Tošner, R. Andersen, B. Stevansson, M. Edén, N.Chr. Nielsen, T. Vosegaard, Computer-intensive simulation of solid-state NMR experiments using SIMPSON, *J. Magn. Reson.* 246 (2014) 79–93. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2014.07.002>.
- [70] D.W. Juhl, Z. Tošner, T. Vosegaard, Versatile NMR simulations using SIMPSON, in: *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, Elsevier, 2020: pp. 1–59. <https://doi.org/10.1016/bs.arnmr.2019.12.001>.
- [71] R.L. Vold, G.L. Hoatson, Effects of jump dynamics on solid state nuclear magnetic resonance line shapes and spin relaxation times, *J. Magn. Reson.* 198 (2009) 57–72. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2009.01.008>.
- [72] W. Friedrich, P. Knipping, M. Laue, Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen, *Ann. Phys.* 346 (1913) 971–988. <https://doi.org/10.1002/andp.19133461004>.
- [73] P. Maitra, J. Ding, H. Huang, S.L. Wunder, Poly(ethylene oxide) Silanated Nanosize Fumed Silica: DSC and TGA Characterization of the Surface, *Langmuir.* 19 (2003) 8994–9004. <https://doi.org/10.1021/la034048c>.
- [74] A.P. Gray, Polymer crystallinity determinations by DSC, *Thermochim. Acta.* 1 (1970) 563–579. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(70\)80008-9](https://doi.org/10.1016/0040-6031(70)80008-9).
- [75] A.-M. Zahra, C.Y. Zahra, B. Piriou, DSC and Raman studies of lead borate and lead silicate glasses, *J. Non-Cryst. Solids.* 155 (1993) 45–55. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(93\)90470-I](https://doi.org/10.1016/0022-3093(93)90470-I).
- [76] L.C. Thomas, Use of multiple heating rate DSC and modulated temperature DSC to detect and analyze temperature-time-dependent transitions in materials, (2001) 26–31.



## **Chapitre 3 : Méthodologies**



### 3 Méthodologies

Après avoir vu une approche théorique des méthodes expérimentales, ici une approche plus pratique est mise en avant. En effet, lors de pratiques expérimentales, il est essentiel d'optimiser les différents paramètres pour améliorer l'efficacité et la reproductibilité des expériences. Dans cette étude, les paramètres de synthèses ainsi que les paramètres RMN ont fait l'objet d'une optimisation approfondie.

#### 3.1 Mécanosynthèse de ZIFs

La mecanosynthèse de ZIF est une voie alternative de synthèse plus simple, plus rapide, plus économe et plus écologique [1,2] que d'autres comme la synthèse solvothermal qui consomme beaucoup plus solvant par exemple. Dans cette étude, les synthèses ont été effectuées via avec un broyeur Retsch MM400 (*Figure 3. 1*) avec deux jars et deux billes de 10 mm de diamètre en acier inoxydable dans chaque jar. Les jars possèdent un joint en téflon permettant d'avoir une meilleure étanchéité et réduire l'évaporation ou la fuite de liquide. La quasi-totalité des échantillons ont été synthétisé par mecanosynthèse.



*Figure 3. 1 : Photographies du broyeur Retsch MM400 et des jars en acier inoxydables. [3]*

Tous les échantillons ont été ensuite lavé suivant un protocole adapté de l'étude de Nozari et al. [4], c'est-à-dire mélangé avec du dichlorométhane (DCM) puis centrifugés pendant 20 minutes à 40 rpm et la poudre a été récupérée à l'aide d'une spatule. Cette procédure a été reprise avec du diméthylformamide (DMF). Le produit fini a ensuite été activé, c'est-à-dire un séché dans une étuve sous vide à 150°C pendant 12 heures.

### 3.1.1 Mécanosynthèse de ZIF-62 à différentes compositions $[\text{Zn}(\text{Im})_{2-x}(\text{blm})_x]$

Le ZIF-62  $[\text{Zn}(\text{Im})_{2-x}(\text{blm})_x]$  peut être synthétisé à différente composition en ajustant le ratio  $x$ , qui est le taux de benzimidazole (blm). Certaines compositions sont difficilement synthétisables (*Figure 3. 2*) et dans cette thèse nous nous sommes concentrés sur des compositions entre  $x = 0,25$  jusqu'à  $x = 0,05$ .

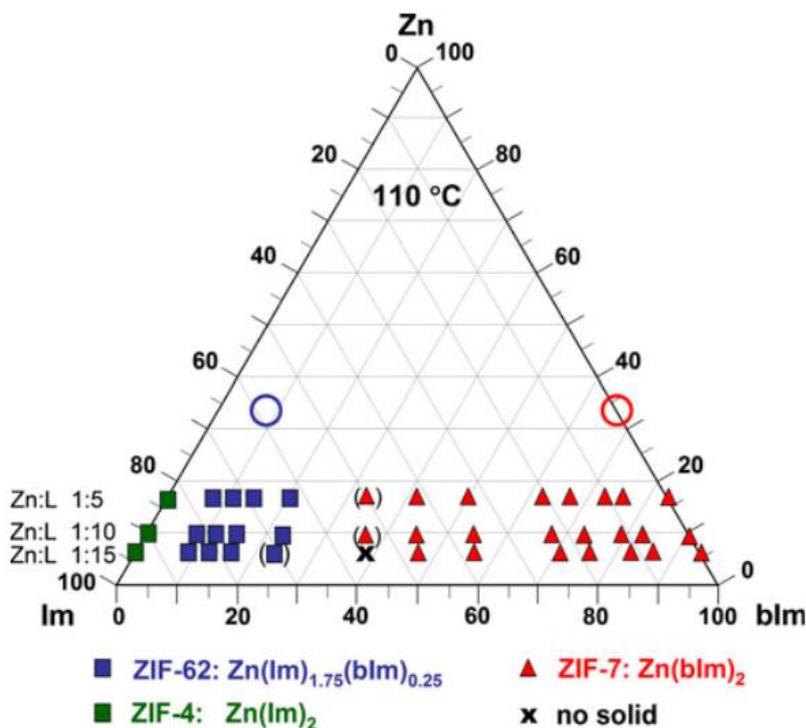


Figure 3. 2 : Diagramme de ternaire du ZIF-62 construit à partir des PDRX. [5]

Le protocole de mécanosynthèse établi par Thorn et al. [1] nous a permis de synthétiser rapidement et en quantité raisonnable, environ 200 mg par synthèse, différentes compositions de ZIF-62 pour pouvoir les caractériser via les différentes techniques de caractérisations présentées dans le chapitre 2. Dans cette étude, nous sommes restés sur des compositions simples avec le zinc comme centre métallique, l'imidazole et benzimidazole comme liant en ajustant uniquement le ratio des liants.

Quelques ajustements ont dû être effectués par rapport au protocole de base pour avoir une répétabilité quasi identique pour chaque synthèse. Les paramètres utilisés sont donc un broyage pendant 30 minutes à une fréquence de 30 Hz avec 75  $\mu\text{L}$  de DMF au lieu des 50  $\mu\text{L}$  de l'étude de Thorn et al. Le *Tableau 4-3* récapitule les compositions et masses de réactifs nécessaires pour les synthèses des compositions variant de  $x = 0,25$  à  $x = 0,05$ . La synthèse nécessite un mélange molaire précis des liants par rapport au centre métallique. L'oxyde de zinc

(ZnO) en poudre nanométrique est utilisé en tant que réactif pour le centre métallique associé avec une très faible quantité de sels (acétate dihydrate de Zinc). L'utilisation d'une poudre nanométrique est cruciale pour favoriser la réactivité. [1,6] Il a aussi été montré que l'ajout d'une faible quantité sel favorise la réactivité. [1,7,8] Enfin, les ligands et le solvant sont ajoutés.

Composition échantillon, (x-2/ x) (mmol)	Oxyde de zinc, ZnO (mg)	Acetate de zinc, Zn(Ac) (mg)	Imidazole, Im (mg)	Benzimidazole, bIm (mg)	DMF (μL)
Masse molaire (g. mol <sup>-1</sup> )	81,38	219,51	68,077	118,14	
1,75 / 0,25	160,4	4,4	238,2	59	100
1,80 / 0,20	160,4	4,4	244,8	47,2	100
1,85 / 0,15	160,4	4,4	251,6	35,4	100
1,90 / 0,10	160,4	4,4	258,4	23,6	100
1,95 / 0,05	160,4	4,4	265,2	11,8	100

Tableau 4-3: Tableau récapitulatif des masses molaires et masses des réactifs pour la synthèse des différentes compositions avec 100 μL de solvant (DMF).

Après avoir synthétisé la composition souhaitée la caractérisation la plus rapide et simple pour vérifier le bon déroulement de la synthèse et la PDRX, (Figure 3. 3) qui permet de vérifier la bonne cristallinité de l'échantillon. De plus, il est possible de voir des changements structuraux en variant le taux de bIm, la diffraction autour de 9° semble évoluer et ressemble au ZIF-4 en polymorphe cag pour les compositions avec un taux de bIm plus élevé, x = 0,25 à x = 0,15, et de même pour le reste des diffractions qui semblent plus proches d'un ZIF-4 cag que d'un ZIF-4 zni. Mais pour des taux plus faible, de x = 0,10 à x = 0,05, le diffractogramme se rapproche plus du ZIF-4 zni, avec l'apparition d'une diffraction très faiblement intense autour de 8° et les différentes diffractions autour de 15°/16° qui ressemble plus aux diffractions du polymorphe zni. Finalement, le principal problème de la mécanosynthèse est l'amorphisation des poudres car en effet si la synthèse est réalisée à trop haute fréquence de broyage ou pendant trop longtemps les échantillons peuvent et/ou ont tendances à s'amorphiser. [2]

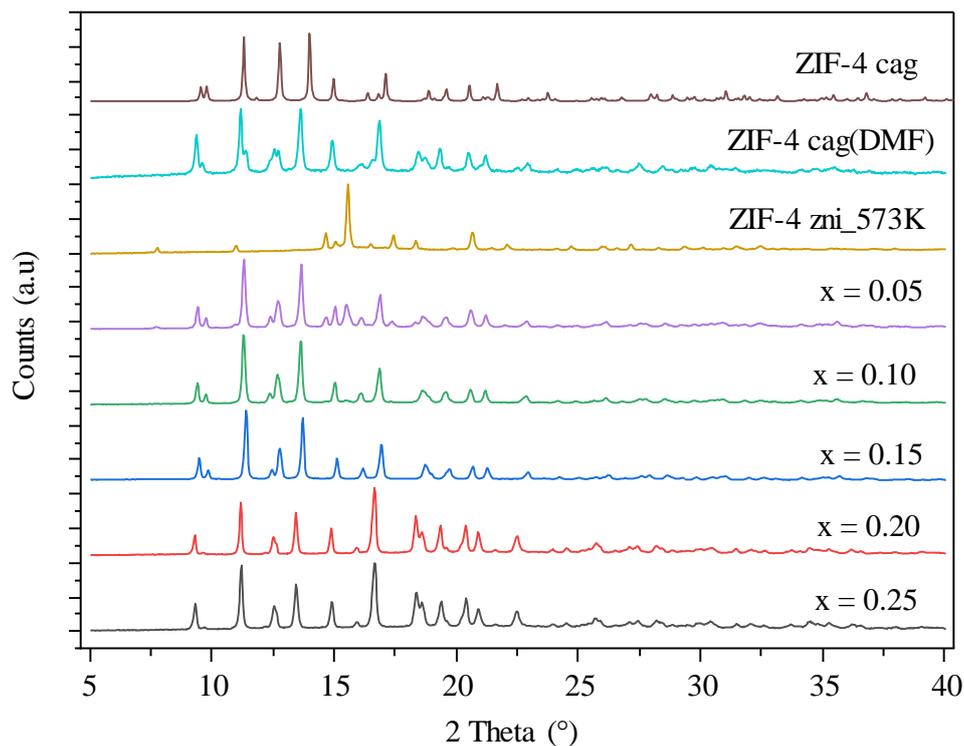


Figure 3. 3 : Diffractogrammes des ZIF-62 à différentes compositions de  $x = 0,25$  à  $x = 0,05$  et différents polymorphes du ZIF-4, cag(DMF), cag et zni.

### 3.1.2 Mécanosynthèse de ZIF-62 deutérés

Afin de pouvoir étudier la dynamique des ZIFs et en particulier celle du ZIF-62 nous avons synthétisés des ZIF-62 deutérés à différentes compositions. Pour synthétiser un ZIF-62 deutéré (D-ZIF-62), la méthode de synthèse est quasi identique à l'exception de l'imidazole (Im), qui est un imidazole complètement deutéré (D-Im). (Figure 3. 4)

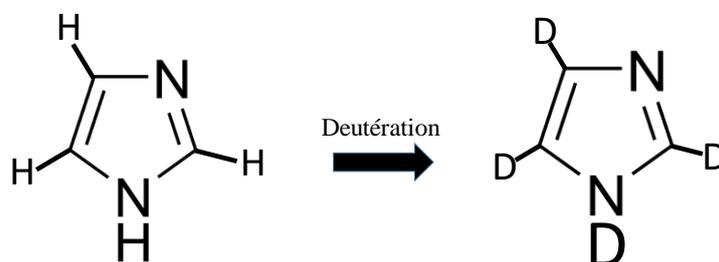


Figure 3. 4 : Deutération d'un imidazole sur les 4 positons des protons.

L'utilisation d'un D-Im nous a permis de synthétiser un ZIF-62 deutéré mais la réactivité du D-Im est moindre comparé à celle de l'imidazole protoné. C'est pour cela que la synthèse de D-ZIF-62 a fait l'objet d'une optimisation pour trouver les paramètres de synthèses permettant l'obtention d'un D-ZIF-62 cristalliser pour  $x = 0,25$ .

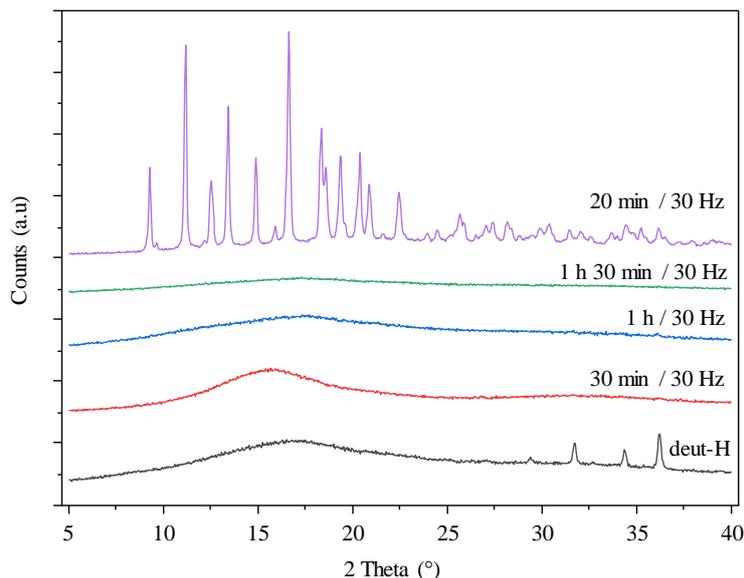


Figure 3. 5 : Diffractogrammes du D-ZIF-62 pour  $x = 0,25$  avec différents paramètres de synthèses.

Pour obtenir un D-ZIF-62 cristallisé plusieurs modifications des paramètres ont été effectuées. Tout d'abord nous avons essayé d'augmenter la réactivité du D-Im en reprotonant la liaison azote-deutérium (N-D) en le laissant dans l'eau distillé pendant quelques heures (2 h) puis en séchant pour récupérer l'Im. Cela n'a pas été concluant car sur le diffractogramme noir (Figure 3. 5) le D-ZIF-62 est amorphe et nous retrouvons des pics de diffractions autour de  $33^\circ$  qui sont caractéristiques de ZnO. Cela signifie que la réaction n'est pas complète et que nous n'avons pas synthétisé correctement l'échantillon. Si nous effectuons la synthèse en suivant le protocole précédente de 30 min et 30 Hz, la réaction est complète mais le D-ZIF-62 s'amorphise probablement à cause du broyage (Figure 3. 5, diffractogramme rouge), d'autres volumes de solvants ont été testés pour essayer de d'augmenter la cristallinité mais sans succès. D'autres essais avec des temps de broyage plus long (1 h et 1 h 30) ont permis d'obtenir une synthèse complète (consommation totale du ZnO) mais avec un D-ZIF-62 amorphe mécaniquement (appelé D-aZIF-62) (Figure 3. 5, diffractogrammes, bleu et vert). Finalement en réduisant le temps de broyage à 20 min, il est possible d'obtenir le D-ZIF-62 cristallisé (Figure 3. 5, diffractogramme violet). Il semblerait donc bien que la réactivité du D-Im soit différente de celle de l'Im et impacte la cristallinité de l'échantillon. C'est pour cela qu'il n'a pas été possible

de synthétiser un D-ZIF-62 à une autre composition que pour  $x = 0,25$ . Cependant la RMN du  $^{13}\text{C}$  nous montre que les D-ZIF-62 amorphes obtenues par mécanosynthèse ont bien une structure très proche du ZIF-62 cristallisé : nous retrouvons les différents massifs à environ 115 ppm, 123 ppm, 142 ppm et 150 ppm. (Figure 3. 6) Nous voyons aussi bien que l'amorphisation de l'échantillon affecte la largeur de raie : ici le spectre du D-aZIF-62 (en bleu) à une largeur de raie plus importante que le spectre du D-ZIF-62 (en vert). Cet élargissement de raie est dû à la distribution des paramètres RMN causé par la distribution aléatoire des positionnements des Ims autour du centre métallique, elle-même causée par l'amorphisation mécanique de l'échantillon.

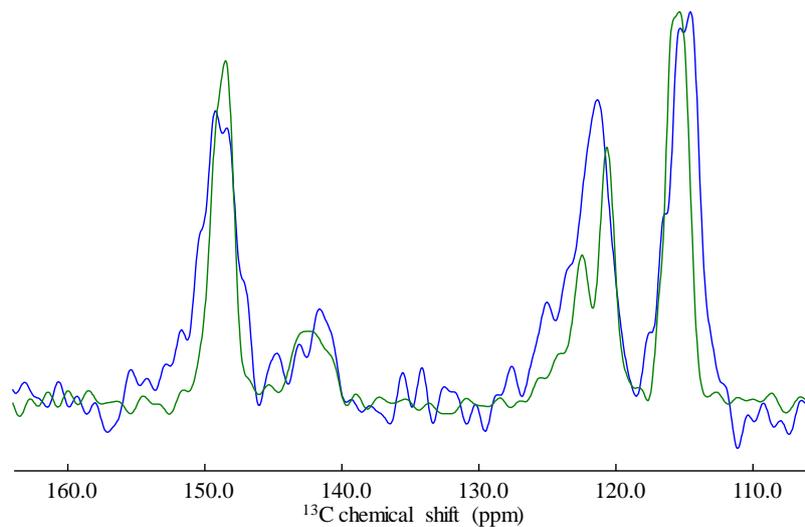


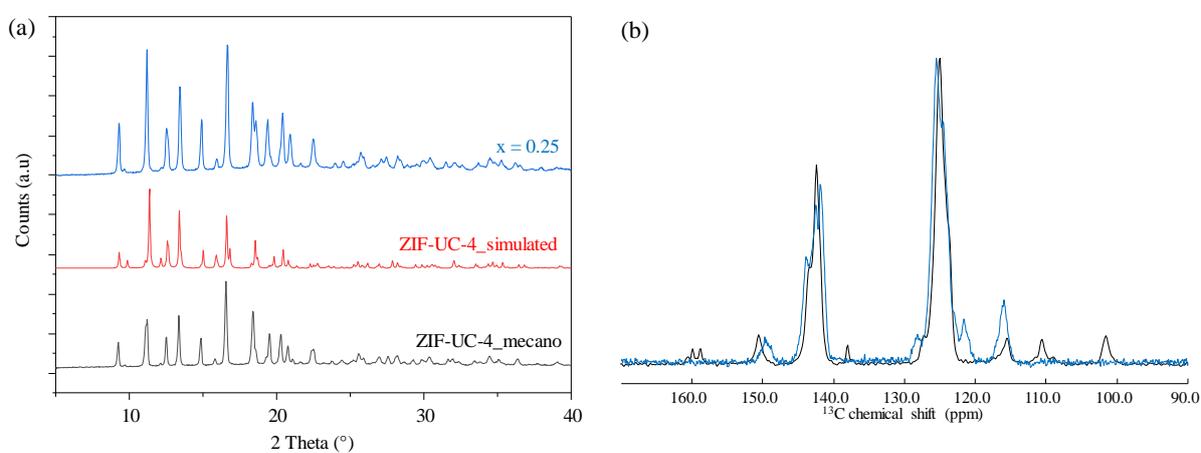
Figure 3. 6 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  CPMAS (20,0 T / 100 kHz) du D-aZIF-62 ( $x = 0,25$ ) en bleu et du ZIF-62 ( $x = 0,25$ ) cristallisé en vert.

### 3.1.3 Mécanosynthèse de ZIF-UC-4

Le ZIF-UC-4,  $[\text{Zn}(\text{Imidazole})_{1.75}(\text{5-fluorobenzimidole})_{0.25}]$ , a été développé par l'équipe de T D. Bennett [9] via la méthode de synthèse la plus couramment utilisée, la voie solvothermal adaptée du ZIF-62. Ici nous avons essayé de synthétiser les différents ZIFs étudiés par mécanosynthèse, cette voie étant plus simple d'utilisation et plus rapide, cependant elle nécessite une optimisation des paramètres de broyage.

Le protocole de synthèse du ZIF-UC-4 a été adapté de celui du ZIF-62. Le temps de broyage varie légèrement, passant de 30 min à 20 min, ici le ZnO nanométrique est mélangé avec un sel d'acétate de zinc dihydraté, pour faciliter la réaction, ensuite les liants, l'Im et le 5-fluorobenzimidazole (5-FbIm) y sont ajoutés en quantité stœchiométrique. Comme nous

réalisons des mécanosynthèses assistés avec des faibles quantités de liquide (*Liquid Assisted Grinding* ou « LAG »), le solvant utilisé est toujours le DMF avec une quantité de 75  $\mu\text{L}$ . Les différentes poudres sont finalement broyées pendant 20 minutes à 30 Hz. Malgré une méthode de synthèse différente de l'approche solvothermal nous avons pu obtenir une ZIF-UC-4 cristallisé par mécanosynthèse avec une structure très proche du ZIF-62 comme attendu. [9] Cela se voit très bien en comparant les diffractogrammes (*Figure 3. 7, (a)*) et les spectres RMN du  $^{13}\text{C}$  (*Figure 3. 7, (b)*) qui sont très similaires en termes de déplacements chimiques et de forme de raies. Les différences observables sont dues à la présence du fluor qui va induire l'apparition de nouveaux pics (102 ppm, 111 ppm, 138 ppm et 159 ppm) et de légères variations de déplacements chimiques de certaines résonances (115 ppm, 128 ppm et 150 ppm).



*Figure 3. 7 : (a) Diffractogrammes sur poudre du ZIF-UC-4 synthétisé par mécanosynthèse au laboratoire, (noir), du ZIF-UC-4 simulé à partir de l'étude de H. Jingwei. [9] et du ZIF-62 pour  $x = 0,25$  synthétisé par mécanosynthèse au laboratoire et (b) spectre RMN  $^{13}\text{C}$  CPMAS (20,0 T / 60kHz) du ZIF-62 (bleu) et ZIF-UC-4 synthétisé par mécanosynthèse au laboratoire.*

Sur les diffractogrammes nous remarquons des légères différences sur certains pics de diffractions, cela est probablement due à la mécanosynthèse qui produit une poudre broyée, donc plus fine et aussi potentiellement moins bien cristallisée que sa version synthétisée par voie solvothermal. Le ZIF-UC-4 nous sera très utile dans la suite de l'étude car il nous permettra, à l'aide de son fluor en position 5 sur le bIm, d'affiner l'attribution par RMN du ZIF-62 en venant sonder localement autour du fluor. En effet, grâce à l'interaction dipolaire des fluors nous pourrons venir sonder les proximités entre les 5-fbIm.

### 3.1.4 Mécanosynthèses de ZIF-4

La ZIF-4 synthétisé par voie solvothermal conduit uniquement à la formation du ZIF-4 cag DMF, c'est-à-dire avec du DMF dans les pores. S'il subit un traitement thermique, la polymorphe cag se forme, très poche structuralement du précédant mais sans DMF dans les pores. Si nous continuons le chauffage, une phase amorphe se forme pour ensuite recristalliser en polymorphe zni plus dense que les précédentes. Enfin une fois la température de fusion atteinte le ZIF-4 fond et peut être trempé thermiquement pour former un verre. La voie de la mécanosynthèse est une voie de synthèse intéressante pour le ZIF-4, car comparé à la voie solvothermal, il est possible d'obtenir différents polymorphes post synthèse, ce qui n'est possible normalement que par traitement thermique. La mécanosynthèse de ZIF-4 consiste simplement en un mélange de ZnO nanométrique avec un sel d'acétate de zinc dihydraté et de l'Im, en quantité stœchiométrique. Et c'est en ajustant le volume de DMF entre 75  $\mu\text{L}$  et 150  $\mu\text{L}$  qu'il est possible d'obtenir un ZIF-4 zni pour un faible volume de solvant, 75 $\mu\text{L}$ , et un ZIF-4 cag pour une quantité plus importante quantité de solvant, 150  $\mu\text{L}$ . Cela se voit très bien sur les diffractogrammes et les spectres RMN du  $^{13}\text{C}$  (Figure 3. 8) qui montrent les différences entre les deux ZIF-4 à 75  $\mu\text{L}$  et 150  $\mu\text{L}$  de solvant.

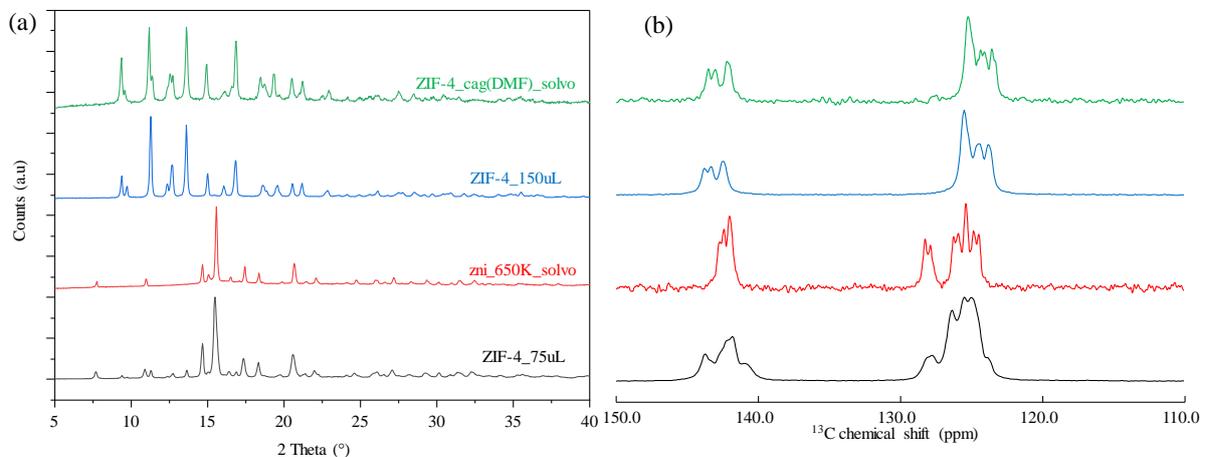


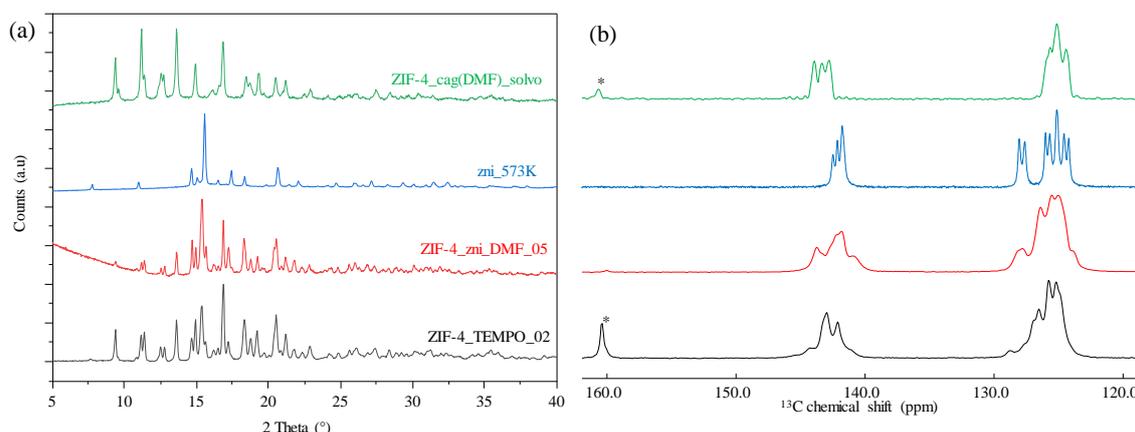
Figure 3. 8 : (a) Diffractogrammes normalisés sur poudre du ZIF-4 zni synthétisé par mécanosynthèse au laboratoire (noir) et par voie solvothermal (rouge), du ZIF-4 cag synthétisé par mécanosynthèse au laboratoire (bleu) et par voie solvothermal (vert) et (b) spectre RMN  $^{13}\text{C}$  MAS (20,0 T / 60kHz et 9,4 T / 10 kHz) des différents ZIF-4.

Ce que nous remarquons aussi c'est que les ZIF-4 synthétisés par broyage sont moins cristallins que leurs homologues obtenus par voie solvothermal, le broyage affecte donc la cristallinité et engendre une légère amorphisation du réseau. Cependant, ce qui est très

intéressant ici c'est qu'il a été possible de synthétiser un polymorphe haute température, le ZIF-4 zni, à température ambiante via broyage. Normalement, le ZIF-4 zni est une phase haute température plus dense qui se forme après l'amorphisation du système, comme présenté dans le chapitre 1. Dans la suite de l'étude la structure du ZIF-4 n'a pas été étudiée car la structure de ce composé a déjà été caractérisée et est maintenant bien connue. Mais ce matériau sert de référence pour le ZIF-62 du fait de leur ressemblance en terme de structure et de comportement en température.

### 3.1.5 Mécanosynthèse de ZIF-4 paramagnétique

Dans l'optique de réaliser de la polarisation dynamique nucléaire (DNP), [10,11] qui sera développé en perspectives, nous avons tenté de synthétiser des ZIF-4 (composé modèle) dopés en agents paramagnétiques. Pour cela deux options ont été explorées, par DNP exogène, c'est-à-dire avec un agent extérieur à la structure du matériau, ou par DNP endogène, c'est-à-dire avec agent faisant partie de la structure du matériau. Pour réaliser de DNP exogène c'est-à-dire via un agent polarisant, ici le TEMPO (2,2,6,6-tetraméthyl-piperidine-1-oxyls) avec lequel la poudre imbibée, ou dans notre cas en réalisant une synthèse avec le TEMPO mélangé dans le solvant pour essayer d'infiltrer le TEMPO dans les pores du ZIF-4 pendant la synthèse. La synthèse avec le DMF contenant du TEMPO a produit un ZIF-4 cristallin (*Figure 3. 9, (a)*).



*Figure 3. 9 : (a) Diffractogrammes normalisés sur poudre du ZIF-4 avec DMF + TEMPO synthétisé par mécanosynthèse au laboratoire (noir), du ZIF-4 zni par mécanosynthèse (rouge), du ZIF-4 zni synthétisé par solvothérmal (bleu) et par voie solvothérmal (bleu) et du ZIF-4 cag synthétisé par solvothérmal avec DMF (noté \*) dans les pores (vert) et (b) spectre RMN  $^{13}\text{C}$  MAS (20,0 T / 60kHz et 9,4 T / 10 kHz) des différents ZIF-4.*

La structure de ZIF-4\_TEMPO\_02 est proche du zni mais présente aussi des similarités avec le polymorphisme cag qui sont visibles sur les diffractogrammes et spectres  $^{13}\text{C}$  (Figure 3. 9). Les diffractogrammes et les spectres  $^{13}\text{C}$  montrent la cristallisation de la phase ZIF-4 zni par mécanosynthèse (Figure 3. 10). De plus, la mesure de temps de relaxation  $^1\text{H}$  (Figure 3. 10, (b)) confirme l'enrichissement en manganèse car les temps de relaxation  $^1\text{H}$  diminuent grandement entre le ZIF-4 zni ( $T_1 = 1,45$  s) et les ZIF-4 zni enrichies en manganèse, surtout pour les ratio molaires de manganèses de 0,005 ( $T_1 = 0,005$  s) et 0.01 ( $T_1 = 0,004$  s). (Figure 3. 10, (b)) En effet, les espèces paramagnétiques sont connues pour diminution du temps de relaxation et sont utilisées pour le réduire afin de pouvoir augmenter le rapport signal sur bruit. [12–15]

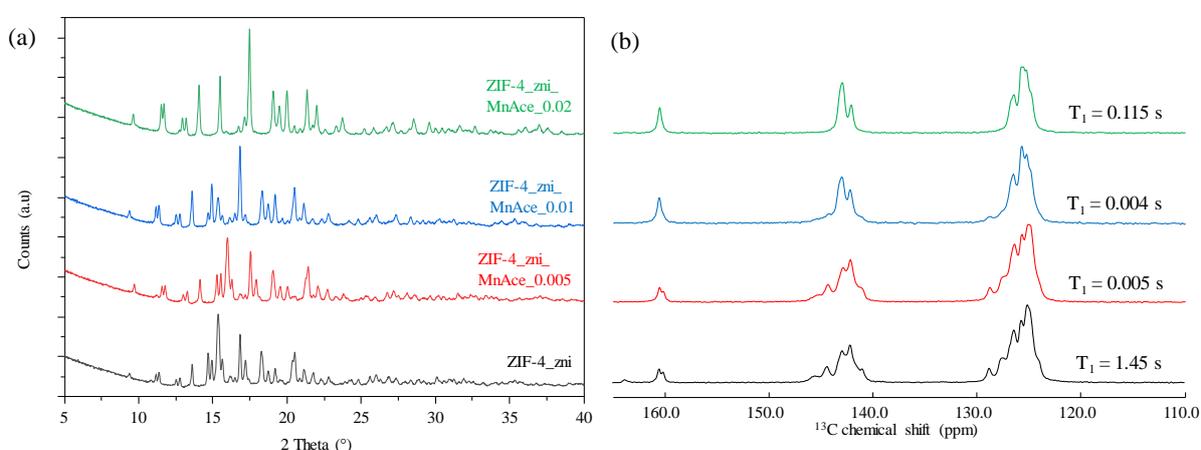


Figure 3. 10 : (a) Diffractogrammes normalisés sur poudre du ZIF-4 zni synthétisé par mécanosynthèse au laboratoire (rouge) pour un taux de 0.005 (bleu) pour un taux de 0,01 (vert) pour un taux de 0,02 et par voie solvothermal (bleu) et du ZIF-4 cag synthétisé par solvothermal avec DMF dans les pores (vert) et (b) spectre  $^{13}\text{C}$  RMN MAS (20,0 T / 60 kHz et 9,4 T / 10 kHz) des différents ZIF-4.

### 3.1.6 Conclusion sur la synthèse

Finalement, dans ce chapitre nous avons mis en avant l'efficacité de la mecanosynthèse pour synthétiser des ZIFs déjà connus comme le ZIF-4, le ZIF-62 et le ZIF-UC-4 mais aussi de nouveaux ZIFs comme le ZIF-62 deutéré et le ZIF-4 dopé au manganèse. Même si cette voie de synthèse produit des composés moins bien cristallisés, elle est significativement plus rapide et plus simple que la voie solvothermal pour synthétiser des ZIFs. En effet elle consomme moins de matière première et moins de solvant, elle ne dure que 30 min alors que la synthèse solvothermal peut durer plusieurs jours.

## **3.2 RMN MAS en température**

Comme introduit dans le chapitre 2, les techniques de RMN MAS par chauffage laser [16] ou par chauffage induction [17,18] sont des méthodes de chauffage efficaces permettant de réaliser des mesures RMN in situ sur différents matériaux en rotation à l'angle magique, ce qui permet d'améliorer la résolution spectre RMN sur les solides. C'est une méthode de choix dans les cas où le matériau présente des changements de structures à l'état solide (changement de phase) en permettant d'avoir la résolution de la RMN MAS tout en suivant l'évolution du matériau en température.

Comme évoqué précédemment, la calibration de la température s'effectue avec KBr dont le déplacement chimique évolue en fonction de la température avec  $0,025 \text{ ppm. K}^{-1}$ . [19]

### **3.2.1 RMN MAS par chauffage laser**

#### **3.2.1.1 Gradient de température**

La RMN MAS avec chauffage laser s'effectue dans un insert en nitrure de bore BN (*Figure 3. 11*) placé dans un rotor en zircone yttrée d'un diamètre de 7,0 mm . Le laser est composé de diode laser de longueur d'onde de 980 nm, amené verticalement par une fibre optique et redirigé vers l'échantillon à l'angle magique par un miroir de Bragg, pour chauffer le bas du creuset en nitrure de bore. [16]

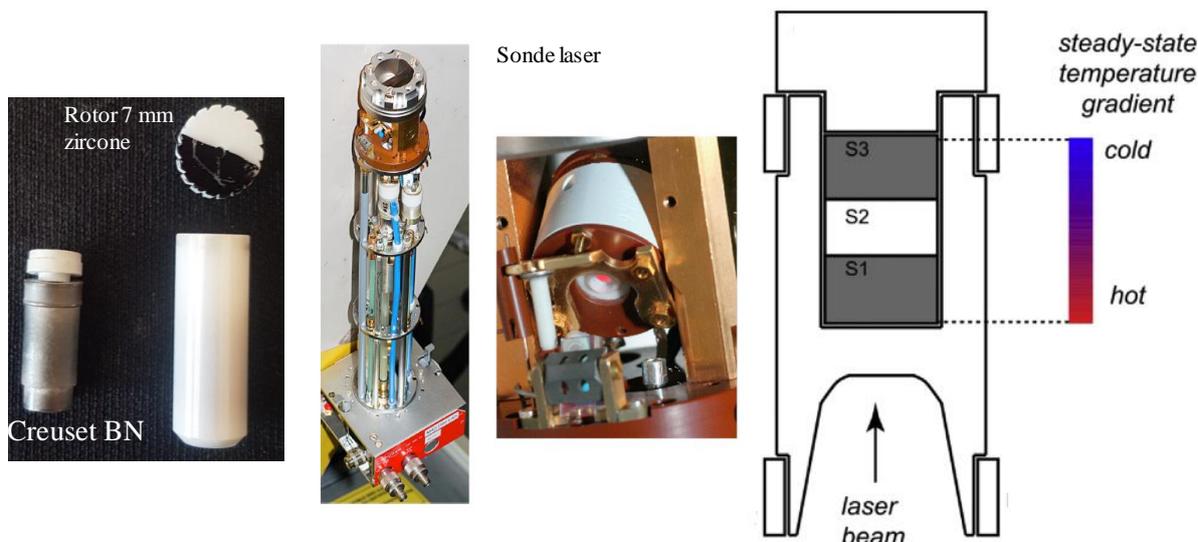


Figure 3. 11 : Photographies d'un creuset en nitrure de bore adapté, d'un rotor 7 mm pour la sonde laser MAS et la sonde laser MAS avec un zoom sur l'orientation du laser. Schéma représentatif du creuset chauffé par le laser mettant en avant le gradient de température au sein du creuset. [20]

Malgré la très bonne conductivité thermique du nitrure de bore, ce chauffage par le bas du creuset induit un gradient de température vertical qui est dépendant du matériau et qui s'accroît si le matériau d'étude possède une faible conductivité thermique. C'est le cas des ZIFs, une étude de S. Sørensen *et al.* [21] ayant mesuré des conductivités thermiques ( $\kappa$ ) très faibles, autour de  $0,14 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  pour le ZIF-62 (Tableau 4-4). Alors que KBr possède déjà une conductivité thermique plus élevée à basse température, autour de  $4,81 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . [22]

Echantillons	Conductivité thermique $\kappa$ ( $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
ZIF-62 (vitreux pressé à chaud)	0,189
ZIF-62 (vitreux)	0,130
ZIF-62 (cristallin)	0,103

Tableau 4-4: Tableaux récapitulatif des valeurs de conductivités thermiques mesurées dans l'études de S. Sørensen *et al.* [21]

Ces faibles conductivités vont augmenter le gradient déjà présent dans le creuset. Le gradient a été mesuré à l'aide de KBr, broyé dans un mortier pour obtenir une poudre fine et remplissant la totalité de l'insert BN. Les spectres RMN du  $^{79}\text{Br}$  mettent en avant ce gradient lors de l'apparition d'un élargissement de la raie du  $^{79}\text{Br}$ . Sur la Figure 3. 12 cet élargissement

des raies du  $^{79}\text{Br}$  commence à apparaître à partir de 450°C. Par la suite un épaulement se dessine clairement, signe de la présence d'au moins deux zones avec des températures différentes. Et lors du mélange de KBr et du ZIF-62, ici avec un ratio 1:2, l'élargissement dû au gradient thermique est encore plus élevé à cause de la faible conductivité thermique du ZIF-62. [21]

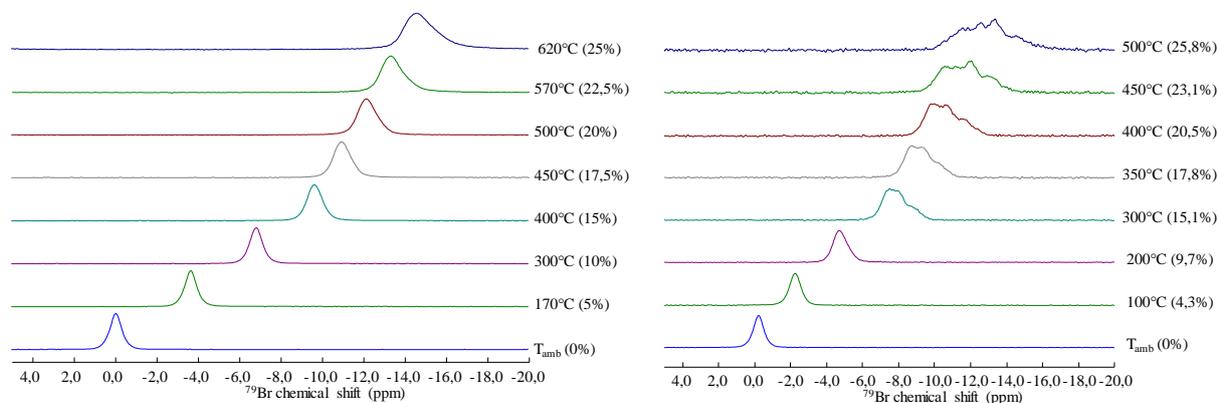


Figure 3. 12 : Spectres RMN MAS  $^{79}\text{Br}$  (17,6 T / 5 kHz) en fonction de la température sur du KBr pur (gauche) et KBr mélangé avec du ZIF-62 avec un ratio massique 1:2 (droite). Les pourcentages représentent la puissance du laser.

Pour mesurer le gradient thermique entre les différentes parties du creuset S1, S2 et S3 (Figure 3. 11) nous avons réalisé trois couches de KBr séparées par du ZIF-62 qui agit comme un isolant thermique. Ce que nous observons c'est un élargissement des spectres  $^{79}\text{Br}$  et l'apparition de trois contributions correspondantes aux trois différentes zones du creuset. (Figure 3. 13)

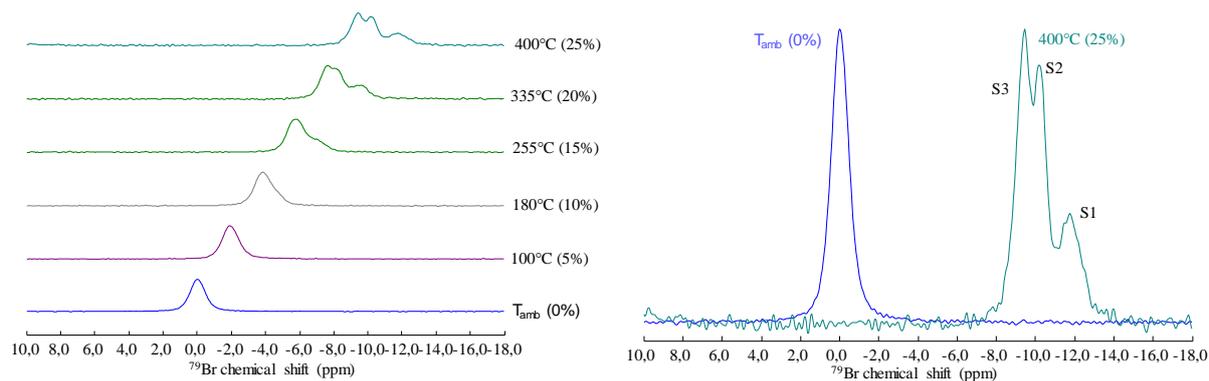


Figure 3. 13 : Spectres RMN MAS  $^{79}\text{Br}$  (17,6 T / 5 kHz) en fonction de la température (gauche) et comparaison des spectres à température ambiante et à 400°C (droite).

A partir des positions de ces trois contributions en fonction de la température de consigne (Figure 3. 14) il est alors possible de mesurer le gradient de température sur les gammes de températures souhaitées. L'écart de température entre la partie S1 et S3 commence

à partir d'une température de consigne de 100°C et s'accroît avec l'augmentation de la température pour atteindre un gradient maximum de quasiment 100°C entre la zone S1 et la zone S3.

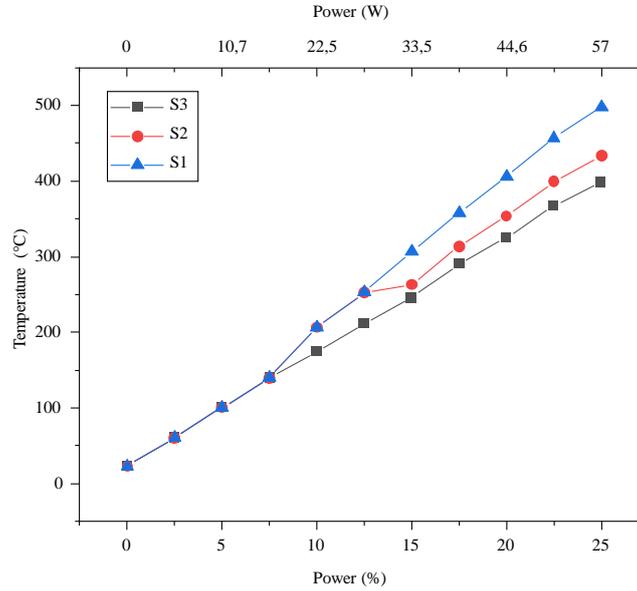


Figure 3. 14 : Température extrait du déplacement chimique de chaque zones (S1, S2 et S3) en fonction de la puissance en pourcentage et en Watt.

Il est aussi intéressant d'examiner l'évolution de l'intégral du spectre (l'aimantation  $M_0$ ) en fonction de la température, qui est donnée par la différence de population entre les deux niveaux d'énergie considérés et suit une loi de Curie :

$$N_a - N_b \approx \frac{N_{tot}\Delta E}{2k_B T} \quad \text{Eq. 3. 1}$$

Le rapport signal-sur-bruit diminue de la même manière avec l'augmentation de température, et est donné par l'équation suivante [23,24] :

$$\psi = k_\eta M_0 \left( \frac{\mu_0 Q \omega_0 V_c}{(4F k_B T_c \Delta F)^{1/2}} \right) \quad \text{Eq. 3. 2}$$

avec  $\psi$  le rapport signal sur bruit,  $k$  le facteur (proche de 1) dépendant de la forme de la bobine,  $\eta$  le rapport entre le volume de l'échantillon et celui de la bobine (facteur de remplissage),  $M_0$  l'aimantation,  $\mu_0$  la perméabilité du vide,  $Q$  le facteur de qualité de la bobine,  $\omega_0$  la fréquence de Larmor,  $V_c$  le volume de la bobine,  $F$  le facteur de bruit du préamplificateur,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T_c$  la température de la bobine et  $\Delta F$  la bande passante du récepteur.

L'intégrale devrait donc diminuer de façon linéaire avec l'inverse de la température, mais ce que nous observons expérimentalement est une diminution linéaire jusqu'à environ 300°C puis une chute soudaine de l'intégrale. (Figure 3. 15) Cette baisse soudaine de l'intégrale n'est ni reliée à la température ni reliée à l'échantillon car les mêmes expérimentations ont été effectuées sur le ZIF-62 qui ont conduit au même comportement. Cela nous fait donc penser que ce problème est lié à la sonde qui perd probablement en efficacité (augmentation de la température de la bobine et/ou dégradation du facteur de qualité, et/ou lorsque la température est trop élevée. L'origine du caractère soudain de cette perte reste cependant inexplicée, et cela conduit malheureusement à une forte dégradation du rapport signal-sur-bruit à très haute température et donc à une dégradation de la qualité des spectres pour un temps d'acquisition donné.

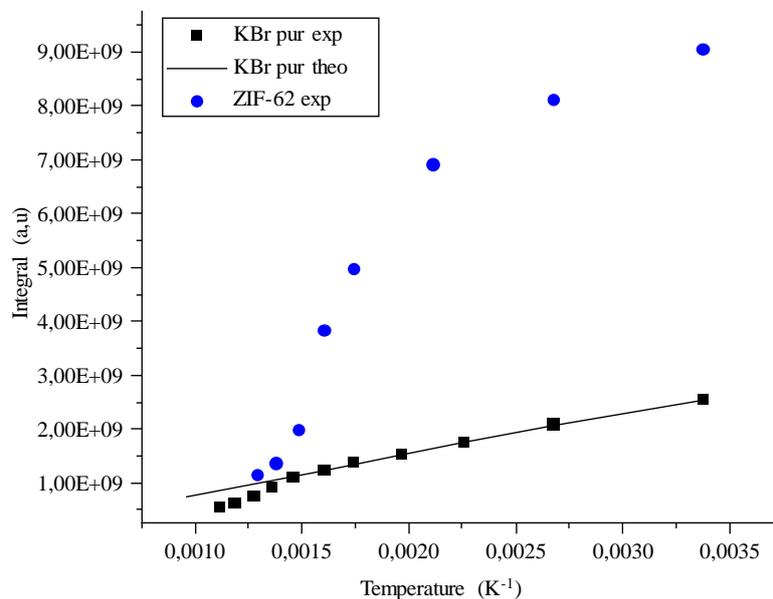
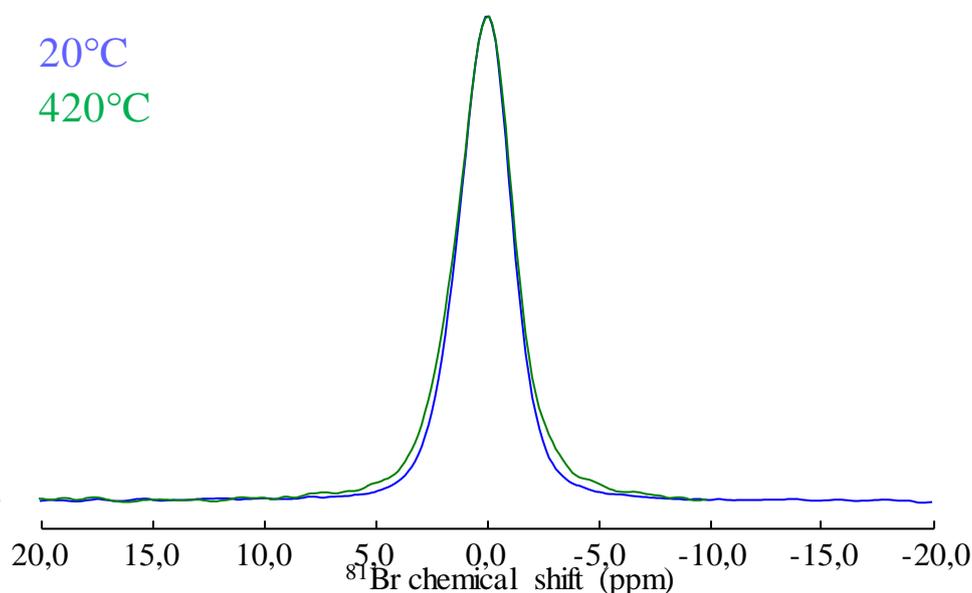


Figure 3. 15 : Dépendance de l'intégrale en fonction de l'inverse de la température pour du KBr (carré noir) et pour du ZIF-62 (rond bleu) et la valeur théorique de l'évolution de l'intégral pour du KBr pur (trait plein noir).

Il existe deux moyens de réduire l'effet du gradient thermique : Jardón-Álvarez *et al.* [20] ont montré qu'en utilisant une séquence adaptée, c'est-à-dire en incluant un délai pendant lequel on acquiert en arrêtant le chauffage, s'est révélé efficace pour réduire le gradient thermique. La deuxième option est de limiter le remplissage du creuset à la partie S1 uniquement mais cela ne nous convient pas car cette diminution de la quantité d'échantillon conduit à un temps d'acquisition trop long pour obtenir un spectre de rapport signal-sur-bruit convenable.

### 3.3 RMN MAS par chauffage induction

La RMN MAS par chauffage induction s'est révélée très efficace, avec la capacité d'avoir une rotation plus stable que la sonde laser et de pouvoir tourner à plus haute vitesse (10 kHz) que la sonde par chauffage laser (5 kHz). Comme pour la sonde laser, c'est un insert en nitrure de bore recouvert d'un dépôt platine, de 130 nm à 200 nm, placé dans un rotor « classique » de 4 mm de diamètre, qui contient l'échantillon. L'avantage est que le gradient thermique généré est très faible (*Figure 3. 16*) car le chauffage s'effectue par le dépôt platine qui va chauffer l'insert et ce dépôt est présent sur tout le creuset. Son plus grand défaut est aussi son moyen de chauffage car le dépôt platine, va aussi réduire le rapport signal-sur-bruit ainsi que les champs radio-fréquence. [18] Malgré cela, le chauffage par induction s'est révélé plus simple et très efficace dans notre cas.



*Figure 3. 16 : Spectre RMN MAS  $^{79}\text{Br}$  du KBr (9,4 T / 5 kHz) à température ambiante (bleu) et à 420°C avec un décalage de 816 Hz (vert).*

#### 3.3.1 Séquence de pulse

Nous avons dû développer une séquence impulsionnelle particulière nous permettant de chauffer en appliquant une onde RF sur le canal  $^1\text{H}/^{19}\text{F}$  et une autre onde RF sur le canal X pour observer le noyau d'étude, ici le deutérium  $^2\text{H}$ .

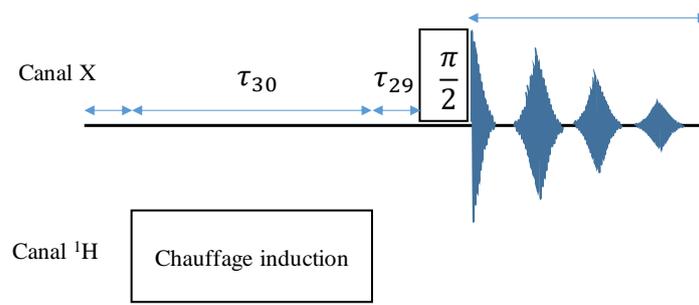


Figure 3. 17 : Représentation schématique de la séquence impulsionnelle pour le chauffage par induction.

Cette séquence nous permet de chauffer pendant le délai  $\tau_{30}$  puis d'acquérir le signal juste après pendant un temps court et de réappliquer immédiatement le chauffage. Il ne nous a pas été possible d'irradier pendant l'acquisition car, malgré l'utilisation de filtres, l'émission sur le canal H génèrait du bruit sur X. L'acquisition représente cependant un temps très court ( $\sim 10$  ms) par rapport à la période d'induction ( $\sim 1$  s).

Nous avons été confrontés à deux problèmes majeurs. Le premier est que l'introduction d'un élément conducteur dans les bobines conduit à désaccorder fortement la sonde, en particulier sur son canal haute fréquence. Au final une seule sonde 4 mm de l'ensemble du parc du laboratoire possède une gamme d'accord suffisante pour rattraper cette perte d'accord et éviter une réflexion trop importante de l'onde radiofréquence de chauffage.

La seconde difficulté est liée à l'utilisation de l'amplificateur du spectromètre : celui-ci possède une sécurité qui le fait se couper lorsque l'intensité et la durée de l'impulsion dépassent un certain seuil (erreur de « duty cycle »). Pour chauffer jusqu'à  $\sim 450^\circ\text{C}$ , il nous a fallu appliquer une puissance de l'ordre de 25 W pendant le temps de recyclage de la séquence, soit environ 1 s, ce qui était au limite de ce que l'amplificateur pouvait accepter. L'astuce a alors consisté à passer d'une irradiation continue à une irradiation hachée (pulse 20  $\mu\text{s}$  / attente 3  $\mu\text{s}$ ) qui permet de réduire le cycle de travail de la séquence et monter alors à des puissances, et donc des températures, élevées. L'option, plus robuste, implémentée par L. Van Wullen dans ses travaux originaux sur le chauffage à induction en RMN consiste à utiliser un amplificateur externe.

C'est finalement avec cette méthode que les différents spectres  $^2\text{H}$  ont été acquis, nous permettant de grandement réduire le gradient de température et d'être certain de l'homogénéité de notre échantillon lors du traitement thermique et de l'acquisition de notre signal RMN. C'est

une technique très prometteuse qui possède encore des marges d'amélioration dans son implémentation au laboratoire.

### **3.4 Conclusion**

Dans ce chapitre nous avons pu mettre en évidence que la mécanosynthèse est une voie de synthèse adaptée pour synthétiser rapidement des ZIFs. Elle présente beaucoup d'avantage comme sa facilité d'utilisation et sa rapidité. Cependant, elle présente deux inconvénients majeurs, en effet il est difficile de contrôler la cristallinité des échantillons et d'obtenir des échantillons aussi bien cristallisés que par voie solvothermal et la réaction par voie mécanique est une boîte noire qu'il est difficile d'étudier.

Concernant, la RMN MAS en température par chauffage laser nous avons mis en évidence et calculé un gradient thermique, pour un échantillon de KBr pur et pour un ZIF-62, mauvais conducteur thermique. Ce gradient est problématique car il empêche de réaliser des expériences sur un échantillon homogène. Et sur ce point le chauffage par induction surclasse le chauffage laser, car il ne possède quasiment pas de gradient thermique même pour un échantillon faiblement conducteur. Mais nécessite tout de même une attention particulière sur les effets du dépôt platine sur le champ RF.

### 3.5 Références

- [1] M.F. Thorne, M.L.R. Gómez, A.M. Bumstead, S. Li, T.D. Bennett, *Mechanochemical Synthesis of Mixed Metal, Mixed Linker, Glass-Forming Metal–Organic Frameworks*, (2020) 53.
- [2] T.D. Bennett, S. Cao, J.C. Tan, D.A. Keen, E.G. Bithell, P.J. Beldon, T. Friscic, A.K. Cheetham, *Facile Mechanochemical Synthesis of Amorphous Zeolitic Imidazolate Frameworks*, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 14546–14549. <https://doi.org/10.1021/ja206082s>.
- [3] Photographie broyeur Retsch MM400, n.d. <https://www.fishersci.fr/shop/products/retsch-mm-400-mixer-mill-9/10573034>.
- [4] V. Nozari, O. Smirnova, J.M. Tuffnell, A. Knebel, T.D. Bennett, L. Wondraczek, *Low-Temperature Melting and Glass Formation of the Zeolitic Imidazolate Frameworks ZIF-62 and ZIF-76 through Ionic Liquid Incorporation*, *Adv. Mater. Technol.* 7 (2022) 2200343. <https://doi.org/10.1002/admt.202200343>.
- [5] M. Gustafsson, X. Zou, *Crystal formation and size control of zeolitic imidazolate frameworks with mixed imidazolate linkers*, *J. Porous Mater.* 20 (2013) 55–63. <https://doi.org/10.1007/s10934-012-9574-1>.
- [6] T. Friščić, I. Halasz, V. Štrukil, M. Eckert-Maksić, R.E. Dinnebier, *Clean and Efficient Synthesis Using Mechanochemistry: Coordination Polymers, Metal–Organic Frameworks and Metallodrugs*, *Croat. Chem. Acta.* 85 (2012) 367–378. <https://doi.org/10.5562/cca2014>.
- [7] S. Tanaka, T. Nagaoka, A. Yasuyoshi, Y. Hasegawa, J.F.M. Denayer, *Hierarchical Pore Development of ZIF-8 MOF by Simple Salt-Assisted Mechanochemical Synthesis*, *Cryst. Growth Des.* 18 (2018) 274–279. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01211>.
- [8] K. Imawaka, M. Sugita, T. Takewaki, S. Tanaka, *Mechanochemical synthesis of bimetallic CoZn-ZIFs with sodalite structure*, *Polyhedron.* 158 (2019) 290–295. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.11.018>.
- [9] J. Hou, M.L. Ríos Gómez, A. Krajnc, A. McCaul, S. Li, A.M. Bumstead, A.F. Sapnik, Z. Deng, R. Lin, P.A. Chater, D.S. Keeble, D.A. Keen, D. Appadoo, B. Chan, V. Chen, G. Mali, T.D. Bennett, *Halogenated Metal–Organic Framework Glasses and Liquids*, *J. Am. Chem. Soc.* 142 (2020) 3880–3890. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b11639>.
- [10] K. Kundu, F. Mentink-Vigier, A. Feintuch, S. Vega, *DNP Mechanisms*, *Emagres.* 8 (2019) 295–337. <https://doi.org/10.1002/9780470034590.emrstm1550>.
- [11] Ilia B. Moroz and Michal Leskes, *Dynamic Nuclear Polarization Solid-State NMR Spectroscopy for Materials Research*, *Annu. Rev. Mater. Res.* 52 (2022) 25–55. <https://doi-org.inc.bib.cnrs.fr/10.1146/annurev-matsci-081720-085634>.
- [12] C. D’Agostino, P. Bräuer, P. Charoen-Rajapark, M.D. Crouch, L.F. Gladden, *Effect of paramagnetic species on T1, T2 and T1/T2 NMR relaxation times of liquids in porous CuSO4/Al2O3*, *RSC Adv.* 7 (2017) 36163–36167. <https://doi.org/10.1039/C7RA07165E>.
- [13] P.S. Nadaud, J.J. Helmus, S.L. Kall, C.P. Jaroniec, *Paramagnetic Ions Enable Tuning of Nuclear Relaxation Rates and Provide Long-Range Structural Restraints in Solid-State NMR of Proteins*, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 8108–8120. <https://doi.org/10.1021/ja900224z>.
- [14] V. Kocman, G.M. Di Mauro, G. Veglia, A. Ramamoorthy, *Use of paramagnetic systems to speed-up NMR data acquisition and for structural and dynamic studies*, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 102 (2019) 36–46. <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2019.07.002>.
- [15] H.W. Orton, I. Kuprov, C.-T. Loh, G. Otting, *Using Paramagnetism to Slow Down Nuclear Relaxation in Protein NMR*, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016) 4815–4818. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.6b02417>.

- [16] H. Kirchhain, L. van Wüllen, Solid state NMR at very high temperatures, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 114–115 (2019) 71–85. <https://doi.org/10,1016/j.pnmrs.2019.05.006>.
- [17] G.G. Maresch, R.D. Kendrick, C.S. Yannoni, High-temperature NMR using inductive heating, *Rev. Sci. Instrum.* 61 (1990) 77–80. <https://doi.org/10,1063/1.1141903>.
- [18] H. Kirchhain, J. Holzinger, A. Mainka, A. Spörhase, S. Venkatachalam, A. Wixforth, L. van Wüllen, High-temperature MAS-NMR at high spinning speeds, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 78 (2016) 37–39. <https://doi.org/10,1016/j.ssnmr.2016.06.003>.
- [19] K.R. Thurber, R. Tycko, Measurement of sample temperatures under magic-angle spinning from the chemical shift and spin-lattice relaxation rate of <sup>79</sup>Br in KBr powder, *J. Magn. Reson.* 196 (2009) 84–87. <https://doi.org/10,1016/j.jmr.2008.09.019>.
- [20] D. Jardón-Álvarez, J. Schmedt auf der Günne, Reduction of the temperature gradients in laser assisted high temperature MAS NMR, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 94 (2018) 26–30. <https://doi.org/10,1016/j.ssnmr.2018.08.002>.
- [21] S.S. Sørensen, M.B. Østergaard, M. Stepniewska, H. Johra, Y. Yue, M.M. Smedskjaer, Metal–Organic Framework Glasses Possess Higher Thermal Conductivity than Their Crystalline Counterparts, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 12 (2020) 18893–18903. <https://doi.org/10,1021/acsami.0c02310>.
- [22] Material, Technologie, & Kristalle GmbH, Material, Technologie & Kristalle GmbH, [Httpsmateckcomencontent77-Potassium-Bromide-Kbr](https://mateck.com/en/content/77-potassium-bromide-kbr). (n.d.). <https://mateck.com/en/content/77-potassium-bromide-kbr>.
- [23] J.F. Stebbins, Nuclear magnetic resonance at high temperature, *Chem. Rev.* 91 (1991) 1353–1373. <https://doi.org/10,1021/cr00007a004>.
- [24] H.D.W. Hill, R.E. Richards, Limits of measurement in magnetic resonance, *J. Phys. [E]*. 1 (1968) 977. <https://doi.org/10,1088/0022-3735/1/10/202>.

**Chapitre 4 :**  
**Etude structurale de l'absorption d'eau dans des**  
**MOFs**



## 4 Etude structurale de l'absorption d'eau dans des MOFs

### 4.1 Contexte de l'étude du MIL-53-muc et MIP-211

L'étude présentée ci-dessous est le fruit d'une collaboration avec l'équipe de Christian Serre au sein de l'Institut des Matériaux Poreux de Paris. Ils ont développé de nouveaux MOFs basés sur le MIL-53(Al) [1,2] dans le but d'adsorber de l'eau atmosphérique, en tant qu'adsorbent thermique. [3–5] Le principe de fonctionnement repose sur l'adsorption de l'eau atmosphérique par le matériau poreux pour ensuite transférer l'eau adsorbée en appliquant un traitement thermique de faible température et en répétant ce cycle plusieurs fois. (Figure 4. 1)

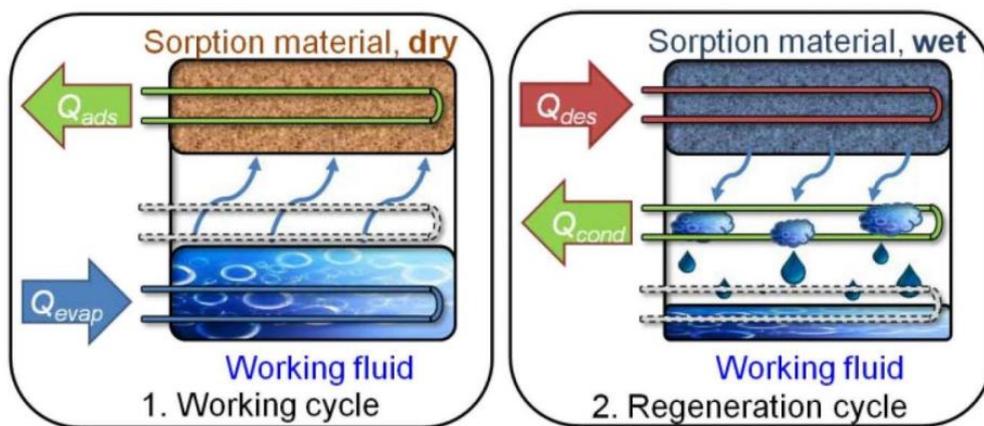


Figure 4. 1 : Principe de fonctionnement des échangeurs de chaleur à adsorption.

[6,7]

La structure générale des MIL-53 (Al) est basée sur des chaînes d'octaèdres ( $AlO_6$ ) connectées entre elles par des sommets via des ligands carboxylates et/ou des ponts  $\mu-OH$ . (Figure 4. 2)

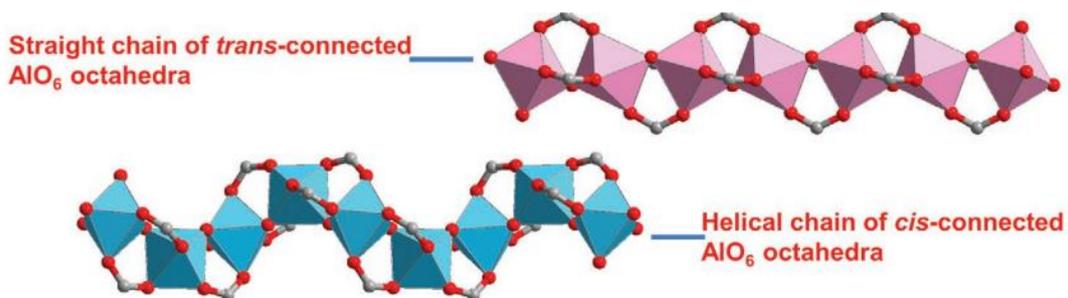


Figure 4. 2 : Schéma représentant les chaînes  $AlO_6$  en position *trans*- (haut) et *cis*- (bas). [6]

Dans cette étude nous avons travaillé sur deux nouveaux MOFs à base d'aluminium, le MIP-211 (Matériaux Instituts Poreux) et le MIL-53-muc (Matériaux Instituts Lavoisier) [8], qui possèdent une structure très proche, l'une de l'autre et du MIL-53(Al), et que l'on peut décrire de la manière suivante :  $[Al(OH)(L)]$  où  $L = \text{muconates}$ . (Figure 4. 3) Les changements de la nature des groupements portant les fonctions carboxylates peuvent impacter la forme des chaînes et donc les propriétés qui en découlent, telles que la forme et la taille des pores mais aussi les diverses interactions entre les parois des pores et les molécules adsorbées.

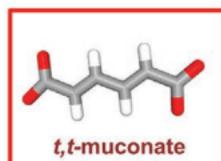


Figure 4. 3 : Schéma du ligand muconate (*trans,trans-1,3-butadiene-1,4-dicarboxylate*).

La RMN du solide est un outil idéal pour aider à la résolution de structure de ce type matériaux en parallèle des déterminations obtenues par les techniques de diffraction : ici les spectres  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{13}\text{C}$ , et  $^1\text{H}$  1D et corrélations 2D nous ont permis de confirmer les structures proposées. La différence entre le MIP-211 et le MIL-53-muc réside dans la torsion de la chaîne d'octaèdres  $\text{AlO}_6$ , linéaire avec la présence de *trans*- $\mu\text{-OH}$  et hélicoïdale avec des points *cis*- $\mu\text{OH}$ . (Figure 4. 4) [6]

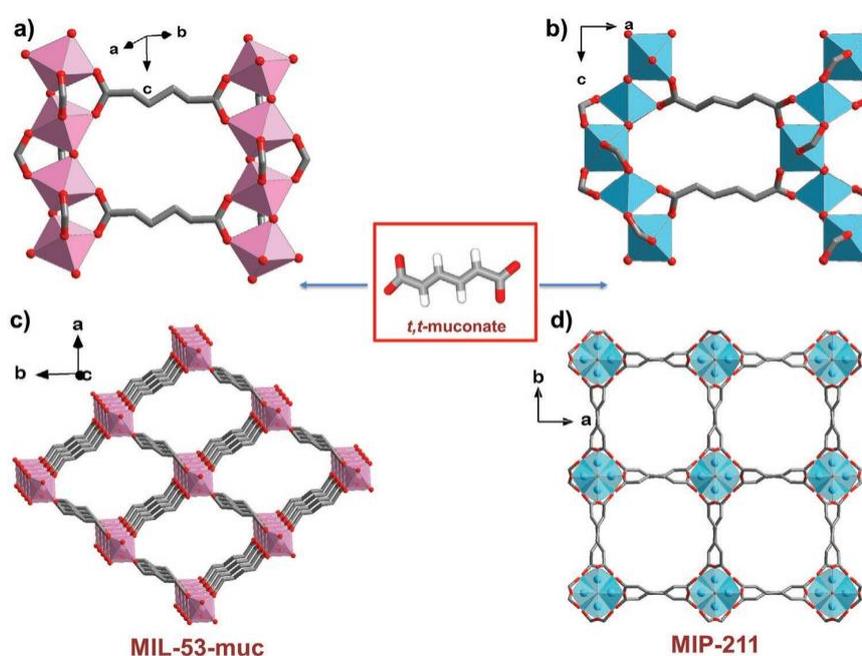


Figure 4. 4 : Schémas de la structure du MIL-53-muc (gauche) et du MIP-211 (droite).

Ce qui est intéressant de noter ici, c'est que malgré des différences structurelles évidente, les deux matériaux possèdent des tailles, formes et volumes de pores très similaires mais un comportement différent en terme de sorption de l'eau avec un MIP-211 plus hydrophile que son analogue le MIL-53-muc. [6] Dans cette étude, en plus d'étudier la structure des deux échantillons nous allons observer et quantifier l'effet de l'hydratation sur les matériaux.

#### 4.1.1 Etude structurale par RMN du solide

Tout d'abord, nous nous sommes intéressés à la structure des ligands (muconates) par RMN du  $^1\text{H}$  et du  $^{13}\text{C}$ . En observant les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  sur les deux matériaux activés et secs on remarque clairement des similitudes importantes, ce qui montre que les muconates s'organisent de la même manière, donnant des déplacements chimiques quasi identiques à 0,2 ppm près pour les protons (*Tableau 4-1*) et 0,6 ppm près pour les carbones (noté H1 et H2 et C1, C2 et C3).

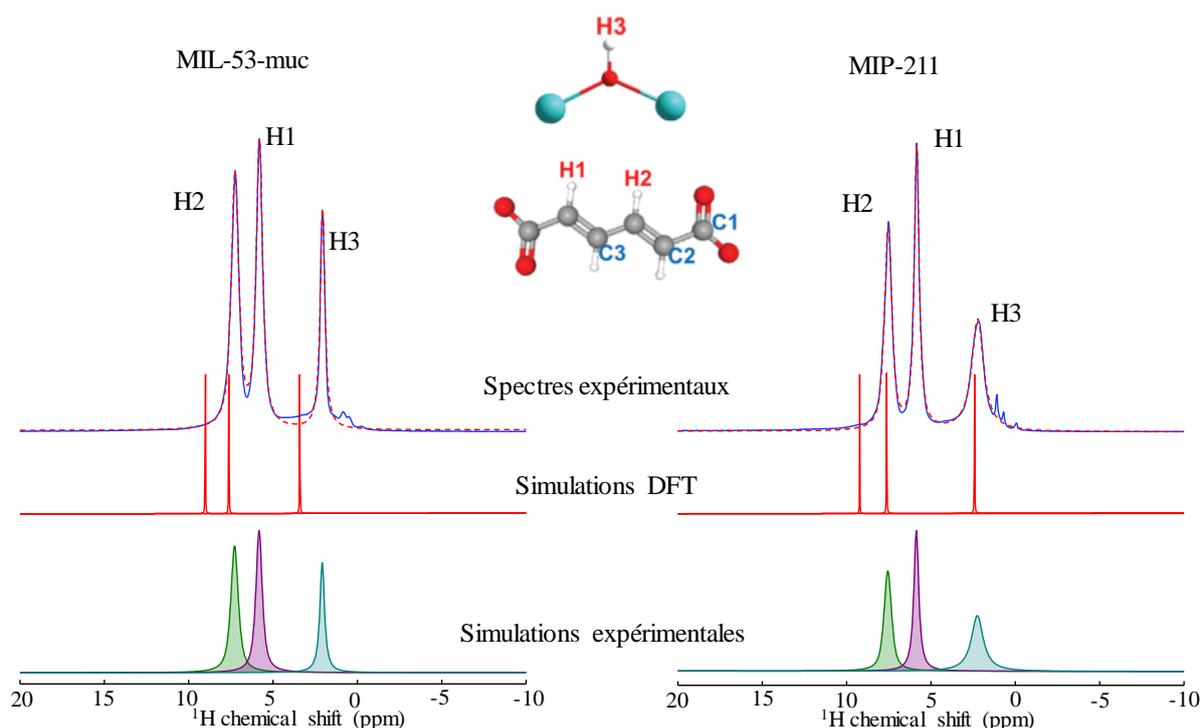


Figure 4. 5 : Spectres RMN MAS écho de Hahn  $^1\text{H}$  (17,6 T / 30 kHz) du MIL-53-muc sec (gauche) et du MIP-211 sec (droit). Les spectres expérimentaux sont en traits pleins bleu, les simulations sont en traits pointillés rouges et les différentes contributions des protons H1, H2 et H3 sont traits pleins sous les spectres et les positions calculées par DFT en trait plein rouges.

La seule différence notable se voit sur le spectre  $^{13}\text{C}$  où l'on constate des largeurs de raies plus importantes de 0,2 ppm pour C1, de 1 ppm pour C2 et de 0,6 ppm pour C3. Ces augmentations de largeur de raies pour le MIL-53-muc signent une structure moins bien ordonnée pour les ligands et en particuliers les carbones C2 et C3 aux centres de la chaîne du muconate. Ceci suggère une certaine flexibilité de cette chaîne dans le cas du MIL-53-muc. (Figure 4. 6)

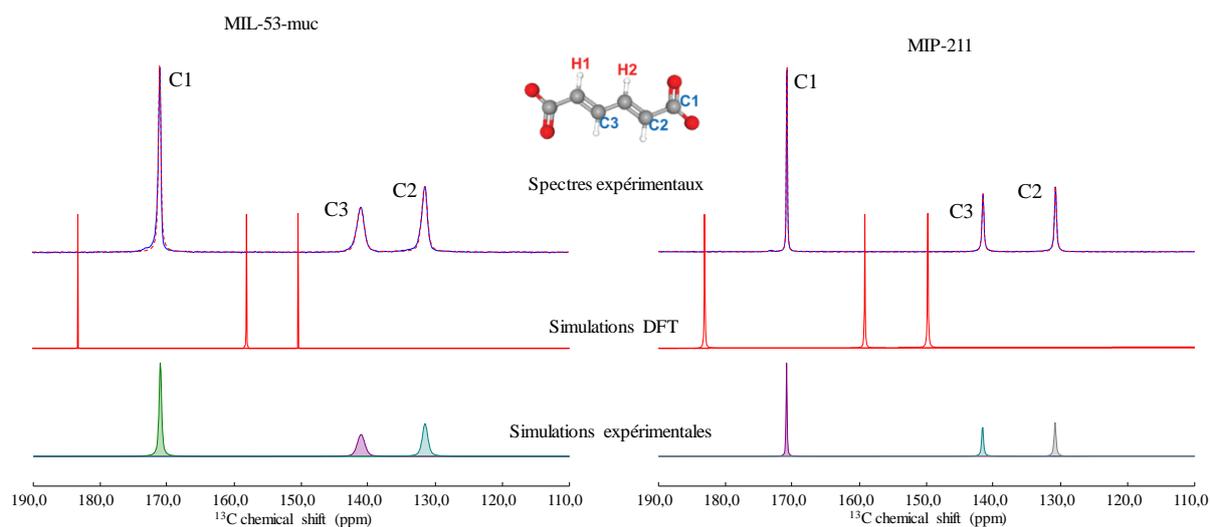


Figure 4. 6 : Spectres RMN CPMAS  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (9,4 T / 10 kHz) du MIL-53-muc sec (gauche) et du MIP-211 sec (droite). Les spectres expérimentaux sont en traits pleins bleus, les simulations sont en traits pointillés rouges et les différentes contributions des carbones C1, C2 et C3 sont traits pleins sous les spectres et les positions calculés par DFT en trait plein rouge.

Tous ces résultats sont en accord avec les prédictions des calculs 1<sup>er</sup> principes par Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) effectuées sur les structures du MIP-211 et du MIL-53-muc (Tableau 4-1). [6] La raie autour de 2 ppm (Tableau 4-1, Figure 4. 5 et Figure 4. 7) peut être attribuée aux  $\mu\text{OH}$  [9] sur la base de son déplacement chimique caractéristique en  $^1\text{H}$  et sa forte interaction avec l'aluminium vue dans une expérience de corrélation  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$  de type DHMQC (Figure 4.6, son intensité est beaucoup plus forte que les autres raies  $^1\text{H}$ ).

Echantillon	Sites	Intensité (%)	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	$\Delta\nu_{1/2}$ (ppm)	Rapport Gauss/Lorentz
MIL-53-muc sec	H2	39,0	7,3	0,53	0,2
	H1	38,1	5,8	0,45	0,2
	H3	22,9	2,1	0,33	0,0
MIP-211 sec	H2	33,3	7,5	0,53	0,3
	H1	33,6	5,9	0,35	0,0
	H3	33,1	2,2	0,85	0,0
MIL-53-muc sec	C1	43,0	171,0	0,4	0,3
	C3	26,0	141,1	1,3	0,7
	C2	31,0	131,5	1,0	0,5
MIP-211 sec	C1	43,1	170,9	0,2	0,5
	C3	26,1	141,6	0,3	0,2
	C2	30,8	130,8	0,4	0,2

Tableau 4-1 : Tableaux des valeurs extraites des simulations de DMFit des spectres  $^{13}\text{C}$  (haut) et  $^1\text{H}$  (bas) du MIL-53-muc et MIP-211 sec.

Son comportement est aussi différent, en effet, sa largeur de raie est plus faible pour le MIP-211 que pour le MIL-53-muc, respectivement 0,33 ppm et 0,85 ppm. Cet élargissement en  $^1\text{H}$  des  $\mu\text{-OH}$  pour le MIP-211 pourrait être expliqué par un comportement dynamique (possiblement échange chimique) avec de l'eau résiduelle présente dans les pores.

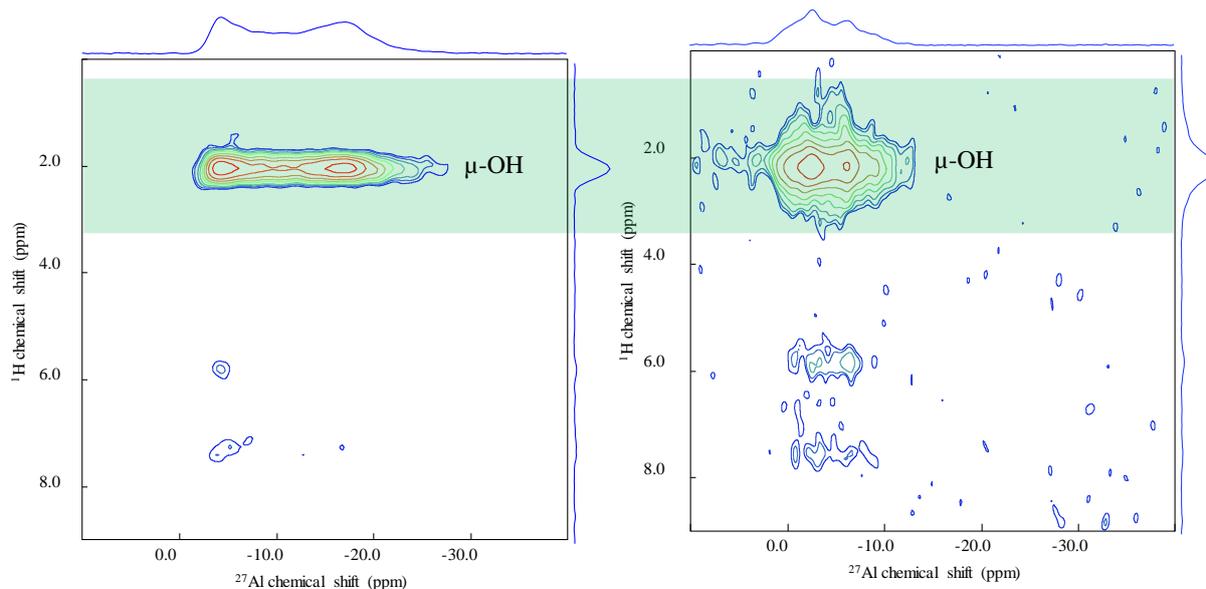


Figure 4. 7 : Spectres RMN D-HMQC  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$  (400  $\mu\text{s}$  de temps de recouplage) (17,6 T / 30 kHz) du MIL-53-muc (gauche) et MIP-211 (droite) sec.

Il est intéressant de constater que les spectres  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  sont très similaires pour les deux composés alors que les spectres  $^{27}\text{Al}$  sont très différents. (Figure 4. 8) En effet, le MIP-211 possède une seule raie  $^{27}\text{Al}$  bien définie alors que le MIL-53-muc possède une forme de raie  $^{27}\text{Al}$  plus complexe probablement dû à une distribution d'environnement.

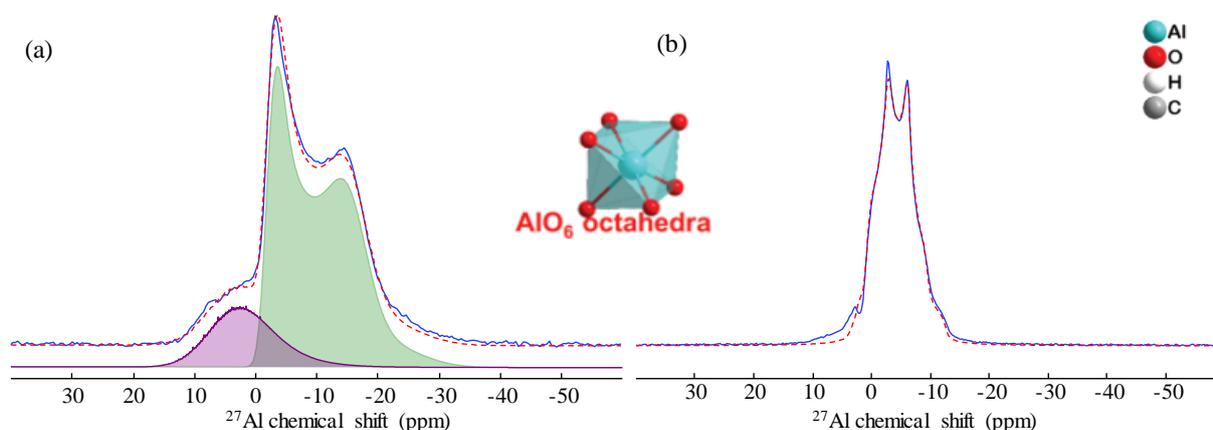


Figure 4. 8 : Spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  écho de Hahn (17,6 T / 30 kHz) et simulations du MIL-53-muc sec (a) et du MIP-211 sec (b).

Cela se confirme avec les expériences MQMAS (Figure 4. 9) sur les deux composés. Le MIP-211 possède une seule composante bien définie en dimension isotrope autour de 6 ppm, alors que pour le MIL-53-muc une deuxième composante est clairement visible vers 13 ppm en dimension isotrope. Cette deuxième composante ne semble pas présenter de forme quadripolaire de second ordre, même si son écart à la droite «  $C_Q = 0$  » montre la présence d'un

couplage quadripolaire non nul. Elle correspond donc probablement un environnement structurellement très distribué qui se traduit par une forte distribution de déplacement chimique isotrope (visible par l'étalement le long de la droite «  $C_Q = 0$  »).

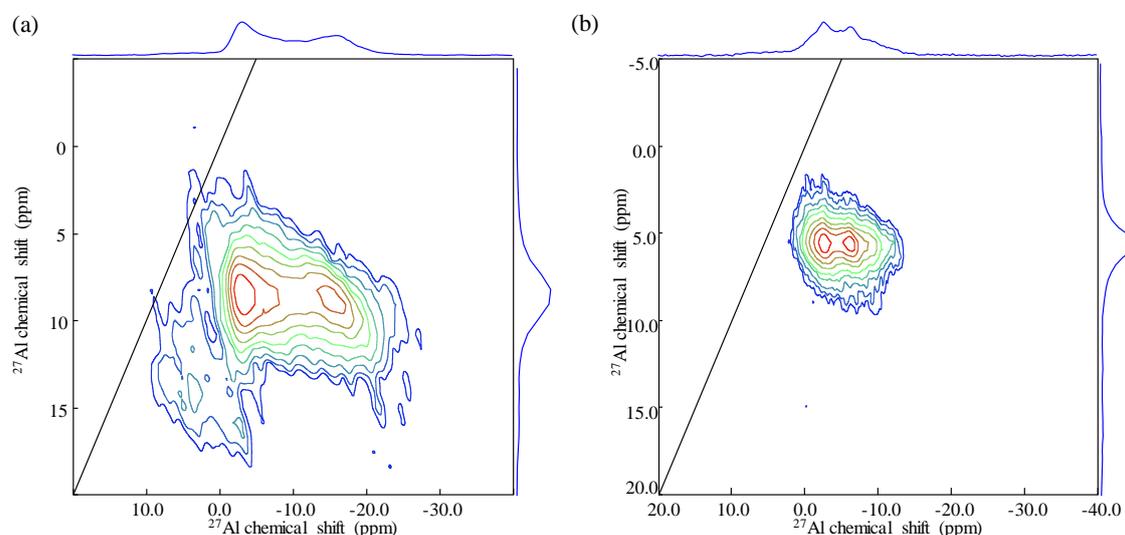


Figure 4. 9 : Spectres MQMAS  $^{27}\text{Al}$  (17,6 T / 60 kHz) du MIL-53-muc (60 kHz) (a) et du MIP-211 (17,6 T / 30 kHz) (b) sec.

Les résultats précédents sont en accord avec les calculs 1<sup>er</sup> principe périodiques effectués par M. Wahiduzzaman et G. Maurin pour (Institut Charles Gerhardt Montpellier (ICGM), université de Montpellier. Le MIP-211 qui possède une seule composante avec une constante de couplage quadripolaire ( $C_{Q,exp}$ ) de 5,8 MHz et un paramètre d'asymétrie quadripolaire ( $\eta_{Q,exp}$ ) de 0,48 mesurés expérimentalement (Tableau 4-2) qui sont raisonnablement proches des valeurs obtenues par calculs DFT, avec  $C_{Q,sim} = 8,04$  MHz et  $\eta_{Q,sim} = 0,53$ . (Tableau 4-1) Même si la structure a été optimisée avant le calcul des paramètres RMN, la flexibilité et la mobilité intrinsèque de ce type de matériaux rendent toujours délicate la comparaison entre les valeurs expérimentales obtenues à température ambiante et les valeurs calculées à 0 K.

Echantillons	Sites	$\delta_{iso,exp}$ (ppm)	$\delta_{iso,calc}$ (ppm)	$C_{Q,exp}$ (MHz)	$C_{Q,calc}$ (MHz)	$\eta_{Q,exp}$	$\eta_{Q,calc}$
MIL-53-muc sec	Al1	1,7	-11,8	8,7	-8,04	0,12	0,18
	Al2	5,9	-12,2	5,1	-7,93	0,11	0,19
MIP-211 sec	Al1	1,4	-12,8	5,8	4,93	0,48	0,53

Tableau 4-2 : Tableau des paramètres RMN expérimentaux et calculés par DFT de  $^{27}\text{Al}$  pour le MIL-53-muc et MIP-211. [6]

Pour le MIL-53-muc, la conjonction des structures déduites des études par DRX et les affinements obtenus par calculs DFT annoncent deux sites  $^{27}\text{Al}$  presque équivalents avec des  $C_{Q,sim}$  de 8,04 MHz et 7,93 MHz et des  $\eta_{Q,sim}$  de 0,18 et 0,19. Les deux sites sont donc calculés comme étant très similaires et leurs paramètres quadripolaires coïncident avec les valeurs obtenues expérimentalement pour un seul des deux sites observé :  $C_{Q,exp} = 8,7$  MHz et  $\eta_{Q,exp} = 0,12$  et ne rendent pas compte du second site  $^{27}\text{Al}$  avec  $C_{Q,exp} = 5,1$  MHz et  $\eta_{Q,exp} = 0,1$ . (Tableau 4-2) La différence de valeur entre les calculs DFT et les valeurs extraites des spectres expérimentaux obtenue pour le site Al2 semble élevée mais comme dit précédemment cela peut s'expliquer par le fait que les calculs DFT sont effectués sur une structure optimisée à 0 K et cet écart pourrait être dû à un effet de « respiration » de la structure du MIL-53-muc (commun pour les MIL-53) qui engendre des modifications de structures pouvant affecter l'environnement local de  $^{27}\text{Al}$  se traduisant par une modification (réduction) des paramètres quadripolaires. Cette « respiration » n'est pas nécessairement dynamique, mais peut engendrer des zones avec des tailles de pores différentes, conduisant à une distribution globale des environnements sur l'ensemble du matériau. Cependant, les paramètres RMN extrait des spectres expérimentaux (Figure 4. 8 et Tableau 4-2) et des calculs DFT (Tableau 4-2) ont montré des différences significatives entre les deux MOFs ce qui confirme le fait que les différences structurelles entre le MIP-211 et le MIL-53-muc proviennent principalement de la connexion entre les octaèdres  $\text{AlO}_6$  (cis-connectés vs trans-connectés) et donc de la forme des chaînes Al-O. [6] Finalement, la RMN a été un outil idéal permettant à la fois de valider et d'affiner les structures proposées par DRX et DFT. En ce sens, elle décrit un matériau plus complexe que les structures moyennes obtenues par ces techniques qui reste cependant indispensables à la compréhension des données RMN.

## 4.2 Mise en évidence par RMN de la relation structure - sorption d'eau

Comme nous l'avons vu précédemment il est possible d'observer des variations structurelles lorsque les MOFs passent de l'état sec à hydraté. Les expérimentations de RMN du solide ont aussi été effectuées sur les versions hydratées des deux composés provoquant des changements structuraux qu'il est possible de sonder par RMN. Pour suivre le comportement de ces MOFs sous hydratation, nous les avons tout d'abord activés (une nuit à 150°C sous vide) puis laissés dans une enceinte fermée contenant de l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) distillée ou de l'eau deutérée

(D<sub>2</sub>O). Nous n'avons donc pas fait varier le taux d'hydratation, et obtenu des phases saturées en eau et des phases partielles hydratées par l'eau atmosphérique dans le cas de l'eau deutérée.

Les spectres <sup>13</sup>C ne semblent pas être grandement affectés par l'hydratation. (Figure 4. 10) Tandis que les spectres <sup>1</sup>H et <sup>27</sup>Al sont plus impactés, avec des variations de déplacements chimiques et apparition de signaux en <sup>1</sup>H et des élargissements de raies en <sup>27</sup>Al (Figure 4. 10 et Figure 4. 2) dus aux changements structuraux induis par le remplissage des pores. Pour les deux MOFs, le pic lié à l'eau apparait autour de 4 ppm sur les spectres <sup>1</sup>H, le pic lié aux environnements μ-OH à 2,1 ppm disparaît et celui lié au muconate (entre 5,8 ppm et 7,5 ppm) se décale légèrement, d'environ 0,2 ppm sans changer la largeur des raies. (Tableau 4-3) Le pic lié à l'eau dans les pores est très intense et nous empêche d'observer les changements sur les spectres <sup>1</sup>H autour de 4 ppm où se localise certains des signaux proton du muconate.

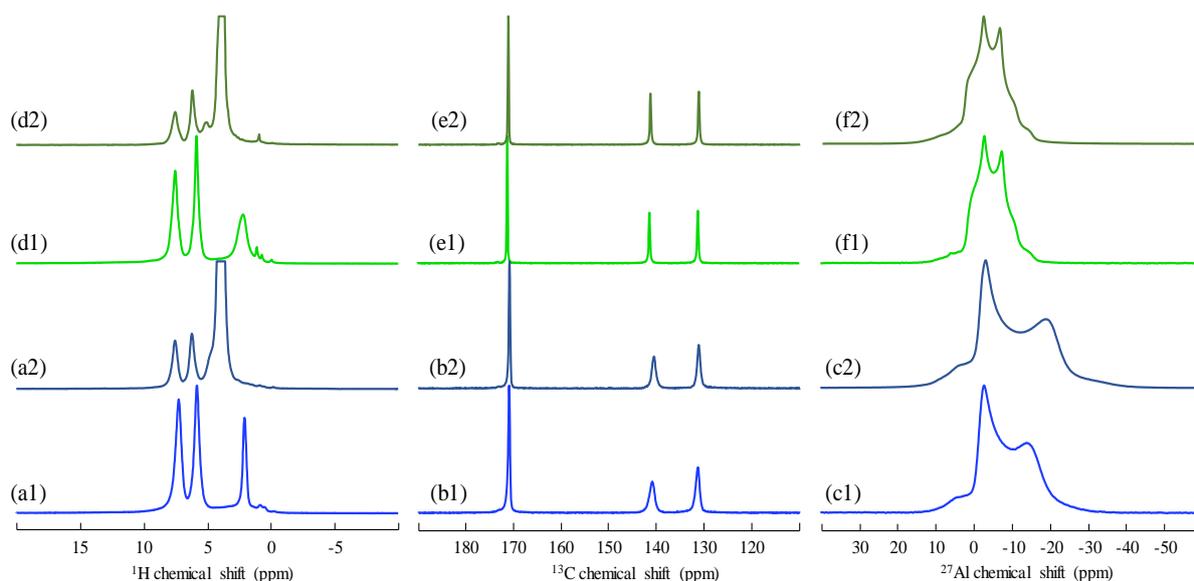


Figure 4. 10 : Spectres RMN <sup>1</sup>H (gauche) (17,6 T / 30 kHz), <sup>13</sup>C (milieu) (9,4 T / 10 kHz) et <sup>27</sup>Al (droite) (17,6 T / 30 kHz) de (a1, b1, c1) *muc MIL-53- muc sec*, (a2, b2, c2) *H<sub>2</sub>O - muc MIL-53 hydraté*, (d1, e1, f1) *MIP-211 sec* et (d2, e2, f2) *H<sub>2</sub>O – MIP-211 hydraté*.

L'hydratation par D<sub>2</sub>O nous permet de mieux voir ce qu'il se passe sur les <sup>1</sup>H des muconates lors de l'hydratation. Lors de l'hydratation au D<sub>2</sub>O une faible quantité d'eau H<sub>2</sub>O résiduelle est présente dans les pores et/ou dans l'enceinte où l'on effectue l'hydratation et/ou dans le D<sub>2</sub>O initial, ce qui permet d'observer le pic de l'eau avec une intensité plus raisonnable. Les spectres en Figure 4. 11 mettent en évidence au moins deux composantes dans le pic autour de 4 ppm et un autre pic autour de 5 ppm. (Figure 4. 11) Les pics autour de 4 ppm sont attribués aux molécules d'eau en contact avec la paroi des pores et à l'intérieur des pores. [10]

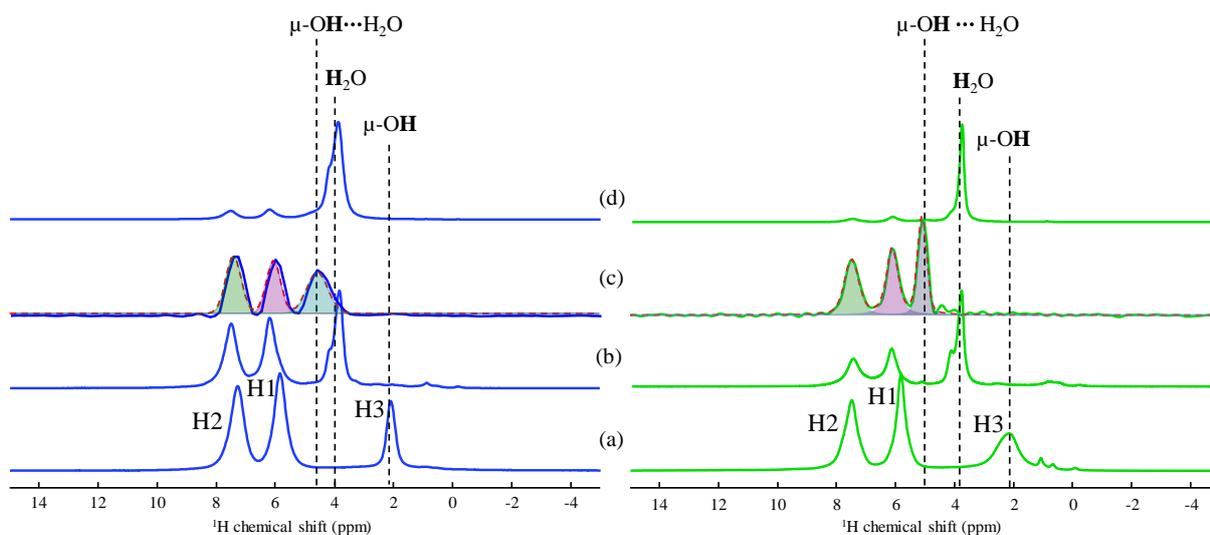


Figure 4. 11 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (a) sec (b)  $\text{D}_2\text{O}$ -hydraté (c) projection  $\text{H}_2\text{O}$ -hydraté des expériences D-HMQC  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$  avec les contributions simulés et (d)  $\text{H}_2\text{O}$ -hydraté du MIL-53-muc (gauche) et du MIP-211 (droite) (17,6 T / 30 kHz).

Les expériences  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$  D-HMQC (Figure 4. 12) montrent que le pic autour de 5 ppm corrèle fortement avec le signal  $^{27}\text{Al}$  et il est donc possible d'attribuer ce pic aux  $\mu\text{-OH}$ . Dans le cas du MIL-53-muc, le pic  $\mu\text{-OH}$  se trouve à 4,6 ppm avec une largeur de 0,84 ppm alors que pour le MIP-211, son maximum se trouve à 5,1 ppm avec une largeur de 0,37 ppm. (Figure 4. 11 (c) et Tableau 4-3) Ce décalage positif observé pour les deux composés indique une forte interaction chimique  $\mu\text{-OH}\cdots\text{H}_2\text{O}$  (liaison hydrogène), et la plus grande augmentation de largeur de raie (provenant possiblement d'un échange chimique partiel) pour le MIL-53-muc que pour le MIP-211 suggère une interaction plus forte pour celui-ci. Ce comportement est opposé à celui de l'échantillon séché (Figure 4. 5 et Tableau 4-1), ce qui suggère que le degré d'hydratation peut jouer un rôle important dans l'interaction entre les  $\mu\text{-OH}$  et l'eau dans les pores. Et une étude faite en contrôlant le taux d'hydratation aurait tout son intérêt pour la compréhension de ces phénomènes.

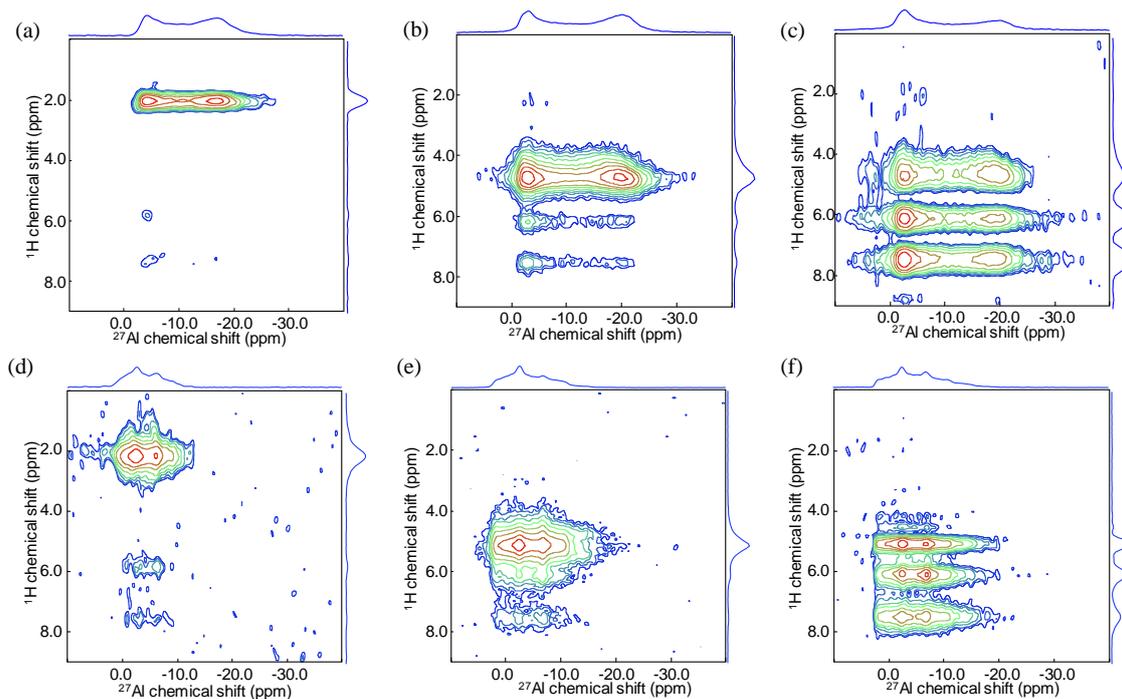


Figure 4. 12 : Spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$  D-HMQC ( $400 \mu\text{s}$  de recouplage) de (a) MIL-53-muc sec, (b)  $\text{H}_2\text{O}$ -MIL-53-muc hydraté, (c)  $\text{D}_2\text{O}$ -MIL-53-muc hydraté, (d) MIP-211 sec, (e)  $\text{H}_2\text{O}$ -MIP-211 hydraté et (f)  $\text{D}_2\text{O}$ -MIP-211 hydraté (17,6 T / 30 kHz).

Dans tous les cas, ces résultats montrent que le caractère hydrophile semble être contrôlé par les sites  $\mu\text{-OH}$ , comme vue dans la littérature sur le MIL-100(Al) par RMN à gradient de champ pulsé et simulation atomique. [11]

Sample	Sites	Intensity (%)	$\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	$\Delta\nu_{1/2}$ (ppm)	Gauss/Lorentz ratio
MIL-53-muc dry	H1	39,0	7,3	0,53	0,2
	H2	38,1	5,8	0,45	0,2
	H3	22,9	2,1	0,33	0,0
MIL-53-muc $\text{D}_2\text{O}$ – hydrated (projection D-HMQC)	H1	35,4	7,5	0,62	1,0
	H2	30,0	6,1	0,57	1,0
	H3	34,6	4,6	0,84	1,0
MIP-211 dry	H1	33,3	7,5	0,53	0,3
	H2	33,6	5,9	0,35	0,0
	H3	33,1	2,2	0,85	0,0
MIP-211 $\text{D}_2\text{O}$ – hydrated (projection D-HMQC)	H1	31,6	7,5	0,58	0,7
	H2	33,8	6,1	0,47	0,5
	H3	34,6	5,1	0,37	0,7

Tableau 4-3 : Tableau des paramètres RMN extraits des spectres  $^1\text{H}$  du MIL-53-muc sec et hydraté au  $\text{D}_2\text{O}$  et du MIP-211 sec et hydraté au  $\text{D}_2\text{O}$ . Attribution des sites, population relative (%), déplacement chimique isotrope ( $\delta_{\text{iso}}$ ), largeur à mi-hauteur ( $\Delta\nu_{1/2}$ ) et rapport Gaussien-Lorentzien.

L'hydratation avec D<sub>2</sub>O (*Figure 4. 11*) nous a permis de gagner suffisamment de résolution sur le spectre <sup>1</sup>H pour espérer pouvoir mesurer le coefficient d'autodiffusion de l'eau à l'aide de la RMN à gradient de champ impulsionnel (PFG, *pulse-field gradient*) <sup>1</sup>H sous rotation à angle magique, telle qu'elle a été développée récemment au laboratoire, en particulier sur l'aimant à 17,6 T. Nous observons alors que pour les deux MOFs, la composante principale à 4,0 ppm, associée à l'eau aux centres des pores, qui n'interagit pas avec les parois des pores, diffuse plus rapidement pour le MIL-53-muc ( $D_S = 1,82 \times 10^{-9} \pm 0,0312e^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour le MIL-53-muc et  $D_S = 1,41 \times 10^{-9} \pm 0,0170e^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour le MIP-211) mais comme attendu, diffuse plus lentement que dans l'eau à température ambiante ( $D = 2,01 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ). [12] Le MIL-53-muc présente des composantes supplémentaires à 4,3 ppm et 3,7 ppm (*Figure 4. 13*) avec des coefficients d'autodiffusion de  $D_S = 1,34 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour celle à 4,3 ppm et de  $1,47 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  pour celle à 3,7 ppm tandis que pour le MIP-211 une seule composante supplémentaire est trouvée à 4,3 ppm avec  $D_S = 1,12 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . (*Figure 4. 13*) La réduction du coefficient d'autodiffusion des composantes à 4,3 ppm pour les deux composés et à 3,7 ppm pour le MIL-53-muc confirme leur attribution aux molécules d'eau en interaction avec les parois des pores. En effet, les interactions avec la paroi des pores vont ralentir leur mobilité en donc réduire leur coefficient d'autodiffusion. De plus, les différents types de molécules d'eau diffusent plus lentement dans le MIP-211 que dans le MIL-53-muc, en raison d'interactions plus fortes avec les parois ce qui est en accord avec l'hydrophobie plus faible observée pour ce composé.

Les valeurs absolues d'autodiffusion obtenues ici sont conformes à celles obtenues dans MIL-100(Fe), [13] mais beaucoup plus élevées que celles de MIL-53(Cr) ou MIL-100(Al). [11,14] Cependant les mesures de la littérature sont effectuées dans des conditions « classiques », c'est-à-dire en statique et donc sans résolution des différentes composantes. L'expérience que nous proposons ici, de mesure en condition MAS à très haut champ magnétique (17,6 T) sur un échantillon hydraté au D<sub>2</sub>O est, à notre connaissance, une première. Une étude systématique en fonction du taux d'hydratation sur des composés modèles est donc nécessaire pour maîtriser parfaitement cette approche. Ces résultats préliminaires sont cependant particulièrement encourageants et pourraient permettre de confronter des données expérimentales à ce qui est aujourd'hui obtenu majoritairement par simulation.

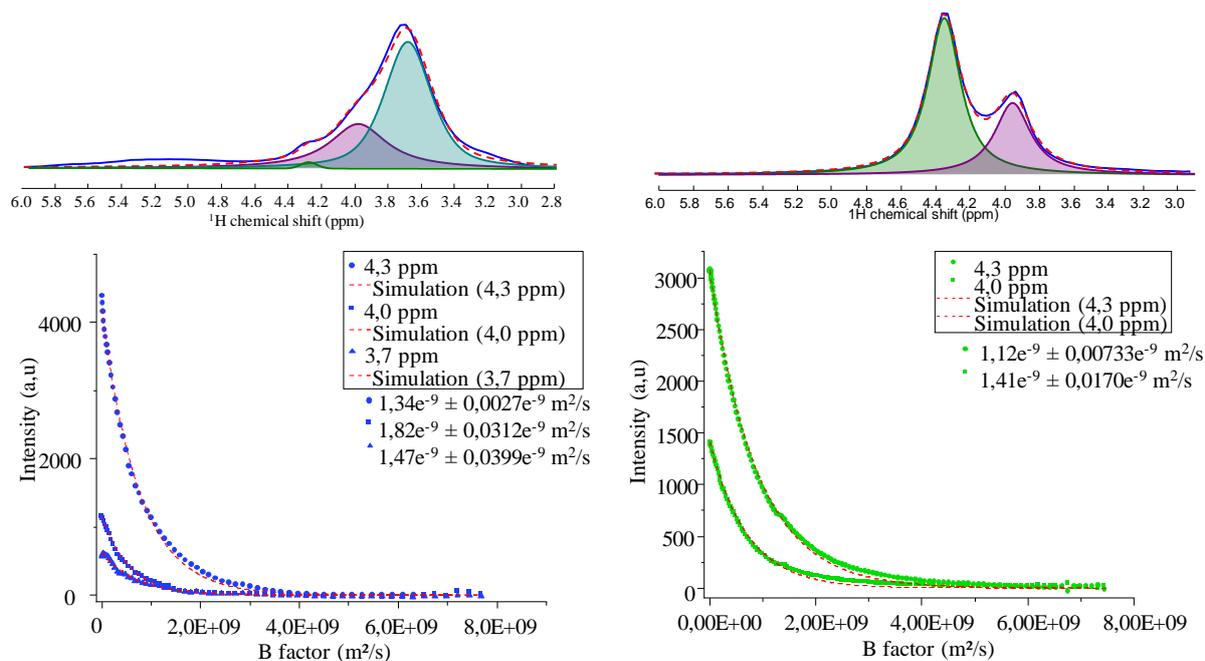


Figure 4. 13 : Spectres et leurs simulations respectives utilisées pour extraire les données de diffusions du MIL-53-muc et du MIP-211. Courbes d'atténuation du facteur de diffusion du MIL-53-muc (gauche) et MIP-211 (droite)

Dans cette étude nous avons pu montrer que la RMN du solide est un outil très efficace pour caractériser la structure d'échantillons complexes, tels que les MOFs. L'utilisation de différents noyaux ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{27}\text{Al}$  ...) permet de venir sonder les différents environnements locaux dans l'échantillon ce qui permet avec l'association de simulation ou d'autres techniques comme le Raman par exemple de confirmer des informations structurales. Nous avons pu aussi valider un point fondamental de l'étude concernant l'adsorption de l'eau dans les pores via une mesure de coefficient d'autodiffusion par PFG dans les pores des matériaux. De plus, cette étude ouvre aussi un champ d'expérimentation et d'étude de l'effet de la rotation à l'angle magique sur la diffusion de l'eau dans les matériaux poreux.

#### 4.2.1 Méthodes expérimentales et simulations

Les expériences ont été réalisées à 17,6 T et à 30 kHz, pour le  $^1\text{H}$  en réalisant un écho de Hahn avec un champ RF de 90 kHz et un délai entre les impulsions de 100  $\mu\text{s}$  (3 périodes de rotation) avec un Temps de recyclage de 0,5 s adapté du  $T_1$  estimé au préalable par une expérience de saturation récupération. Pour le  $^{13}\text{C}$ , les expériences ont été réalisées à 9,4 T et à 10 kHz via polarisation croisée du  $^1\text{H}$  vers le  $^{13}\text{C}$  ( $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ ) avec un temps de contact de 5 ms pour un champ radiofréquence de 30 kHz sur le  $^{13}\text{C}$  et de 60 kHz sur le  $^1\text{H}$ . En parallèle un découplage par spinal64 à 100 kHz sur le  $^1\text{H}$  et un temps de recyclage de 1 s ont été utilisés.

Les expériences de DHMQC entre le  $^{27}\text{Al}$  et le  $^1\text{H}$  ( $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ ) ont été obtenues via l'utilisation d'une impulsion de recouplage  $R4_1^2$  de 400  $\mu\text{s}$  (12 périodes de rotation) avec un champ RF de 60 kHz, des impulsions sélectives de la transition centrale de  $^{27}\text{Al}$  à 10 kHz et des impulsions à 100 kHz pour le  $^1\text{H}$ . Les spectres  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été référencés avec du TetraMéthylSilane (TMS). Tous les spectres ont été simulés à l'aide du logiciel DMFit [15] en utilisant la fonction de pseudo-Voigt pour le  $^1\text{H}$  et le  $^{13}\text{C}$ .

Les spectres  $^{27}\text{Al}$  ont été obtenus à 17,6 T et à 30 kHz via un écho de Hahn utilisant une impulsion  $T_{90}$  de 8,3  $\mu\text{s}$  (champs radiofréquence de 10 kHz) sélective de la transition centrale et un délai de défocalisation de 33  $\mu\text{s}$  (1 période de rotation) avec un temps de recyclage de 0,5 s adapté d'une estimation par saturation récupération du temps de relaxation  $T_1$ . Les expériences  $^{27}\text{Al}$  MQMAS ont été réalisées sur MIL-53-muc et MIP-211 à 60 kHz et 30 kHz, en utilisant un champ RF de 200 kHz pour le MIL-53-muc et 100 kHz pour le MIP-211. Les temps impulsions d'excitation et de reconversion sont de 1,6  $\mu\text{s}$  et 0,6  $\mu\text{s}$  pour le MIL-53-muc et 3,5  $\mu\text{s}$  et 1,3  $\mu\text{s}$  pour le MIP-211 et un champ RF de 10 kHz pour les impulsions sélectives de la transition centrale. Les temps de recyclage ont été fixés à 0,5 s pour le MIL-53-muc et 0,3 s pour le MIP-211, les dimensions indirectes ont été synchronisées avec la vitesse de rotation en utilisant un incrément  $t_1$  de 66,5  $\mu\text{s}$  et 48 tranches pour le MIL-53-muc et 66,0  $\mu\text{s}$  et 100 Tranches  $T_1$  pour le MIP-211 ont été acquises avec une procédure STATES. Tous les spectres  $^{27}\text{Al}$  ont été simulés à l'aide du logiciel DMFit en utilisant des formes de raies élargies par une interaction quadripolaire de second ordre, en supposant une vitesse de rotation infinie.

Pour réaliser ses expérimentations PFG  $^1\text{H}$  nous avons utilisé un champ RF de 10 kHz, un écho stimulé (STE, *stimulated Echo*). [16] Il est basé sur l'application d'au moins trois impulsions de 90° avec un délai  $\tau_1$  entre les deux premières et d'un délai  $\tau_2$  entre la deuxième impulsion et la troisième (*Figure 4. 14*).

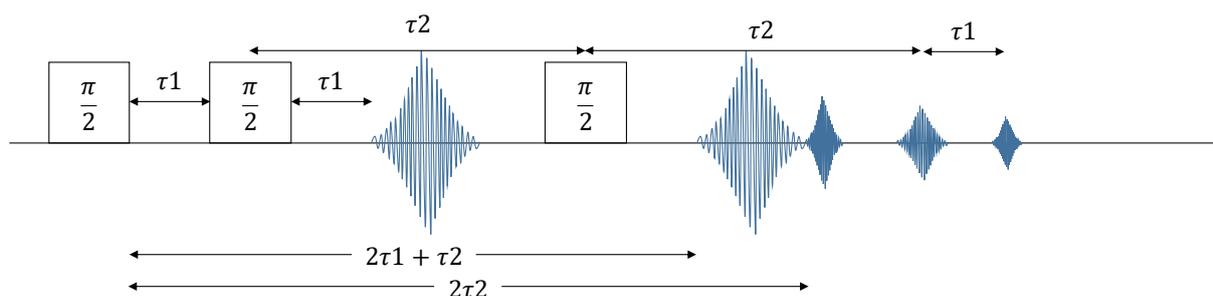


Figure 4. 14 : Schéma de cinq échos résultant de l'application de trois impulsions RF.

Lors des expériences PFG nous avons utilisé un temps d'encodage ( $\delta = 1$  ms), c'est-à-dire le temps pendant lequel nous avons appliqué le gradient de champ magnétique. Un temps de diffusion ( $\Delta = 50$  ms) qui est le temps pendant lequel nous avons laissé le système évoluer sous le gradient de champ magnétique. Le gradient varie sur 128 tranches avec un incrément du gradient, appelé la force de gradient de  $147,29 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Les paramètres RMN simulés ont été calculés avec le code CASTEP [17,18] en utilisant les algorithmes *Projector Augmented Waves* (PAW) [19] et *Gauge Included Projector Augmented Waves* (GIPAW) [20] pour les Electric Field Gradient (EFG, gradient de champ électrique) et les déplacements chimiques RMN. Comme les paramètres RMN sont connus pour être très sensibles aux variations structurales, les structures cristallines des MOF secs MIL-53-muc et MIP-211 ont été entièrement optimisées, c'est-à-dire que les positions atomiques et les paramètres de mailles ont été minutieusement optimisés jusqu'à ce que les forces agissant sur les atomes individuels diminuent en dessous de  $0,01 \text{ eV}/\text{\AA}$ , afin de supposer de véritables états fondamentaux des structures cristallines correspondantes. Tous ces calculs DFT périodiques ont été effectués avec l'approximation générale du gradient (GGA) pour la fonction d'échange-corrélation selon Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [21] en combinaison avec la correction de dispersion empirique de Grimme (DFT-D3). [22,23] Les fonctions d'onde ont été étendues sur une base d'ondes planes avec une coupure de l'énergie cinétique à 550 eV. Les interactions noyau-valence ont été décrites par des pseudopotentiels ultrasouples générés à la volée. [24] La zone de Brillouin a été échantillonnée en utilisant un espacement de grille Monkhorst-Pack de  $0,10 \text{ \AA}^{-1}$ . Les déplacements chimiques théoriques de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  ont été référencés par rapport à une molécule de TMS isolée [25] tandis que les déplacements chimiques de  $^{27}\text{Al}$  ont été référencés avec  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ . [26] En outre, les charges partielles atomiques de ces structures optimisées par calculs DFT ont été extraites avec la méthode DDEC (charges électrostatiques et chimiques dérivées de la densité) à l'aide du module CHARGEMOL. [27,28,28] Ce faisant, les densités électroniques de l'état fondamental ont été

déduites par le module Quickstep [29] du programme CP2K [30,31] qui est basé sur le formalisme des ondes planes gaussiennes (GPW). La même fonction GGA PBE [24] a été utilisée en combinaison avec les corrections de dispersion semi-empiriques DFTD3 de Grimme. [22,23] Des ensembles de base de type gaussien triple- $\zeta$  plus polarisation de valence (TZVP-MOLOPT) ont été considérés pour tous les atomes, à l'exception des centres d'Al, pour lesquels des fonctions de polarisation de valence double- $\zeta$  à courte portée (DZVPMOLOPT) ont été employées. [32] Les interactions entre les électrons du noyau et les enveloppes de valence des atomes ont été décrites par les pseudopotentiels dérivés de Goedecker, Teter et Hutter (GTH). [33–35] Les ensembles de base d'ondes planes auxiliaires ont été tronqués à 400 Ry.

### 4.3 Structure du MIP-213 (Al)

Nous avons eu l'occasion de caractériser par RMN un nouveau MOF produit par l'équipe de Christian Serre, dans le but d'affiner la structure proposée. Le MIP-213 (Al) est un MOF polycarboxylates trivalent (Al) très prometteur car il possède une grande stabilité hydrolytique comparé aux différents MOFs carboxylates métalliques divalents. [36–40]. Dans le MIP-213(Al), [41] le centre métallique est l'aluminium ( $^{27}\text{Al}$ ) et le ligand est le tétra-carboxylate (5,5'-Méthylenediisophthalic acide ;  $\text{H}_4\text{mdip}$ ), ce ligand permet la formation du MIP-213(Al) décrit par la formule suivante :  $([\text{Al}_{18}(\mu_2\text{-OH})_{24}(\text{OH}_2)_{12}(\text{mdip})_6]6\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O})$ . La structure du MIP-213(Al) est construite à partir de chaînes infinies d'octaèdres  $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$  et  $\text{AlO}_2(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})$  qui en s'assemblant forme un réseau en nid d'abeille à 18 anneaux, semblable à celui de MIL-96 (Al) [42]. Contrairement au MIL-96 (Al), le MIP-213 (Al) ne possède pas de groupements aluminiums isolés formant des ponts  $\mu_3\text{-oxo}$ . (*Figure 4. 15, (a)*) Le MIP-213 (Al) possède alors une structure chargée positivement (cationique), défectueuse mais ordonnée dont la charge est équilibrée par le chlore ( $\text{Cl}^-$ ), qui est pris en sandwich entre deux trimères d'aluminium. (*Figure 4. 15, (b)*) Les MOFs sont appelés défectueux lorsqu'il présentent un défaut qui rompt l'arrangement systématique des atomes ou des motifs cristallin de la structure mère. Les MOFs défectueux ont sont très intéressants en raison de leurs propriétés uniques par rapport aux MOFs non défectueux. [43–45] L'ingénierie des défauts, et donc des sites potentiellement non coordonnés, peut offrir de nouvelles possibilités en matière d'adsorption [45,46], de catalyse, [47] de propriétés optiques, [48] magnétiques [48] et conductrices, [46] etc.

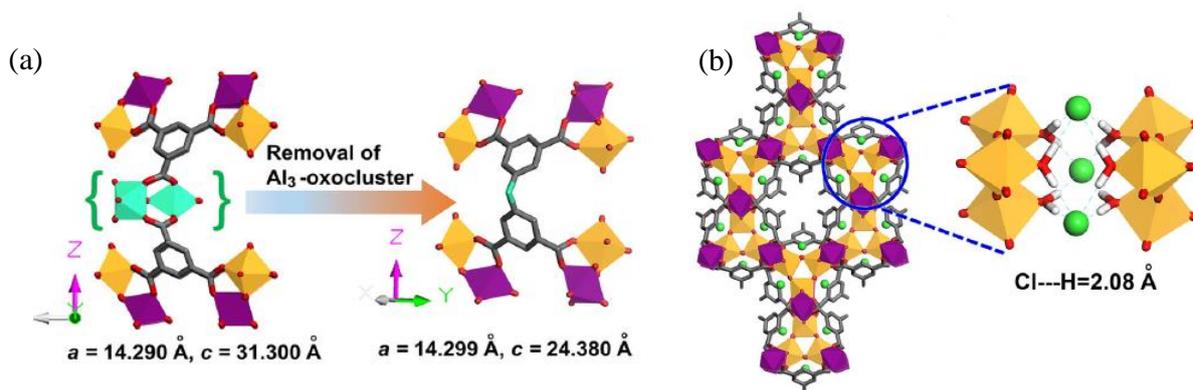


Figure 4. 15 : Représentation schématique (a) de la structure du MIL-96(Al) (gauche) et du MIP-213(Al) (droite) et (b) de la structure du MIP-213(Al) selon [0 0 1] montrant la compensation de charge du Cl<sup>-</sup>. [41]

L'objectif de l'étude par RMN du solide associé avec les calculs DFT du MIP-213(Al) (Figure 4. 16) est de vérifier et confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X haute résolution et microscopie en Transmission haute résolution.

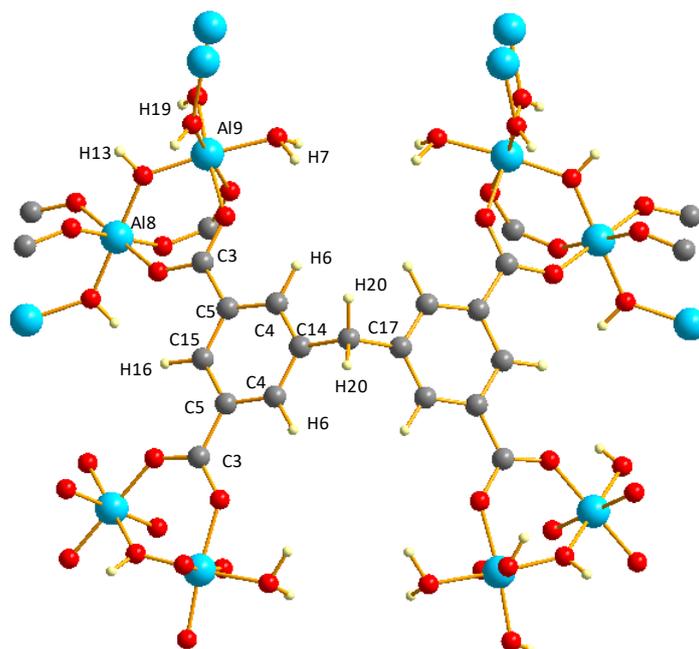


Figure 4. 16 : Schéma de la structure du MIP-213(Al) centré sur un ligand.

Tout comme dans l'étude précédente nous avons d'abord commencé par caractériser la structure du ligand par RMN du <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C. Les spectres <sup>1</sup>H ont été effectués sur spectromètre à haut champ magnétique (17,6 T / 750 MHz) et à 30 kHz pour augmenter la résolution spectrale et affiner l'attribution. Le spectre RMN HETCOR 2D <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C sur le MIP-213(Al) sec met en

évidence les proximités entre les différents  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  du ligand. Cela nous permet de réaliser une première attribution des carbones C4, C5, C14 et C15, correspondant aux carbones aromatiques (Figure 4. 16), au massif autour de 130 ppm. Tandis que les résonances autour de 170 ppm et 40 ppm correspondent respectivement aux carboxylates (C3) et au pont méthylène (C17). (Figure 4. 16 et Figure 4. 17)

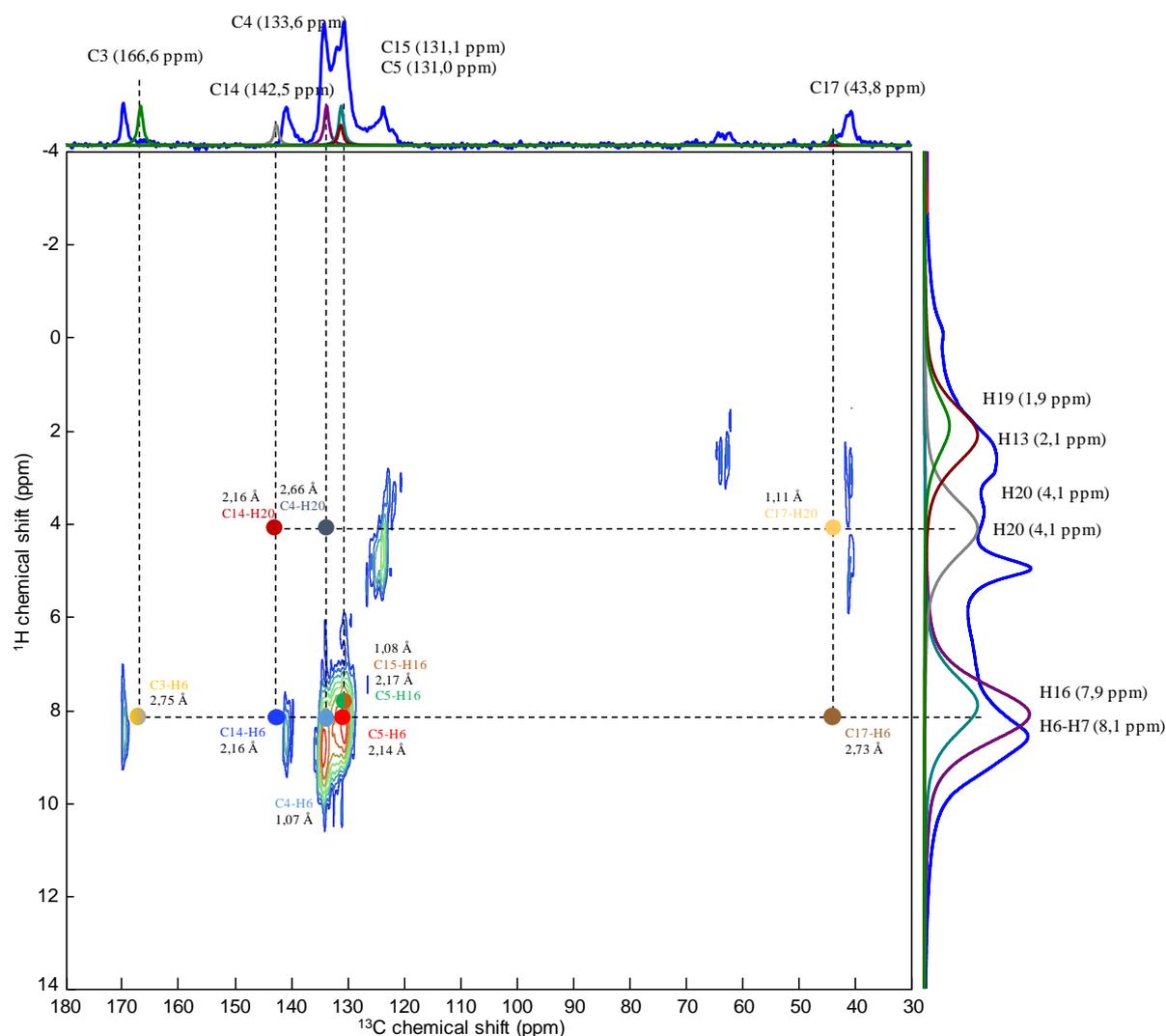


Figure 4. 17 : Spectre RMN  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HETCOR (17,6 / 30 kHz) de MIP-213(Al) séché à 150°C sous vide pendant 12 h et obtenus avec un temps de contact court de 250  $\mu\text{s}$  et chaque point correspondant à une corrélation  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  d'une distance inférieure à 3 Å. Les spectres latéraux 1D sont l'écho de Hahn pour  $^1\text{H}$  et le  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  CPMAS pour  $^{13}\text{C}$ .

Les calculs premiers principes DFT des paramètres RMN (utilisant le logiciel CASTEP) sur une structure dont la position des protons a été optimisée, nous ont permis de confirmer notre attribution. Le Tableau 4-4 récapitule les valeurs de déplacements chimiques isotropes obtenues par les calculs et ceux expérimentaux.

<b>Atomes</b>	<b>DFT <math>\delta_{\text{iso}}</math> (ppm)</b>	<b>Exp, <math>\delta_{\text{iso}}</math> (ppm)</b>
<b>C3</b>	166,6	169,69
<b>C4</b>	133,6	134,10
<b>C5</b>	131,0	132,05
<b>C14</b>	142,5	140,83
<b>C15</b>	131,1	130,55
<b>C17</b>	43,8	40,91
<b>H6</b>	8,1	9,15
<b>H7</b>	8,1	8,36
<b>H13</b>	2,1	2,78
<b>H16</b>	7,9	6,89
<b>H19</b>	1,9	2,08
<b>H20</b>	4,1	3,70

*Tableau 4-4 : Déplacements chimiques isotropes obtenus par les calculs DFT effectués sur la structure optimisée sur la position des  $^1\text{H}$  du MIP-213(Al), comparés à ceux obtenus expérimentalement.*

Les résonances supplémentaires observées autour de 120 ppm et 60 ppm appartiennent aux solvants résiduels (alcool benzylique). En faisant varier le temps de contact lors de l'expérience CPMAS, il est possible de mettre en évidence les carbones non protonés (C3, C5 et C14). En effet, la distance C-H étant plus grande, le couplage dipolaire est plus faible et la polarisation met plus de temps à se transférer du proton à ces carbones. Les carbones non protonés seront donc plus visibles à temps de contact long et leur intensité augmentera sensiblement en fonction de ce dernier (*Figure 4. 18*).

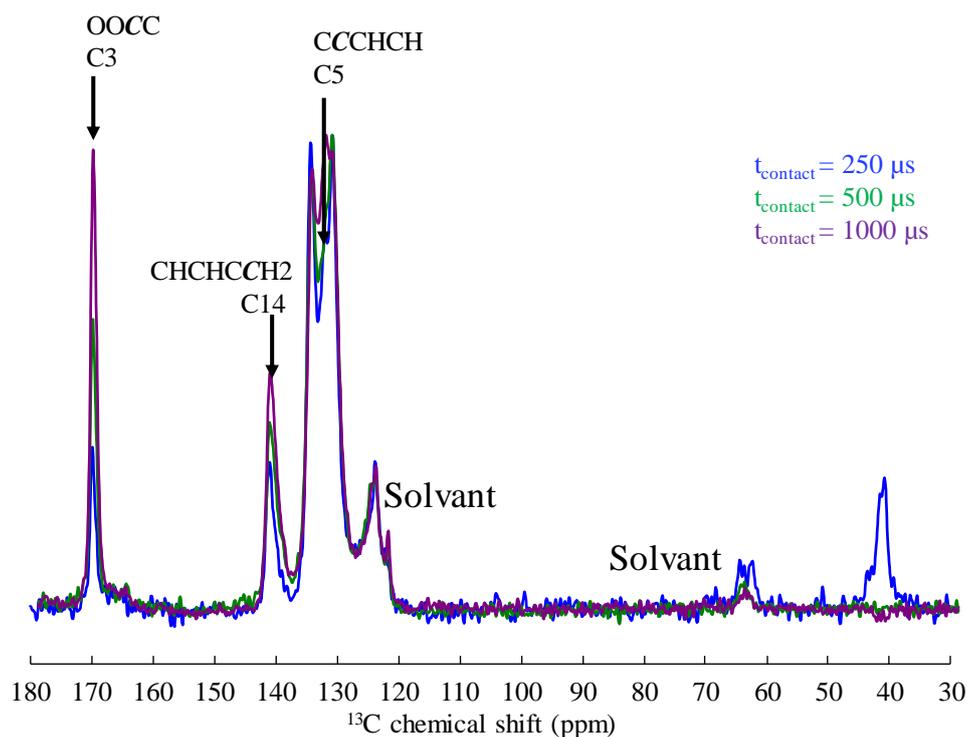


Figure 4. 18 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  CPMAS avec différents temps de contact, 250  $\mu\text{s}$  (bleu), 500  $\mu\text{s}$  (vert) et 1000  $\mu\text{s}$  (violet).

Grâce aux différents spectres RMN 1D et 2D (Figure 4. 17, Figure 4. 18 et Figure 4. 19) nous pouvons maintenant valider notre attributions des différents carbones de la structure et donc confirmer celle-ci avec une assez grande certitude.

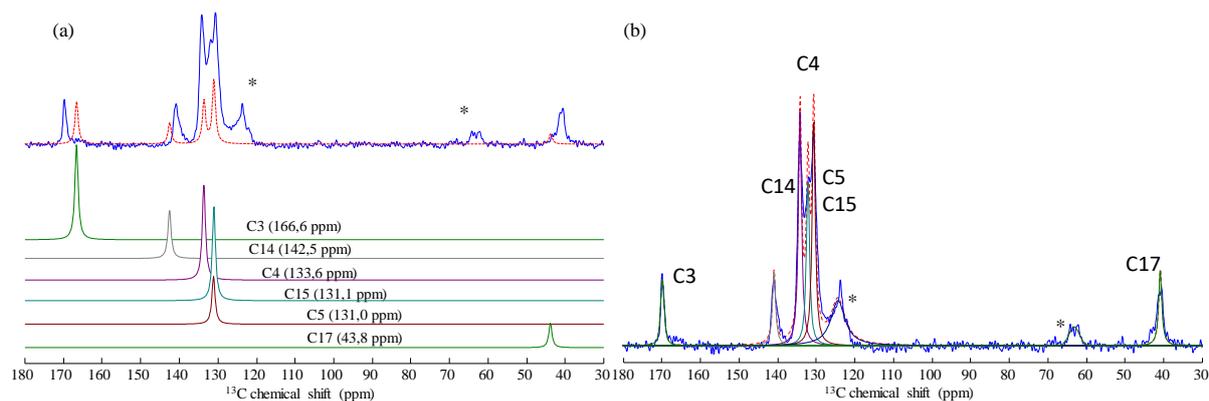


Figure 4. 19 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (17,6 T / 30 kHz) CPMAS à 250  $\mu\text{s}$  de Temps de contact (bleu) avec la simulation complète dérivée de la DFT (rouge pointillé) et les composants individuels de la simulation dérivée de la DFT et (b) spectres CPMAS  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  expérimentaux à 250  $\mu\text{s}$  de Temps de contact (bleu) avec ajustement de différents carbones équivalents. Les résonances observées autour de 120 ppm et 60 ppm (noté \*) appartiennent aux solvants résiduels (alcool benzylique).

En ce qui concerne les  $^1\text{H}$ , leur attribution est plus compliquée car il est généralement difficile en RMN du solide d'obtenir des spectres  $^1\text{H}$  de haute résolution spectrale. Cependant, à l'aide de la corrélation 2D  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ , de la D-HMQC et des calculs DFT il est possible de proposer avec précision une attribution des différents  $^1\text{H}$ . Si nous comparons les spectres  $^1\text{H}$  obtenus par écho de Hahn avec ceux de la projection de l'HETCOR  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  et la projection de la D-HMQC  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$  nous remarquons que les spectres sont différents. En effet, les signaux  $^1\text{H}$  absents de la projection  $^1\text{H}$  HETCOR (Figure 4. 20, spectre violet) correspondent aux  $^1\text{H}$  non carbonés  $\mu_2$ -OH (H13 et H19) et l'eau structurale (H7) (Figure 4. 16), que nous retrouvons respectivement autour de 2 ppm et 7 ppm (Figure 4. 20). Cela est aussi cohérent avec ce que l'on observe sur la projection  $^1\text{H}$  de la D-HMQC  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$ , car les protons H13, H19 sont très proches des  $^{27}\text{Al}$  et apparaissent donc avec une intensité beaucoup plus élevée (Figure 4. 20, spectre vert). Tous ces résultats sont cohérents avec les positons de déplacements chimiques obtenues par le calcul DFT. (Tableau 4-1) Et finalement le signal intense autour de 5 ppm correspond à l'alcool benzylique résiduel car il corrèle avec les carbones correspondant à celui-ci dans l'HETCOR  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ .

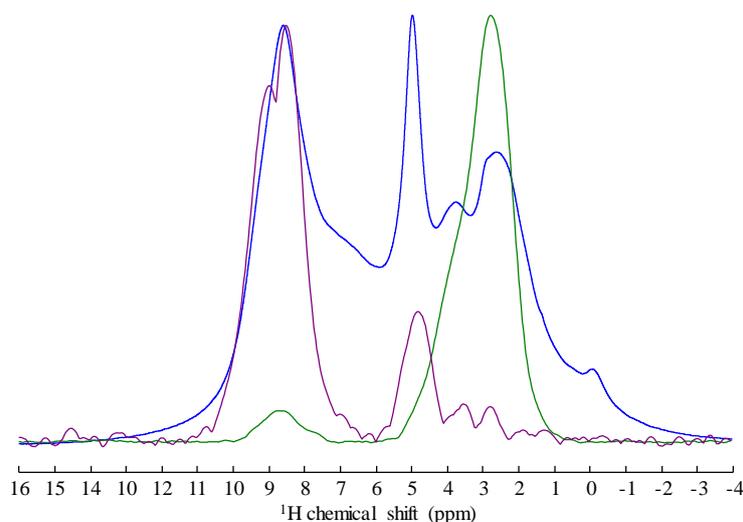
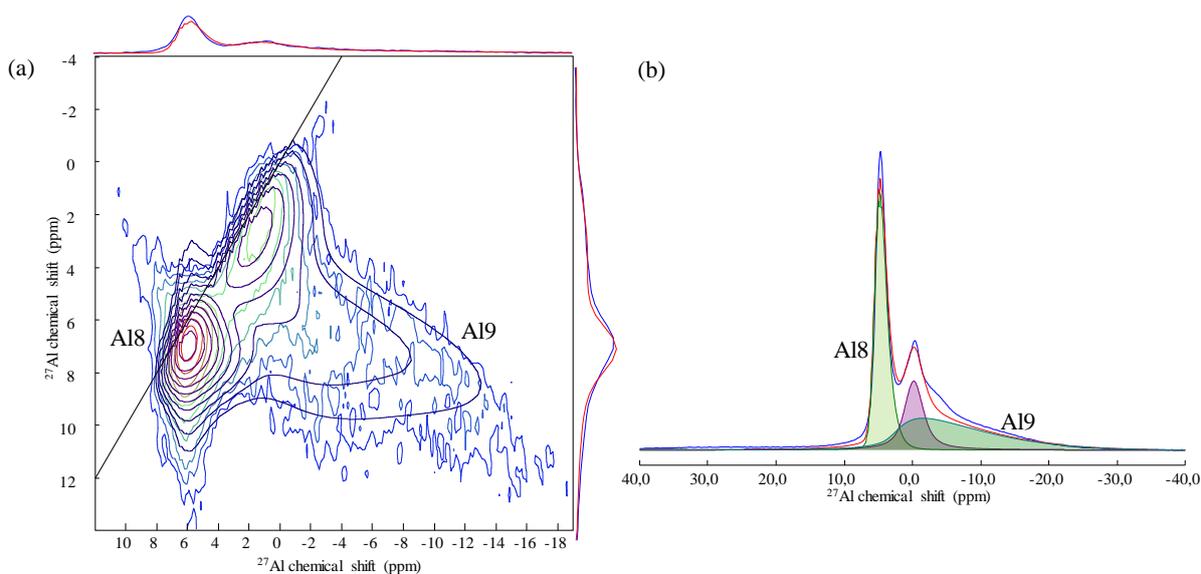


Figure 4. 20 : Spectres RMN de l'écho de Hahn  $^1\text{H}$  (bleu), projection positive de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  CPMAS HETCOR à 250  $\mu\text{s}$  de Temps de contact (violet) et projection positive de  $^{27}\text{Al}\{^1\text{H}\}$  D-HMQC à 400  $\mu\text{s}$  de recouplage (vert).

Jusqu'ici tous les résultats obtenus ont confirmé les précédentes observations et conclusions réalisées à partir des autres méthodes de caractérisations. Ceci permet d'affirmer que, du point de vue du ligand, la structure proposée est correcte.

L'études du centre métallique ( $^{27}\text{Al}$ ) va nous permettre de conclure notre étude en apportant le dernier élément nécessaire à la vue complète sur la structure. La structure du

MIP-213 (Al) présente deux sites aluminium distincts (Al8 et Al9, *Figure 4. 16*) que nous pouvons observer sur les spectres  $^{27}\text{Al}$ . Cependant, les spectres  $^{27}\text{Al}$  présentent une forme de raie complexe due à un chevauchement des signaux des différents sites  $^{27}\text{Al}$  (*Figure 4. 21, (b)*). En effet, il semblerait qu'il y est la présence de trois sites au lieu de deux sites comme attendus. C'est pour cela que nous avons réalisé une expérience MQMAS pour tenter de résoudre les différents sites de l'aluminium dans ce matériau (*Figure 4. 21, (a)*).



*Figure 4. 21 : Spectre MQMAS  $^{27}\text{Al}$  (gauche) et  $^{27}\text{Al}$  quantitatif avec leur simulation respective (17,6 T / 30 kHz) du MIP-213(Al) sec.*

A partir des simulations du spectre MQMAS et aux calculs DFT, nous savons qu'il y a deux sites appartenant à la structure, un avec une constante de couplage quadripolaire faible, de 1,24 MHz et l'autre élevée, de 8,65 MHz que l'on pourrait attribuer respectivement à Al9 ( $C_Q = 2,4$  MHz) et Al8 ( $C_Q = 7.8$  MHz) (*Tableau 4-5*).

Atomes	DFT $\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	Exp, $\delta_{\text{iso}}$ (ppm)	DFT $C_Q$ (MHz)	$C_Q$ (MHz)	DFT $\eta_Q$	$\eta_Q$
Al8	3,9	2,43	-8,65	7,8	0,21	0,1
Al9	7,9	6,53	1,24	2,4	0,48	0,4

*Tableau 4-5 : Déplacements chimiques isotropes, constantes de couplages quadripolaires, paramètres d'asymétries quadripolaires obtenus par les calculs DFT effectués sur la structure optimisée sur la position des proton du MIP-213(Al), comparés à ceux obtenus expérimentalement.*

La présence d'un troisième site aluminium n'est pas attendu, il se peut donc que cela provienne d'une impureté, typiquement un oxyde utilisé pour la synthèse du MOF. Pour tester cette hypothèse nous avons réalisé une expérience de corrélation double quanta 2Q/1Q utilisant l'interaction dipolaire et donc corrélant les aluminiums les plus proches entre eux. Sur ce spectre (Figure 4. 22, (a)) il est possible de voir clairement que le troisième site fin situé autour 0 ppm disparaît, ce qui signifie qu'il n'est proche d'aucun des deux autres sites aluminiums, et est donc isolé. C'est un résultat qui confirme donc l'hypothèse qu'il s'agit d'une impureté de synthèse. L'expérience 2Q/1Q met aussi en évidence des proximités Al9/Al9 et Al9/Al8, ainsi que l'absence de proximités Al8/Al8, en parfait accord avec la structure cristalline. (Figure 4. 22, (b)) Nous pouvons donc en conclure que Al8, avec  $C_Q = 7,3$  MHz (Tableau 4-5), correspond à la forme  $\text{Al}(\text{OAl})_2(\text{OC})_4$  et que Al9, avec  $C_Q = 2,5$  MHz (Tableau 4-5), correspond à la forme  $\text{Al}(\text{OAl})_3(\text{OC})_2(\text{H}_2\text{O})$ . Cela permet donc de confirmer et de valider la structure proposée.

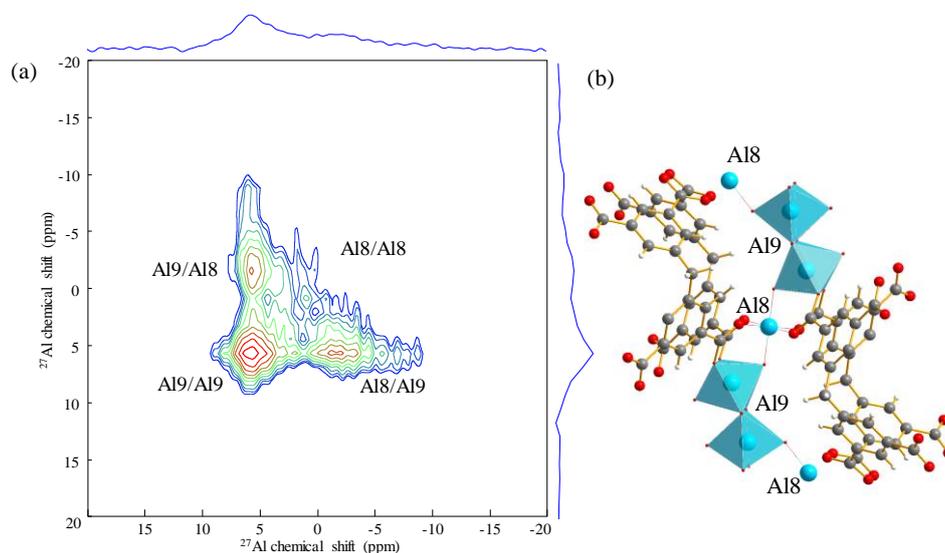


Figure 4. 22 : Spectre  $^{27}\text{Al}$ - $^{27}\text{Al}$  2Q/1Q (shearé) par recouplage  $R2_1^2$  (17,6 T / 30 kHz) (a) et schéma de la structure du MIP-213 centré sur Al8 montrant les proximités Al-Al (b).

Dans cette étude nous avons pu montrer que la RMN du solide est un outil très efficace pour caractériser la structure d'échantillons complexes, tels que les MOFs. L'utilisation de différents noyaux ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{27}\text{Al}$  ...) et différentes séquences (D-HMQC, recouplage  $R2_1^2$  ...) permettant de sonder les différents environnements locaux du liants ou du centre métallique et associé avec la simulation des spectres expérimentaux et des calculs DFT de confirmer des informations structurales.

### 4.3.1 Conditions expérimentales

L'acquisition de ces spectres s'est faite via un écho de Hahn avec un champ RF de 125 kHz et un temps de recyclage de 0,75 s estimé à partir de la mesure de  $T_1$  par saturation récupération. En ce qui concerne les spectres  $^{13}\text{C}$ , ils ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre à 400 MHz (9.4 T) pour une fréquence de rotation de 10 kHz. Nous avons utilisé la séquence de CP  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  avec un temps de contact de 250  $\mu\text{s}$  pour sonder au plus proche autour des carbones, le champ RF du  $^{13}\text{C}$  est de 20 kHz et celui du  $^1\text{H}$  de 50 kHz. Pour augmenter la résolution spectrale nous avons aussi utilisé un découplage, SPINAL64 à un champ RF de 100 kHz et un Temps de recyclage de 0.5 s.

La corrélation  $^1\text{H}$ - $^{27}\text{Al}$  D-HMQC a été effectuée avec un champ RF de 10 kHz sélectif de la Transition centrale avec une séquence de recouplage  $R4_1^2$  avec 400  $\mu\text{s}$  de Temps de recouplage. Le référencement des spectres  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  a été effectué avec du TMS et avec  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  1 M pour l'aluminium.

Pour étudier l'aluminium nous avons utilisé une impulsion quantitative avec un champ RF de 10 kHz et un balayage à double fréquence (DFS, *double frequency sweep*) [49–51] à un champ RF de 25 kHz, permettant d'amplifier l'intensité du signal. Le temps de recyclage utilisé était de 0,3 s mesuré au préalable par une séquence de saturation récupération. L'expérience  $^{27}\text{Al}$  MQMAS a été réalisée 30 kHz, en utilisant un champ RF de 100 kHz. Les temps d'excitation et de reconversion sont de 3,5  $\mu\text{s}$  et 1,3  $\mu\text{s}$  et un champ RF de 10 kHz pour les impulsions sélectives de la transition centrale. Les temps de recyclage ont été fixés à 0,3 s, les dimensions indirectes ont été synchronisées avec la vitesse de rotation en utilisant un incrément de 66,0  $\mu\text{s}$  et 64 tranches en  $t_1$  ont été acquises avec une procédure STATES. Enfin une corrélation  $^{27}\text{Al}$ - $^{27}\text{Al}$  par recouplage  $R2_1^2$  a été utilisée avec un champ RF de 10 kHz, un « spin lock » avec un champ RF de 13 kHz et un Temps de « lock » de 528  $\mu\text{s}$  et un DFS à 25,5 kHz pendant 1,2 ms. Tous les spectres  $^{27}\text{Al}$  ont été référencés avec une solution 1 M de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

## 4.4 Conclusions

Ces études nous ont permis de mettre en avant les points forts et les points faibles de la RMN pour caractériser les MOFs. En effet, la RMN du solide s'avère être un outil très efficace pour caractériser les MOFs car dans la plupart des cas elle permet de caractériser la structure des ligands par RMN du  $^1\text{H}$  et du  $^{13}\text{C}$  et les centres métalliques par RMN de l'aluminium dans ces MOFs. Le principal défaut de la RMN dans cette étude est qu'il est quasiment nécessaire d'avoir des informations structurales obtenues préalablement par DRX ainsi que de corréler la RMN avec de la simulation, calcul DFT, pour être certain de l'attribution qui peut devenir très complexe dans ces systèmes. Mais la RMN apporte des informations inédites qui ne peuvent pas être obtenues par étude de la structure par DRX, comme un désordre local qui n'est pas visible par DRX. Elle permet aussi d'étudier l'évolution du MOF dans différentes conditions, comme sous hydratation dans cette étude. Il a été possible de sonder différents environnements de l'eau dans les pores et d'observer les interactions entre l'eau et le MOF et finalement de mesurer la diffusion de l'eau dans les pores du/des MOFs.

## 4.5 Références

- [1] F. Millange, R.I. Walton, MIL-53 and its Isorecticular Analogues: a Review of the Chemistry and Structure of a Prototypical Flexible Metal–Organic Framework, *Isr. J. Chem.* 58 (2018) 1019–1035. <https://doi.org/10.1002/ijch.201800084>.
- [2] C.W. Ashling, D.N. Johnstone, R.N. Widmer, J. Hou, S.M. Collins, A.F. Sapnik, A.M. Bumstead, P.A. Midgley, P.A. Chater, D.A. Keen, T.D. Bennett, Synthesis and Properties of a Compositional Series of MIL-53(Al) Metal–Organic Framework Crystal-Glass Composites, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 15641–15648. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b07557>.
- [3] Yu.I. Aristov, Adsorption and catalysis for sustainable energy applications, *Kinet. Catal.* 56 (2015) 442–449. <https://doi.org/10.1134/S0023158415040035>.
- [4] P. Chauhan, s. C. Kaushik, S. Tyagi, A review on thermal performance enhancement of green cooling system using different adsorbent/refrigerant pairs, *Energy Convers. Manag.* X. 14 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.ecmx.2022.100225>.
- [5] Alexandra Grekova, Larisa Gordeeva, Alessio Sapienza and Yuri Aristov, Adsorption Transformation of Heat: The Applicability in Various Climatic Zones of the Russian Federation, *Renew. Energy.* 110 (2017). <https://www.mdpi.com/2076-3417/9/1/139> (accessed July 21, 2023).
- [6] T.J. Matemb Ma Ntep, M. Wahiduzzaman, E. Laurenz, I. Cornu, G. Mouchaham, I. Dovgaliuk, S. Nandi, K. Knop, C. Jansen, F. Nouar, P. Florian, G. Földner, G. Maurin, C. Janiak, C. Serre, When Polymorphism in Metal–Organic Frameworks Enables Water Sorption Profile Tunability for Enhancing Heat Allocation and Water Harvesting Performance, *Adv. Mater.* n/a (n.d.) 2211302. <https://doi.org/10.1002/adma.202211302>.
- [7] F. Jeremias, D. Fröhlich, C. Janiak, S.K. Henninger, Water and methanol adsorption on MOFs for cycling heat transformation processes, *New J. Chem.* 38 (2014) 1846–1852. <https://doi.org/10.1039/C3NJ01556D>.
- [8] T.J.M.M. Ntep, H. Reinsch, P.P.C. Hügenell, S.-J. Ernst, E. Hastürk, C. Janiak, Designing a new aluminium muconate metal–organic framework (MIL-53-muc) as a methanol adsorbent for sub-zero temperature heat transformation applications, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 24973–24981. <https://doi.org/10.1039/C9TA07465A>.
- [9] A.T.F. Batista, D. Wisser, T. Pigeon, D. Gajan, F. Diehl, M. Rivallan, L. Catita, A.-S. Gay, A. Lesage, C. Chizallet, P. Raybaud, Beyond  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> crystallite surfaces: The hidden features of edges revealed by solid-state <sup>1</sup>H NMR and DFT calculations, *J. Catal.* 378 (2019) 140–143. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.08.009>.
- [10] F. Jeremias, V. Lozan, S.K. Henninger, C. Janiak, Programming MOFs for water sorption: amino-functionalized MIL-125 and UiO-66 for heat transformation and heat storage applications, *Dalton Trans.* 42 (2013) 15967–15973. <https://doi.org/10.1039/C3DT51471D>.
- [11] T. Splith, E. Pantatosaki, P.D. Kolokathis, D. Fröhlich, K. Zhang, G. Földner, C. Chmelik, J. Jiang, S.K. Henninger, F. Stallmach, G.K. Papadopoulos, Molecular Dynamics Phenomena of Water in the Metalorganic Framework MIL-100(Al), as Revealed by Pulsed Field Gradient NMR and Atomistic Simulation, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 18065–18074. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b06240>.
- [12] G. Brunner, in *Supercritical Fluid science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, 2014.
- [13] P.D. Kolokathis, E. Pantatosaki, G.K. Papadopoulos, Atomistic Modeling of Water Thermodynamics and Kinetics within MIL-100(Fe), *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 20074–20084. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b04284>.
- [14] F. Salles, S. Bourrelly, H. Jobic, T. Devic, V. Guillerm, P. Llewellyn, C. Serre, G. Ferey, G. Maurin, Molecular Insight into the Adsorption and Diffusion of Water in the Versatile

- Hydrophilic/Hydrophobic Flexible MIL-53(Cr) MOF, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 10764–10776. <https://doi.org/10.1021/jp202147m>.
- [15] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra: Modelling 1D and 2D solid-state NMR spectra, *Magn. Reson. Chem.* 40 (2002) 70–76. <https://doi.org/10.1002/mrc.984>.
- [16] J. Frahm, K.D. Merboldt, W. Hänicke, A. Haase, Stimulated echo imaging, *J. Magn. Reson.* 1969. 64 (1985) 81–93. [https://doi.org/10.1016/0022-2364\(85\)90033-2](https://doi.org/10.1016/0022-2364(85)90033-2).
- [17] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.I.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, First principles methods using CASTEP, *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* 220 (2005) 567–570. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.567.65075>.
- [18] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code, *J. Phys. Condens. Matter.* 14 (2002) 2717. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/301>.
- [19] M. Profeta, F. Mauri, C.J. Pickard, Accurate First Principles Prediction of  $^{17}\text{O}$  NMR Parameters in  $\text{SiO}_2$ : Assignment of the Zeolite Ferrierite Spectrum, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 541–548. <https://doi.org/10.1021/ja027124r>.
- [20] C.J. Pickard, F. Mauri, All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts, *Phys. Rev. B.* 63 (2001) 245101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.245101>.
- [21] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple [*Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996)], *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 1396–1396. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396>.
- [22] S. Grimme, Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections, *J. Comput. Chem.* 25 (2004) 1463–1473. <https://doi.org/10.1002/jcc.20078>.
- [23] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 154104. <https://doi.org/10.1063/1.3382344>.
- [24] J.R. Yates, C.J. Pickard, F. Mauri, Calculation of NMR chemical shifts for extended systems using ultrasoft pseudopotentials, *Phys. Rev. B.* 76 (2007) 024401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.024401>.
- [25] Ł. Jaremko, M. Jaremko, A. Buczek, M.A. Broda, T. Kupka, K. Jackowski,  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  shielding measurements in comparison with DFT calculations performed for two 2-(acetyloamino)-*N,N*-dimethyl-3-phenylacrylamide isomers, *Chem. Phys. Lett.* 627 (2015) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.03.021>.
- [26] R. Wischert, P. Florian, C. Copéret, D. Massiot, P. Sautet, Visibility of Al Surface Sites of  $\gamma$ -Alumina: A Combined Computational and Experimental Point of View, *J. Phys. Chem. C.* 118 (2014) 15292–15299. <https://doi.org/10.1021/jp503277m>.
- [27] T.A. Manz, Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 3. Comprehensive method to compute bond orders, *RSC Adv.* 7 (2017) 45552–45581. <https://doi.org/10.1039/C7RA07400J>.
- [28] T.A. Manz, N.G. Limas, Introducing DDEC6 atomic population analysis: part 1. Charge partitioning theory and methodology, *RSC Adv.* 6 (2016) 47771–47801. <https://doi.org/10.1039/C6RA04656H>.
- [29] J. VandeVondele, M. Krack, F. Mohamed, M. Parrinello, T. Chassaing, J. Hutter, Quickstep: Fast and accurate density functional calculations using a mixed Gaussian and plane waves approach, *Comput. Phys. Commun.* 167 (2005) 103–128. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2004.12.014>.

- [30] J. Hutter, M. Iannuzzi, F. Schiffmann, J. VandeVondele, cp2k: atomistic simulations of condensed matter systems, *WIREs Comput. Mol. Sci.* 4 (2014) 15–25. <https://doi.org/10.1002/wcms.1159>.
- [31] ‘The CP2K developers group,’ (2019). <http://www.cp2k.org>.
- [32] J. VandeVondele, J. Hutter, Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases, *J. Chem. Phys.* 127 (2007) 114105. <https://doi.org/10.1063/1.2770708>.
- [33] S. Goedecker, M. Teter, J. Hutter, Separable dual-space Gaussian pseudopotentials, *Phys. Rev. B.* 54 (1996) 1703–1710. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.1703>.
- [34] M. Krack, Pseudopotentials for H to Kr optimized for gradient-corrected exchange-correlation functionals, *Theor. Chem. Acc.* 114 (2005) 145–152. <https://doi.org/10.1007/s00214-005-0655-y>.
- [35] C. Hartwigsen, S. Goedecker, J. Hutter, Relativistic separable dual-space Gaussian pseudopotentials from H to Rn, *Phys. Rev. B.* 58 (1998) 3641–3662. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.3641>.
- [36] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, G. Férey, Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or CrIII(OH)·{O<sub>2</sub>C–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–CO<sub>2</sub>}·{HO<sub>2</sub>C–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–CO<sub>2</sub>H}<sub>x</sub>·H<sub>2</sub>O<sub>y</sub>, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 13519–13526. <https://doi.org/10.1021/ja0276974>.
- [37] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, J. Dutour, S. Surblé, I. Margiolaki, A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area, *Science.* 309 (2005) 2040–2042. <https://doi.org/10.1126/science.1116275>.
- [38] S.M.T. Abtab, D. Alezi, P.M. Bhatt, A. Shkurenko, Y. Belmabkhout, H. Aggarwal, Ł.J. Weseliński, N. Alsadun, U. Samin, M.N. Hedhili, M. Eddaoudi, Reticular Chemistry in Action: A Hydrolytically Stable MOF Capturing Twice Its Weight in Adsorbed Water, *Chem.* 4 (2018) 94–105. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.11.005>.
- [39] S. Dai, F. Nouar, S. Zhang, A. Tissot, C. Serre, One-Step Room-Temperature Synthesis of Metal(IV) Carboxylate Metal-Organic Frameworks, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 60 (2021) 4282–4288. <https://doi.org/10.1002/anie.202014184>.
- [40] G. Mouchaham, F.S. Cui, F. Nouar, V. Pimenta, J.-S. Chang, C. Serre, Metal–Organic Frameworks and Water: ‘From Old Enemies to Friends’?, *Trends Chem.* 2 (2020) 990–1003. <https://doi.org/10.1016/j.trechm.2020.09.004>.
- [41] S. Nandi, A. Mansouri, I. Dovgaliuk, P. Boullay, G. Patriarche, I. Cornu, P. Florian, G. Mouchaham, C. Serre, A robust ultra-microporous cationic aluminum-based metal-organic framework with a flexible tetra-carboxylate linker, *Commun. Chem.* 6 (2023) 144. <https://doi.org/10.1038/s42004-023-00938-x>.
- [42] T. Loiseau, L. Lecroq, C. Volkringer, J. Marrot, G. Férey, M. Haouas, F. Taulelle, S. Bourrelly, P.L. Llewellyn, M. Latroche, MIL-96, a Porous Aluminum Trimesate 3D Structure Constructed from a Hexagonal Network of 18-Membered Rings and  $\mu$ <sub>3</sub>-Oxo-Centered Trinuclear Units, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 10223–10230. <https://doi.org/10.1021/ja0621086>.
- [43] J. Ren, M. Ledwaba, N.M. Musyoka, H.W. Langmi, M. Mathe, S. Liao, W. Pang, Structural defects in metal–organic frameworks (MOFs): Formation, detection and control towards practices of interests, *Coord. Chem. Rev.* 349 (2017) 169–197. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.08.017>.
- [44] D.S. Sholl, R.P. Lively, Defects in Metal-Organic Frameworks: Challenge or Opportunity?, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 3437–3444. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.5b01135>.

- [45] A.W. Thornton, R. Babarao, A. Jain, F. Trouselet, F.-X. Coudert, Defects in metal–organic frameworks: a compromise between adsorption and stability?, *Dalton Trans.* 45 (2016) 4352–4359. <https://doi.org/10.1039/C5DT04330A>.
- [46] S. Dissegna, K. Epp, W.R. Heinz, G. Kieslich, R.A. Fischer, Defective Metal-Organic Frameworks, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1704501. <https://doi.org/10.1002/adma.201704501>.
- [47] A. García-Baldoví, R.D. Angel, G. Mouchaham, S. Liu, D. Fan, G. Maurin, S. Navalón, C. Serre, H. Garcia, Active site imprinting on Ti oxocluster metal–organic frameworks for photocatalytic hydrogen release from formic acid, *Energy Environ. Sci.* 16 (2023) 167–177. <https://doi.org/10.1039/D2EE02258C>.
- [48] W. Xiang, Y. Zhang, Y. Chen, C. Liu, X. Tu, Synthesis, characterization and application of defective metal–organic frameworks: current status and perspectives, *J. Mater. Chem. A.* 8 (2020) 21526–21546. <https://doi.org/10.1039/D0TA08009H>.
- [49] A.P.M. Kentgens, R. Verhagen, Advantages of double frequency sweeps in static, MAS and MQMAS NMR of spin  $I \leq 3/2$  nuclei, (1999).
- [50] D. Iuga, H. Schäfer, R. Verhagen, A.P.M. Kentgens, Population and Coherence Transfer Induced by Double Frequency Sweeps in Half-Integer Quadrupolar Spin Systems, *J. Magn. Reson.* 147 (2000) 192–209. <https://doi.org/10.1006/jmre.2000.2192>.
- [51] R.W. Schurko, I. Hung, C.M. Widdifield, Signal enhancement in NMR spectra of half-integer quadrupolar nuclei via DFS–QCMPMG and RAPT–QCMPMG pulse sequences, *Chem. Phys. Lett.* 379 (2003) 1–10. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)01345-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)01345-9).



**Chapitre 5 :**  
**Caractérisation structural du ZIF-62 cristallin et**  
**vitreux par RMN du solide**



## 5 Caractérisation structural du ZIF-62 cristallin et vitreux par RMN du solide

Le ZIF-62 est un MOF dense composé de zinc ( $Zn^{2+}$ ) comme centre métallique connecté par deux ligands : l'imidazole (Im,  $C_3H_3N_2^-$ ) et le benzimidazole (bIm,  $C_7H_5N_2^-$ ). [1,2] Celui-ci adopte une structure proche de celle du ZIF-4, [3–5] La structure ZIF-62 a longuement été étudiée par différentes méthodes, [6–13] cependant elle n'a pas à ce jour été étudiée aussi précisément que celle du ZIF-4. [14] Cela est en partie dû au désordre local induit par la distribution du bIm [2] dans la structure affectant la résolution en RMN du solide par exemple, mais provient aussi de la présence importante des protons et des couplages dipolaires qu'ils induisent. Dans la suite de cette étude, nous avons pu affiner la description structurale de ces composés par RMN du solide en couplant la RMN à très haute vitesse / champ magnétique, ainsi que les calculs de premier principe de densité (DFT) et le ZIF-62 deutéré (D-ZIF-62) sur tous les protons de l'Im. Cet ensemble de caractérisations poussées de la structure via les ligands est assez rare dans la littérature, mais la mise en évidence récente de l'importance des défauts structuraux comme fondement des propriétés des MOFs [15–18] nous conduit à investiguer cette démarche méthodologique de l'étude de matériaux désordonnés. C'est aussi une des spécificités du CEMHTI, d'utiliser la RMN comme outil pour la caractérisation du désordre structural par exemple dans les verres d'oxydes mais aussi celui induit par les défauts dans les matériaux pour la catalyse. Notre but est donc d'évaluer notre capacité à caractériser un matériaux complexe, cristallin et désordonné, en utilisant les développements récents de la RMN du solide. L'utilisation de haut champ magnétique permet aussi d'accéder aux informations concernant le centre métallique Zn, dont la caractérisation est centrale dans la compréhension des propriétés des MOFs, comme vu précédemment dans le chapitre 4. Dans le cadre de cette démarche méthodologique nous nous sommes concentrés sur la composition  $x = 0,25$  qui est une composition homogène la plus étudiée à ce jour, conduisant un D-ZIF-62 cristallisé et formant facilement un verre sans cristallisation de zni.

### 5.1 Etude par RMN des ligands (Im/bIm)

#### 5.1.1 Résolution $^1H$ et temps de relaxation transverse $T_2$

Le proton  $^1H$  est très abondant (99,9885 %) et est le noyau le plus sensible en RMN. Cependant, en RMN du solide il est souvent très compliqué d'obtenir un spectre  $^1H$  très bien résolu même pour des composés très bien cristallisés. La largeur de raie en  $^1H$  est

principalement due à deux effets : les effets homogènes (cohérents et incohérents) et les effets inhomogènes. (Figure 5. 1) Les effets inhomogènes ne peuvent être réduits et sont causés par l'inhomogénéité de l'échantillon et l'instrumentation. Alors que les effets homogènes sont découpés en deux groupes : incohérents, que l'on ne peut pas manipuler durant une expérience RMN et cohérents sur lesquels il est possible de jouer, en particulier pour réduire la largeur de raie par exemple en augmentant la vitesse de rotation. [19]

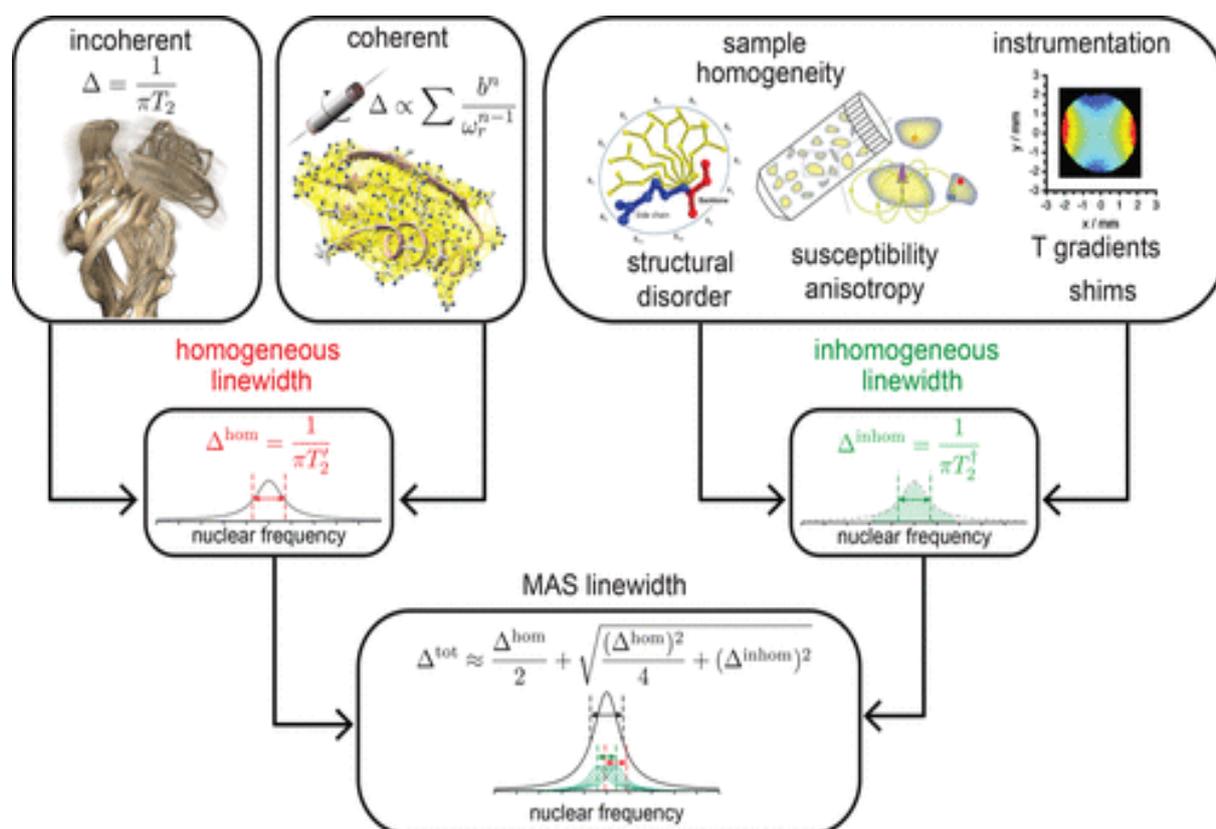
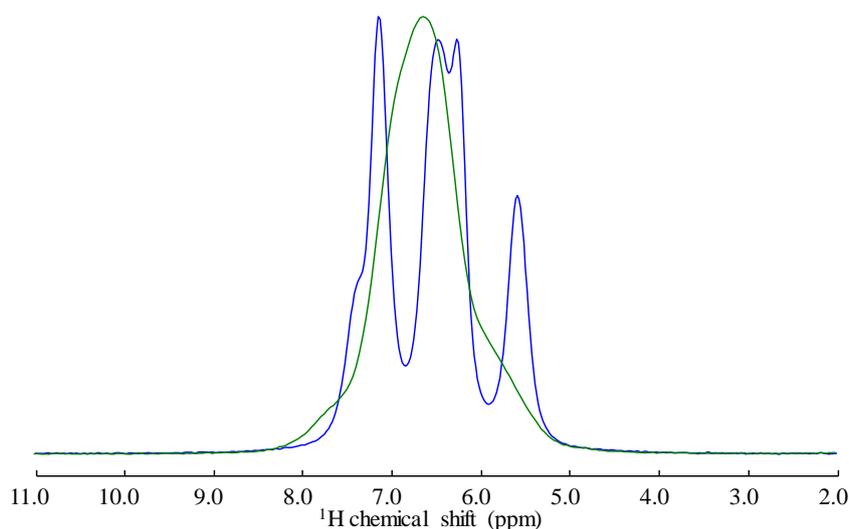


Figure 5. 1 : Schéma montrant les différents phénomènes provoquant un élargissement des raies pour des spectres RMN MAS  $^1\text{H}$ . (Figure de T. Le marchand [19])

Si pour un composé ordonné comme le ZIF-4 les raies proton sont plutôt résolues, dans notre système, le ZIF-62, il y a un fort effet d'élargissement de raie causé par un désordre intrinsèque à la structure dû à la distribution du bIm autour du zinc. [2] Ce désordre structural se traduit par une distribution des différents environnements  $^1\text{H}$  et provoque un élargissement inhomogène de raies ou en d'autres termes une distribution de déplacement chimique. De plus, le ZIF-62 est dense (faible porosité, avec des pores d'environ 2,66 Å [20]) et composé d'un grand nombre de  $^1\text{H}$  ce qui augmente les interactions homonucléaire  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$  qui peuvent atteindre plusieurs dizaines de kHz. En comparant les spectres  $^1\text{H}$  du ZIF-4, en polymorphe zni (Figure 5. 2, bleu), et le ZIF-62, pour  $x = 0,25$  (Figure 5. 2, vert), l'élargissement dû au désordre

structural est clairement visible rendant l'identification des différents environnement  $^1\text{H}$  complexes, malgré l'existence d'une structure moyenne parfaitement définie (obtenue par DRX) et le fait que ces expériences ont été effectuées à haute vitesse (60 kHz) et à haut champ magnétique (20,0 T). Cette difficulté est d'autant plus marquée que la gamme déplacement chimique de  $^1\text{H}$  reste très faible dans notre cas, i.e. environ 3 ppm seulement. Dans ce contexte, extraire des informations directement de tels spectres est difficile.



*Figure 5. 2 : Spectre RMN écho de Hahn (170  $\mu\text{s}$ )  $^1\text{H}$  (20,0 T / 100kHz) du ZIF-4 zni (bleu) et du ZIF-62 pour  $x = 0,25$  (vert)*

Différentes solutions s'offrent à nous pour améliorer la résolution  $^1\text{H}$  dans le cas où la composante homogène de l'élargissement est importante. Tout d'abord nous pouvons utiliser un champ magnétique plus élevé, (*Figure 5. 3, (a)*) en effet cela a pour effet d'augmenter la séparation des pics car leur séparation en hertz est plus élevée et donc améliore la résolution. La deuxième solution est d'augmenter la fréquence de rotation (*Figure 5. 3, (b)*) ce qui va améliorer la résolution  $^1\text{H}$  en moyennant l'interaction dipolaire homonucléaire. Il faut cependant garder à l'esprit qu'une distribution de déplacement chimique reste une caractéristique intrinsèque du matériau qu'il n'est pas possible de supprimer, même partiellement.

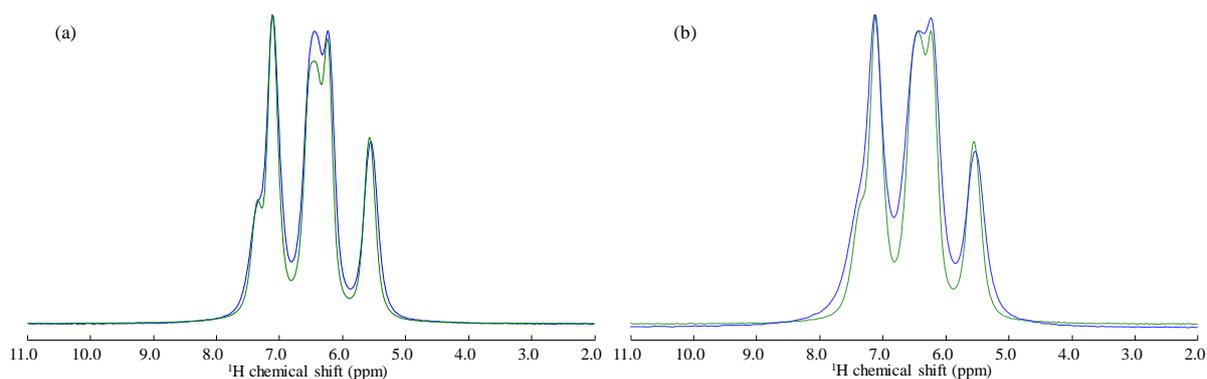


Figure 5. 3 : Spectre RMN écho de Hahn (170  $\mu$ s) de ZIF-4 zni (a) à 20,0 T (bleu) et 28,2 T (vert) et (b) à 70 kHz (bleu) et 100 kHz (vert) à 20,0 T.

Une autre méthode pour améliorer la résolution et extraire les informations structurales est bien évidemment de réaliser les spectres  $^{13}\text{C}$  et des corrélations 2D  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  en utilisant les interactions scalaire et dipolaire. Comme il est bien connu, étendre l'information sur une seconde dimension permet souvent d'augmenter la résolution des différentes composantes des spectres individuels. Pour cela, différentes séquences peuvent être utilisées, nous avons sélectionné la polarisation croisée (CP), la double CP (détection  $^1\text{H}$ ), utilisant l'interaction dipolaire et l'INEPT, utilisant l'interaction scalaire. Le CP et double CP nécessitent une optimisation sur le temps de transfert de polarisation (temps de contact) permettant de favoriser les proximités proches pour des temps de contacts faibles et des proximités plus lointaines pour des temps de contacts longs. En ce qui concerne la séquence INEPT, celle-ci nécessite une optimisation du temps de « pompage », permettant le transfert de l'aimantation du  $^1\text{H}$  au  $^{13}\text{C}$  par le couplage scalaire  $J_{\text{CH}}$ . Le temps transfert idéal pour un couplage  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$  est égal à  $\tau_{\text{INEPT}} = 1/(4 \cdot J_{\text{CH}})$ , avec dans notre cas  $J_{\text{CH}} \approx 110 \text{ Hz}$ . Ce couplage  $J_{\text{CH}}$  a été mesuré via une séquence J-résolue  $^1\text{H}-^{13}\text{C}$ , où la dimension  $^1\text{H}$  résout le couplage scalaire  $J_{\text{CH}}$  qui est égal dans notre cas à l'écart entre les deux résonances divisé par deux sur le spectre de la Figure 5. 4. La combinaison très haut champ / très haute vitesse (28,2 T / 100 kHz) apporte une bonne résolution mais comme la totalité des protons sont de type C-H, nous n'observons que de très faibles variations dans le couplage  $J_{\text{CH}}$  en fonction des différents environnements du proton. Cela est à mettre en parallèle des faibles variations de distance C-H que l'on trouve entre 1,0818 Å et 1,0850 Å dans notre composé. Il ne semble pas possible, en particulier, d'utiliser cette mesure pour identifier de la présence de liaisons hydrogènes qui modifieraient les distances C-H et pourraient signer la proximité entre les groupement Im et blm.

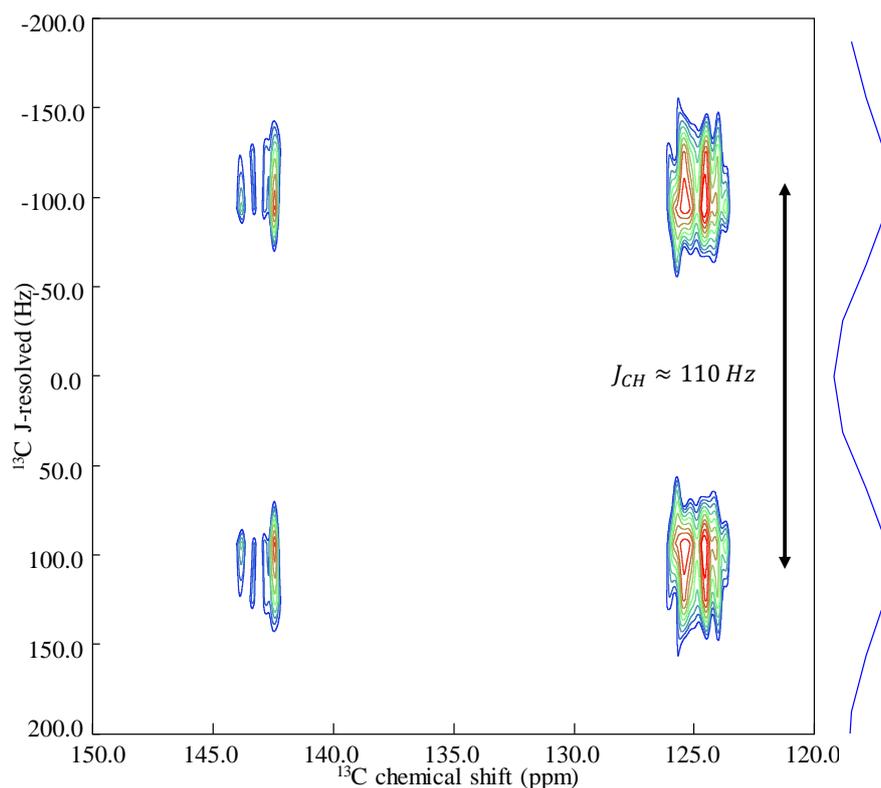


Figure 5. 4 : Spectre RMN  $\{^1H\}^{13}C$  CPMAS J-résolu du ZIF-62 (28,2 T / 100 kHz).

Finalement, le temps théorique nécessaire pour favoriser le transfert de polarisation par le J est  $\tau_{INEPT} \approx 2,27$  ms. Le transfert de l'aimantation lors de la séquence INEPT, s'effectue lorsque cette dernière est dans le plan et c'est pour cela qu'il est nécessaire d'avoir un  $T_2$  le plus long possible pour avoir le temps de transférer le maximum d'aimantation. Pour mesurer le  $T_2$  apparent ( $T_2'$ ) sur notre échantillon de ZIF-62 nous avons utilisé un écho de Hahn comme présenté dans le chapitre 2. Nous avons par la suite réalisé ces mesures à différentes vitesses pour évaluer l'effet de la vitesse sur le  $T_2'$ .

La Figure 5. 5 met évidence l'augmentation du  $T_2'$  avec l'augmentation de la fréquence de rotation. Ce phénomène est attendu, puisque lorsque la fréquence de rotation augmente l'interaction dipolaire homonucléaire multi-spin va être moyennée de mieux en mieux (puisque c'est une interaction homogène comme dit précédemment) et l'on va voir s'affiner les raies ainsi qu'augmenter le  $T_2'$  mesuré par écho de Hahn. Cette augmentation linéaire de l'évolution du  $T_2'$  nous laisse penser qu'il est efficace d'augmenter la fréquence de rotation afin d'améliorer les efficacités de transfert INEPT. Il est en particulier intéressant de constater que nous ne semblons pas atteindre un plateau, même à 100 kHz, ce qui laisse penser que les futurs développements technologiques allant vers de vitesses plus élevées (avec des rotors de diamètre inférieurs) ont tout leur intérêt dans le cas de l'étude du ZIF-62, et plus généralement des MOFs.

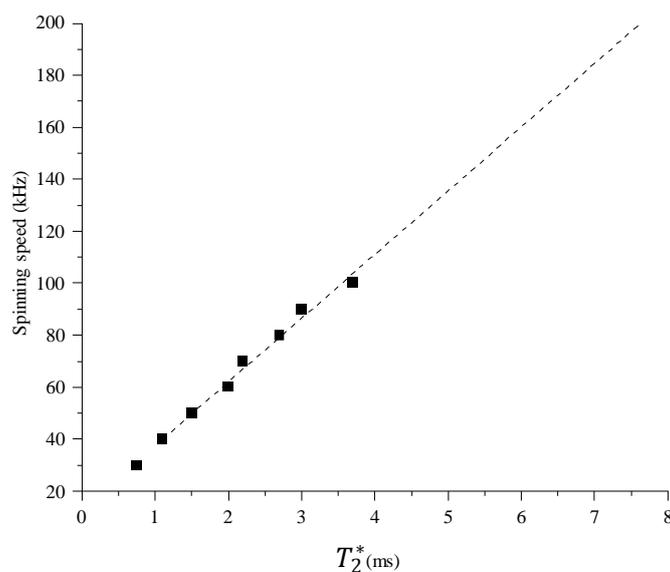


Figure 5. 5 : Evolution du  $T_2'$  du ZIF-62 pour  $x = 0,25$  en fonction de la fréquence de rotation. En pointillé, une extrapolation de l'évolution du  $T_2'$  jusqu'à 200 kHz.

Lorsque que nous observons l'évolution du  $T_2'$  en fonction de la vitesse de rotation en le comparant avec l'oscillation théorique du signal de l'INEPT, (Figure 5. 6, (a)) nous voyons que le maximum d'intensité n'est obtenu au temps théorique maximum favorisant le transfert par le  $J_{CH}$ . Sur la Figure 5. 6 (b), les traits pointillés en rouge, vert et bleu mettent en évidence la modulation du signal de l'INEPT par le  $T_2'$ , ce qui va conduire, comme attendu, à une réduction de l'efficacité de l'INEPT.

Augmenter le  $T_2'$  consiste donc à réduire l'interaction dipolaire homonucléaire et une autre manière « classique » de le faire en RMN des protéines solides, est de diluer le bain de proton en plus d'utiliser des fréquences de rotation élevées, c'est à dire de deutérer tout ou en partie l'échantillon. C'est ce que nous avons pu tester sur nos échantillons deutérés, comme nous pouvons le voir clairement sur la Figure 5. 7 (a) car le  $T_2'$  du D-ZIF-62 à 70 kHz est plus élevé que celui du ZIF-62 à 100 kHz, le  $T_2'$  du ZIF-62 est de 3.6 ms à 100 kHz alors que celui du D-ZIF-62 est de 13 ms à 100 kHz. Sur la Figure 5. 7 (b), l'efficacité de l'INEPT est aussi grandement améliorée rendant l'INEPT encore plus intéressante, en conservant à l'esprit qu'une partie de l'échantillon (les Im) ne nous sont cependant plus visibles, tout comme les carbones non protonés. L'utilisation de l'INEPT à très haute vitesse est très intéressante car son efficacité augmente significativement avec la fréquence de rotation, de plus l'INEPT sonde uniquement les liaisons covalentes ( $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ ), ce qui permet d'observer uniquement les  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  connectés entre eux, alors que la séquence de CP va sonder les proximités spatiales tout autour du  $^{13}\text{C}$ .

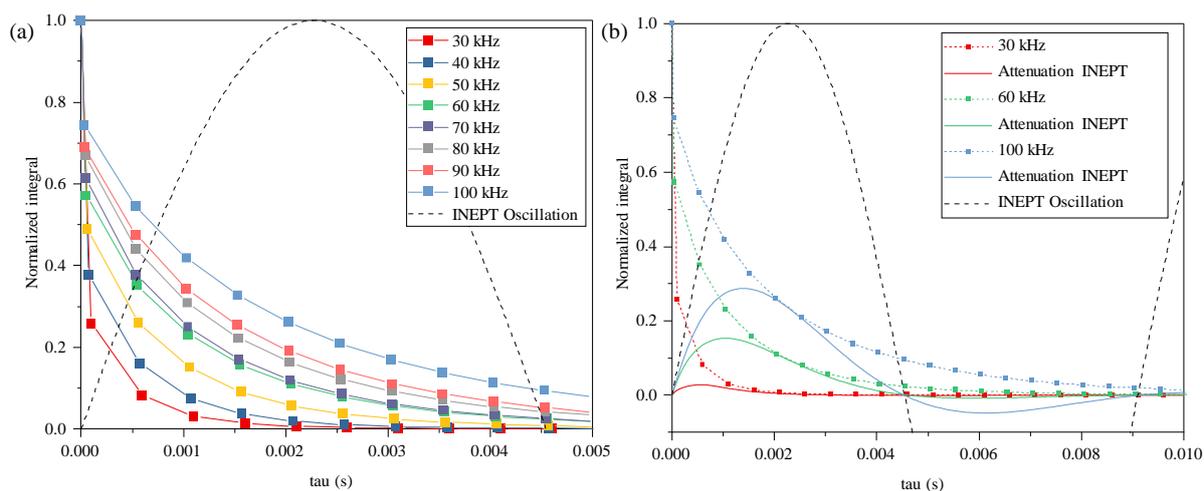


Figure 5. 6 : (a) Graphique de la décroissance du  $T_2'$  en fonction de la fréquence de rotation. (Trait plein avec point coloré) du ZIF-62,  $x=0,25$ . (b) Décroissance du  $T_2'$  (Traits pointillés avec des points) et du signal INEPT atténué par le  $T_2'$  (Traits pleins colorés) en fonction de la vitesse. Oscillation du signal de l'INEPT sans atténuation calculé à partir d'un couple  $J_{CH} = 110$  Hz (Trait pointillé noir).

En plus de cela, l'INEPT se révèle être un outil idéal pour les composés possédant des  $T_2'$  long comme sur les matériaux deutérés. Enfin, il faut noter qu'à très haute vitesse les conditions de CP deviennent extrêmement pointues rendant le réglage plus délicat, contrairement à l'INEPT qui reste une séquence robuste et facile à mettre en place.

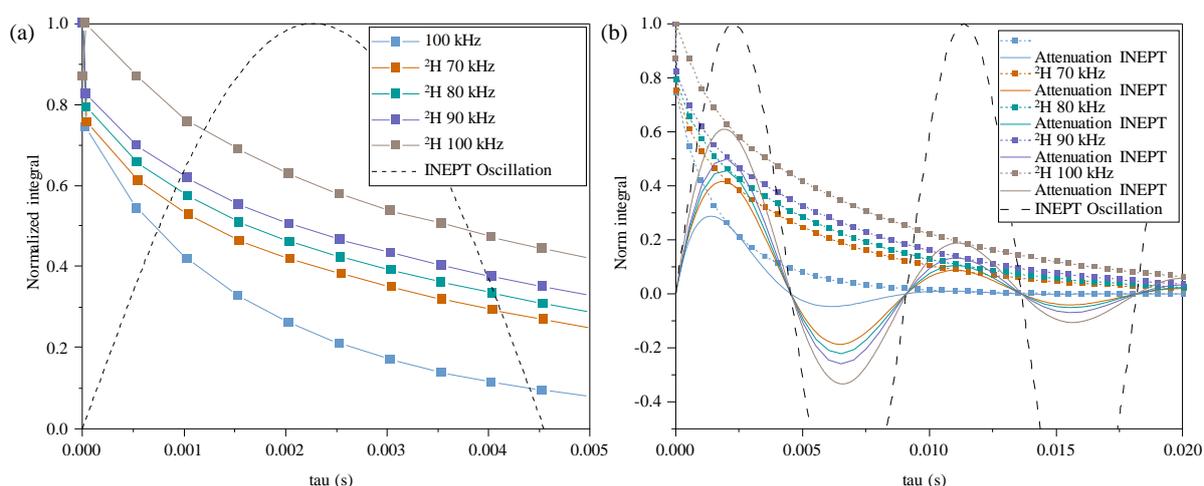
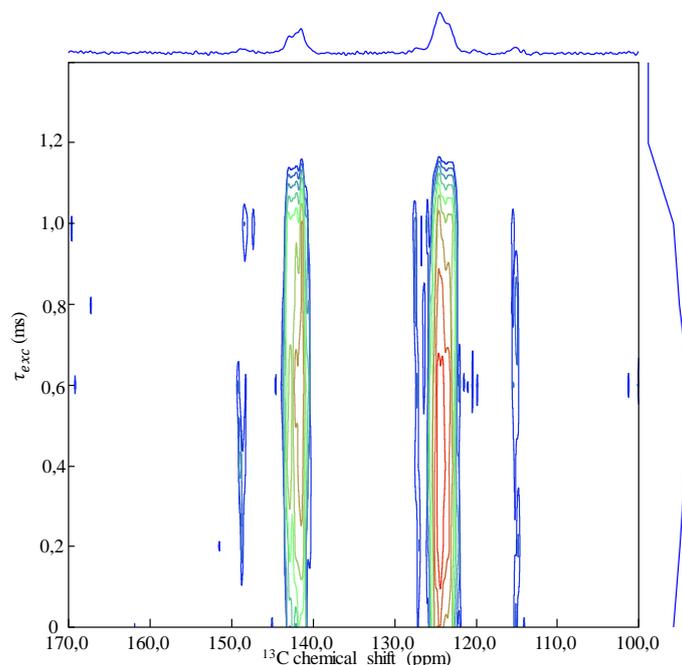


Figure 5. 7 : (a) Graphique de la décroissance du  $T_2'$  en fonction de la fréquence de rotation. (Traits pleins avec point coloré) du D-ZIF-62,  $x=0,25$ . (b) Décroissance du  $T_2'$  (Traits pointillés avec des points) et du signal INEPT atténué par le  $T_2'$  (Traits pleins colorés) en fonction de la vitesse. Oscillation du signal de l'INEPT sans atténuation calculé à partir d'un couple  $J_{CH} = 110$  Hz (Trait pointillé noir).

En effectuant une séquence de « *build-up* », c'est-à-dire en incrémentant le  $\tau_{exc}$ , il est possible de mesurer le délai idéal pour lequel l'INEPT produit le maximum d'intensité. Expérimentalement, nous trouvons ce un maximum d'efficacité de l'INEPT sur le ZIF-62 vers 0,6 ms, ce qui très proche de ce qui est attendu sur la *Figure 5. 6*.

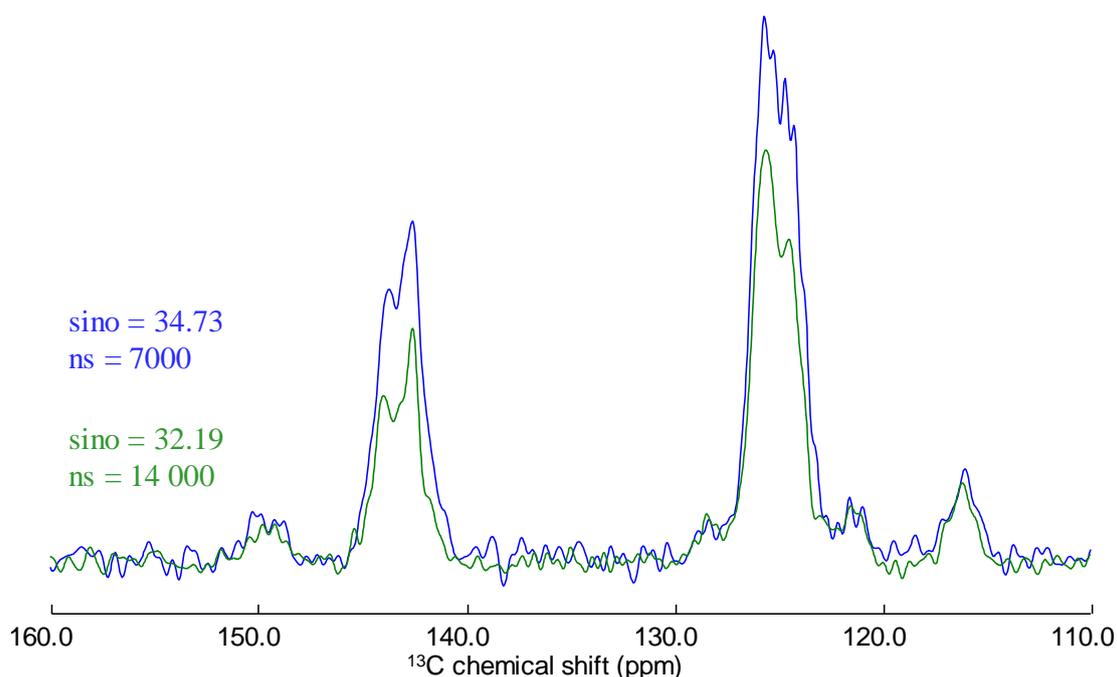


*Figure 5. 8 : Spectre RMN build-up INEPT  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  (20,0 T / 100k Hz) sur le ZIF-62 avec un incrément de 200  $\mu\text{s}$ .*

### 5.1.2 Efficacité INEPT, CP et double CP

La Figure 5. 6 (b) met évidence la modulation du signal INEPT par le  $T_2'$  à différente fréquence de rotation. Le  $T_2'$  réduit l'intensité du signal INEPT d'environ 72 % à 100 kHz, d'environ 85 % à 60 kHz et d'environ 97 % à 30 kHz. Dans le cas du D-ZIF-62, (*Figure 5. 7, (b)*) les  $T_2'$  étant plus long l'atténuation du signal INEPT est moins forte que précédemment. Sur le D-ZIF-62 à 70 kHz de fréquence de rotation le signal INEPT est atténué d'environ 59%, d'environ 54 % à 80 kHz, d'environ 50 % à 90 kHz et d'environ 38 % à 100 kHz. Dans le cas du ZIF-62 pour des  $T_2'$  de l'ordre de quelques milliseconde, il est nécessaire d'être à très haute vitesse pour maximiser l'efficacité de l'INEPT. Dans le cas du D-ZIF-62 avec des  $T_2'$  de l'ordre de la dizaines de millisecondes l'efficacité de l'INEPT est grandement améliorée. Ces résultats mimiques, bien entendu, ceux obtenus par ces mêmes approches développées antérieurement pour les composés biologiques solides, par exemple par l'équipe de Guido Pintacuda au CRMN. [19,21,22]

Après avoir montré l'efficacité de l'INEPT à très haute vitesse, il est important de comparer l'efficacité de la séquence INEPT avec la séquence de CP ou de double CP. Dans notre étude la séquence de CP a été effectuée avec un temps de contact court, de 500  $\mu$ s, permettant de sonder les proximités spatiales courtes de l'ordre des longueurs de liaisons C-H. Et de même pour la séquence de double CP avec cependant un temps de contact plus long (1 ms) pour le 1<sup>er</sup> transfert a été utilisé, permettant de maximiser le transfert de polarisation vers le <sup>13</sup>C avec le second transfert pendant un temps plus court (500  $\mu$ s) pour obtenir la sélectivité de la liaison chimique. En terme de rapport signal sur bruit l'INEPT est moins efficace que le CP, (*Figure 5. 9*) avec un rapport signal sur bruit sino = 32,19 pour 14 000 scans alors que pour la CP, sino = 34,73 pour 7000 scans. Cette perte de rapport signal sur bruit est principalement due à la modulation lié au  $T_2'$  présentée précédemment. Malgré tout, l'avantage de l'INEPT réside dans son transfert scalaire J qui permet de sonder sans ambiguïté les liaisons covalentes <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C dans cette étude, et donc d'être certain de la connectivité entre les <sup>1</sup>H et les <sup>13</sup>C. Ceci est important lorsque les pics sont peu résolus et/ou recouvrant et que des dynamiques de CP ne permettront pas de ségréguer facilement les différents types de distance C-H.



*Figure 5. 9 : Spectres RMN CP (bleu) avec un temps de contact de 500 $\mu$ s et 7000 scans et INEPT (vert) avec une temps de pompage de 0,5 ms et 14 000 scans de ZIF-62  $x = 0,25$  (20,0 T / 100 kHz).*

Les spectres de la *Figure 5. 10* comparent des spectres avec le même temps d'expérience pour les deux types de CP (détection <sup>13</sup>C et détection <sup>1</sup>H), et nous pouvons voir clairement que

la double CP est plus efficace que la CP car elle permet d'obtenir un meilleur rapport signal sur bruit (sino) en moins de scans. En effet, le sino est presque deux fois plus élevé pour les projections  $^1\text{H}$  (CP : sino = 94,04 et double CP : sino = 149,76) et  $^{13}\text{C}$  (CP : sino = 52,95 et double CP : sino = 92,82).

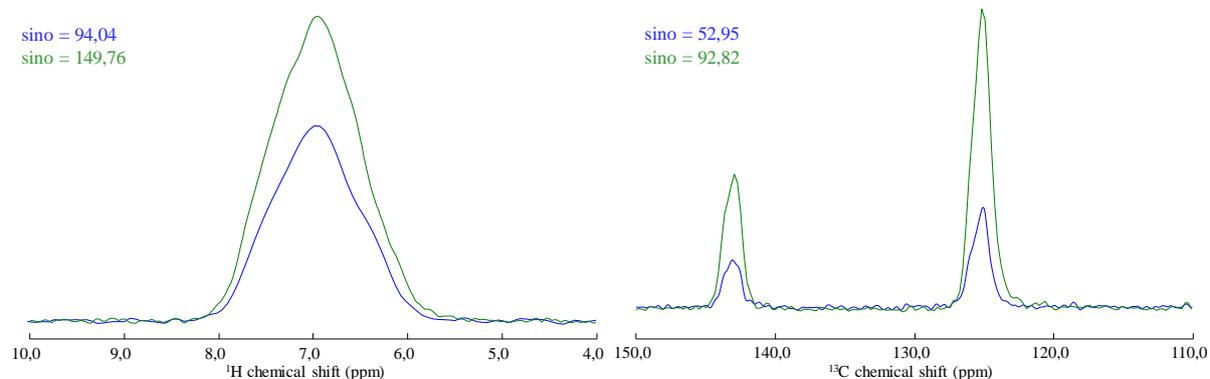


Figure 5. 10 : Projections des spectres RMN 2D (20,0 T / 50 kHz)  $^1\text{H}$  (gauche) et  $^{13}\text{C}$  (droite) CP (bleu) avec un temps de contact de 500 ms et 1888 scans et double CP avec deux temps de contacts de 1000  $\mu\text{s}$  du  $^1\text{H}$  vers le  $^{13}\text{C}$  et 500  $\mu\text{s}$  du  $^{13}\text{C}$  vers le  $^1\text{H}$  avec 504 scans (vert) de ZIF-4 cag(DMF) (20,0 T / 60 kHz).

Il ne faut cependant pas généraliser abusivement cette conclusion. L'étalement des spectres  $^{13}\text{C}$  peut considérablement jouer sur le temps d'acquisition d'une 2D où il est présent sur la dimension indirecte (cas du double CP), alors que les spectres  $^1\text{H}$  sont bien moins étalées en fréquence. Et cela va par ailleurs devenir important à très haut champ magnétique –comme 28,2 T– où cet étalement, en Hz, devient très important.

La Figure 5. 11 illustre les trois différentes corrélations 2D, INEPT, CP et double CP.

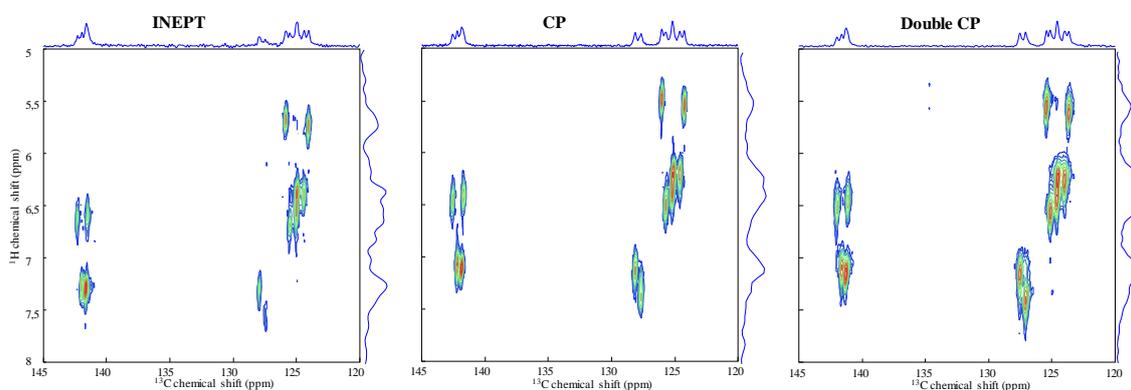


Figure 5. 11 : Spectres RMN 2D HETCOR  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  (20,0 T / 100 kHz) INEPT, CP (500  $\mu\text{s}$ ) et double CP (500  $\mu\text{s}$  / 500 $\mu\text{s}$ ) du ZIF-4 zni.

### 5.1.3 Attributions avec les calculs DFT et RMN $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , $^{15}\text{N}$ , $^{67}\text{Zn}$ du ZIF-62

#### 5.1.3.1 Etalonnage

Dans cette partie nous allons aborder comment nous avons effectué l'étalonnage des calculs des calculs de 1<sup>er</sup> principe « DFT », en passant par le  $^1\text{H}$ , le  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  et finalement le  $^{67}\text{Zn}$ . Les attributions exactes des raies de résonance  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  est une tâche complexe rendue encore plus ardue à cause du désordre structural intrinsèque à la structure. Elle est cependant nécessaire pour extraire des informations structurales à mettre en relation avec les propriétés du matériau. L'utilisation des calculs 1<sup>er</sup> principe, « DFT », est devenu commun dans la littérature pour aider à attribuer les spectres RMN, y compris dans les ZIFs [14] et nous avons donc adopté cette démarche. Les calculs du déplacement chimique, ou plus précisément de l'écrantage électronique, présentent cependant des difficultés théoriques majeures car ils supposent d'évaluer l'ensemble des états électroniques, y compris les états excités. Ils ne sont donc pas sans biais, en particulier pour la méthode de type DFT utilisant des pseudo-potentiels pour modéliser le nuage électronique, a contrario de méthode de type « tout électron » connues pour être précises mais aussi extrêmement coûteuses en temps de calculs. Nous avons donc commencé par « étalonner » les calculs sur les matières premières (Im et bIm) et des structures « idéales » sans désordre, c'est-à-dire avec les polymorphes cag(DMF) et zni du ZIF-4.

Il nous faut bien sûr tout d'abord obtenir les spectres expérimentaux de l'ensemble des composés de référence et obtenir la meilleure simulation de ces derniers. En premier lieu, nous avons voulu répliqué les résultats de la littérature [23] et réaliser les spectres RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{15}\text{N}$  des ligands, c'est-à-dire de l'Im et du bIm. Nous avons cependant rencontré des difficultés liées aux temps de relaxation  $T_1$  de ces composés. La *Figure 5. 12* met évidence l'effet du temps de relaxation sur spectre  $^1\text{H}$ , et permet de mesurer le  $T_1$  du  $^1\text{H}$ , qui est d'environ 4330 s pour la contribution autour de 15 ppm et de 3991 s pour la contribution autour de 6 ppm. Ces longs temps de relaxations sont très pénalisants car ils réduisent le nombre de scans possibles pendant un période de temps donnée.

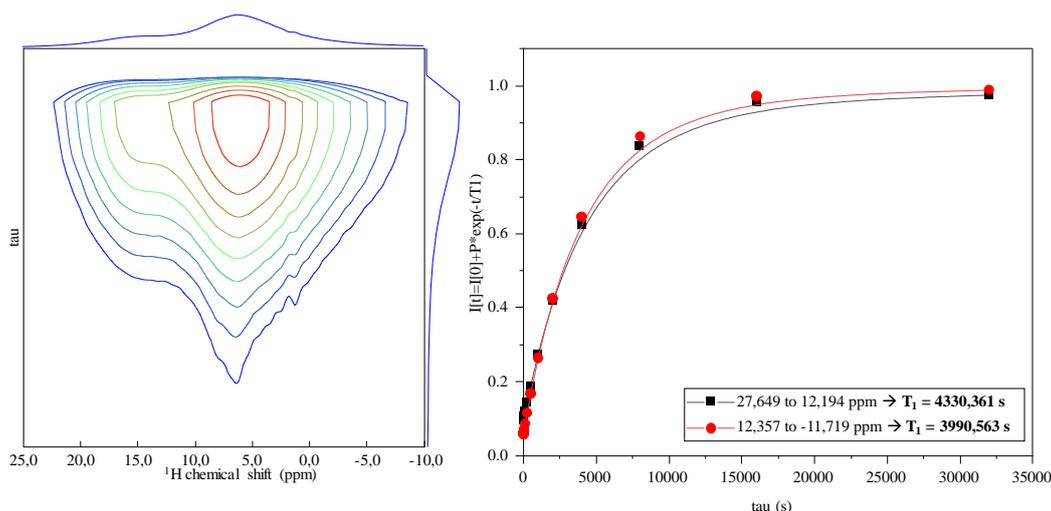


Figure 5. 12 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de saturation récupération de l'Im (7,05 T / 10 kHz) (gauche) et courbe de l'évolution de temps (tau) en fonction de  $I[t]$  permettant d'extraire le  $T_1$  (droite).

Pour le blm, comme pour l'Im nous avons rencontré les mêmes difficultés liées au temps de relaxation  $T_1$  (Figure 5. 13). Les  $T_1$  du blm sont encore plus long que ce de l'Im, nous retrouvons un premier  $T_1$  autour de 7000 s pour la contribution autour de 15 ppm et un  $T_1$  autour de 5700 s pour la contribution autour de 5 ppm, nous avons donc le même problème qu'avec l'Im.

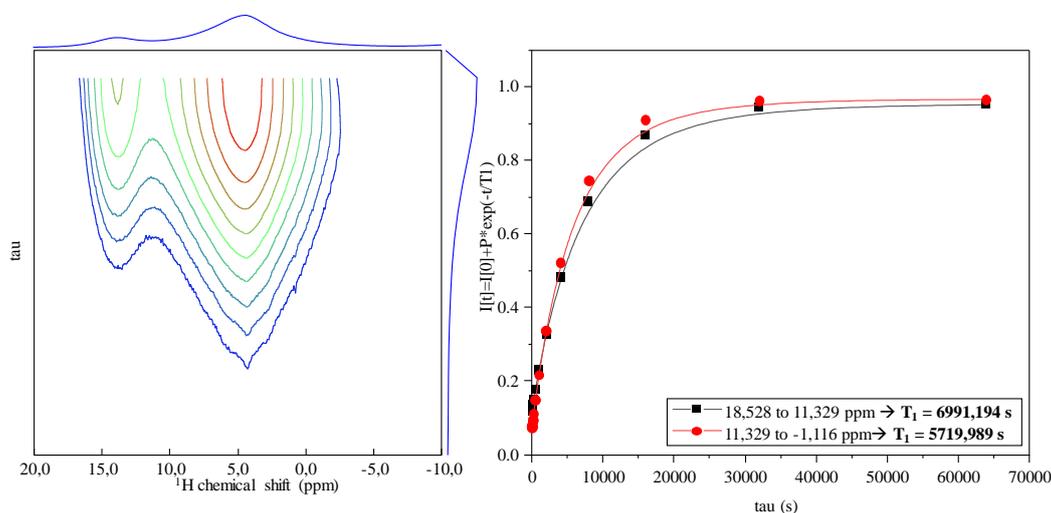


Figure 5. 13 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  de saturation récupération du blm (9,4 T / 10 kHz) (gauche) et courbe de l'évolution de temps (tau) en fonction de  $I[t]$  permettant d'extraire le  $T_1$  (droite).

Malgré les  $T_1$  de l'Im et du blm très longs nous avons réalisés les spectres expérimentaux qui sont donnés sur la Figure 5. 14 avec leur simulations. La structure cristalline

de l'Im prévoit quatre  $^1\text{H}$ , trois  $^{13}\text{C}$  et deux  $^{15}\text{N}$  inéquivalents qui, comme le montre la *Figure 5. 14*, sont presque tous résolus. Le bIm lui présente cinq  $^1\text{H}$ , sept  $^{13}\text{C}$  et deux  $^{15}\text{N}$  qui sont eux aussi tous relativement distincts sur les spectres RMN de la *Figure 5. 14* mais de même difficile à attribuer sans calculs DFT. Cependant, le  $^1\text{H}$  connecté à l'azote est assez simple à identifier car la liaison avec l'azote va augmenter son déplacement chimique par rapport aux autres protons liés au carbone. L'azote non-protoné est lui aussi clairement identifié par son déplacement chimique élevé car il n'y a pas d'échange rapide du proton entre les deux positions azote et donc pas de tautomérie. [24] En ce qui concerne les autres  $^1\text{H}$  de l'Im et du bIm, il est plus difficile d'être certain de leur attribution car ils sont tous de type H-C. La simulation des spectres  $^{13}\text{C}$  a été plus simple car nous avons pu obtenir une résolution suffisamment bonne produisant des résonances écartées en déplacements chimiques, pour l'Im de 115 ppm à 140 ppm et pour le bIm de 110 ppm à 145 ppm signant les deux types d'environnement  $^{13}\text{C}$  : N- $^{13}\text{C}$ -C et C- $^{13}\text{C}$ -C, en conservant à l'esprit que pour bIm il existe aussi des carbones non-protonés de type C- $^{13}\text{C}$ -C que l'on peut mettre en évidence sur des expériences de dynamique de CP. De même, pour les  $^{15}\text{N}$  qui signent à des déplacements chimiques différents, le premiers autour de 170 ppm et le second autour de 245 ppm. Ensuite, nous avons effectués la même chose sur le ZIF-4 cag(DMF) et ZIF-4 zni, tous deux de formule générique  $[\text{Zn}(\text{Im})_2]$  et qui possèdent une structure connues, proche du ZIF-62  $[\text{Zn}(\text{Im})_{2-x}(\text{bIm})_x]$ . Le ZIF-4 cag(DMF) présente une structure de type cag non activé c'est-à-dire avec le solvant (DMF) dans les pores. La *Figure 5. 14* montre les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  du ZIF-4 cag(DMF) ainsi que les simulations des spectres utilisant au maximum le nombre d'atomes inéquivalents prédit par la cristallographie comme contrainte sur la population des sites. Tout comme l'Im et le bIm il est très complexe de différencier les  $^1\text{H}$  du ZIF-4 cag(DMF) puisque, à l'exception du DMF présent dans les pores, ils sont tous de type H-C ce qui conduit à leur proximité en déplacement chimique, compris entre environ 6,5 ppm et 8,5 ppm. Par contre en  $^{13}\text{C}$  les deux groupes N- $^{13}\text{C}$ -C et C- $^{13}\text{C}$ -C sont clairement séparés, comme pour les ligands purs. Enfin la dernière structure à être investiguée est celle du ZIF-4 zni qui le polymorphe haute température du ZIF-4. Le ZIF-4 zni est plus simple à simuler en  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  comparé au ZIF-4 cag(DMF) grâce à sa cristallinité plus important qui produit des raies fines pouvant être bien résolue à au champ magnétique, comme ici à 20,0 T ou 28,2 T. En ce qui concerne  $^{15}\text{N}$  pour ce polymorphe, l'ensemble des raies est bien résolu (à 20,0 T) mais reste concentrés sur une zone d'environ 10 ppm puisque, contrairement aux ligands purs, tous les azotes sont du même type : liés à deux carbone et un zinc.

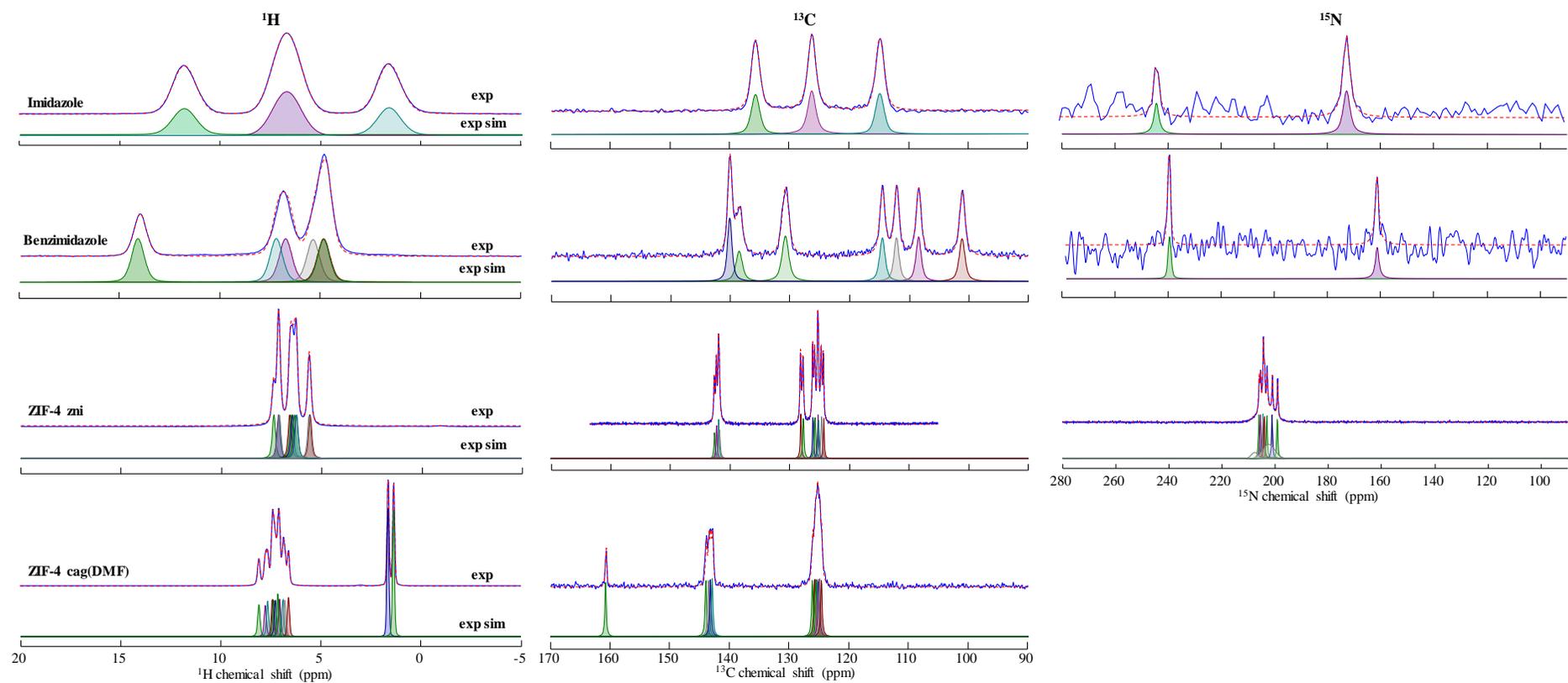


Figure 5. 14 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  (20,0 T / 60 kHz),  $^{13}\text{C}$  (7,05 T / 10 kHz pour l'Im et le bIm et 20,0 T / 50 kHz pour le ZIF-4) et  $^{15}\text{N}$  (9,4 T / 10 kHz pour l'Im, 17,6 T et 14 kHz pour le bIm et 20,0 T / 14 kHz pour le ZIF-4), avec les simulations des spectres de l'Im, du bIm, du ZIF-4 cag(DMF) et du ZIF-4 zni.

L'attribution en  $^{13}\text{C}$  et  $^{15}\text{N}$  du ZIF-4 zni par calculs DFT a déjà fait l'objet d'une étude par Baxter et al. [14] et nous avons suivi le protocole utilisé par ces derniers et qui est rappelé ci-après : les calculs de premier principe ont été effectués avec des conditions aux limites périodiques et à l'aide du code CASTEP [25,26] qui utilise le formalisme pseudopotentiel à ondes planes de la DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) de Kohn-Sham. Les effets de corrélation électronique sont modélisés à l'aide de la fonctionnelle d'échange-corrélation semi-locale de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) en utilisant les corrections de dispersion D2 de Grimme *et al.* [27] pour rendre compte des interactions de Van de Waals. Nous avons utilisé l'approximation généralisée du gradient (GGA) [28] avec les pseudopotentiels "on-the-fly-ultrasoft" [29] par défaut de CASTEP 20.11 et une énergie de coupure d'ondes planes de 500 eV pour Im et bIm et 630 eV pour ZIF-4. À partir de la structure cristalline déterminée expérimentalement, toutes les positions atomiques et paramètres de mailles ont été entièrement relaxées avec des seuils de convergence fixés à  $5,0 \times 10^{-6}$  eV/atom pour l'énergie totale,  $1 \times 10^{-2}$  eV.Å<sup>-1</sup> pour la force ionique maximale, 0,02 Gpa pour la contrainte maximale et  $5 \times 10^{-4}$  Å pour le déplacement ionique maximal. Les calculs RMN ont été effectués à l'aide de l'approche GIPAW (Gauge Including Projector Augmented Wave) [30,31] à la même énergie de coupure de 500 eV ou 630 eV, avec un espacement des points k à 0,07 Å, ces deux paramètres ayant été optimisés par convergence sur la structure de bIm et ZIF-4-zni respectivement.

En corrélant les écrantages calculés  $\sigma$  aux déplacements chimiques observés  $\delta$  sur la base simple de  $\delta \propto -\sigma$  nous pouvons remonter aux attributions de chacune des raies puisque  $\sigma$  est spécifique d'un site cristallographique donné., mais cette corrélation peut être entaché d'erreur, aussi bien du côté expérimental que du côté DFT, ce qui motive notre démarche d'étalonnage. Ces corrélations  $\delta$  versus  $\sigma$  sont montrées sur la *Figure 5. 15* où l'on voit que les déplacements chimiques mesurés sont en bonnes adéquations avec l'écrantages calculé par DFT en ce qui concerne  $^{13}\text{C}$  et  $^{15}\text{N}$ . En effet, en  $^{13}\text{C}$  que ce soit pour l'Im, le bIm, le ZIF-4 zni ou le ZIF-4 cag(DMF) la corrélation est bonne est les écrantages calculés par DFT corrèle avec une pente proche de -1 comme attendu et un facteur de corrélation proche de 1. En  $^{13}\text{C}$ , la pente = -1.1763 et  $R^2 = 0,957$ , et pour les  $^{15}\text{N}$  le facteur de corrélation est encore meilleure avec  $R^2 = 0,983$  et une pente = -1,1688. Comme montré précédemment l'attribution des  $^1\text{H}$  est plus compliquée à cause de la gamme de déplacement chimique faible dans laquelle nous travaillons et la précision nécessaire par le calcul DFT, et cela se reflète sur le facteur de corrélation qui est moins bon en  $^1\text{H}$  avec  $R^2 = 0,792$  et une pente assez loin de -1 qui vaut -0,7568.

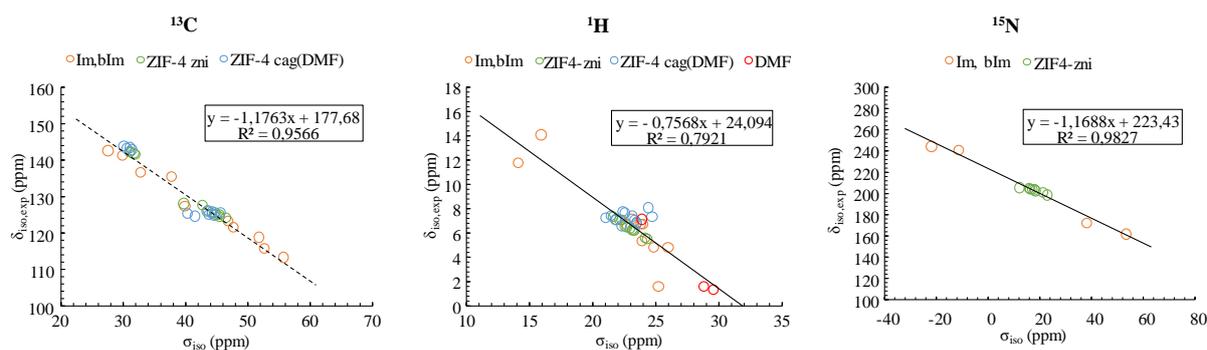
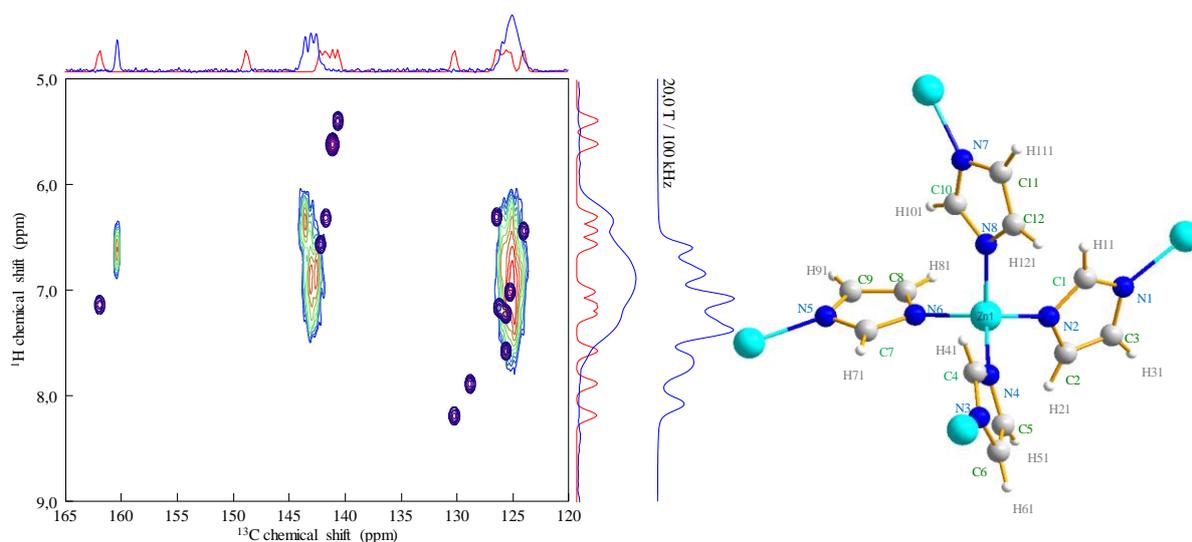


Figure 5. 15 : Graphiques de l'évolution du déplacements chimiques calculés en fonction du déplacement chimique extrait des spectres expérimentaux  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  et  $^{15}\text{N}$  de l'Im, blm, ZIF-4 cag(DMF) et ZIF-4 zni.

Une analyse statistique sur l'ensemble des différences déplacement chimique calculé / expérimental donne un intervalle de confiance à 95 % de  $\pm 0,42$  ppm et  $\pm 1,18$  ppm en  $^{13}\text{C}$  et  $^{15}\text{N}$  respectivement et  $\pm 0,25$  ppm en  $^1\text{H}$ . Ces valeurs sont particulièrement bonnes, mais elles sont aussi à mettre en regard des gammes de déplacement chimique de chacun de ces noyaux. Ces dernières étant beaucoup plus importante en  $^{13}\text{C}$  ( $\sim 30$  ppm) et  $^{15}\text{N}$  ( $\sim 82$  ppm) que celle du  $^1\text{H}$  ( $\sim 13$  ppm), les erreurs représentent donc en proportion de ces gammes 1,4% en  $^{13}\text{C}$  et  $^{15}\text{N}$  et 1,9 % en  $^1\text{H}$ , ce qui met en avant la plus grande incertitude dans l'attribution des  $^1\text{H}$ .

Grâce à l'attribution  $^{13}\text{C}$  qui est plus précise que celle du  $^1\text{H}$  il est possible, à l'aide d'une corrélation 2D HETCOR  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$ , d'attribuer avec une plus grande précision les différents  $^1\text{H}$ . La Figure 5. 16 montre le spectre RMN 2D HETCOR  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$  du ZIF-4 cag(DMF) avec les positions des corrélations entre les  $^1\text{H}$  et les  $^{13}\text{C}$  calculés par DFT. L'ensemble présente un accord raisonnablement bon qui permet de proposer les attributions corrélées  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  qui sont répertoriées dans le tableau de la Figure 5. 16, pour les N-C-N et les N-C-C. Le pic restant vers 160 ppm en dimension  $^{13}\text{C}$  correspond au groupement carboxyle H-C(=O)(-N) du DMF.



	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12
$\delta_{iso,exp}$ (ppm)	143,7	125,25	125,2	143,3	125,8	125,5	142,9	126,1	124,9	142,5	124,9	124,5
$\delta_{iso,calc}$ (ppm)	141,15	125,64	130,25	142,21	125,66	124,05	141,73	126,45	125,26	140,69	126,24	128,84
	H11	H21	H31	H41	H51	H61	H71	H81	H91	H101	H111	H121
$\delta_{iso,exp}$ (ppm)	6.79	7.66	8.09	7.26	7.44	7.08	7.05	6.88	7.34	6.61	7.40	7.77
$\delta_{iso,calc}$ (ppm)	5,62	7,58	8,19	6,57	7,23	6,44	6,32	6,31	7,02	5,40	7,17	7,89

Figure 5. 16 : Spectre RMN  $\{^1H\}^{13C}$  double CP (20,0 T / 50 kHz), avec les positions calculées par DFT du ZIF-4 cag(DMF). Le spectre  $^1H$  à 20,0 T et 100 kHz est ajouté à côté de la projection pour faciliter la lecture. Dessous le tableau des valeurs de déplacements chimiques en  $^{13}C$  et  $^1H$  extraits des spectres expérimentaux et calculé par DFT.

Dans le cas du ZIF-4 zni, nous retrouvons la même attribution en  $^{13}C$ , avec les douze  $^{13}C$  inéquivalents bien distincts séparés en trois massifs autour de 143 ppm, 127 ppm et 125 ppm. Les valeurs expérimentales sont en adéquations avec les valeurs calculées à environ 1 ppm près (sauf pour le C8 aux alentours de 3 ppm de différence). Les attributions en  $^{15}N$  se font aussi assez facilement car les huit  $^{15}N$  inéquivalents sont séparés d'environ 15 ppm. Les valeurs de déplacements chimiques sont détaillées dans le tableaux en *Tableau 4-6*.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9	C10	C11	C12
$\delta_{iso,exp}$ (ppm)	142,1	125,7	125,2	142,5	127,6	126,0	141,8	128,1	124,5	141,6	125,1	124,2
$\delta_{iso,calc}$ (ppm)	141,06	125,15	124,90	141,19	127,36	126,50	140,39	130,93	124,13	140,23	124,18	123,01
	H11	H21	H31	H41	H51	H61	H71	H81	H91	H101	H111	H121
$\delta_{iso,exp}$ (ppm)	7,36	6,33	6,43	6,57	5,55	6,24	6,22	5,60	7,10	6,50	7,13	7,09
$\delta_{iso,calc}$ (ppm)	7,76	6,61	6,70	7,01	5,70	6,56	6,45	5,84	7,33	6,92	7,56	7,25
	N1	N2	N3	N4	N5	N6	N7	N8				
$\delta_{iso,exp}$ (ppm)	200,8	203,7	204,1	198,8	202,8	205,4	205,8	204,3				
$\delta_{iso,calc}$ (ppm)	198,4	202,4	203,3	196,7	201,8	204,8	209,0	204,3				

Tableau 4-6 : Déplacements chimiques extraits des simulations des spectres expérimentaux ( $\delta_{iso,exp}$ ) et calculés par DFT ( $\delta_{iso,calc}$ ) des différents  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{15}\text{N}$  de la structure du ZIF-4 zni.

En ce qui concerne les douze  $^1\text{H}$  inéquivalents cela est toujours un peu plus compliqué en effet les douze  $^1\text{H}$  sont compris dans environ 3 ppm ce qui produit un recouvrement partiel de certaines résonances principalement autour de 6,5 ppm. Malgré cela le spectre  $^1\text{H}$  du ZIF-4 zni produit des formes de raies assez bien séparés en ppm comparé au ZIF-4 cag(DMF) (Figure 5. 14 et Figure 5. 16). La comparaison, globalement très satisfaisante, avec la 2D HETCOR  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$  renforce l'attribution des différents  $^1\text{H}$  (Figure 5. 18 et Tableau 4-6) inéquivalents de la structure. L'utilisation de 2D est une façon innovante de coupler la diversité de la RMN avec les calculs DFT et permet de vérifier les calculs DFT effectués sur un spectre 1D, tout en affinant l'attribution et dans notre cas en affinant l'étalonnage, car en effet les déplacements chimiques extrait de la 2D sont quasiment identique à 0,1 ppm près au déplacements chimiques obtenus par 1D (Figure 5. 17) mais nous pouvons utiliser la liaison CH comme indicateur pour attribuer les  $^1\text{H}$  et nous avons donc attribué tous les protons à leur position cristallographique de cette manière.

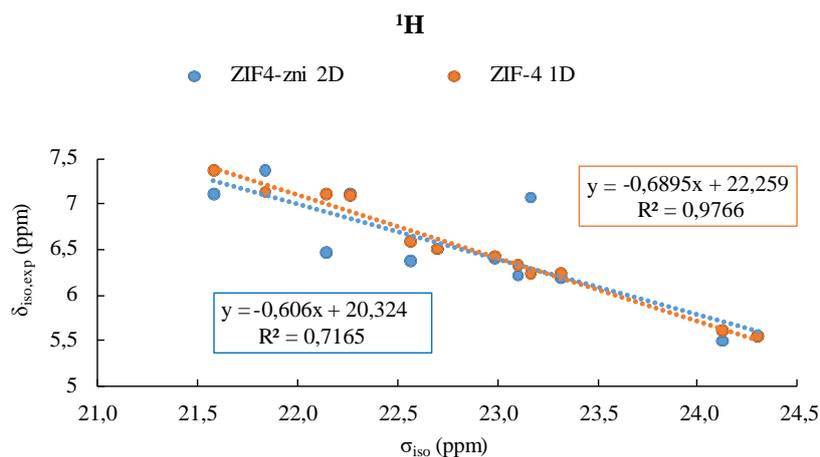


Figure 5. 17 : Courbes de corrélations de sigma calculé par DFT en fonction du déplacement chimique mesuré du  $^1\text{H}$  extrait des spectres 1D et 2D du ZIF-4 zni.

Les corrélations obtenues par la 1D (attribution sur la base du déplacement chimique) ou la 2D (attribution sur la base de la connectivité avec le  $^{13}\text{C}$ ) restent moyennes, avec des pentes respectivement de - 0,6895 et - 0,606 (Figure 5. 17), pour le  $^1\text{H}$ , ce qui montre bien que la précision du calcul DFT que nous avons mis en place ici n'est pas suffisante pour rendre compte des spectres  $^1\text{H}$  et c'est la démarche expérimentale, via la 2D de corrélation, qui reste la méthode la plus fiable.

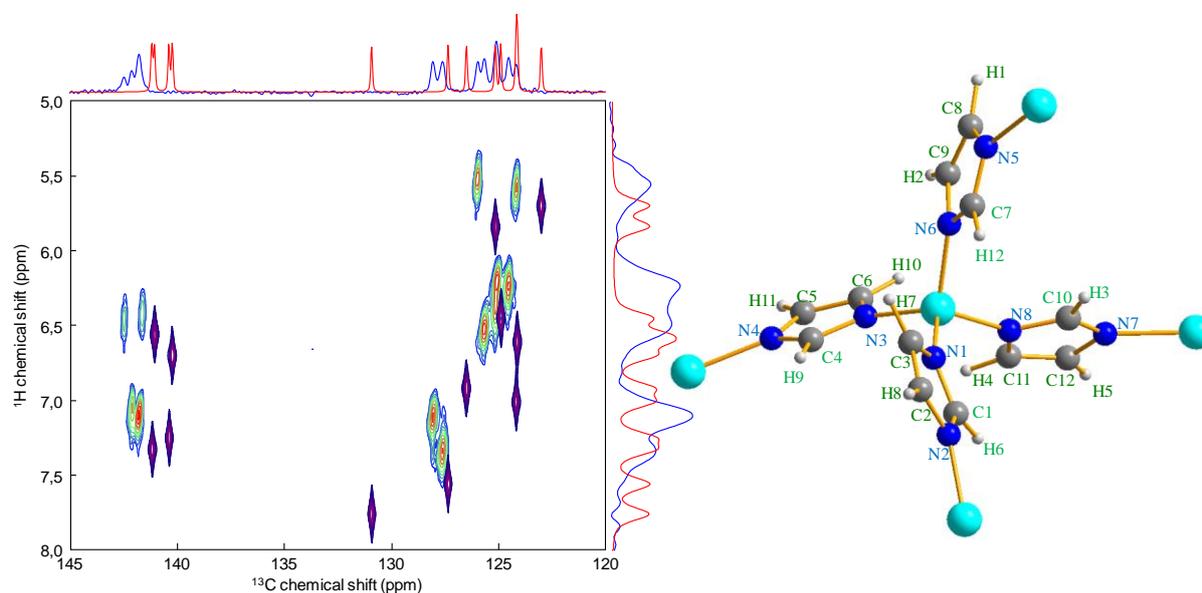
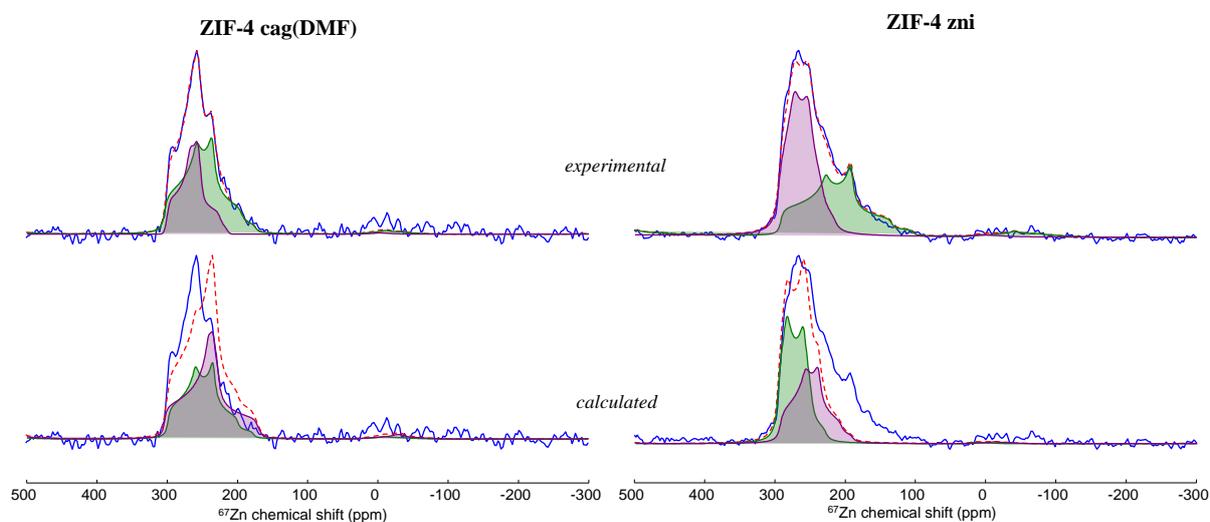


Figure 5. 18 : Spectre RMN  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$  HETCOR (28,2 T / 100 kHz), avec les positions calculées par DFT du ZIF-4 zni. Le spectre  $^1\text{H}$  à 20,0 T et 100 kHz est ajouté à côté de la projection pour faciliter la lecture. Dessous le tableau des valeurs de déplacements chimiques en carbones et protons extraits des spectres expérimentaux et calculé par DFT.

Après avoir étalonné les calculs DFT en  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{15}\text{N}$  pour étudier les ligands, il maintenant nécessaire d'examiner les résultats de calculs DFT en zinc ( $^{67}\text{Zn}$ ), ce qui permet d'accéder au centre métallique du ZIF-62. L'étude du centre métallique est intéressante car elle permet comme pour les MOFs-Al précédemment étudiés d'observer les changements majeurs du squelette du MOFs, en observant les changements des paramètres RMN du zinc. Afin de calibrer les calculs DFT en  $^{67}\text{Zn}$ , nous avons utilisé l'oxyde zinc hexagonal (ZnO), [32], le ZIF-4 cag(DMF) et le ZIF-4 zni qui sont tous deux connus et bien cristallisés. [33] Le ZIF-4 cag(DMF) et zni possède deux zinc inéquivalents qui sont très proches structuralement. Cela se voit sur les simulations des spectres de la *Figure 5. 19* où dans le cas du ZIF-4 cag(DMF) les simulations (traits pleins remplis vert et violet, *Figure 5. 19*) sont très proche en terme de forme de raie et de déplacement chimique. Pour le ZIF-4 zni, il est possible de voir de légères variations pour la forme de raie mais le déplacement chimique reste toujours très proche, mettant en évidence le même type d'environnement zinc coordonné par quatre  $^{15}\text{N}$ . Il est donc difficile d'attribuer les différentes raies  $^{67}\text{Zn}$  aux sites cristallographiques sur la base des spectres car ils ont des paramètres (déplacements chimiques, couplage quadripolaire, asymétrie quadripolaire) proches.



*Figure 5. 19 : Spectres RMN  $^{67}\text{Zn}$  (20,0 T / 14 kHz) en haut les spectres expérimentaux avec la simulation des deux sites et en bas spectres expérimentaux avec les paramètres du calculs DFT.*

Les graphiques en *Figure 5. 20* montrent que les déplacements chimiques isotropes calculés par DFT et calibrés rendent compte des déplacements chimiques isotropes mesurés expérimentalement (maximum 6 ppm d'écart), en effet le facteur de corrélation est proche de 1 ( $R^2 = 0,972$ ) mais on note tout de même une pente qui s'éloigne significativement de la valeur

théorique -1 (pente = -0,764), ce qui laisse entendre une difficulté au niveau du calcul 1<sup>ers</sup> principes. Le calcul DFT des constantes de couplages quadripolaires n'est clairement pas en adéquation avec les mesures expérimentales avec une pente excessivement loin de 1 (pente = 0,2293) et un  $R^2 = 0,468$ , ce qui signifie que les calculs DFT réalisés ici ne peuvent prédire les constantes de couplages quadripolaires qui sont systématiquement surestimées. Ces écarts importants, sont probablement principalement dus au matériau qui possède une dynamique à température ambiante (voir chapitre 6), ce qui a très vraisemblablement pour effet de moyenner l'interaction quadripolaire et ne nous permet d'observer qu'un  $C_Q$  moyen à température ambiante. Il serait intéressant d'effectuer les mesures  $^{67}\text{Zn}$  à 100 K pour se rapprocher des conditions du calcul qui s'effectue à 0 K. Il n'est pas non plus impossible que l'approche DFT mise en œuvre ici, possède un biais intrinsèque en ce qui concerne le zinc, même si nous avons vérifié la convergence du calcul, en particulier vis-à-vis du nombre de points k. Un calcul tout électron pourrait permettre de trancher cette question.

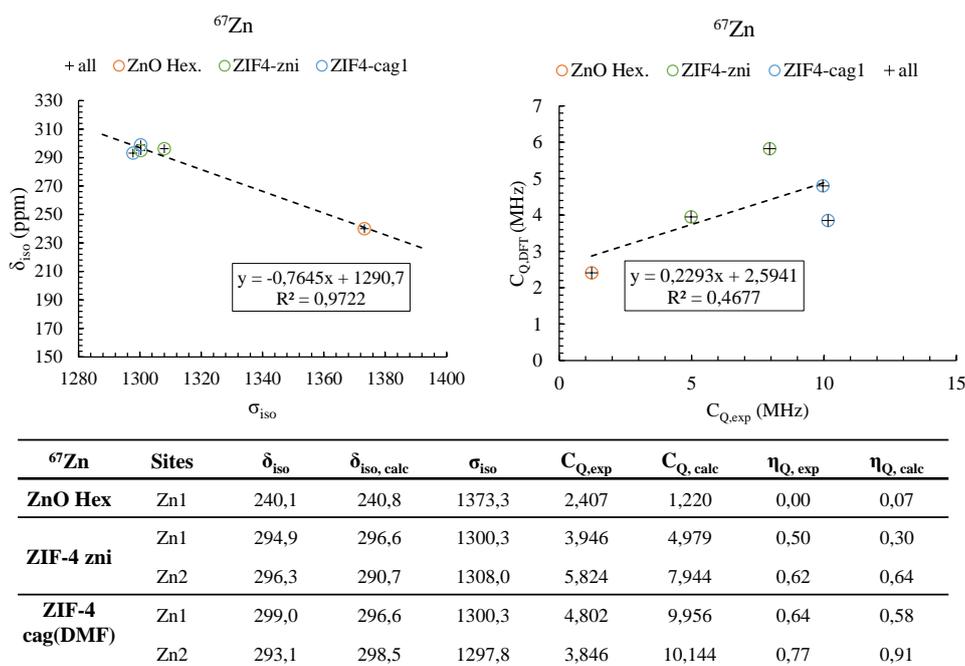


Figure 5. 20 : Graphiques de l'évolution du  $\sigma_{\text{iso}}$  en fonction de  $\delta_{\text{iso}}$  du  $^{67}\text{Zn}$ , du ZnO hexagonal, ZIF-4 cag(DMF) et ZIF-4 zni. En bas le tableau des paramètres RMN,  $\delta_{\text{iso}}$ , constante de couplage et paramètre d'asymétrie quadripolaire expérimentaux et calculés.

En utilisant les paramètres RMN obtenus directement par les calculs DFT il est donc impossible de simuler correctement les spectres  $^{67}\text{Zn}$  expérimentaux (Figure 5. 21) et la correction apportée par l'étalonnage n'est qu'un pis-aller. Dans le chapitre 6, nous allons

aborder ces effets dynamiques via le deutérium et montrer qu'ils ont lieu à des fréquences susceptibles de moyenniser l'interaction quadripolaire perçue par  $^{67}\text{Zn}$ .

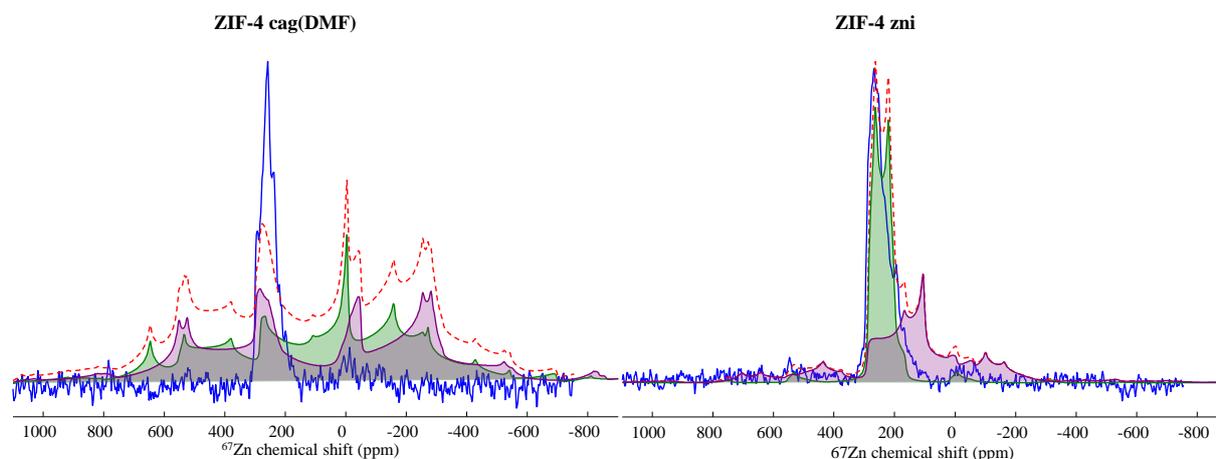


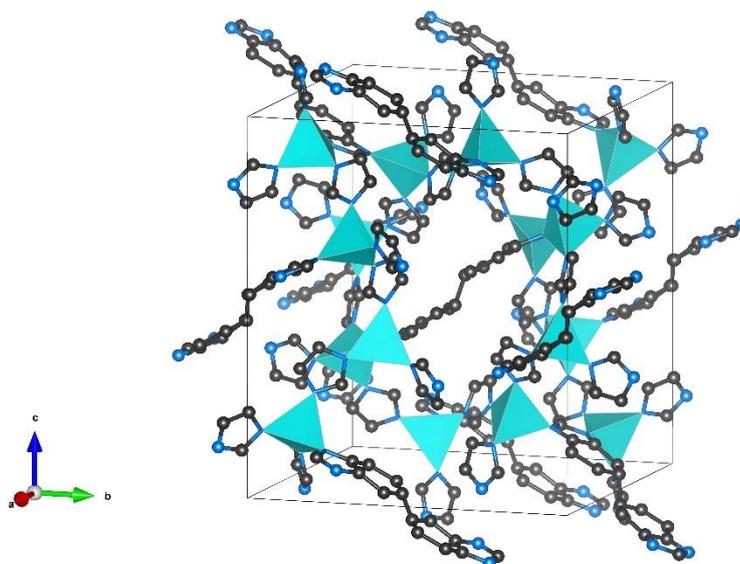
Figure 5. 21 : Spectres RMN  $^{67}\text{Zn}$  (20,0 T / 14 kHz) et simulation avec les paramètres RMN obtenus par calculs DFT (sans étalonnage) sur le ZIF-4 cag(DMF) et le ZIF-4 zni.

### 5.1.3.2 Application à l'étude de la structure du ZIF-62

Une fois l'étalonnage des calculs DFT effectué, il est possible de prédire les déplacements chimiques des différents sites cristallographiques du ZIF-62 et, idéalement, de les retrouver sur le spectre afin de pouvoir discuter cette structure désordonnée. Pour faciliter l'attribution nous avons tiré avantage du ZIF-62 deutéré (D-ZIF-62) uniquement sur les positions de l'Im et à la composition  $x = 0,25$ . Cette deutération nous a permis de réduire voire supprimer le signal des  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  et  $^{15}\text{N}$  du l'Im et elle nous a aussi permis, comme vu au début du chapitre d'améliorer drastiquement les  $T_2'$  du matériau, permettant d'améliorer l'efficacité de l'INEPT par exemple.

La principale difficulté pour réaliser les calculs DFT avec une approche périodique sur le ZIF-62 est de traiter le désordre qui s'exprime par des taux d'occupation partiels sur certaines positions cristallographiques. L'approche la plus correcte consiste à générer un nombre statistiquement représentatif de super-mailles avec une distribution aléatoire des répartitions bIm/Im et de faire la somme des spectres RMN de chacune. Cependant la maille d'origine est assez grande (15,66 Å x 15,66 Å x 18,21 Å) et contient 47 atomes pour le ZIF-62, ce qui rendrait les super-mailles difficilement gérables par nos moyens de calcul. Nous avons préféré, dans une première approche, simplifier le problème en effectuant les calculs sur une structure « ordonnée » pour laquelle nous avons fixé la position du bIm, ou du 5-fbIm, sur les positions

d'occupation partielle (*Figure 5. 22* où les deux positions de bIm sont représentée, d'où leur proximité apparente, mais une seule occupée dans la structure « ordonnée »). L'élaboration de ces structures permet de simplifier les calculs DFT mais crée des approximations car les structures des matériaux réels ne sont pas ordonnées et donc le modèle utilisé n'a pas d'existence en tant que tel. Comme nous le verrons les résultats obtenus par les calculs DFT sur ces structures sont malgré tout satisfaisants et permettent de proposer des attributions qui guident la discussion sur la structure du verre.



*Figure 5. 22 : Schéma de la structure du ZIF-62 dans laquelle tous les sites sont occupés (occupations partielles portées à 1). Dans la structure « ordonnée » nous avons choisi une des deux positions du bIm, supprimant de fait les proximités bIm/bIm non réalistes.*

En observant les spectres  $^1\text{H}$  du ZIF-62 et du D-ZIF-62, nous remarquons que la deutération apporte un grand contraste spectral (*Figure 5. 23*) en mettant en évidence les  $^1\text{H}$  du bIm mais conserve bien sûr le désordre lié à la distribution du bIm autour du zinc. [2] Globalement la gamme de déplacement chimique est bien rendue par le calcul mais ce dernier n'explique pas les spécificités : nous n'avons pas d'explication structurale pour les quatre environnements clairement observables sur D-ZIF-62. On peut noter que, expérimentalement, les intensités aux pieds du pic (autour de 5,5 ppm et 8 ppm) dans le spectre du ZIF-62 sont principalement dues aux protons du bIm.

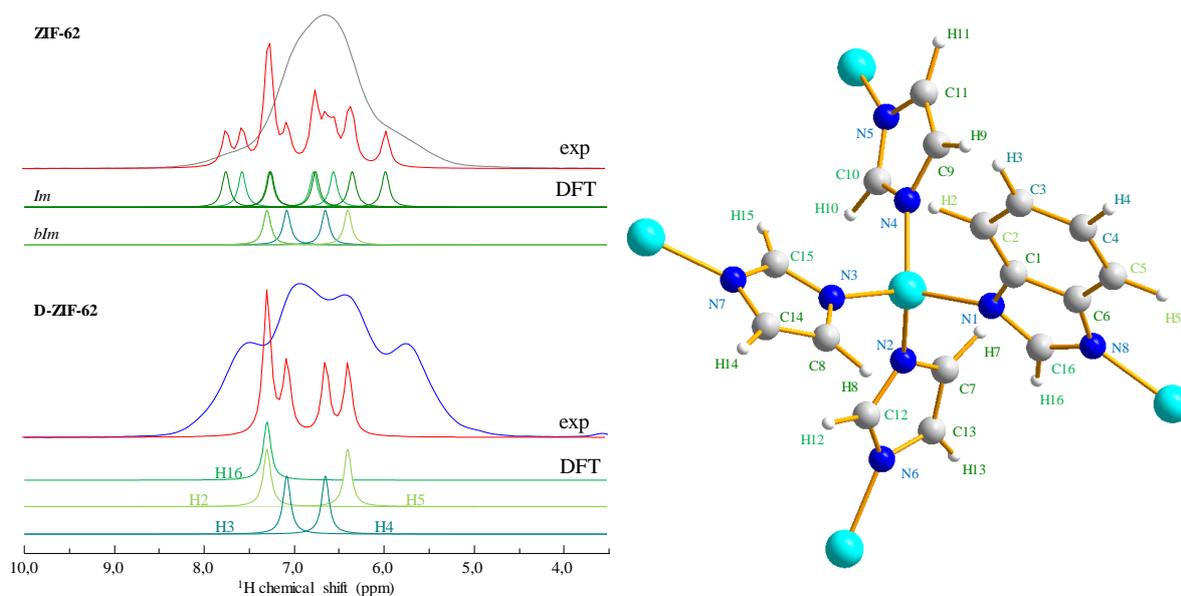


Figure 5. 23 : A gauche les spectres RMN  $^1\text{H}$  écho de Hahn (20,0 T / 100 kHz) du ZIF-62 et du D-ZIF-62 avec les différentes contributions obtenues par le calculs DFT. A droite schéma de la structure du ZIF-62 « ordonnée ».

La situation est plus simple en  $^{13}\text{C}$ . Les spectres du D-ZIF-62 de la Figure 5. 24 discriminent les  $^{13}\text{C}$  du blm, c'est-à-dire les positions cristallographiques 1, 2, 3, 4, 5, 6 et 16. Nous pouvons aussi voir que les signaux du spectre expérimental sont larges, signant une distribution d'environnements liée aux différentes occurrences du blm dans la maille (il peut y avoir jusqu'à 8 blm par maille). Le calcul rend bien compte de l'existence de différents massifs sur le spectre et cela permet de proposer les attributions suivantes: C1 à 141,8 ppm, C2 à 115,9 ppm, C3 à 123,1 ppm, C4 à 121,5 ppm, C5 à 116,2 ppm, C6 à 141,6 ppm et C16 à 149,6 ppm (Figure 5. 24 et Tableau Figure 5. 25). Sur cette base on identifie les différents environnements sur le spectre expérimental du D-ZIF-62 : les carbones NCN (C16) vers 150 ppm, les carbones trigonaux non protonés faisant la liaison avec le cycle aromatique (C1 et C6) autour de 143 ppm, les carbones CCC à l'extrémité du cycle (C3 et C4) entre 120 et 125 ppm et ceux du milieu de cycle (C2 et C5) vers 115 ppm. Comme illustré dans la Figure 5. 24 et le tableau 5-2 dans la Figure 5. 25, les attributions des raie de résonance de l'Im sont les suivantes : C7 à 124,1 ppm, C8 à 124,6 ppm, C9 à 125,6 ppm, C10 à 142,7 ppm, C11 à 125,3 ppm, C12 à 143,9 ppm, C13 à 13,0 ppm, C14 à 128,2 ppm et C15 à 141,8 ppm. Ceci confirme, sans surprise, l'attribution du massif large autour de 125 ppm aux environnements NCC et celui autour de 143 ppm aux environnements NCN. On note donc que les raies autour de 115 ppm, 120 ppm et 150 ppm sont spécifiques du blm et permettent de suivre spécifiquement les variations d'environnement de ce dernier.

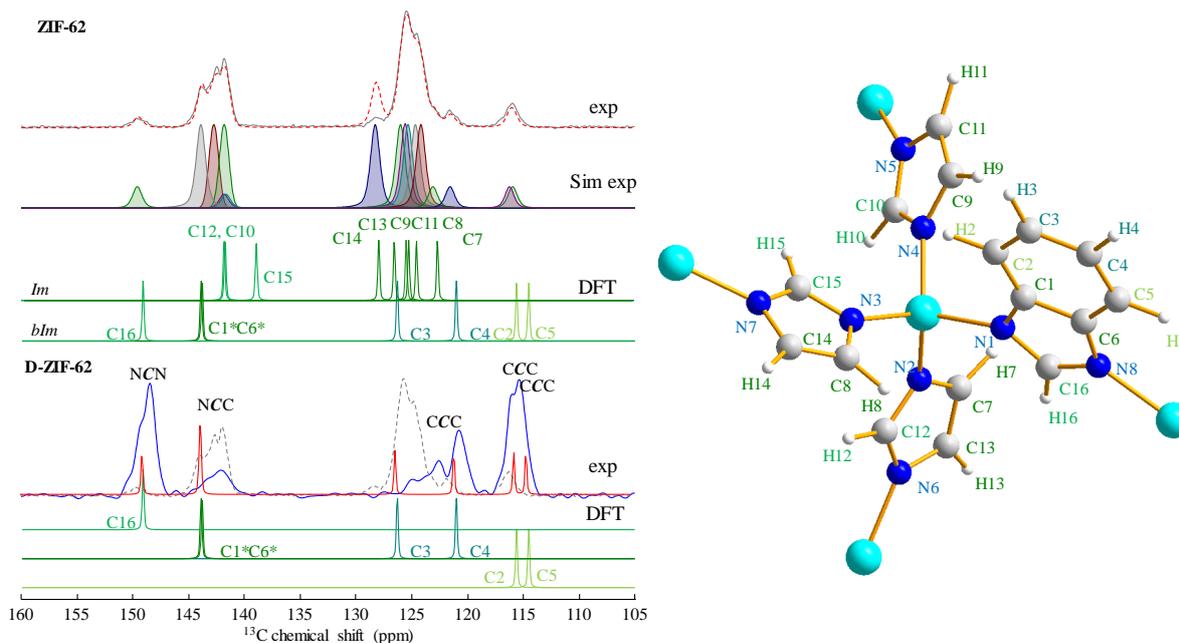


Figure 5. 24 : A gauche les spectres RMN CPMAS  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  (9,4 T / 10 kHz pour le ZIF-62 et 20,0 T / 100 kHz pour le D-ZIF-62) avec les simulations des spectres expérimentaux et positions calculées par DFT du ZIF-62 « ordonnée » et du D-ZIF-62. A droite schéma de la structure du ZIF-62 « ordonnée ».

La corrélation entre les deux paramètres  $\delta$  et  $\sigma$  est très bonne, avec un très bon facteur de corrélation ( $R^2 = 0,977$ ) et une pente proche de -1 (pente = -1,1015) (Figure 5. 25) ce qui montre l'auto-consistance de l'étalonnage et la qualité de l'attribution. Les intensités des différentes contributions expérimentales (agrandie pour plus de clarté) de la Figure 5. 24 sont fixées avec un ratio de un blm pour quatre Im, produisant une simulation rendant compte de quasiment tous les signaux  $^{13}\text{C}$  avec une bonne attribution aux positions calculées. La seule contribution ne correspondant pas (en intensité) avec le signal expérimental est celle de C14 à 128,2 ppm ; et les signaux de C1 et C6 qui ont été ajoutés manuellement car ces  $^{13}\text{C}$  ne sont pas connectés à des  $^1\text{H}$ .

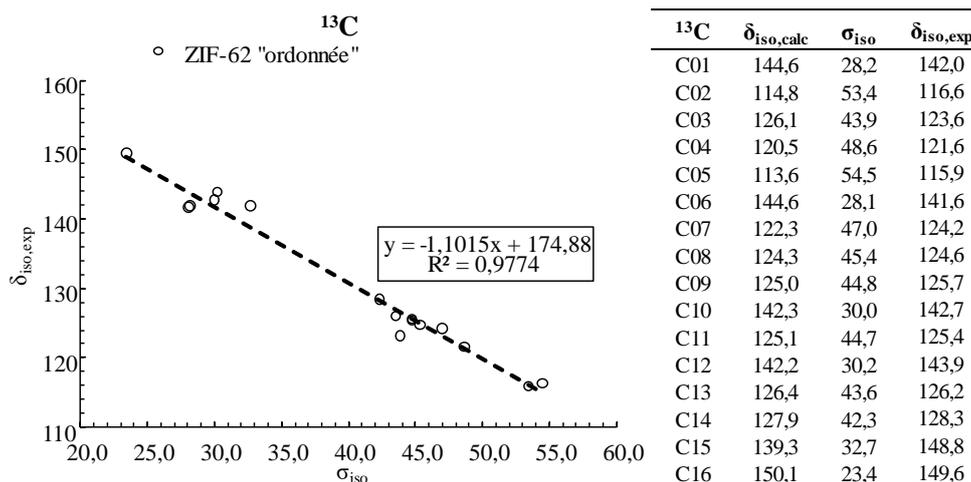


Figure 5. 25 : A gauche la courbe de corrélation entre  $\sigma_{iso}$  calculé par DFT et  $\delta_{iso}$  expérimental. A droite le Tableau 4-7 des valeurs de  $\sigma_{iso}$  calculés par DFT et  $\delta_{iso}$  expérimental et déduit par DFT du <sup>13</sup>C du ZIF-62.

Sur la base de ces attributions <sup>13</sup>C, et comme vu précédemment lors de l'étalonnage, il est possible de remonter aux attributions <sup>1</sup>H grâce à la corrélation <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C et aux données cristallographiques. La Figure 5. 26 donne les HETCOR <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C avec les différentes positions des <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C calculées par DFT du ZIF-62 et du D-ZIF-62. Le D-ZIF-62 permet de mettre en avant les <sup>13</sup>C et <sup>1</sup>H du bIm avec C1 et C6 qui ne corrèlent pas car ils sont non protonés mais mis en évidence comme s'ils corrèlaient avec les <sup>1</sup>H les plus proches H2 et H6. La simulation de la 2D HETCOR <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C permet d'extraire les positions des <sup>1</sup>H du bIm avec H2 à 7,01 ppm, H3 à 6,76 ppm, H4 à 5,49 ppm, H5 à 6,10 ppm et H16 à 7,43 ppm (Tableau Figure 5. 27 et Figure annexe 2). Nous pouvons maintenant effectuer la méthode utilisée ci-dessus pour attribuer les <sup>1</sup>H de l'Im sur les spectres 2D HETCOR <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C du ZIF-62. (Figure 5. 26) Après avoir simulé le spectre 2D, nous pouvons extraire les valeurs de déplacements chimiques de chaque <sup>1</sup>H. Avec H7 à 6,56 ppm, H8 à 6,70 ppm, H9 à 7,10 ppm, H10 à 6,67 ppm, H11 à 6,91 ppm, H12 à 6,41 ppm, H13 à 6,47 ppm, H14 à 5,88 ppm et H15 à 6,87 ppm.

Comme précédemment dans le cas du ZIF-4, la corrélation obtenue entre  $\delta$  et  $\sigma$  présente une pente de -0,4901 et un  $R^2 = 0,427$  (Figure 5. 27), ce qui signifie que, là aussi, l'attribution basée exclusivement sur les déplacements chimiques <sup>1</sup>H obtenus, expérimentalement et par le calcul, est entachée d'erreur.

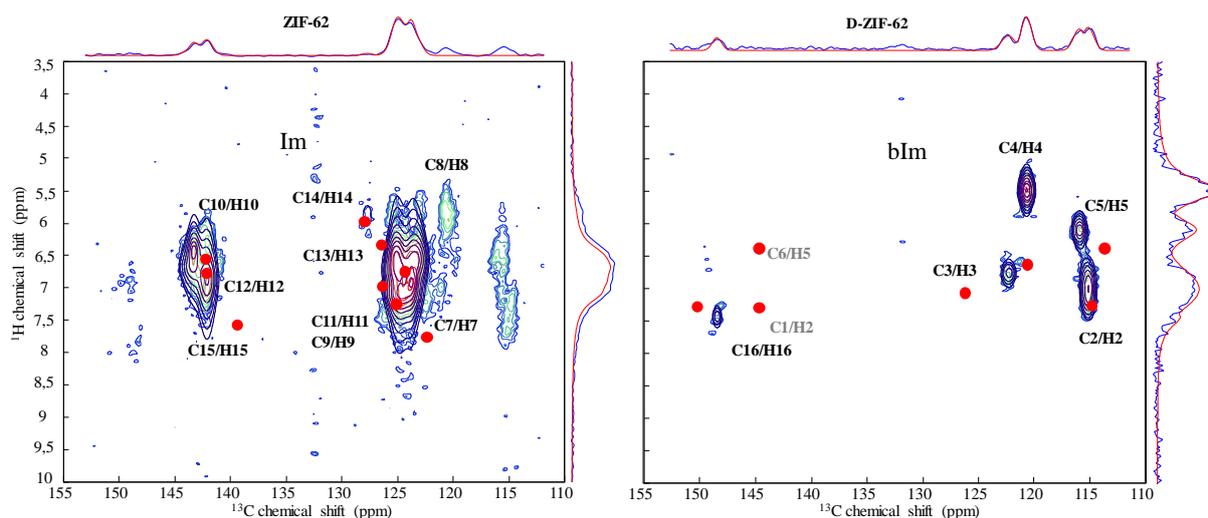


Figure 5. 26 : Spectres RMN 2D HETCOR  $\{^{13}\text{C}\}^1\text{H}$  double CP (500  $\mu\text{s}$ ) (28,2 T / 100 kHz) du ZIF-62 et D-ZIF-62 avec les simulations des spectres expérimentaux et les positions calculés par DFT (points rouges).

Ces écarts entre la simulation et le spectre expérimental peuvent être dus au désordre intrinsèque de la structure du ZIF-62 qui n'est pas pris en compte pour les calculs, au corrélation d'un  $^1\text{H}$  avec plusieurs  $^{13}\text{C}$  dû à leur proximité ou au calcul DFT qui n'a pas la précision nécessaire pour prédire des déplacements chimiques si proches.

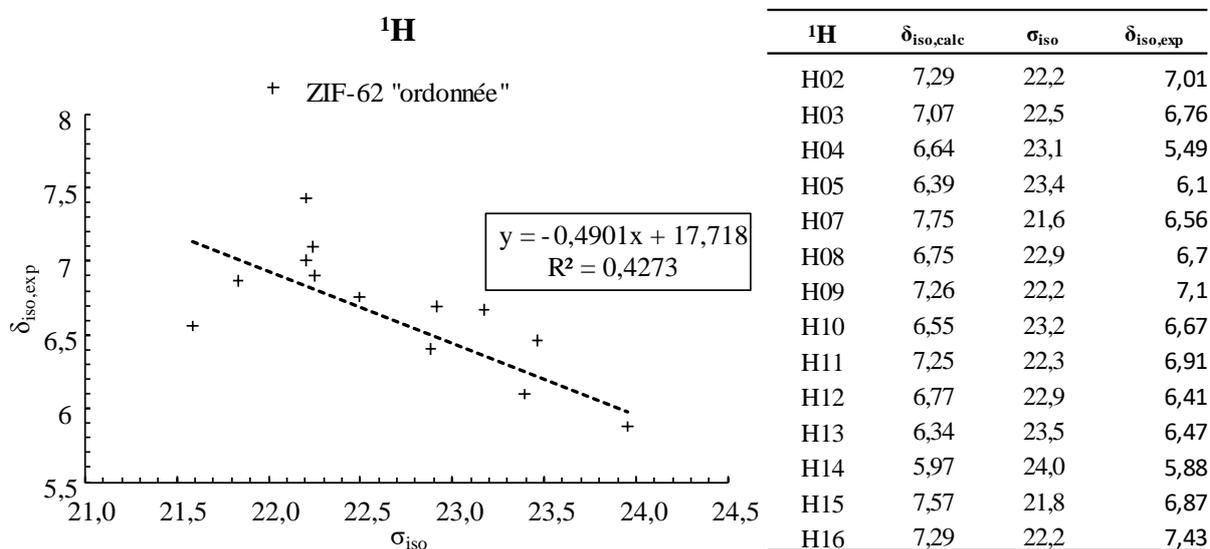
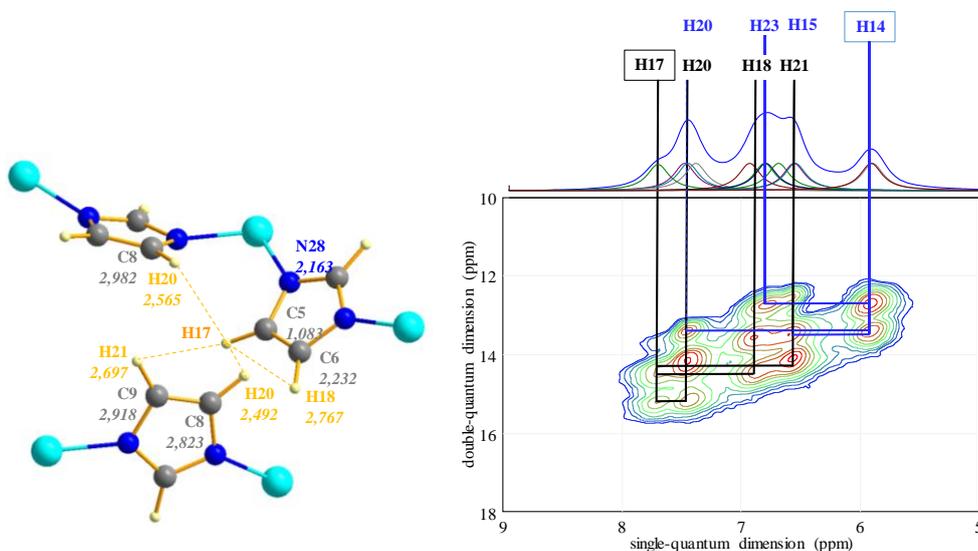


Figure 5. 27 : A gauche la courbe de corrélation entre  $\sigma_{\text{iso}}$  calculé par DFT et  $\delta_{\text{iso}}$  expérimentale. A droite le tableau des valeurs de  $\sigma_{\text{iso}}$  calculé par DFT et  $\delta_{\text{iso}}$  expérimental et calculé par DFT du  $^{13}\text{C}$  du ZIF-62.

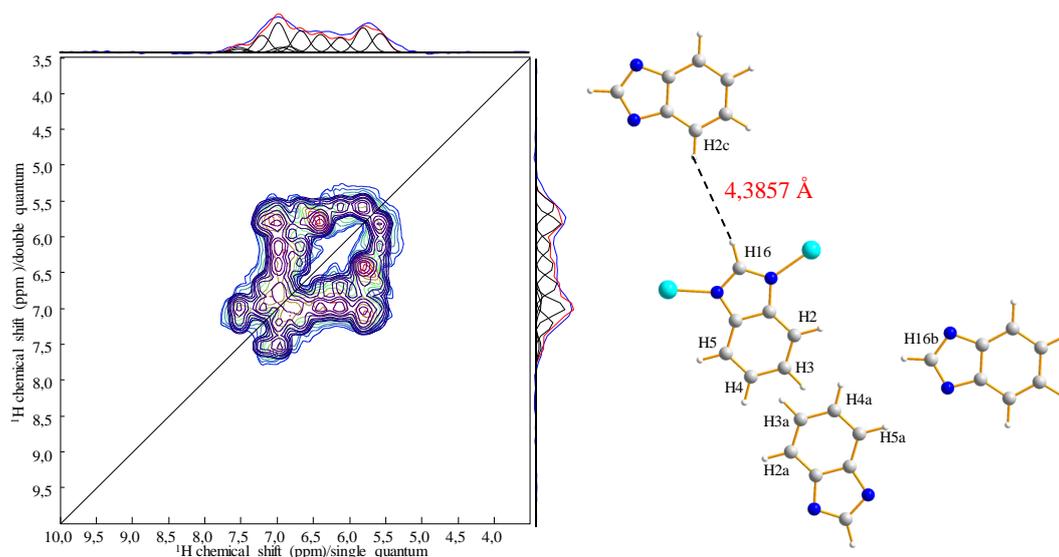
Une expérience utilisée classiquement dans la littérature pour avancer dans l'interprétation des spectres  $^1\text{H}$  est la corrélation  $^1\text{H}/^1\text{H}$  de type double-quanta/simple-quanta (DQ/SQ). Nous avons donc mis en place ce type d'expérience en nous basant sur une séquence proposée par M. Deschamps au CEMHTI : la D-H3, [34] qui permet de sonder les proximités entre les  $^1\text{H}$  lorsque au moins trois d'entre eux sont couplés par l'interaction dipolaire (qui alors présente des termes qui ne sont pas moyennés par la rotation). Comme illustré sur la *Figure 5. 28* cette expérience montre que sur le composé ZIF-4 zni nous sondons approximativement des distances autour de 3 à 4 Å. On retrouve par exemple le H17 qui corrèle avec H20, H18 et H21 qui sont respectivement à 2.565 Å et 2.492 Å, 2.767 Å et 2.697 Å.



*Figure 5. 28 : Spectre RMN  $^1\text{H}/^1\text{H}$  DQ/SQ D-H3 (20,0 T / 60 kHz) du ZIF-4 zni montrant les corrélations à partir de H17. A gauche schéma annoté montrant les distances interatomiques des  $^1\text{H}$  à 3 Å maximal de distance autour de H17.*

En ce qui concerne D-ZIF-62, l'expérience et sa simulation sont données sur la *Figure 5. 29* où le spectre a été « cisailé » et symétrisé afin de faciliter sa simulation dans une représentation SQ/SQ. Une simulation raisonnable est obtenue avec 4 composantes sur les 5 attendues et, au vu des déplacements chimiques très proches de ceux obtenus précédemment, c'est le proton H16 à 7,43 ppm qui serait manquant. Ce dernier est situé sur C16 qui est le carbone NCN, donc le plus loin des 4 protons du cycle aromatique et si l'on suppose une distance de coupure de l'ordre de 5 Å, il ne possède pas de couplage dipolaire avec trois protons, condition nécessaire pour pouvoir générer une cohérence multi-quanta dans la séquence D-H3. Cela peut donc expliquer son absence sur le spectre.

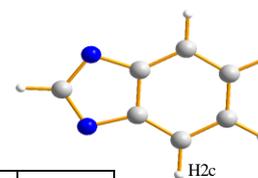
Sur le spectre D-H3 du D-ZIF-62, nous voyons uniquement les corrélations des  $^1\text{H}$  des bIm et ce qui est notable c'est qu'aucune tache d'autocorrélation n'est présente sur la diagonal. C'est-à-dire que chaque bIm cristallographiquement et magnétiquement équivalents sont trop loin les uns des autres pour « se voir » et ce que nous obtenons est uniquement une corrélation intramoléculaire, entre les  $^1\text{H}$  du cycle aromatique. Mais les interactions homonucléaires  $^1\text{H}/^1\text{H}$  vont être sensibles aux proximités spatiales entre Im/Im et Im/bIm dans le ZIF-62 non deutéré. Le spectre D-H3 de ce composé, cristallisé, est donné sur la *Figure 5. 29* avec sa simulation qui suit les données cristallographiques et prend en compte 5 sites  $^1\text{H}$  et les déplacements chimiques attribués sur la base des calculs DFT. Il faut alors prendre en compte les interactions intermoléculaires avec les autres bIm à moins de 5 Å de distance, sans cela il est impossible de simuler le spectre D-H3 convenablement. Cette simulation permet de comparer les proximités observées aux données cristallographiques (tableau de la *Figure 5. 30*) et montre que dans notre cas cette expérience sonde des distances  $^1\text{H}/^1\text{H}$  qui s'étendent jusqu'à 5 Å.



*Figure 5. 29 : Spectre RMN 2D  $^1\text{H}/^1\text{H}$  D-H3 (500  $\mu\text{s}$ ) du D-ZIF-62 (20,0 T / 100 kHz) avec simulation des  $^1\text{H}$  dans un rayon maximal de 5 Å.*

A cette distance il est possible d'observer des interactions entre deux bIm différents, comme par exemple le proton H16b (ou H16) sur le carbone NCN et le proton H2 (ou H2c) du carbone de bord de cycle aromatique d'un bIm voisin. Nous remarquons aussi l'absence d'autocorrélation, probablement parce que le désordre induit des déplacements chimiques différents pour des protons cristallographiquement équivalents.

Sites / Distances (Å)	H2	H3	H4	H5	H16	H2a	H3a	H4a	H5a	H16b	H2c
H2		2,5055	4,3278	5,0536	5,0107	6,5279	4,2740	3,5607	5,5623	4,3857	8,8310
H3	2,5055		2,4625	4,3261	6,5889	4,2740	2,5449	2,6974	2,5449	5,1293	10,4445
H4	4,3278	2,4625		2,5059	6,5924	3,5607	2,6974	4,4949	6,2446	7,3437	10,2797
H5	5,0536	4,3261	2,5059		5,0160	5,5623	4,4379	6,2446	8,3871	8,7267	8,4064
H16	5,0107	6,5889	6,5924	5,0160		9,5632	7,4216	7,8675	10,260	8,6572	4,3857
H2a	6,5279	4,2740	3,5607	5,5623	9,5632		2,5055	4,3278	5,0536	8,9203	12,687
H3a	4,2740	2,5449	2,6974	4,4379	7,4216	2,5055		2,4625	4,3261	7,3775	10,573
H4a	3,5607	2,6974	4,4949	6,2446	7,8675	4,3278	2,4625		2,5059	5,8027	11,048
H5a	5,5623	2,5449	6,2446	8,3871	10,260	5,0536	4,3261	2,5059		6,0428	13,497
H16b	4,3857	5,1293	7,3437	8,7267	8,6572	8,9203	7,3775	5,8027	6,0428		12,556
H2c	8,8310	10,4446	10,2797	8,4064	4,3857	12,687	10,573	11,048	13,497	12,556	



Distances de 5 Å maximum pour chaque <sup>1</sup>H.

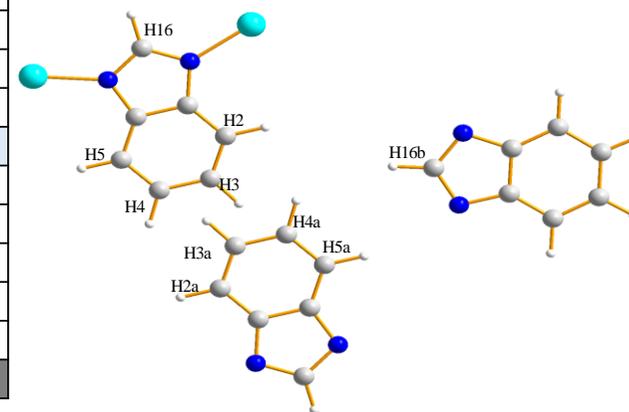


Figure 5. 30 : A gauche tableau récapitulatif des distances interatomiques entre les <sup>1</sup>H du blm avec une distance maximal de 5 Å, les cases bleues claires sont des corrélations inférieurs à 5 Å non visible sur le spectre DH3. A droite schéma de la structure annotée avec les blm les plus proches, inférieur à 5 Å. Ces données sont extraites de la structure « ordonnée » utilisée pour le calcul DFT.

Concernant l'azote, deux massifs sont observés (Figure 5. 31), autour de 205 ppm et 187 ppm et leur attribution sur la base des calculs semble non-ambigüe : Im et bIm respectivement. Si les deux site azote de bIm son spectralement résolus, ceux de l'Im sont dans une gamme de déplacement chimique très faible (moins de 15 ppm) et cela rend la décomposition, comme l'attribution, difficile. Sans enrichissement en  $^{15}\text{N}$  il est malheureusement difficile de réaliser des corrélations 2D qui pourraient séparer les composantes Im et bIm via les protons, sans pour autant être totalement spécifique puisque les azotes ne portent pas de proton. C'est donc le calcul DFT qui permet les attributions aux 8 sites cristallographiques en se basant sur les simulations des spectres du ZIF-62 et du D-ZIF-62 (Figure 5. 32). N1 à 190,3 ppm et N8 à 187,98 ppm sont attribués au bIm et les azotes N2 à 203,6 ppm, N3 à 204,5 ppm, N4 à 201,0 ppm, N5 à 205,5 ppm, N6 à 202,8 ppm et N7 à 202,0 ppm (tableau dans la Figure 5. 33) sont attribués aux différents positions cristallographiques dans l'Im.

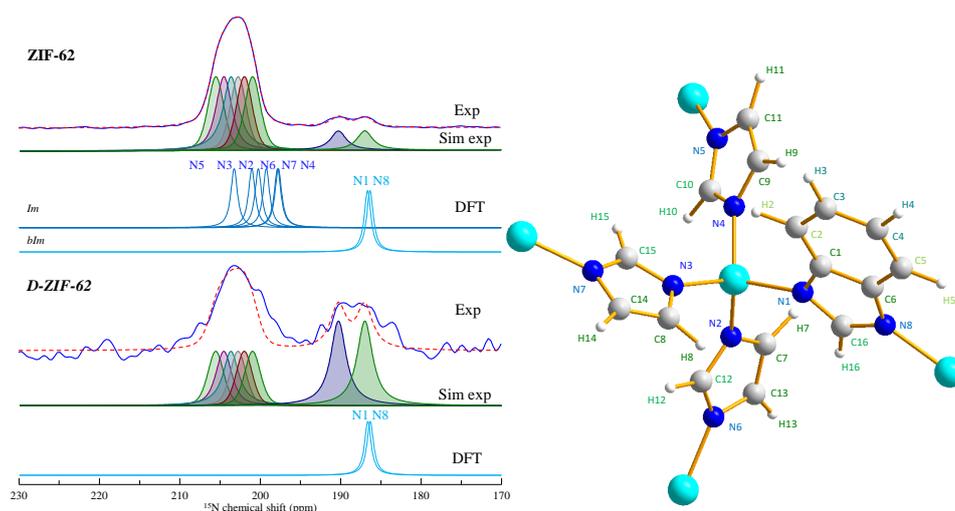


Figure 5. 32 : Spectres RMN  $^{15}\text{N}$  (9,4 T / 10 kHz), avec les simulations des spectres expérimentaux et positions calculées par DFT du ZIF-62 (gauche) et schéma annoté de la structure (droite).

S'il on regarde le graphique de la Figure 5. 33, la corrélation entre les calculs DFT et les valeurs extraites du spectre expérimental est très bonne, avec un facteur de corrélation  $R^2 = 0,979$  et un pente de -1,2515, ceci prouve encore une fois, l'auto-consistance avec l'étalonnage effectué sur les composés de référence ainsi que la robustesse de l'attribution sur le ZIF-62. L'attribution des 8 azotes inéquivalents s'est révélée plus simple que celle du  $^{13}\text{C}$  ou du  $^1\text{H}$  car les signaux de l'Im et du bIm sont séparés et le calcul est assez précis pour discriminer les différents azotes. On note aussi que l'on peut identifier facilement la signature du bIm sur

les spectres  $^{15}\text{N}$  car les pics qui lui correspondent sont particulièrement bien séparés du massif correspondant à ceux de l'Im.

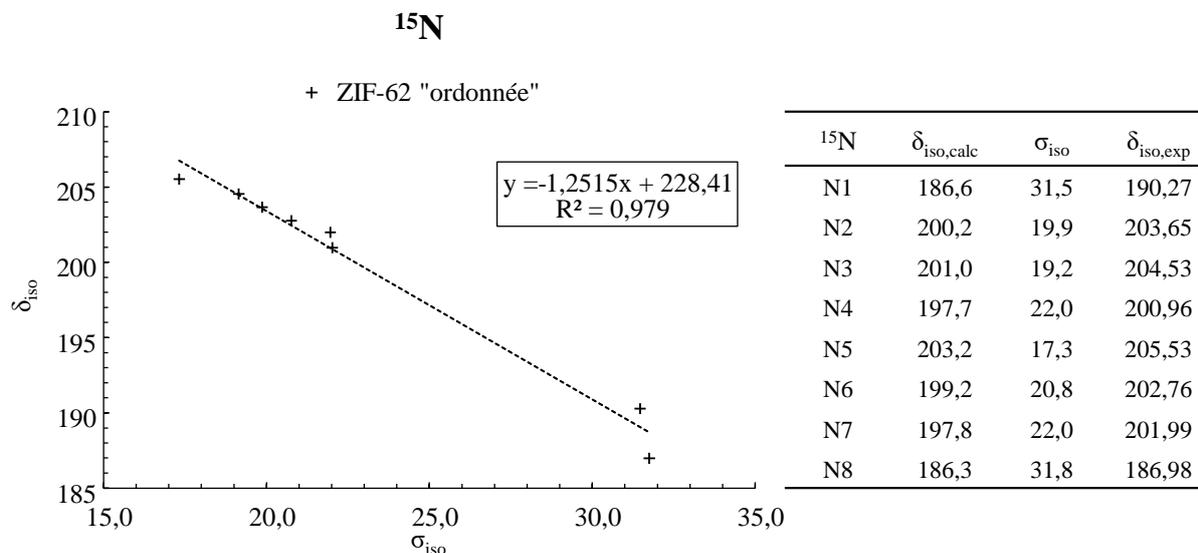


Figure 5. 33 : A gauche la courbe de corrélation entre  $\sigma_{\text{iso}}$  calculé par DFT et  $\delta_{\text{iso}}$  expérimentale. A droite le tableau des valeurs de  $\sigma_{\text{iso}}$  calculé par DFT et  $\delta_{\text{iso}}$  expérimental et calculé par DFT de  $^{15}\text{N}$  du ZIF-62.

Enfin, comme vu précédemment, le calcul permet de d'obtenir le gradient de champs électrique sur le centre métallique du ZIF-62 et donc la constante de couplage et l'asymétrie quadripolaire ( $C_Q$  et  $\eta_Q$ ). Cependant, il faut garder à l'esprit que les étalonnages ont montré qu'il fallait être prudent dans la discussion des valeurs calculées, notre méthode ne semblant pas encore assez robuste sur ce point. La simulation sur le spectre expérimental a été effectuée avec un modèle de type *Czjzek extended* [35] qui prend en compte une interaction quadripolaire bien définie par  $C_Q$  et  $\eta_Q$ , sur laquelle vient se rajouter un « bruit » de type *Czjzek* simulant le désordre structural avec un facteur de pondération  $\varepsilon$  d'autant plus important que le désordre l'est. Les déplacements chimiques, tant mesurés que calculés, étant très proches ils ne peuvent servir de base à l'attribution aux deux sites cristallographiques. Les constantes de couplage quadripolaire sont par contre bien différenciées et l'on peut proposer d'attribuer le site Zn1 possédant une constante  $C_{Q,\text{DFT}} = 6,51$  MHz et  $\eta_{Q,\text{DFT}} = 0,21$ , qui sont les plus faibles, à la résonance possédant la constante  $C_{Q,\text{exp}} = 3,47 \pm 1,04$  MHz et  $\eta_{Q,\text{exp}} = 0,12$ , qui est le site avec les paramètres RMN quadripolaires les plus faibles. Donc le second site Zn2 avec la constante  $C_{Q,\text{DFT}} = 7,93$  MHz et  $\eta_{Q,\text{DFT}} = 0,54$  est associé au site possédant la constante  $C_{Q,\text{exp}} = 4,78 \pm 1,6$  MHz et  $\eta_{Q,\text{exp}} = 0,96$ .

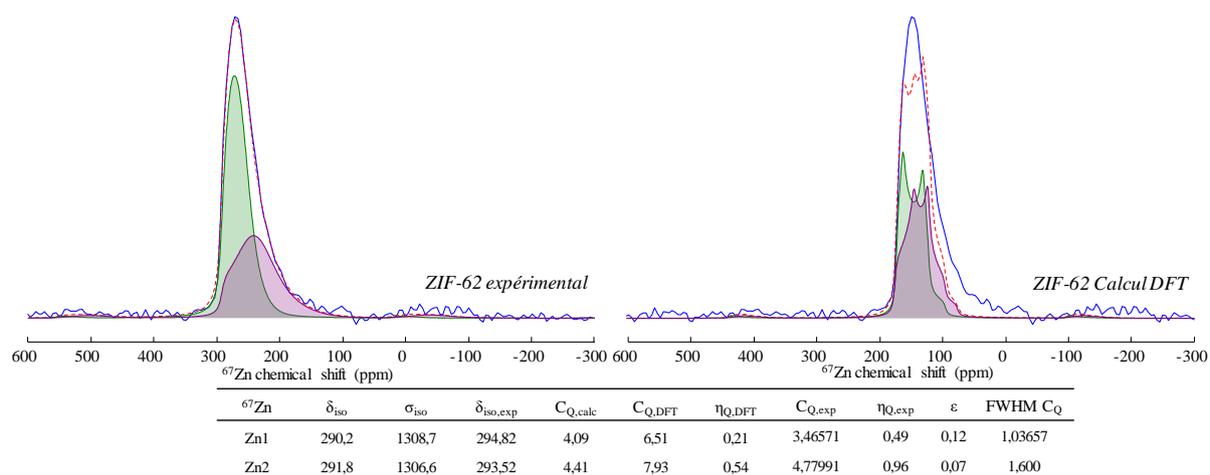


Figure 5. 34 : En haut Spectres RMN  $^{67}\text{Zn}$  du ZIF-62 (20,0 T / 14 kHz) avec la simulation expérimentale (gauche) et avec la simulation prédite par les calculs DFT (droite). En bas le tableau des valeurs de déplacements chimiques isotropes, constante de couplage quadripolaire et asymétrie quadripolaire expérimentale et calculée par DFT.

Nous retrouvons ici, comme pour les composés modèles, le fait que le calcul surestime les valeurs de  $C_{\text{Q}}$  et/ou que les valeurs expérimentales sont moyennées par la dynamique du système. Malgré l'intérêt majeur de la caractérisation du centre métallique pour la chimie de ces composés, la RMN de  $^{67}\text{Zn}$  ne semble ici pas être très discriminante des différents types d'environnements qui sont tous des zincs tétra-coordonnés par des azotes.

Dans cette partie concernant l'étude structurale du ZIF-62 nous avons pu montrer l'efficacité de l'alliance des calculs DFT avec la RMN haute résolution pour l'identification structurale de composés complexes ordonnés et désordonnés. La prédiction des calculs ne nous a pas permis d'attribuer les  $^1\text{H}$  du ZIF-62, mais nous avons pu mettre en avant les proximités  $^1\text{H}/^1\text{H}$  entre les bIm qui pourront jouer un rôle dans la formation du verre de MOF. Grâce à cette méthode d'analyse nous avons pu attribuer les  $^{13}\text{C}$  de l'Im avec NCN autour de 144 ppm et les NCC autour de 125 ppm ; ensuite à l'aide du D-ZIF-62 nous avons attribué les  $^{13}\text{C}$  du bIm les NCN autour de 149 ppm, NCC autour de 143 ppm, les CCC autour de 121 ppm et les second CCC autour de 115 ppm (Figure 5. 35). Les  $^{15}\text{N}$  ont pu être identifiés et séparés avec l'Im autour de 205 ppm et le bIm autour de 190 ppm. La prédiction des paramètres RMN ( $C_{\text{Q}}$  et  $\eta_{\text{Q}}$ ) des sites  $^{67}\text{Zn}$  était loin de ce qui est mesuré expérimentalement, et suggère une moyenne des paramètres RMN induit par le mouvement du réseau à température ambiante.

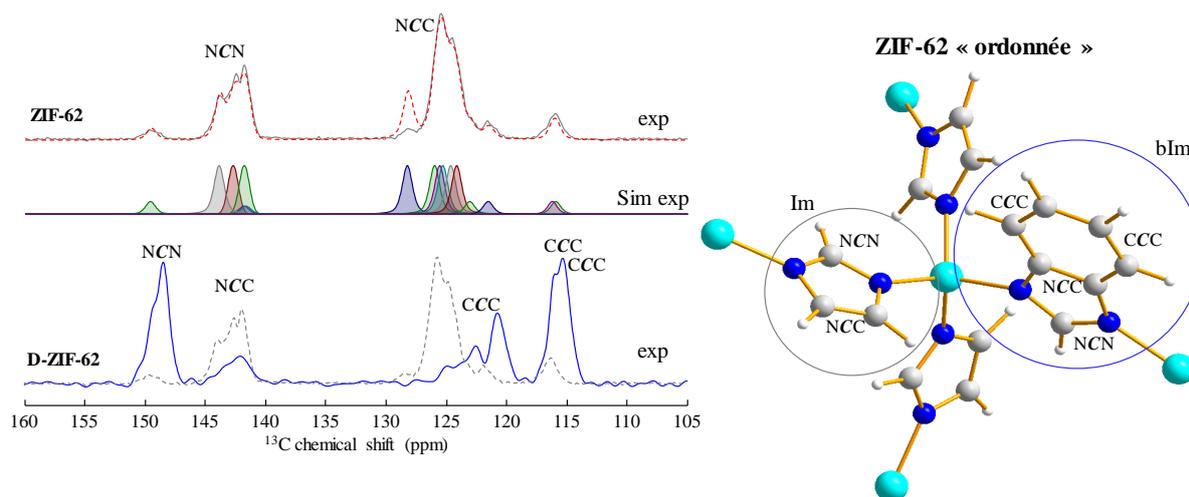


Figure 5. 35 : Attribution des spectres RMN  $\{^1H\}^{13}C$  CP (500  $\mu s$ ) du ZIF-62 et du D-ZIF-62.

#### 5.1.4 Effet du désordre sur la structure

Comme évoqué précédemment le ZIF-62 ne possède pas de structure parfaitement ordonnée, dû à la répartition statistique du bIm autour du zinc. [2] De plus, le ZIF-62 a la capacité de former un verre lorsqu'il subit une trempe thermique du liquide de haute température, formant ainsi un composé pour lequel on peut attendre un désordre structural supplémentaire. La formation du verre de ZIF-62 est affectée par la composition, en effet lorsque le taux de bIm augmente les températures de fusion et de transition vitreuse augmentent. [8,36] Nous avons choisi d'investiguer le mécanisme de la transition vitreuse dans les MOFs en utilisant le ZIF-62 car il stable dans l'état liquide sur une plage de température importante et sa structure est sensible aux changements liés à la composition via le rapport  $x = bIm/(Im+bIm)$ . Notons au passage que la très grande majorité des MOFs décomposent avant la fusion et les ZIFs ont valeur d'exception. Nous avons sondé la structure des compositions de  $x = 0,25$  à  $x = 0,05$  avec un pas de 0,05 sur les phases cristallines et vitreuses.

Concernant les phases cristallines, les spectres  $^1H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{15}N$  et  $^{67}Zn$  (Figure 5. 36 (a) à (d)) montrent une diminution des largeurs de raie lorsque le taux de bIm diminue, montrant une augmentation progressive de la cristallinité, ce qui rappelle de ce que l'on peut observer pour des solutions solides. [37] Cet effet est particulièrement marqué sur les spectres  $^{13}C$  et  $^{15}N$  qui voient les largeurs de raies divisées d'un facteur 2 (Figure 5. 37). L'origine de cette mise en

ordre est que lorsque le taux de bIm diminue, ce dernier devient un « défaut » qui affecte statistiquement moins de mailles cristallines. Notons cependant qu'un faible taux de bIm ( $x = 0,05$ ) est suffisant pour créer un désordre important en comparaison du ZIF-4 (composition  $x = 0$ ) avec par exemple une largeur en azote de 0,46 ppm pour le ZIF-4 zni  $x = 0$  (Figure 5. 14) et de 1,4 ppm pour le ZIF-62  $x = 0,05$  (Figure 5. 37). Cela montre que, au-delà de la répartition des bIm dans la maille qui impacte globalement celle-ci, une source du désordre est le positionnement des ligands, i.e. leur orientation par rapport au centre métallique Zn. De fait ce dernier ressent aussi la mise en ordre car on voit apparaître des discontinuités caractéristiques des formes quadripolaires de second ordre, et donc une forme de raie qui s'éloigne du type « Czjzek » pour laquelle le désordre est purement aléatoire. Étonnamment, les spectres  $^1\text{H}$  restent fortement impactés, possiblement parce que les protons perçoivent plus les interactions intermoléculaires et donc les interactions  $^1\text{H}/^1\text{H}$  qui semblent rester distribuées.

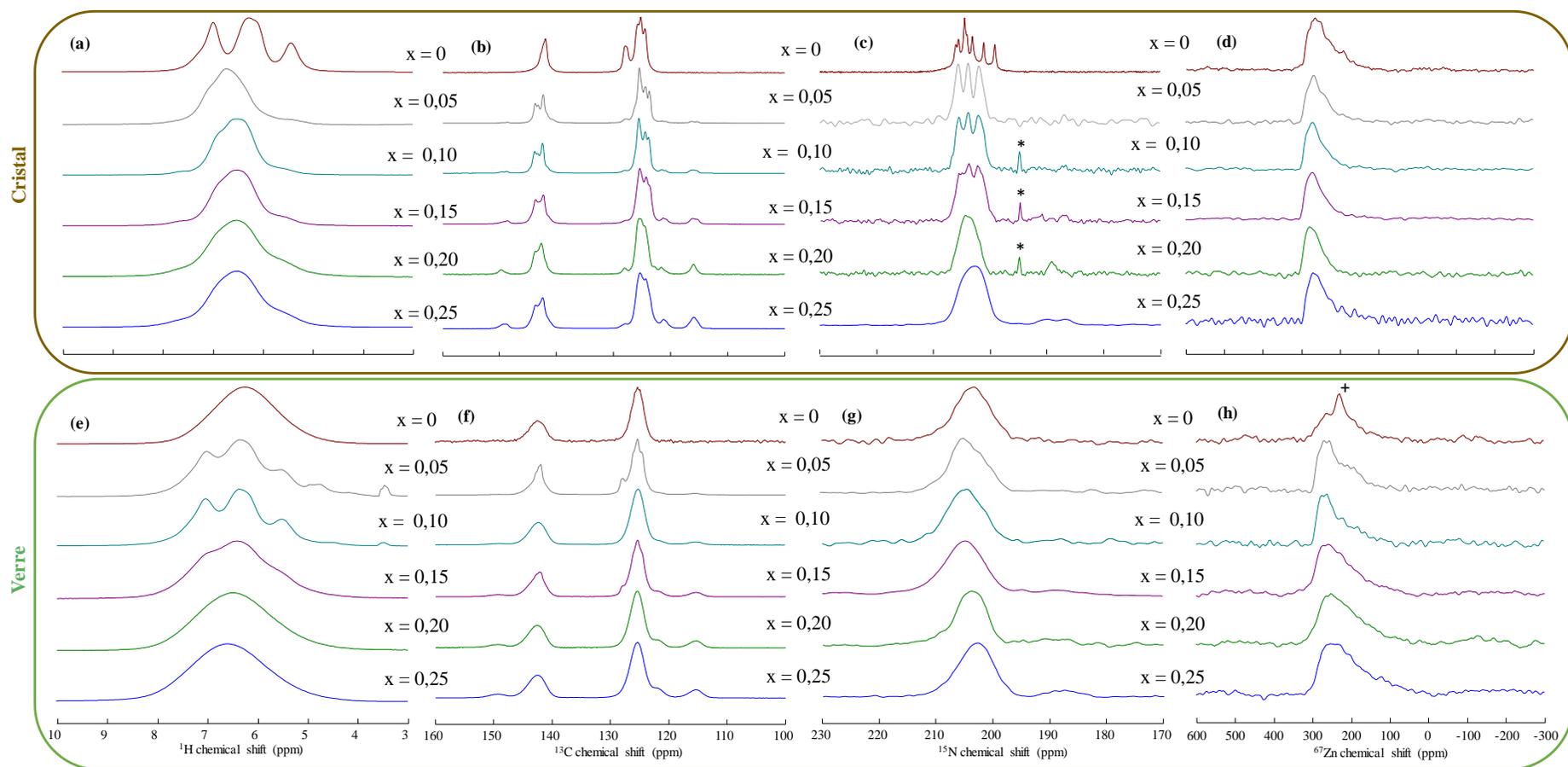


Figure 5. 36 : Spectres RMN du ZIF-62 à différentes compositions des phases cristallines ((a) à (d)) ou vitreuses ((e) à (h)). (a et e) Spectres RMN  $^1\text{H}$  écho de Hahn (20,0 T / 60 kHz) ; (b et f) spectres RMN  $^{13}\text{C}$  CP (100  $\mu\text{s}$ ) (9,4 T / 10 kHz) ; (c et g) spectres RMN  $^{15}\text{N}$  CP (10 ms) (9,4 T / 10 kHz) ; (d) spectres RMN  $^{67}\text{Zn}$  CPMG (20,0 T / 14 kHz) et (h) spectres RMN  $^{67}\text{Zn}$  écho de Hahn du ZIF-62. L'astérisque correspond à un artefact d'acquisition et le plus à de l'oxyde zinc.

Comme nous l'avons montré précédemment sur la base des calculs DFT, l'effet du bIm sur la structure s'observe en  $^{13}\text{C}$  autour de 116 ppm (milieu du cycle aromatique), 121 ppm (extrémité du cycle aromatique) et 149 ppm (NCN). Nous pouvons remarquer que toutes ces zones perdent en intensité lorsque le taux de bIm diminue, que ce soit pour les systèmes cristallisés ou vitreux, ce qui conforte notre attribution. Comme noté précédemment, la diminution du taux de bIm a pour effet de diminuer le désordre dans la structure, cela se voit très bien sur les spectres  $^{13}\text{C}$  et  $^{15}\text{N}$  qui sont très sensibles à la mise en ordre (Figure 5. 36, (b) et (c)). Sur les spectres  $^{13}\text{C}$  des phases cristallines nous remarquons une séparation du pic autour de 116 ppm pour  $x \leq 0,15$ , ce qui pourrait suggérer une légère modification du groupe d'espace décrivant la structure. On observe aussi une légère diminution de la position des raies de  $^{67}\text{Zn}$  des composés cristallisés, ainsi qu'une structuration montrant, comme noté ci-dessus, l'augmentation de la cristallinité. La diminution apparente du déplacement chimique avec une constante de couplage quadripolaire constante ou diminuante suggère une diminution du déplacement chimique isotrope et donc une légère augmentation des distances moyennes Zn-N [38] avec la diminution du taux de bIm. Le passage aux phases vitreuses, (Figure 5. 36, (e) à (h)) montre un élargissement de toutes les raies de résonance dû à une augmentation significative du désordre structural. On note cependant, comme ce qui a été observé précédemment, [6] que les caractéristiques principales des spectres  $^{13}\text{C}$  et  $^{15}\text{N}$  sont conservées : tous les massifs décrits et attribués ci-dessus se retrouvent. Les ligands sont donc intacts, aussi bien bIm que Im, et se sont de légères variations d'environnement qui conduisent aux élargissements observés.

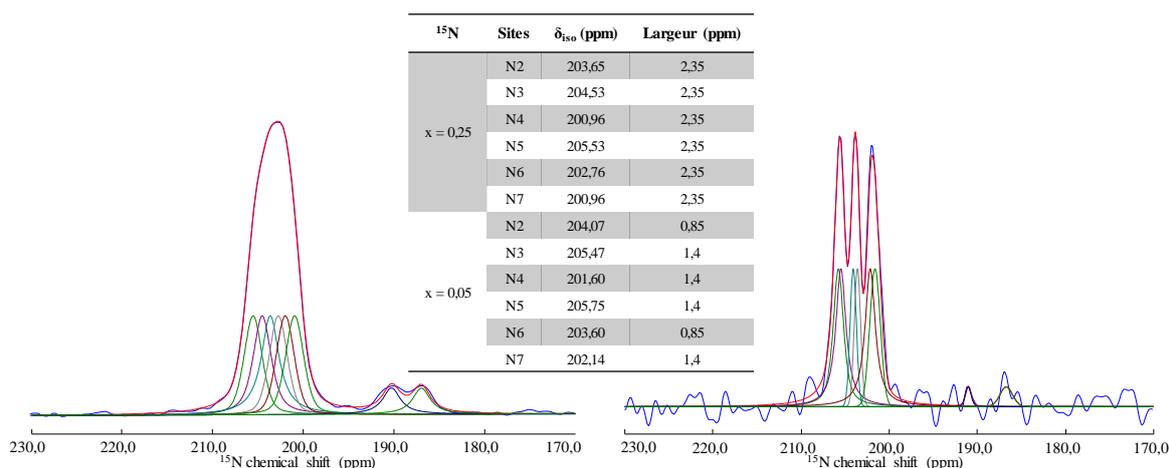


Figure 5. 37 : Spectres RMN  $^{15}\text{N}$  du ZIF-62 pour  $x = 0,25$  (gauche) et  $x = 0,05$  (droite) avec simulations des contributions de chaque site. Au centre tableau récapitulatif des déplacements chimiques et largeur de raies des positions de l'Im.

Dans le cas des compositions  $x = 0,10$  et  $x = 0,05$ , nous pouvons voir apparaître une cristallisation partielle du polymorphe ZIF-4 zni, difficilement quantifiable, dans les zones enrichies en Im, comme vu précédemment dans la littérature. [8] En effet, cela peut se produire lorsque le taux de bIm est faible et que la synthèse ne mène pas à une répartition homogène des bIm dans la structure. Cette recristallisation partielle de la phase vitreuse est plus visible sur les spectres de  $^{67}\text{Zn}$  et  $^1\text{H}$  que les spectres  $^{13}\text{C}$  et  $^{15}\text{N}$  et il semblerait donc que le  $^{13}\text{C}$  et  $^{15}\text{N}$  – signature de la structure des ligands– soit moins sensible à ces phénomènes de cristallisation. Le désordre structural dans le verre de ZIF-62 est supérieur à celui de la phase cristalline équivalente, conduisant aux élargissements observés en RMN du  $^{13}\text{C}$  (Figure 5. 38). Cependant des modifications d'intensité et/ou de position, non reliées aux augmentations de largeur, sont observées autour de 150 ppm, 140 ppm, 120 ppm et 115 ppm (encadrés dans la Figure 5. 38). Comme démontré précédemment ces zones correspondent aux  $^{13}\text{C}$  du bIm, et leur signature RMN varie donc de manière plus importante que celle de l'Im. La diminution du déplacement chimique entre la phase cristalline et la phase vitreuse clairement observée vers 115 ppm pointe vers une implication des carbones de milieu du cycle aromatique, mais ce déplacement semble aussi concerner les autres carbones du bIm (extrémité du cycle aromatique vers 120 ppm, carbones trigonaux non protonés vers 140 ppm et NCN vers 150 ppm). Il est donc possible que nous voyons là une interaction entre les bIm et les molécules d'Im voisine dans la phase vitreuse, ce qui est moins visible côté Im qui ne voit statistiquement pas toujours de bIm à proximité. Cela peut être mis en parallèle avec les densités de ZIF-62 cristallin et de vitreux qui sont de 1,4894 et 1,566 g cm<sup>-3</sup>, ce qui donne un verre plus dense que le cristal (a contrario des verres d'oxyde) dû à l'effondrement de la structure des pores, [39,40] et favorisant les interactions entre les ligands.

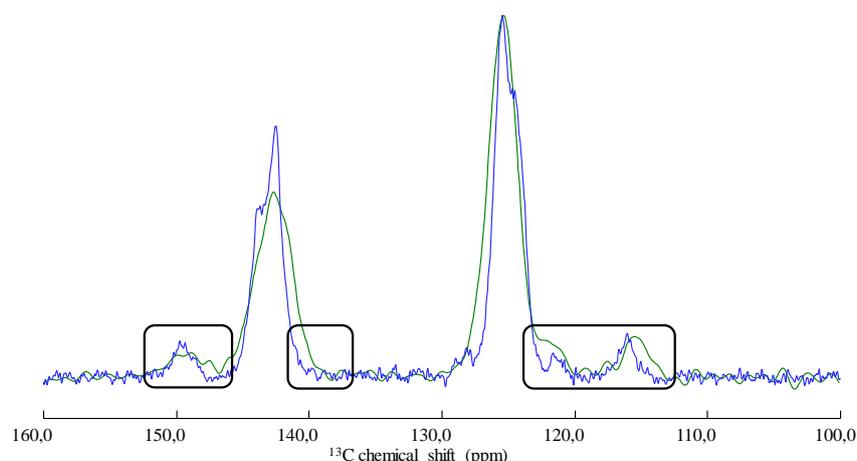
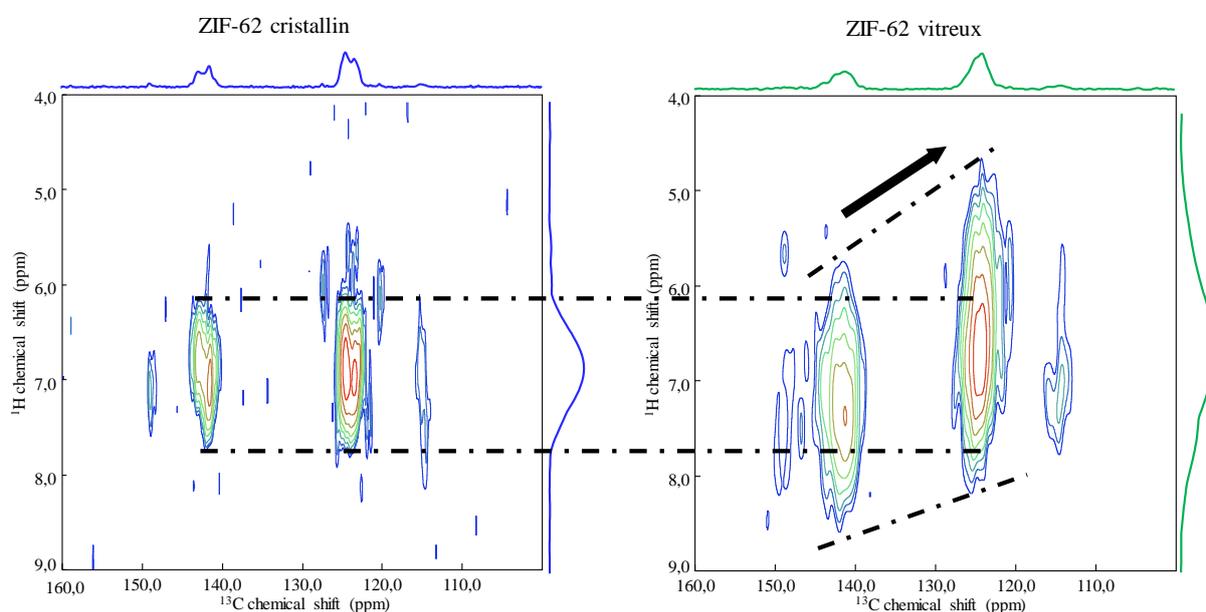


Figure 5. 38 : Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  R-INEPT (20,0 T / 100 kHz) du ZIF-62 cristallin (bleu) et vitreux (vert), les carrés noirs mettent en évidence les zones associées aux bIm.

Les expériences HETCOR R-INEPT  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  permettent de mettre en avant un phénomène intéressant, qui est que le  $^1\text{H}$  est plus sensible à l'effet du désordre comparé au  $^{13}\text{C}$ . Le décalage en déplacements chimiques observé sur le spectre  $^{13}\text{C}$  une dimension (*Figure 5. 38*) est visible sur la corrélation 2D avec un effet encore plus marqué sur la dimension  $^1\text{H}$  (*Figure 5. 39*). Par rapport à la composition cristallisée, les raies des protons du massif carbone autour de 142 ppm (NCN) se déplacent vers des déplacements chimiques plus grand alors que les protons du massif carbone vers 125 ppm (NCC) se déplacent vers des positions plus faibles, et ces deux massifs proviennent principalement des CH des Im. Il y a donc bien un effet de l'état vitreux sur les molécules Im, et nous proposons que cela provient d'un effet de gêne stérique entre Im et bIm.



*Figure 5. 39 : Spectres RMN 2D  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  HETCOR R-INEPT (20,0 T / 100 kHz) du ZIF-62 cristallin (gauche) et vitreux (droite).*

Enfin, l'augmentation du désordre structural, de nature statistique, est particulièrement visible sur l'élargissement important des spectres  $^{67}\text{Zn}$  des phases vitreuses par rapport aux phases cristallines. Dans le modèle Czjzek cela correspond à une valeur élevée de la variance  $\sigma_Q^2$  de la distribution des éléments du tenseur quadripolaire, une mesure du désordre présent dans le matériaux. Dans notre cas,  $\sigma_Q$  va diminuer avec la diminution du taux de bIm ce qui montre la diminution du désordre statistique induit par le bIm (*Figure 5. 40*). Cette diminution du désordre n'a pas d'effet aussi marqué sur les spectres  $^{13}\text{C}$  et  $^{15}\text{N}$ , ni même  $^1\text{H}$ , si l'on omet la composante cristalline du ZIF-4 zni.

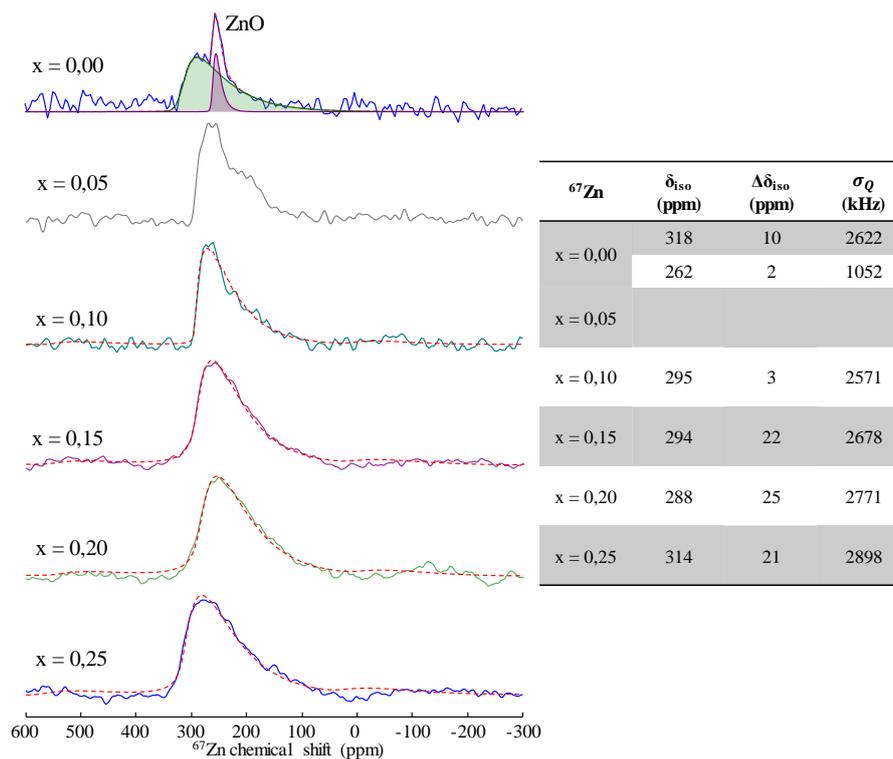


Figure 5. 40 : Spectres RMN  $^{67}\text{Zn}$  (20,0 T / 14 kHz) écho de Hahn et CPMG et leurs simulations du ZIF-62 vitreux en fonction de la composition.

Ces observations combinées entre les 4 noyaux pointent donc vers un désordre dont l'origine principale est le positionnement et l'orientation des molécules de ligands autour du centre métallique sans altération majeur de leur structure. Donc une distribution des angles de lacet  $\varphi$ , de tangage  $\omega$  et de roulis  $\psi$  définissant leur orientation autour de Zn et donc, corrélativement, les distances Zn-N et angles  $\widehat{\text{N-Zn-N}}$  définissant le tétraèdre autour du zinc (Figure 5. 41).

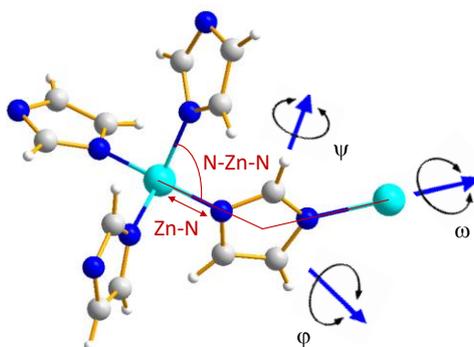


Figure 5. 41 : représentation des degrés de liberté donnant lieu au désordre structural dans les verres de ZIF-4 et ZIF-62.

## 5.2 Conclusion

En conclusion de la première partie de ce chapitre, nous avons cherché à définir les meilleures conditions d'acquisition des spectres  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  et montré les effets du champ magnétique et de la fréquence de rotation sur la résolution  $^1\text{H}$  sur des matériaux d'étude tels que le ZIF-4 zni et le ZIF-62. Nous avons montré que l'augmentation de ces deux paramètres ont pour effet d'améliorer la résolution  $^1\text{H}$ , comme attendu, [19] cependant pour des matériaux présentant du désordre tel que le ZIF-62 il est nécessaire d'avoir un autre levier afin d'améliorer la résolution et permettre une compréhension structurale précise. Nous avons aussi pu mettre en évidence les méthodes d'augmentation du temps de relaxation transversal apparent ( $T_2'$ ), via la l'augmentation de la fréquence de rotation et la deutération qui augmentent le  $T_2'$ , ce qui nous permet d'utiliser des séquences qui n'étaient pas efficaces à basse fréquence de rotation, telle que l'INEPT. Nous avons finalement comparé l'efficacité des séquences INEPT, CP et double CP sur des ZIFs afin d'obtenir la meilleure résolution en un minimum de temps et c'est finalement la double CP pour des corrélations deux dimensions qui est la plus efficace dans nos conditions expérimentales de vitesse et de champ magnétique.

Par la suite, nous avons utilisé les calculs DFT pour proposer une attribution des raies de résonances  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  et  $^{67}\text{Zn}$  dans le ZIF-62. Avant cela nous avons réalisé un étalonnage de ces calculs en utilisant l'imidazole, le benzimidazole, le ZIF-4 cag(DMF) et le ZIF-4 zni. Les calculs sur des composés cristallins proches structuralement du ZIF-62 permettent de calibrer avec une bonne précision  $^{13}\text{C}$  et  $^{15}\text{N}$  mais, à ce stade, pas  $^1\text{H}$  ou  $^{67}\text{Zn}$ . Par la suite, nous avons réalisé les calculs DFT sur une structure « ordonnée » du ZIF-62, c'est-à-dire que nous avons fixé le bIm sur une position. Après avoir simulé les différents spectres expérimentaux 1D et 2D nous avons pu identifier les différents environnements  $^{13}\text{C}$  et  $^{15}\text{N}$  et utiliser les corrélation  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  pour l'attribution des  $^1\text{H}$ .

Enfin nous avons pu mettre en évidence des changements structuraux lorsque le taux de bIm varie dans les ZIF-62 : lorsque celui-ci augmente le désordre statistique augmente aussi. De même lors de la formation d'un verre de ZIF-62, les changements structuraux ont pu être sondé pour mettre en évidence un élargissement des raies RMN provenant la distribution des paramètres RMN qui sont reliés aux distributions de positionnement des ligands autour du centre métallique. Finalement, il semblerait que le bIm et son interaction avec Im joue un rôle important dans la formation du verre de ZIF-62 et dans le chapitre suivant nous allons aborder la dynamique du système et relier cette dynamique et ces changements structuraux avec les propriétés thermiques de température fusion et de transition vitreuse.

### 5.3 Conditions expérimentales

*Figure 5. 2, Figure 5. 14, Figure 5. 24 :*

Les spectres  $^1\text{H}$  (20,0 T / 100kHz) ont été réalisés avec un écho de Hahn avec un champ RF de 238 kHz, temps de recyclage de 1 s et un délai interpulse de 170  $\mu\text{s}$  et 16 scans.

*Figure 5. 3 :*

Le spectre  $^1\text{H}$  écho de Hahn a été réalisé avec un champ RF de 238 kHz, temps de recyclage de 1 s et un délai interpulse de 170  $\mu\text{s}$  et 16 scans sur le ZIF-4 zni (a) à 20,0 T (bleu) et 28,2 T (vert) et (b) à 70 kHz (bleu) et 100 kHz (vert) à 20,0 T.

*Figure 5. 4 :*

Le spectre  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$  CPMAS J-résolu du ZIF-62 (28,2 T / 100 kHz) a été réalisé avec un champ RF de 100 kHz en  $^{13}\text{C}$  et de 250 kHz en  $^1\text{H}$  avec un temps de contact de 500  $\mu\text{s}$  et un temps de recyclage de 0,5 s et 128 scans. Nous avons aussi utilisé un découplage SPINAL64  $^1\text{H}$  de 14 kHz pendant 33,33  $\mu\text{s}$ .

*Figure 5. 9, Figure 5. 8, Figure 5. 11 et Figure 5. 38 :*

Le spectre RMN CP du ZIF-4 zni, ZIF-62 cristallin et vitreux (20,0 T / 100 kHz) a été réalisé avec un champ RF de 141 kHz sur le  $^{13}\text{C}$  et 347 kHz sur le  $^1\text{H}$  et un temps de contact de 500  $\mu\text{s}$ , un temps de recyclage de 0,5 s et 7000 scans. Nous avons aussi utilisé un découplage waltz16 sur le  $^1\text{H}$  de 15 kHz.

L'INEPT du ZIF-4 zni, ZIF-62 cristallin et vitreux (20,0 T / 100 kHz) a été réalisé avec un champ RF de 141 kHz sur le  $^{13}\text{C}$  et 217 Hz sur le  $^1\text{H}$  avec un temps de pompage de 0,5 ms, un temps de recyclage de 0,5 s et 14 000 scans.

*Figure 5. 10 :*

Le spectre RMN 2D CP  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  ZIF-4 cag(DMF) (20,0 T / 50 kHz) a été réalisé avec un champ RF de 50 kHz sur le  $^{13}\text{C}$  et 100 kHz sur le  $^1\text{H}$  et avec un temps de contact de 500  $\mu\text{s}$ , un temps de recyclage de 0,5 s et 1888 scans. Un découplage  $^1\text{H}$  cw à 10 kHz a aussi été utilisé.

Le spectre de double CP ZIF-4 cag(DMF) (20,0 T / 50 kHz) a été réalisé avec un champ RF de 50 kHz sur le  $^{13}\text{C}$  et 100 kHz sur le  $^1\text{H}$  et avec un premier temps de contact de 1000  $\mu\text{s}$  suivie d'un second temps de contact de 500  $\mu\text{s}$ , un temps de recyclage de 0,5 s et 504 scans. Un découplage  $^1\text{H}$  cw à 10 kHz a aussi été utilisé.

*Figure 5. 11 :*

Le spectre RMN double CP du ZIF-4 zni (20,0 T / 100 kHz) a été réalisé avec un champ RF de 141 kHz sur le  $^{13}\text{C}$  et 347 kHz sur le  $^1\text{H}$  et un 1<sup>er</sup> temps de contact de 500  $\mu\text{s}$  et un 2<sup>nd</sup> de 500  $\mu\text{s}$ , un temps de recyclage de 1 s et 96 scans. Une rampe 80-100 a été utilisé et un découplage waltz16 sur le  $^1\text{H}$  de 15 kHz.

*Figure 5. 12 :*

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de saturation récupération de l'Im (7,05 T / 10 kHz) a été réalisé avec un champ RF de 105 kHz pendant 2,375  $\mu\text{s}$ , et une vclist allant de 0,001 s à 256000 s.

*Figure 5. 13 :*

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de saturation récupération du bIm (9,4 T / 10 kHz) a été réalisé avec un champ RF de 77 kHz pendant 3  $\mu\text{s}$ , et une vclist allant de 0,001 s à 256000 s.

*Figure 5. 14, Figure 5. 32, Figure 5. 36(Spectres  $^{15}\text{N}$ ) et Figure 5. 37 (spectres  $^{15}\text{N}$ ) :*

Les spectres  $^{13}\text{C}$  de l'Im et le bIm (7,05 T / 10 kHz) ont été réalisés avec un champ RF de 74 kHz sur le  $^{13}\text{C}$  et de 50 kHz sur le  $^1\text{H}$  avec une rampe 45-55, avec un temps de contact de 1000  $\mu\text{s}$ , un temps de recyclage de 5500 s, un découplage SPINAL64 de 50 kHz et avec 32 scans.

Les spectres  $^{15}\text{N}$  de Im (9,4 T / 10 kHz) ont été réalisés avec un champ RF de 30 kHz sur le  $^{15}\text{N}$  et de 83 kHz sur le  $^1\text{H}$  avec une rampe 90-100, avec un temps de contact de 5000  $\mu\text{s}$ , un temps de recyclage de 3000 s, un découplage SPINAL64 de 50 kHz et avec 238 scans

Les spectres  $^{15}\text{N}$  du bIm, du ZIF-62 pour  $x = 0,25$  et du D-ZIF-62 (17,6 T / 14 kHz) ont été réalisés avec un champ RF de 15 kHz sur le  $^{15}\text{N}$  et de 66 kHz sur le  $^1\text{H}$ , avec un temps de contact de 10000  $\mu\text{s}$ , un temps de recyclage de 1000 s, un découplage SPINAL64 de 50 kHz et avec 400 scans.

Les spectres  $^{15}\text{N}$  du ZIF-4 zni (17,6 T / 14 kHz) ont été réalisés avec un champ RF de 20 kHz sur le  $^{15}\text{N}$  et de 66 kHz sur le  $^1\text{H}$  avec une rampe 47-53 et avec un temps de contact de 4500  $\mu\text{s}$  et un temps de recyclage de 1 s, un découplage SPINAL64 de 50 kHz et avec 3600 scans.

*Figure 5. 16 :*

Le spectre RMN  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$  double CP (20,0 T / 50 kHz) a été réalisé avec un champ de RF de 100 kHz en  $^1\text{H}$  et de 50 kHz en  $^{13}\text{C}$  avec une rampe 80-100, un temps de contact de 1000  $\mu\text{s}$  et 500  $\mu\text{s}$ , un temps de recyclage de 0,5 s, un découplage cw de 10 kHz et 504 scans.

*Figure 5. 18, Figure 5. 26*

Le spectre RMN  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$  HETCOR (28,2 T / 100 kHz), a été réalisé avec un champ de RF de 250 kHz en  $^1\text{H}$  et de 170 kHz en  $^{13}\text{C}$  avec une rampe 85-100, un temps de contact de 1000  $\mu\text{s}$  et 500  $\mu\text{s}$ , un temps de recyclage de 0,5 s, un découplage SPINAL64 de 1,4 kHz et 32 scans.

*Figure 5. 19, Figure 5. 21*

Les spectres RMN  $^{67}\text{Zn}$  (20,0 T / 14 kHz) ont été réalisés avec un champ RF de 25 kHz sur le  $^{67}\text{Zn}$  sélectif de la transition centrale avec un DFS, un découplage SPINAL64 de 50 kHz sur le  $^1\text{H}$ , un temps de recyclage de 1 s et 80960 scans pour le ZIF-4 cag(DMF) et 77440 scans pour le ZIF-4 zni.

*Figure 5. 24, Figure 5. 35 (spectres  $^{13}\text{C}$ )*

Le spectre RMN  $\{^1\text{H}\}^{13}\text{C}$  CP (ZIF-62) (9,4 T / 10 kHz) a été réalisé avec un champ de RF de 33 kHz en  $^{13}\text{C}$  et de 83 kHz en  $^1\text{H}$  avec une rampe 45-55, un temps de contact de 2000, un temps de recyclage de 0,5 s, un découplage SPINAL64 de 70 kHz et 117000 scans.

L'INEPT (D-ZIF-62) (20,0 T / 100 kHz) a été réalisé avec un champ RF de 106 kHz sur le  $^{13}\text{C}$  et 208 Hz sur le  $^1\text{H}$  avec un temps de pompage de 1 ms, un temps de recyclage de 0,5 s et 170000 scans.

*Figure 5. 28 :*

Le spectre RMN HETCOR  $^1\text{H}/^1\text{H}$  D-H3 (20,0 T / 60 kHz) a été réalisé avec un champ RF de 250 kHz, in temps d'échange de 1000  $\mu\text{s}$ , un temps de recyclage 1 s et 32 scans.

*Figure 5. 29 :*

Le spectre RMN HETCOR  $^1\text{H}/^1\text{H}$  D-H3 (20,0 T / 60 kHz) a été réalisé avec un champ RF de 208 kHz, in temps d'échange de 500  $\mu\text{s}$ , un temps de recyclage 0,5 s et 64 scans.

*Figure 5. 34, Figure 5. 36 (spectres  $^{67}\text{Zn}$  pour la phase cristalline du ZIF-62)*

Le spectre RMN  $^{67}\text{Zn}$  CPMG du ZIF-62 (20,0 T / 14 kHz) a été réalisé avec un champ RF de 25 kHz sur le  $^{67}\text{Zn}$ , avec DFS, avec 32 échos, un temps de recyclage de 1 s et 134400 scans.

*Figure 5. 36 :*

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  écho de Hahn du ZIF-62 (20,0 T / 60 kHz) ont été réalisés avec un champ RF de 150 kHz en  $^1\text{H}$ , avec un délai inter-impulsionnel de 170  $\mu\text{s}$ , un temps de recyclage de 0,5 s et 16 scans

*Figure 5. 11 et Figure 5. 39 :*

Les spectres RMN 2D HETCOR INEPT  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$  du ZIF-62 cristallin et vitreux (20,0 T / 100 kHz) ont été réalisés avec un champ RF de 141 kHz sur le  $^{13}\text{C}$  et 217 kHz sur le  $^1\text{H}$  avec un temps de pompage de 0,5 ms, un temps de recyclage de 0,5 s et 14 000 scans.

*Figure 5. 40 :*

Les spectres  $^{67}\text{Zn}$  du ZIF-62 (20,0 T / 14 kHz) de  $x = 0,25$  à  $0,15$  ont été acquis en écho de Hahn avec un champ RF de 25 kHz sur le  $^{67}\text{Zn}$  sélectif de la transition centrale, avec du DFS, un temps de recyclage de 1 s et 228800 scans.

Le spectre  $^{67}\text{Zn}$  du ZIF-62 (20,0 T / 14 kHz)  $x = 0,10$  a été acquis en CPMG avec un champ RF de 25 kHz sur le  $^{67}\text{Zn}$ , avec DFS, avec 32 échos, un temps de recyclage de 1 s et 276000 scans.

Le spectre  $^{67}\text{Zn}$  du ZIF-62 (20,0 T / 14 kHz)  $x = 0,05$  a été acquis en écho de Hahn complet avec un champ RF de 25 kHz sur le  $^{67}\text{Zn}$ , avec DFS, un temps d'écho de 1,5 ms, un temps de recyclage de 1 s et 172480scans.

Le référencement des spectres  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  a été effectué avec du TMS.

Le référencement des spectres  $^{15}\text{N}$  a été effectué avec de l'alanine.

Le référencement des spectres  $^{67}\text{Zn}$  a été effectués avec du  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  saturé.

## 5.4 Références

- [1] A. Phan, C.J. Doonan, F.J. Uribe-Romo, C.B. Knobler, M. O’Keeffe, O.M. Yaghi, Synthesis, Structure, and Carbon Dioxide Capture Properties of Zeolitic Imidazolate Frameworks, *Acc. Chem. Res.* 43 (2010) 58–67. <https://doi.org/10.1021/ar900116g>.
- [2] M. Gustafsson, X. Zou, Crystal formation and size control of zeolitic imidazolate frameworks with mixed imidazolate linkers, *J. Porous Mater.* 20 (2013) 55–63. <https://doi.org/10.1007/s10934-012-9574-1>.
- [3] D.W. Lewis, A.R. Ruiz-Salvador, A. Gómez, L.M. Rodriguez-Albelo, F.-X. Coudert, B. Slater, A.K. Cheetham, C. Mellot-Draznieks, Zeolitic imidazole frameworks: structural and energetics trends compared with their zeolite analogues, *CrystEngComm.* 11 (2009) 2272–2276. <https://doi.org/10.1039/B912997A>.
- [4] E.F. Baxter, T.D. Bennett, A.B. Cairns, N.J. Brownbill, A.L. Goodwin, D.A. Keen, P.A. Chater, F. Blanc, A.K. Cheetham, A comparison of the amorphization of zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) and aluminosilicate zeolites by ball-milling, *Dalton Trans.* 45 (2016) 4258–4268. <https://doi.org/10.1039/C5DT03477A>.
- [5] T.D. Bennett, A.L. Goodwin, M.T. Dove, D.A. Keen, M.G. Tucker, E.R. Barney, A.K. Soper, E.G. Bithell, J.-C. Tan, A.K. Cheetham, Structure and Properties of an Amorphous Metal-Organic Framework, *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010) 115503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.115503>.
- [6] T.D. Bennett, Y. Yue, P. Li, A. Qiao, H. Tao, N.G. Greaves, T. Richards, G.I. Lampronti, S.A.T. Redfern, F. Blanc, O.K. Farha, J.T. Hupp, A.K. Cheetham, D.A. Keen, Melt-Quenched Glasses of Metal–Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 3484–3492. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b13220>.
- [7] S.M. Collins, K.E. MacArthur, L. Longley, R. Tovey, M. Benning, C.-B. Schönlieb, T.D. Bennett, P.A. Midgley, Phase diagrams of liquid-phase mixing in multi-component metal-organic framework glasses constructed by quantitative elemental nano-tomography, *APL Mater.* 7 (2019) 091111. <https://doi.org/10.1063/1.5120093>.
- [8] V. Nozari, C. Calahoo, L. Longley, T.D. Bennett, L. Wondraczek, Structural integrity, meltability, and variability of thermal properties in the mixed-linker zeolitic imidazolate framework ZIF-62, *J. Chem. Phys.* 153 (2020) 204501. <https://doi.org/10.1063/5.0031941>.
- [9] V. Nozari, O. Smirnova, J.M. Tuffnell, A. Knebel, T.D. Bennett, L. Wondraczek, Low-Temperature Melting and Glass Formation of the Zeolitic Imidazolate Frameworks ZIF-62 and ZIF-76 through Ionic Liquid Incorporation, *Adv. Mater. Technol.* 7 (2022) 2200343. <https://doi.org/10.1002/admt.202200343>.
- [10] M. Xiong, X. Zhao, G. Yin, W.-Y. Ching, N. Li, Unraveling the effects of linker substitution on structural, electronic and optical properties of amorphous zeolitic imidazolate frameworks-62 (a-ZIF-62) glasses: a DFT study, *RSC Adv.* 10 (2020) 14013–14024. <https://doi.org/10.1039/C9RA09977H>.
- [11] J. Gandara-Loe, R. Bueno-Perez, A. Missyul, D. Fairen-Jimenez, J. Silvestre-Albero, Molecular Sieving Properties of Nanoporous Mixed-Linker ZIF-62: Associated Structural Changes upon Gas Adsorption Application, *Appl. Nano Mater.* (2021) 10.
- [12] S.-X. Peng, Y.-Y. Zhu, G. Li, Y. Luo, X. Han, S. Liu, Experimental evidence of  $\beta$ -relaxation and its structural origin in ZIF-62 glass, *Soft Matter.* (2023). <https://doi.org/10.1039/D3SM00623A>.
- [13] Z. Shi, A. Arramel, T.D. Bennett, Y. Yue, N. Li, The deformation of short-range order leading to rearrangement of topological network structure in zeolitic imidazolate framework glasses, *iScience.* 25 (2022) 104351. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.104351>.

- [14] E.F. Baxter, T.D. Bennett, C. Mellot-Draznieks, C. Gervais, F. Blanc, A.K. Cheetham, Combined experimental and computational NMR study of crystalline and amorphous zeolitic imidazolate frameworks, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 25191–25196. <https://doi.org/10.1039/C5CP02552D>.
- [15] T.D. Bennett, A.K. Cheetham, A.H. Fuchs, F.-X. Coudert, Interplay between defects, disorder and flexibility in metal-organic frameworks, *Nat. Chem.* 9 (2017) 11–16. <https://doi.org/10.1038/nchem.2691>.
- [16] S. Dissegna, K. Epp, W.R. Heinz, G. Kieslich, R.A. Fischer, Defective Metal-Organic Frameworks, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1704501. <https://doi.org/10.1002/adma.201704501>.
- [17] J. Ren, M. Ledwaba, N.M. Musyoka, H.W. Langmi, M. Mathe, S. Liao, W. Pang, Structural defects in metal–organic frameworks (MOFs): Formation, detection and control towards practices of interests, *Coord. Chem. Rev.* 349 (2017) 169–197. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.08.017>.
- [18] A.W. Thornton, R. Babarao, A. Jain, F. Trousset, F.-X. Coudert, Defects in metal–organic frameworks: a compromise between adsorption and stability?, *Dalton Trans.* 45 (2016) 4352–4359. <https://doi.org/10.1039/C5DT04330A>.
- [19] T. Le Marchand, T. Schubeis, M. Bonaccorsi, P. Paluch, D. Lalli, A.J. Pell, L.B. Andreas, K. Jaudzems, J. Stanek, G. Pintacuda, H-Detected Biomolecular NMR under Fast Magic-Angle Spinning, *Chem. Rev.* 122 (2022) 9943–10018. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00918>.
- [20] Y. Wang, H. Jin, Q. Ma, K. Mo, H. Mao, A. Feldhoff, X. Cao, Y. Li, F. Pan, Z. Jiang, A MOF Glass Membrane for Gas Separation, *Angew. Chem. Int. Ed.* 59 (2020) 4365–4369. <https://doi.org/10.1002/anie.201915807>.
- [21] D. Cala-De Paepe, J. Stanek, K. Jaudzems, K. Tars, L.B. Andreas, G. Pintacuda, Is protein deuteration beneficial for proton detected solid-state NMR at and above 100 kHz magic-angle spinning?, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* 87 (2017) 126–136. <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2017.07.004>.
- [22] S. Laage, A. Marchetti, J. Sein, R. Pierattelli, H.J. Sass, S. Grzesiek, A. Lesage, G. Pintacuda, L. Emsley, Band-Selective  $1\text{H}$ – $^{13}\text{C}$  Cross-Polarization in Fast Magic Angle Spinning Solid-State NMR Spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 17216–17217. <https://doi.org/10.1021/ja805926d>.
- [23] S.G. Cho, Y.G. Cheun, B.S. Park, A computational study of imidazole, 4-nitroimidazole, 5-nitroimidazole and 4,5-dinitroimidazole, *J. Mol. Struct. THEOCHEM.* 432 (1998) 41–53. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(97\)00438-7](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(97)00438-7).
- [24] M. Munowitz, W.W. Bachovchin, J. Herzfeld, C.M. Dobson, R.G. Griffin, Acid-base and tautomeric equilibria in the solid state: nitrogen-15 NMR spectroscopy of histidine and imidazole, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1192–1196. <https://doi.org/10.1021/ja00369a007>.
- [25] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne, First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code, *J. Phys. Condens. Matter.* 14 (2002) 2717. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/301>.
- [26] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.I.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, First principles methods using CASTEP, *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* 220 (2005) 567–570. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.5.567.65075>.
- [27] S. Grimme, Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction, *J. Comput. Chem.* 27 (2006) 1787–1799. <https://doi.org/10.1002/jcc.20495>.
- [28] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple [*Phys. Rev. Lett.* 77, 3865 (1996)], *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997) 1396–1396. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.78.1396>.

- [29] D. Vanderbilt, Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism, *Phys. Rev. B.* 41 (1990) 7892–7895. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7892>.
- [30] C.J. Pickard, F. Mauri, All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts, *Phys. Rev. B.* 63 (2001) 245101. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.245101>.
- [31] J.R. Yates, C.J. Pickard, F. Mauri, Calculation of NMR chemical shifts for extended systems using ultrasoft pseudopotentials, *Phys. Rev. B.* 76 (2007) 024401. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.024401>.
- [32] A.S. Lipton, G.W. Buchko, J.A. Sears, M.A. Kennedy, P.D. Ellis, <sup>67</sup>Zn Solid-State NMR Spectroscopy of the Minimal DNA Binding Domain of Human Nucleotide Excision Repair Protein XPA, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 992–993. <https://doi.org/10.1021/ja003720e>.
- [33] R.S.K. Madsen, A. Qiao, J. Sen, I. Hung, K. Chen, Z. Gan, S. Sen, Y. Yue, Ultrahigh-field <sup>67</sup>Zn NMR reveals short-range disorder in zeolitic imidazolate framework glasses, *Science.* 367 (2020) 1473–1476. <https://doi.org/10.1126/science.aaz0251>.
- [34] M. Deschamps, F. Fayon, S. Cadars, A.-L. Rollet, D. Massiot, <sup>1</sup>H and <sup>19</sup>F ultra-fast MAS double-quantum single-quantum NMR correlation experiments using three-spin terms of the dipolar homonuclear Hamiltonian, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 8024. <https://doi.org/10.1039/c0cp02202k>.
- [35] J.-B. d’Espinose de Lacaillerie, C. Fretigny, D. Massiot, MAS NMR spectra of quadrupolar nuclei in disordered solids: The Czjzek model, *J. Magn. Reson.* 192 (2008) 244–251. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2008.03.001>.
- [36] A.M. Bumstead, M.L. Ríos Gómez, M.F. Thorne, A.F. Sapnik, L. Longley, J.M. Tuffnell, D.S. Keeble, D.A. Keen, T.D. Bennett, Investigating the melting behaviour of polymorphic zeolitic imidazolate frameworks, *CrystEngComm.* 22 (2020) 3627–3637. <https://doi.org/10.1039/D0CE00408A>.
- [37] Pierre Florian, Franck Fayon, *Modern Methods in Solid-state NMR*, 2018. 10.1039/9781788010467-00356 (accessed September 7, 2023).
- [38] S. Sham, G. Wu, Zinc-<sup>67</sup>NMR study of tetrahedral and octahedral zinc sites with symmetrical oxygen, nitrogen, and sulfur ligands, *Can. J. Chem.* 77 (1999) 1782–1787. <https://doi.org/10.1139/v99-154>.
- [39] A. Qiao, T.D. Bennett, H. Tao, A. Krajnc, G. Mali, C.M. Doherty, A.W. Thornton, J.C. Mauro, G.N. Greaves, Y. Yue, A metal-organic framework with ultrahigh glass-forming ability, *Sci. Adv.* 4 (2018). <https://doi.org/10.1126/sciadv.aao6827>.
- [40] S.-X. Peng, Z. Yin, T. Zhang, Q. Yang, H.-B. Yu, M.-H. Zeng, Vibration assisted glass-formation in zeolitic imidazolate framework, *J. Chem. Phys.* 157 (2022) 104501. <https://doi.org/10.1063/5.0109885>.

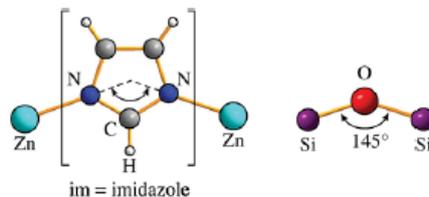


**Chapitre 6 :**  
**Dynamiques dans le ZIF-62 : cristal, verre et liquide**  
**de haute température**



## 6 Dynamiques dans le ZIF-62 : cristal, verre et liquide de haute température

La capacité de former un verre à partir de l'état liquide est une propriété très intéressante permettant ainsi pour les ZIFs la formation de verres poreux, sans joint de grains et moulable pouvant ainsi trouver des applications innovantes en tant que membranes [1,2] ou matrice vitreuse. [3,4] L'étude de la formation du verre a toujours été un sujet d'intérêt [5–7] et l'origine de la transition vitreuse fait encore débat [8–12] en particulier pour les nouveaux matériaux pouvant présenter une transition vitreuse tels que les MOFs vitreux. Cela pose question sur la validité de l'application des modèles de transitions vitreuses des oxydes pour ces types de matériaux hybrides non oxydes. Généralement, les ZIFs sont souvent comparés avec les verres de silice ( $\text{SiO}_2$ ) du fait de leur ressemblance structurale (angle de liaison Si-O-Si et M-Im-M) (*Figure 6. 1*). [13]



*Figure 6. 1 : Schéma de l'analogie entre les ZIFs et les zéolithes. [13]*

Cependant, ils présentent aussi des différences notables comme le fait que les verres de ZIFs ne recristallisent pas après un traitement thermique. C'est une conséquence directe de l'effondrement irréversible des pores internes observé lors du chauffage et mis en évidence par la densification plus forte du verre que celle du cristal. [14] Ceci contraste avec l'augmentation du volume libre observé dans les verres d'oxydes (*Figure 6. 2*). [15] Ce comportement d'effondrement du réseau rappelle ce qu'il est possible de voir sur les zéolithes. [16–18] Il est cependant intéressant de noter que dans le ZIF-4 l'effondrement des pores qui conduit à la formation d'une phase amorphe vers  $330^\circ\text{C}$  est suivi de la formation d'une phase cristalline de haute densité vers  $500^\circ\text{C}$ , bien en dessous de la fusion qui a lieu vers  $590^\circ\text{C}$ . [19] Le paysage énergétique exploré par les différentes configurations des MOFs peut donc être complexe.

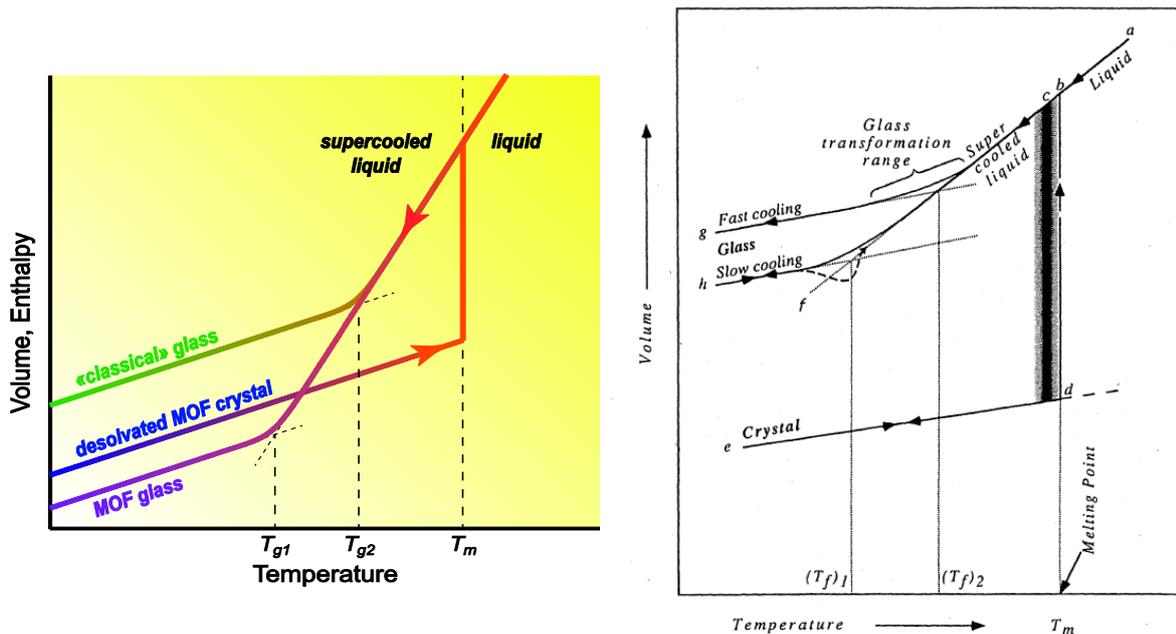


Figure 6. 2 : Schéma (gauche) du comportement du volume en fonction/enthalpie en fonction de la température lors du chauffage d'un cristal de MOF (désolvaté) à l'état fondu et de son refroidissement pour former un verre "classique" ou un verre de MOF et (droite) diagramme volume-température pour la formation d'un liquide vitreux. [15]

Comme présenté dans le chapitre 2 sur le ZIF-4, l'étude de l'état liquide du ZIF-4 propose un mécanisme de fusion, vue par la simulation de dynamique moléculaire premiers principes (*First-Principles Molecular Dynamic*, FPMD), mettant en évidence un décrochage du ligand, ici l'Im, formant ainsi un zinc (Zn) « sous-coordonné », c'est-à-dire de coordinance trois  $^{[III]}\text{Zn}$  (Figure 6. 3, II), pendant un laps de temps très court,  $\sim 400$  fs et à très haute température, c'est-à-dire supérieur à 1200 K. Cette espèce sous-coordonnée étant chimiquement très instable elle va recréer une liaison avec un autre Im (possédant un azote non lié) pour reformer un Zn en coordinance quatre (Figure 6. 3, III). [20]

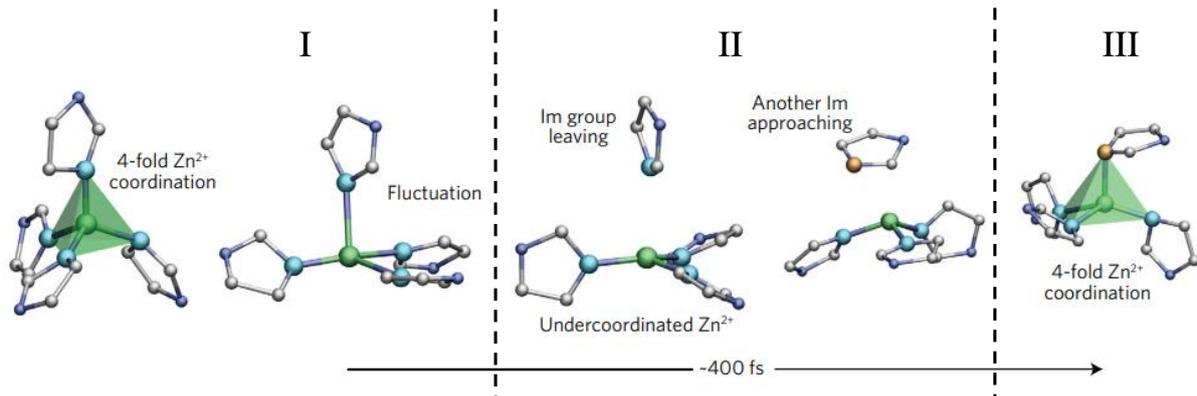


Figure 6. 3 : Mécanisme de fusion du ZIF-4 proposé par R. Gaillac et al. L'étape I correspond à la fluctuation autour du tétraèdre de zinc, l'étape II au décrochage de Im et approche d'un autre Im et l'étape III au rattachement de ce nouvel Im. [20]

Ce mécanisme de fusion montre une diffusion de l'Im au sein du réseau, en analogie avec ce qui a été proposé comme mécanisme de la transition vitreuse dans les silicates par I. Farnan et J. F. Stebbins en 1994. [11] En effet, ces derniers ont montré un échange entre les espèces Q3 et Q4 (Figure 6. 4) avec la formation d'une espèce intermédiaire « sur-coordonnée », SiO<sub>5</sub> très instable (Figure 6. 4, phase II), reformant ainsi une espèce Q3 et Q4 (Figure 6. 4, phase III). Ce mécanisme se base sur la diffusion de l'oxygène au sein du réseau silicaté que l'on sait être via la loi de Eyring relié à la viscosité, [21] paramètre central de la transition vitreuse (Figure 6. 4). [11]

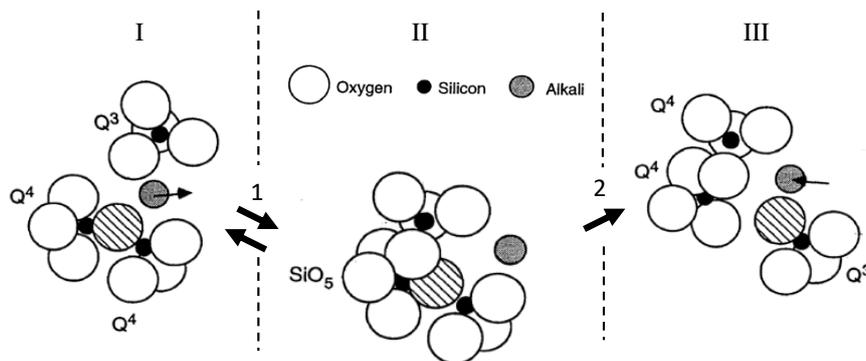


Figure 6. 4 : Schéma du mécanisme d'échange d'environnements de silicium dans une silice (SiO<sub>2</sub>) liquide. Le rond grisé correspond à un oxygène qui diffuse. [11]

Ici l'analogie entre l'Im et l'oxygène semble se faire assez naturellement, avec la formation d'une espèce transitoire (Figure 6. 3, II), « sous-coordonnée » pour le ZIF-4 et « sur-coordonnée » pour la silice (SiO<sub>2</sub>), pour finalement reformer une espèce stable (Figure 6. 3 et Figure 6. 4, III). Malgré le fait que l'un soit un mécanisme de fusion et l'autre de transition

vitreuse leurs comportements restent très similaires et se produisent tous deux à l'état liquide. Cependant, le mécanisme proposé par Farnan et Stebbins a été observé expérimentalement par RMN *in situ* à haute température alors que le mécanisme proposé par Gaillac *et al.* est quant à lui proposé principalement à partir de résultats de simulations FPMD. Ce mécanisme de fusion du ZIF-4 est ainsi proposé comme un mécanisme de fusion générique des ZIFs. [20] Néanmoins, tous les résultats observés par la FPMD sur le fort taux de présence de  $^{111}\text{Zn}$  (> 50 % à 1500 K) ainsi que les décrochages et raccrochages des Im se produisent à des températures très élevées, supérieures à 1200 K. Et à ces températures le ZIF-4 et ZIF-62 sont déjà décomposés car ils se décomposent tous deux autour de 870 K sous atmosphère neutre. C'est pour cela que nous avons souhaité investiguer les phénomènes se produisant dans le liquide et pendant le chauffage. Pour cela nous avons effectué les expériences sur le ZIF-62, pour lequel ce mécanisme de fusion est aussi accepté. [22] Le ZIF-62 est un meilleur candidat que le ZIF-4 car il possède une plage de travail en température plus étendue que celle du ZIF-4, qui fond autour de 590°C alors que le ZIF-62 fond autour de 430°C (pour  $x = 0,25$ ) et tous deux se décomposent autour de 600°C sous atmosphère neutre.

## 6.1 Caractérisation structurale du ZIF-62 cristallin et vitreux par RMN du solide pour la dynamique

Dans cette étude nous nous sommes focalisés sur deux compositions du ZIF-62  $[\text{Zn}(\text{Im})_{2-x}(\text{bIm})_x]$ , pour  $x = 0,25$  et pour  $x = 0,05$ , ces compositions forment toutes les deux des verres de ZIF-62 et permettent d'avoir un meilleur contraste sur les résultats. Les deux échantillons ont été synthétisés par mécanosynthèse, avec le protocole décrit dans le chapitre 3. La structure a été vérifiée par PDRX (*Figure 6. 5*) et RMN du solide, présentée par la suite, enfin leur température de fusion et de transition vitreuse ont été mesurées par DCS couplé avec ATG pour contrôler les éventuelles pertes de masse (*Figure 6. 6*) et se placer dans de bonnes conditions pour les expériences *in situ*.

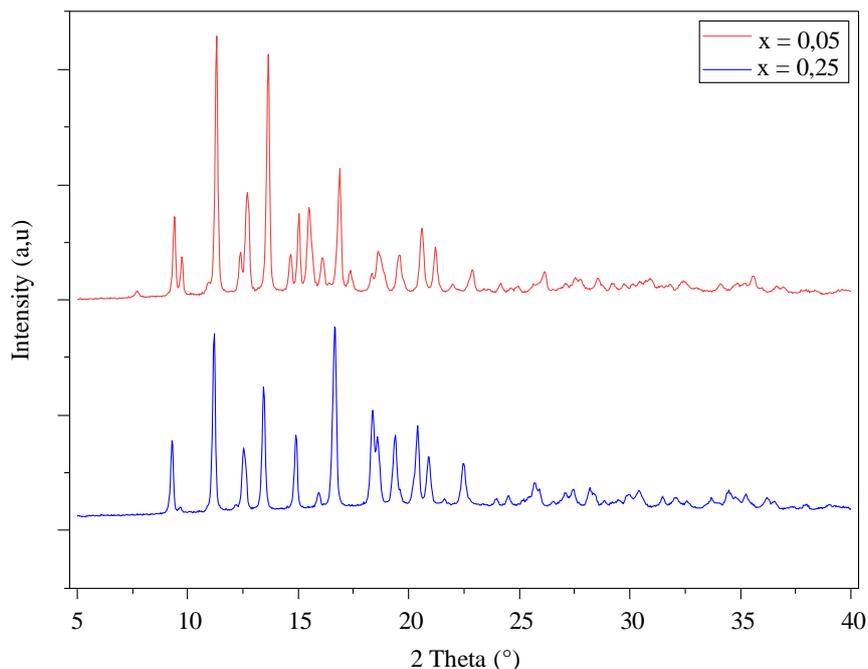


Figure 6. 5 : Diagramme PXRD de  $x = 0,25$  (bleu) et  $x = 0,05$  (rouge).

Tout d'abord, nous avons commencé par caractériser par RMN du solide les phases vitreuses des deux échantillons en les comparant avec leurs phases cristallines respectives. Cette étape nous a permis dans un premier temps de vérifier que les échantillons vitreux avaient conservé leur structure sans se décomposer puis dans un second temps de vérifier la formation de la phase vitreuse. Les verres de ZIF-62 ont été directement formés dans le creuset en nitrure de bore (BN), avec le dépôt platine permettant le chauffage ; en chauffant progressivement jusqu'au-dessus de la température de fusion ( $430^{\circ}\text{C}$ ) puis en effectuant une trempe thermique, le tout sous azote. Cela permet tout d'abord d'observer au cours du chauffage les différents phénomènes se produisant sur la structure cristalline puis d'observer les différents phénomènes se produisant sur la structure vitreuse avec les mêmes conditions expérimentales.

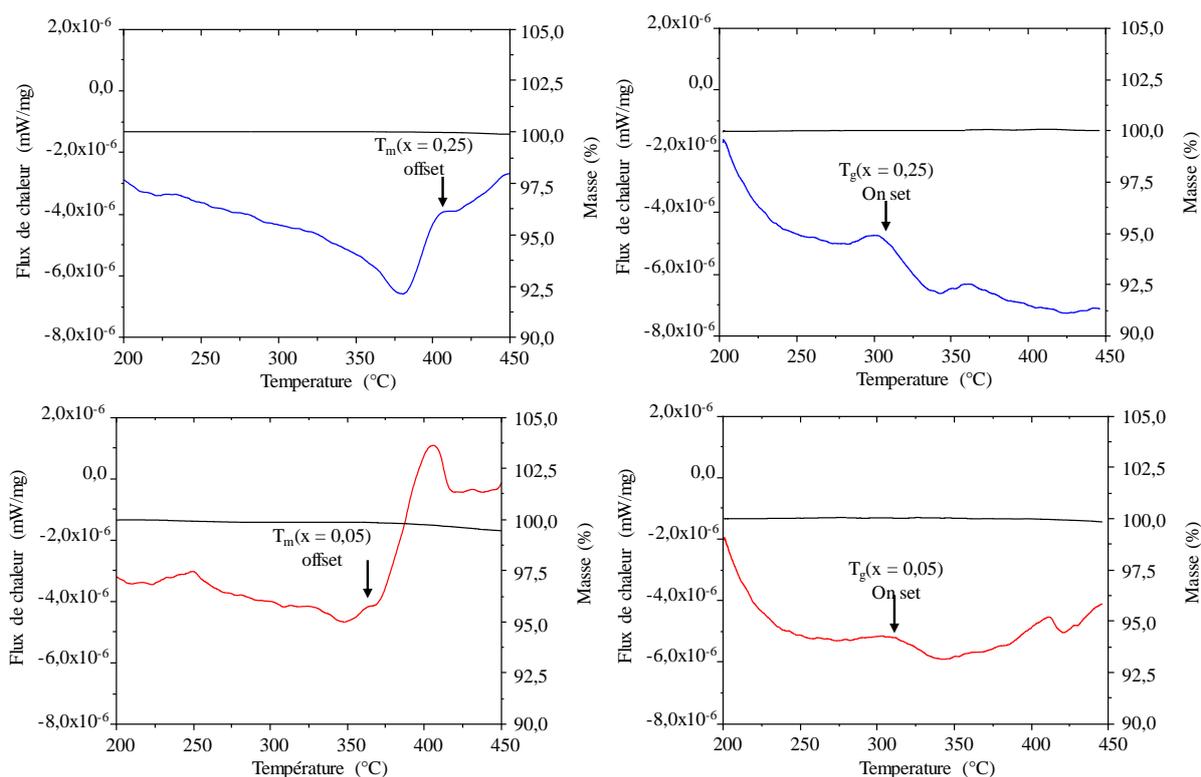


Figure 6. 6 : Courbes DSC/ATG de  $x = 0,25$  (haut) et  $x = 0,05$  (bas) sous argon.

Les spectres RMN MAS du  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  du ZIF-62, pour  $x = 0,25$  et pour  $x = 0,05$ , mettent en évidence une résolution partielle des sites pour la forme cristalline (Figure 6. 7 et Figure 6. 8, spectre bleu). L'absence de raies fines est une conséquence de la distribution statistique de Im/bIm autour des centres métalliques ( $\text{Zn}^{2+}$ ), ce qui entraîne un désordre local sur la phase cristalline (Figure 6. 7 et Figure 6. 8). [22,23] Pour les deux compositions, les raies de la phase vitreuse s'élargissent en raison du désordre structurel à grande échelle, provoqué par la formation du verre et sans perte de l'intégrité des ligands, avec des positions de carbones spécifiques facilement identifiables dans les deux spectres (Figure 6. 7 et Figure 6. 8). Sur les spectre  $^{13}\text{C}$  des ZIF-62 vitreux, aucun signal n'a été observé autour de 135 ppm, attribué à l'Im non coordonné comme vue dans la littérature, [22] et aucun signal relié à des Im non-coordonnés signal autour 144,8 ; 125,4 ; 115,6.[24]

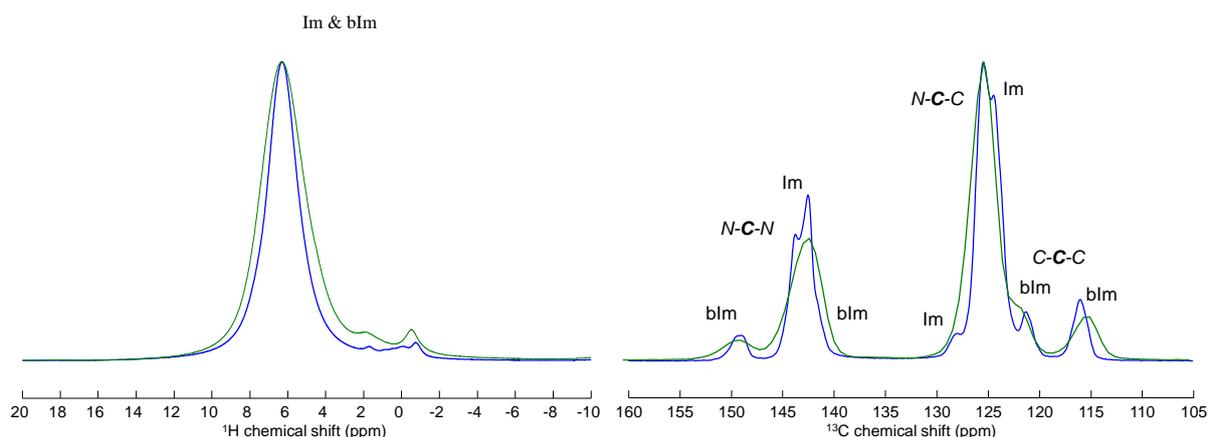


Figure 6. 7 : Spectres RMN MAS (9,4 T / 10 kHz) de la composition  $x = 0,25$ . À gauche :  $^1\text{H}$  du cristallisé (bleu) et du verre (vert) À droite : polarisation croisée  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  du cristallisé (bleu) et du verre (vert) et un temps de contact de 1,0 ms (10 kHz / 9,4 T).

De plus, là où il serait possible d'observer un signal de l'Im non-coordonné est en  $^{15}\text{N}$ , où le signal de l'Im est attendu autour de 222 ppm [25] et rien n'est observé. (Figure 6. 9 et Figure 6. 10) Ce qui laisse penser à première vue qu'il ne reste aucun Im non-coordonné dans les verres de ZIF-62.

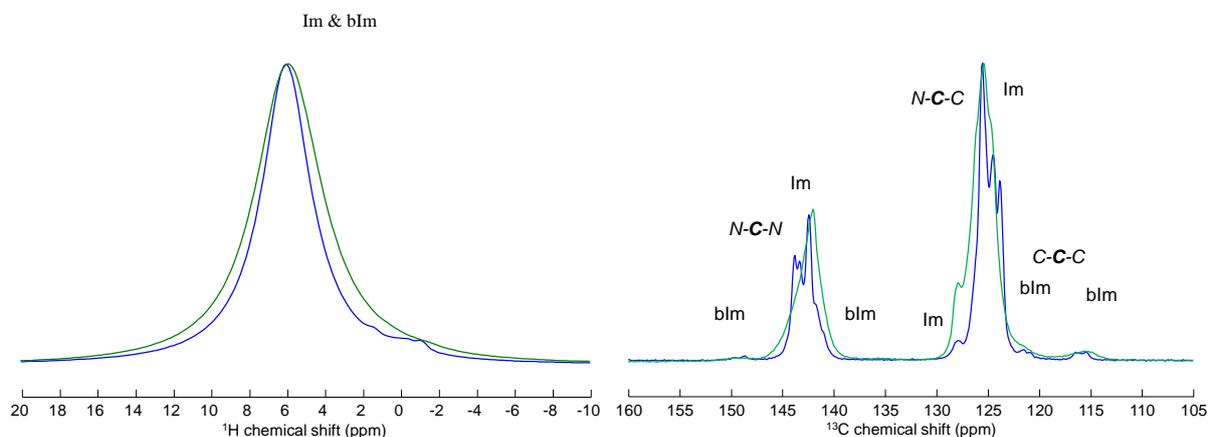


Figure 6. 8 : Spectres RMN MAS (9,4 T / 10 kHz) de la composition  $x = 0,05$ . À gauche :  $^1\text{H}$  du cristallisé (bleu) et du verre (vert) À droite : polarisation croisée  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  du cristallisé (bleu) et du verre (vert) et un temps de contact de 1,0 ms (10 kHz / 9,4 T).

Cela prouve donc que dans le verre, et peut-être dans le liquide de haute température, les ligands restent intacts et coordonnés aux centres métalliques ; par conséquent, le désordre

structurel provient principalement de la distribution chimique du positionnement Im et bIm autour du zinc.

La RMN du  $^{67}\text{Zn}$  quant à elle fournit des informations sur l'environnement proche du zinc. Pour  $x = 0,25$  vitreux, il est clair que la forme de raie en  $^{67}\text{Zn}$  est caractérisée par une composante unique qui peut être modélisée avec précision à l'aide d'une forme de raie dite de Czjzek, [26] comme cela a été observé précédemment à des champs magnétiques ultra-élevés (35 T). [27] Ce type d'élargissements de raies indiquent distinctement un désordre structurel dans l'état vitreux. (Figure 6. 9, Figure 6. 8 et Figure 6. 9). L'hypothèse sous-jacente à ce modèle est qu'il existe une distribution totalement aléatoire (gaussienne) des environnements structuraux du Zn (distances de liaison Zn - N, angles de liaison  $\widehat{\text{ZnN}\overline{\text{Zn}}$  et  $\widehat{\text{N}\overline{\text{Zn}}\text{N}}$ , etc.). Ceci est néanmoins très similaire à ce qui est toujours observé pour les espèces coordonnées tétraédriques dans les verres d'oxyde, tels que l'aluminium [28] ou le magnésium. [29] Cela suggère donc que ce sont les électrons impliqués dans la liaison Zn - N qui contrôlent l'interaction quadripolaire (c'est-à-dire le gradient de champ électrique ressenti par Zn) et donc que sa distribution provient d'un désordre positionnel aléatoire de l'azote avec peu d'influence de l'orientation du ligand.

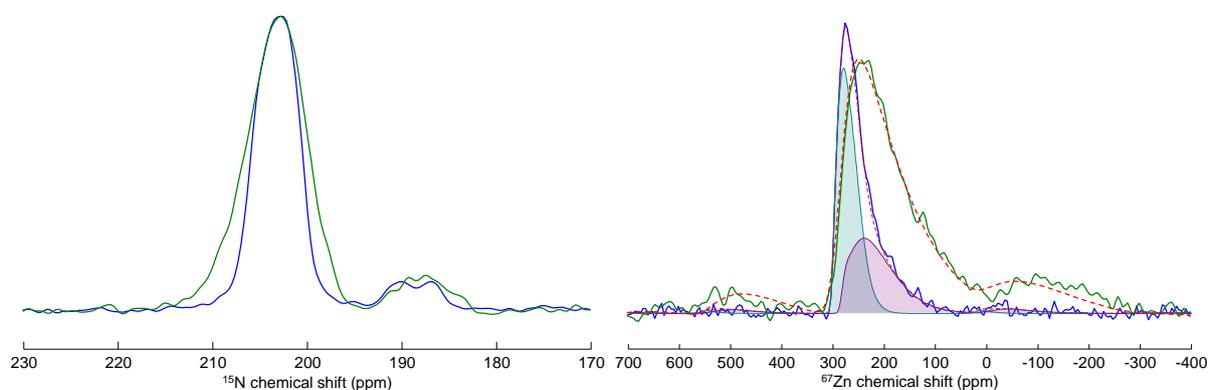
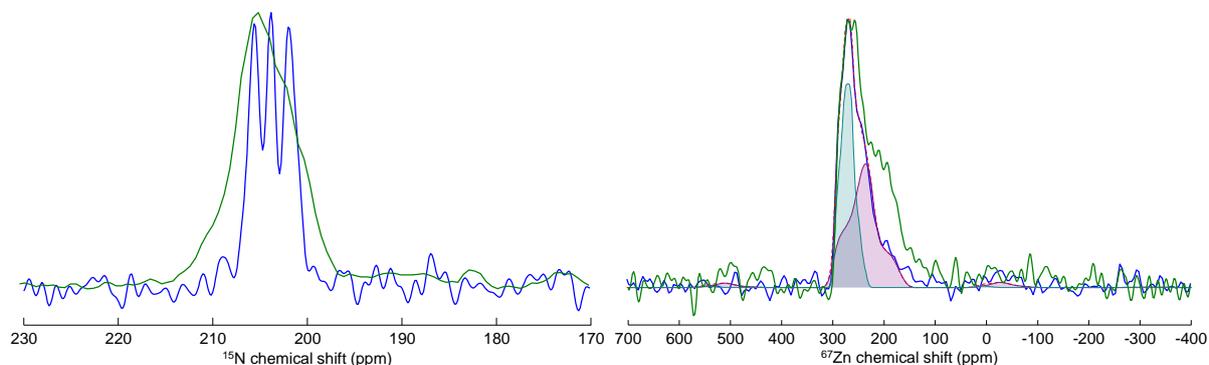


Figure 6. 9 : Spectres RMN MAS de  $x = 0,25$ . À Gauche : spectres  $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$  CP (17,6 T / 14 kHz) de  $x = 0,25$  cristallisé (bleu) et vitreux (vert). À droite : spectres RMN  $^{67}\text{Zn}$  (20,0 T / 14 kHz) cristallisé (bleu, CPMG 12 échos) avec les différentes contributions sous le spectre) et vitreux (vert, écho de Hahn complet, simulation Czjzek en rouge) (14 kHz / 20,0 T) avec DFS sur la transition centrale.

En ce qui concerne le ZIF-62 vitreux, pour  $x = 0,05$ , la présence de petites quantités de ZIF-4 zn compliquent les spectres de  $^{67}\text{Zn}$ . En effet, il a été vu que pour des taux faibles en bIm,  $\leq 0,05$ , selon l'homogénéité de l'échantillon, une certaine zone de l'échantillon pouvait

être enrichie en Im et donc avoir une structure se rapprochant du ZIF-4 localement et pouvant ainsi mener à la formation de ZIF-4 zni au sein du ZIF-62 (*Figure 6. 10*). [30] Comme le ZIF-4 cristallin présente un temps de relaxation transversal nettement plus important que celui de la phase ZIF-62 vitreuse, il est observé de façon disproportionnée lors de l'expérience de type écho de Hahn complet qui a été utilisée ici pour obtenir le spectre  $^{67}\text{Zn}$ .



*Figure 6. 10 : Spectres RMN MAS de  $x = 0,05$ . À gauche : spectres  $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$  CP de  $x = 0,25$  cristallisé (bleu) et vitreux (vert). À droite : spectres RMN  $^{67}\text{Zn}$  cristallisé (bleu, CPMG 8 échos) avec les différentes contributions sous le spectre ainsi que la simulation (pointillé rouge) et vitreux (vert, écho de Hahn complet) (20,0 T / 14 kHz avec DFS sur la transition centrale).*

Finalement, afin de d'étudier la dynamique de formation du verre de ZIF-62 nous avons élaboré les verres de D-ZIF-62 ont directement dans le creuset en nitrure de bore pendant les expérimentations en leur faisant subir une trempe après être passé par le liquide de haute température. Les images (*Figure 6. 11*) et les spectres RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ , et  $^{67}\text{Zn}$  (*Figure 6. 7*, *Figure 6. 8*, *Figure 6. 9* et *Figure 6. 10*) montrent bien la formation du verre de D-ZIF-62. Et se sont ces verres de D-ZIF-62 qui nous servons pour étudier la dynamique du système.

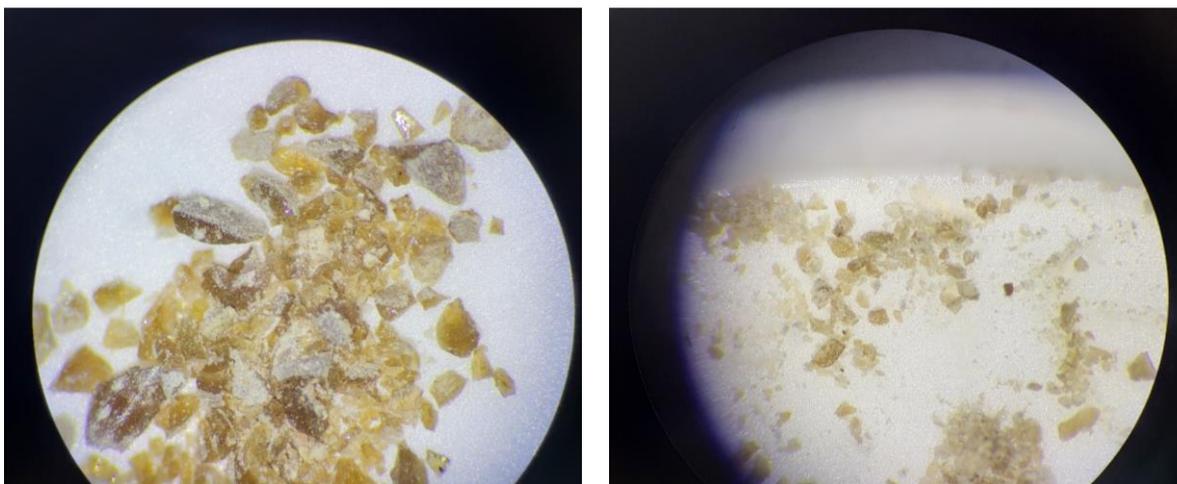


Figure 6. 11 : Images sous loupe binoculaire des verres de D-ZIF-62, pour  $x = 0,25$  (gauche) et  $x = 0,05$  (droite) réalisés au sein du creuset pendant les expériences in situ.

## 6.2 Modèle de simulation de la dynamique via EXPRESS

Afin de simuler la dynamique du système en température nous avons utilisé le logiciel EXPRESS (abréviation de *Exchange Program for Relaxing Spin Systems*) [31] qui simule les formes des raies RMN et les temps de relaxation pour un système donné dans lequel les interactions de spin dominantes sont modulées par des dynamiques de saut complexes et multisites. Les paramètres RMN tels que le couplage quadripolaire ( $C_Q$ ), l'asymétrie quadripolaire ( $\eta_Q$ ), l'anisotropie du déplacement chimique ( $\delta_{CSA}$ ) et le déplacement chimique isotrope ( $\delta_{iso}$ ) nous ont défini les paramètres d'entrée du logiciel EXPRESS pour simuler la dynamique observée. Tous ces paramètres RMN associés à des mouvements moléculaires modélisés à l'aide des angles d'Euler ( $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$ ) reliant les différentes orientations du tenseur quadripolaire et de constante(s) d'échange ( $k$ ) donnant la fréquence de saut, nous ont permis de moduler la forme des spectres et/ou le  $C_Q$  moyen et le  $\eta_Q$  moyen. La convention des angles d'Euler est la convention Rose, [32] c'est-à-dire :  $\alpha$  crée une rotation autour de l'axe  $z$  du système des axes principaux du tenseur, puis  $\beta$  autour de  $y'$  et enfin  $\gamma$  effectue finalement une rotation autour de  $z''$ . Les mouvements angulaires (angles d'Euler) créent un couplage quadripolaire apparent ( $\bar{C}_Q$ ) et une asymétrie quadripolaire apparente ( $\bar{\eta}_Q$ ), qui est une valeur moyennée du  $C_Q$  et  $\eta_Q$  du à la dynamique du système. La constante d'échange ( $k$ ) modifie aussi légèrement la forme de raie du spectre mais son effet est moindre comparé aux variations angulaires, tout au moins dans la gamme de fréquence explorée dans les ZIF62. Il faut en effet

rappeler que lorsque la fréquence de saut est très supérieure à la fréquence quadripolaire la forme de raie ne dépend plus que des orientations relatives entre les sauts. Cela produit un spectre qui est rendu par les paramètres moyens  $\bar{C}_Q$  et  $\bar{\eta}_Q$  et est indépendant de la fréquence d'échange. Nous avons cependant traité le cas le plus général et tous ces effets sur les spectres nous ont permis d'estimer la valeur de la constante d'échange ( $k$ ) et des mouvements angulaires pour notre système.

Notre modèle, considère donc deux types de mouvements de l'Im. Le premier des oscillations dans le plan de l'Im, avec une amplitude angulaire de  $2\varphi$  à la fréquence  $k_\varphi$  et des oscillations hors du plan de l'Im, avec une amplitude angulaire de  $2\omega$  à la fréquence  $k_\omega$  (Figure 6. 12).

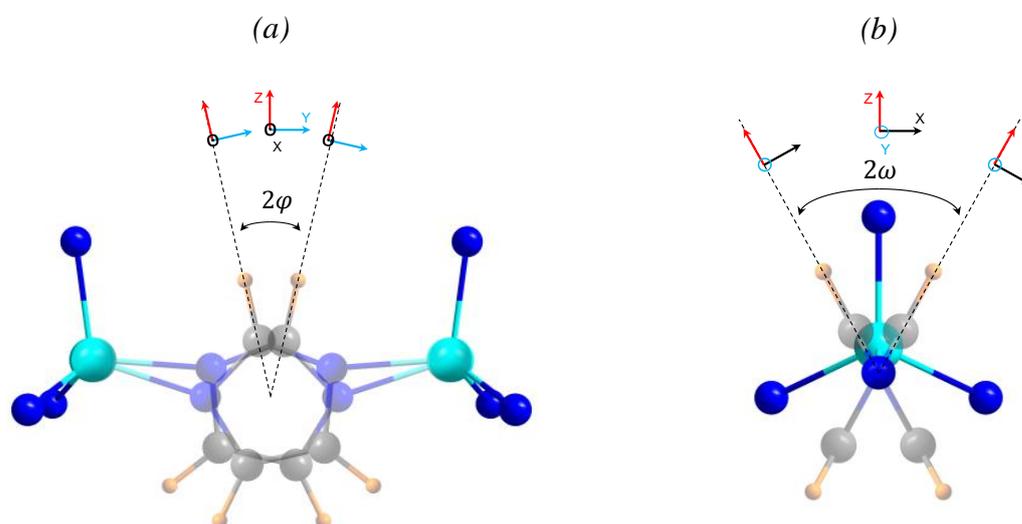


Figure 6. 12 : Schéma de l'oscillation dans le plan de l'imidazole,  $2\varphi$  (a) et de l'oscillation hors plan  $2\omega$  (b).

Les deux oscillations affectent les spectres  $^2\text{H}$  mais pas de la même manière, en effet, l'oscillation dans le plan  $2\varphi$ , va affecter les discontinuités externes tandis que l'oscillation hors du plan  $2\omega$  affecte principalement le centre des spectres.

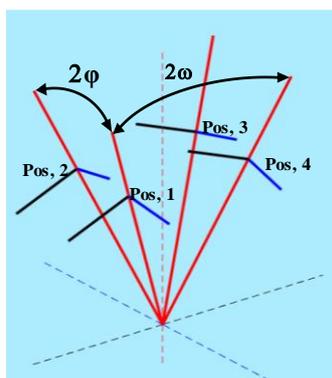


Figure 6. 13 : Schéma des quatre positions explorées par le logiciel EXPRESS. Les axes principaux du tenseur quadripolaire sont représentés en noir, bleu et rouge pour les composantes y, x et z respectivement.

Compte tenu des temps de calcul important mis en jeux dans cette étude, nous avons dû simplifier le modèle en ne considérant qu'un seul des trois deutériums du cycle de l'Im effectuant un saut à 4 sites, (Figure 6. 13) la prise en compte des 3 positions multipliant par 3 les temps de calcul. Cependant, nous avons vérifié sur quelques cas les effets des autres deutériums qui se n'avèrent ne pas affecter les spectres de manières drastiques. La Figure 6. 14 montre l'effet des différentes positions sur un spectre deutérium pour un angle  $\varphi = 20^\circ$  et  $\omega = 30^\circ$  avec une constante d'échange fixe. Nous pouvons voir des différences en fonction de la position du deutérium mais ces différences ne sont pas majeures et sont quasiment équivalente au niveau d'erreur induit par l'échantillonnage pour simuler un échantillon de poudre.

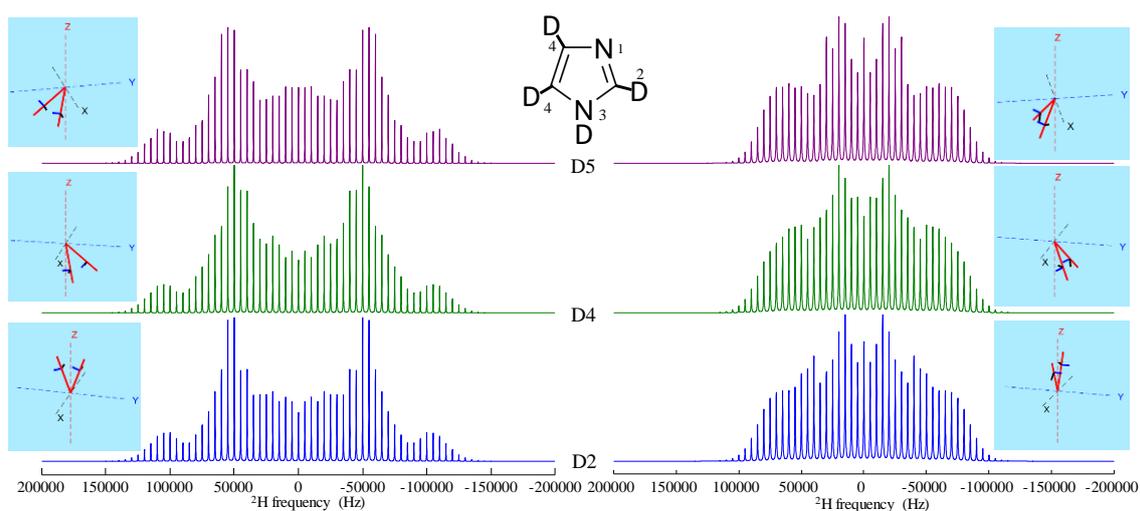


Figure 6. 14 : Spectres RMN  $^2\text{H}$  simulés par EXPRESS (9,4 T / 5 kHz) des différentes positions du deutérium dans la molécule d'Im. A gauche les spectres pour  $\varphi$  et à droite les spectres pour  $\omega$ .

Cela induit bien évidemment des approximations qui se reflètent, de manière plus marquées sur les spectres à haute température, par un écart plus important entre la simulation et les spectres expérimentaux. Enfin, même si le modèle est simple et ne prend pas en compte la totalité des mobilités possibles, il rend compte de manière précises les phénomènes mesurés par RMN  $^2\text{H}$  in situ.

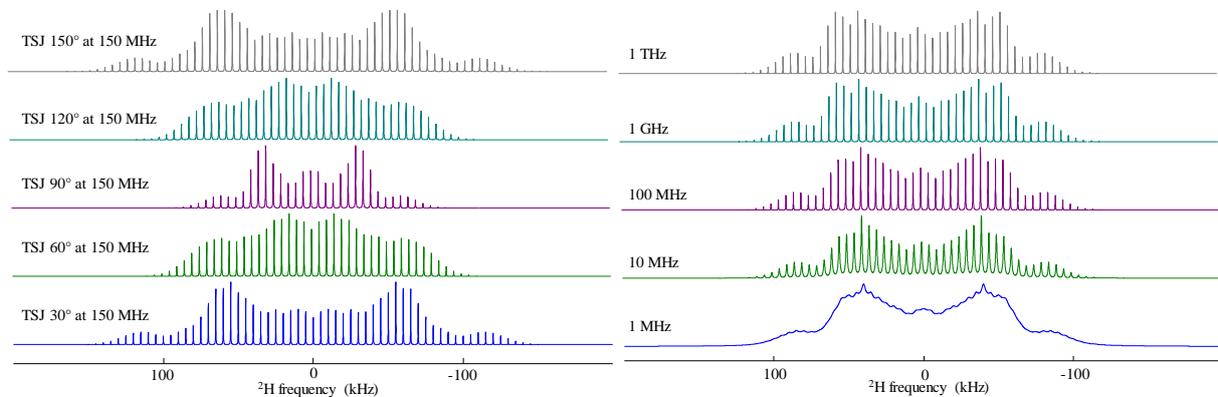
Pour la suite de cette étude, un script Matlab (R2017a), élaboré au laboratoire, exécutant automatiquement les simulations EXPRESS a été utilisé. (Figure annexe 1) Le principe du script était de construire une liste de constantes d'échange et d'angles comme paramètres d'entrée, puis de sélectionner le modèle de simulation souhaité, RMN MAS  $^2\text{H}$  sans CSA dans notre cas. Ensuite, le script fait boucler chaque paramètre entre eux permettant d'avoir toute les combinaisons possibles. Sur cette base, une carte des spectres théoriques a été construite, stockée dans un fichier ".mat", puis comparée au spectre expérimental pour calculer un écart-type (Eq. 6. 1) (ici, toutes les données ont le même nombre de points). Cela nous a permis de quantifier l'erreur et d'avoir une comparaison plus précise entre les spectres expérimentaux et les spectres simulés qu'une simple estimation « visuelle » comme cela est majoritairement le cas dans la littérature.

$$StDev = \sum ((V_{experimental} - V_{simulation})^2) \quad \text{Eq. 6. 1}$$

avec  $V_{experimental}$  valeur normalisée expérimentale de l'intensité et  $V_{simulation}$  valeur normalisée simulée de l'intensité. L'ensemble des paramètres qui a fourni la  $StDev$  le plus bas a été choisi comme la meilleure simulation.

La première carte a été créée avec un maillage comportant un pas angulaire de  $2^\circ$  pour des angles allant de  $4^\circ$  à  $25^\circ$  et un pas de constante d'échange de 5 MHz entre 5 MHz et 80 MHz. Ceci a permis de localiser la région d'erreur minimale et nous avons ensuite généré plusieurs cartes avec un maillage plus fin ayant un pas angulaire de  $1^\circ$  et un pas de constante d'échange de 2 MHz. L'étendue des angles et des constantes d'échange pour chaque carte a été ajustée à chaque température en fonction du minimum local de  $StDev$  trouvé avec la première carte. Les barres d'erreur mesurent la sensibilité du modèle : elles définissent la plage de paramètres dans laquelle aucune variation significative de  $StDev$  n'est observée (moins de 0,5 % de la variation de  $StDev$ ). Les barres d'erreurs sont principalement sensibles au rapport signal/bruit des spectres et dans une moindre mesure à l'adéquation du modèle au spectre. Les calculs ont été réalisés sur le centre de calculs CaSciModOT, chaque carte a pris environ 5 jours

de calculs avec un parallélisme sur 40 cœurs de 512 GB de mémoire sur un AMD Epyc 7702 à 2 GHz de plus d'autres carte simulations (10) plus petite ont pris environ 7 jours sur un ordinateur HP, avec 16 GB de RAM et un processeur INTEL core i5 vPRO à 2.4 GHz.



*Figure 6. 15 : Spectres simulés par EXPRESS montrant l'effet de l'amplitude angulaire sur un saut de deux sites à 150 MHz sur la forme des raies (gauche). Et l'effet de la constante d'échange sur la forme des raies avec les mêmes paramètres de notre modèle (saut de quatre sites avec  $\varphi = 14^\circ$  et  $\omega = 24^\circ$ ) (droite).*

Pour contrôler visuellement la qualité des simulations, il est possible de tracer l'évolution des constantes d'échanges et des angles en fonction de  $StDev$  (Figure 6. 16). Ces cartes 3D permettent de visualiser facilement si les paramètres de simulations convergent vers une solution unique ou vers un plateau de valeurs possibles. Sur la Figure 6. 16 (a) et (d), les cartes d'échantillonnages des angles,  $\omega$  hors du plan et  $\varphi$  dans le plan de l'Im, mettent en évidence des minima (points rouges) locaux assez bien définis. Les angles semblent aussi moins bien définis à basse température car pour des angles autour de  $5^\circ$  nous arrivons dans la limite de la sensibilité du modèle. En ce qui concerne les cartes d'échantillonnages des constantes d'échange  $k_\omega$  hors du plan et  $k_\varphi$  dans le plan de l'Im, les minima (points rouges) ne semblent pas aussi bien définis que pour les angles, cela pourrait signifier qu'à plus haute température les fréquences des constantes d'échanges commencent à être significativement plus grande que la constante de couplage quadripolaire et donc que leurs effets sur les spectres deviennent moins importants que l'effet des angles, comme attendu théoriquement.

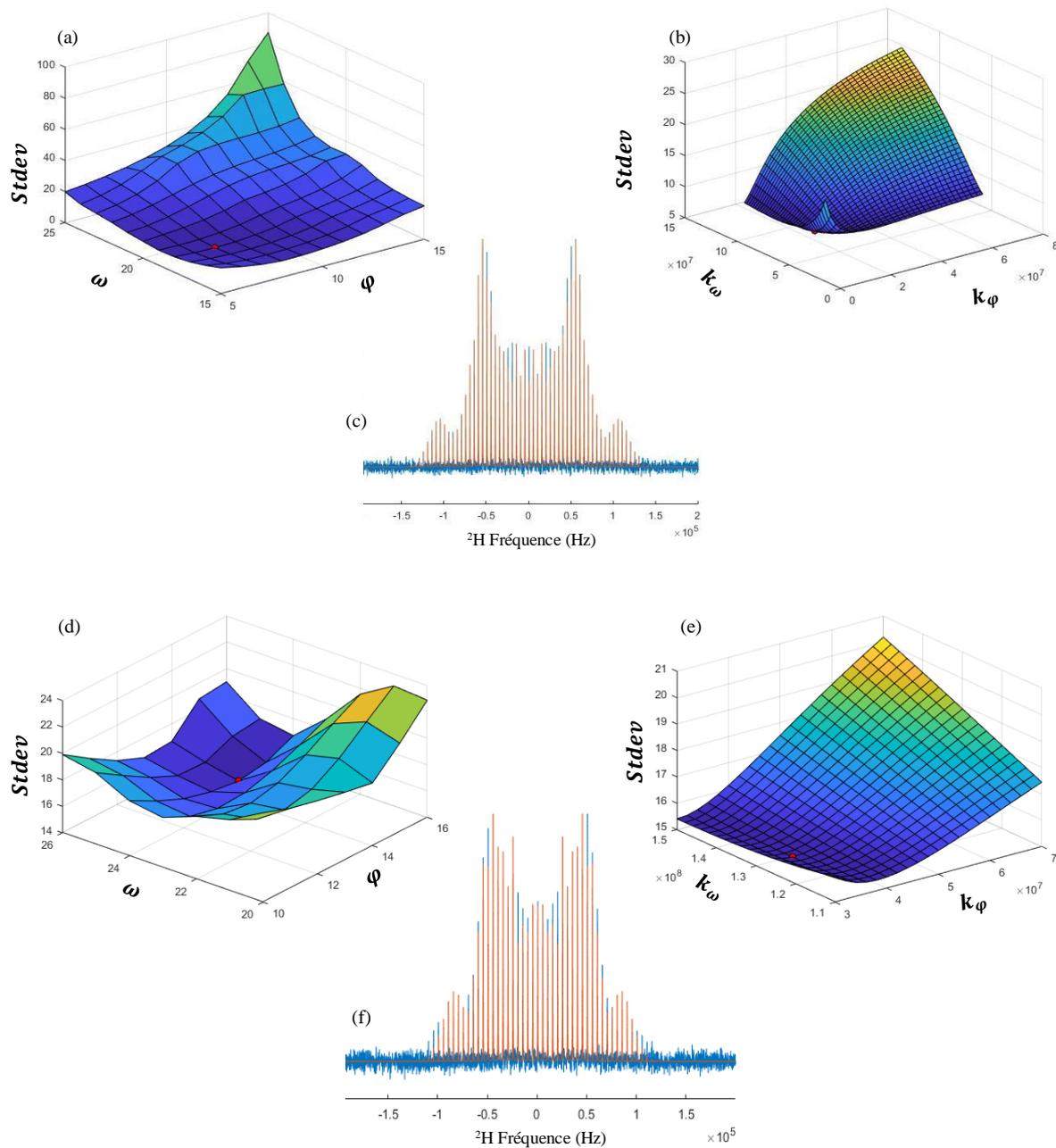


Figure 6. 16 : Exemples de (a, d) graphique 3D de l'évolution des angles ( $\omega$  et  $\varphi$ ) et (b, e) des constantes d'échanges ( $k_\omega$  et  $k_\varphi$ ) en fonction de l'erreur calculée (Stdev). (c, f) Spectres  $^2\text{H}$  à 50°C (c) et 300°C (f) et simulations avec le minimum d'erreur (points rouges sur les cartes 3D).

### 6.3 Description de la dynamique

Les études dynamiques sur les ZIFs sont très rares, et quasiment aucune informations expérimentales, par des méthodes pouvant sonder les mouvements à l'état liquide, n'est actuellement disponible ni pour l'état fondu ni pour l'état vitreux. Parmi les nombreuses techniques disponibles pour sonder la dynamique à l'état solide, la RMN du deutérium s'est avérée être l'un des outils les plus puissants pour sonder les mouvements moléculaires qui se produisent à des fréquences plutôt basses (typiquement dans la gamme des MHz). [33–36] L'analyse de la forme des raies [31] a notamment été utilisée à l'état solide cristallin pour décrire les mouvements moléculaires du 2-méthylimidazole (2-mIm) dans le ZIF-8 cristallin (non vitreux) en fonction de la température et de la charge de gaz dans les pores. Cette étude a révélé un saut à deux sites du plan de la liaison 2-mIm ( $\pm 17^\circ$ ), avec une énergie d'activation très faible ( $1,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) et des constantes d'échanges élevées ( $\sim 10^{12} \text{ s}^{-1}$ ). D'autres mouvements rapides dans le plan apparaissent au-dessus de  $107^\circ\text{C}$  avec une amplitude qui augmente progressivement avec la température. [37] L'association de cette étude avec celle de Beake et al. [38] (voir chapitre 1.3.2.2) nous ont permis d'élaborer un modèle dynamique simple pour simuler l'évolution de forme de raie des spectres  $^2\text{H}$  en fonction de la température.

Les expérimentations RMN MAS in situ ont été réalisées sur des ZIF-62 deutérés (D-ZIF-62), pour  $x = 0,25$  et  $x = 0,05$ , afin de sonder la dynamique de l'Im en fonction de la température. Les creusets en BN avec dépôt platine nous ont permis de réaliser ces expériences in situ. Après avoir étudié l'évolution de la dynamique des phases cristallines nous l'avons comparé avec la dynamique des verres chauffés à partir de la température ambiante jusque dans le liquide de haute température. Nous n'avons pas observé de différences significatives dans la forme de raies, ni pendant le chauffage ou le refroidissement, entre la phase cristalline et la phase vitreuse d'une composition donnée (*Figure 6. 17*).

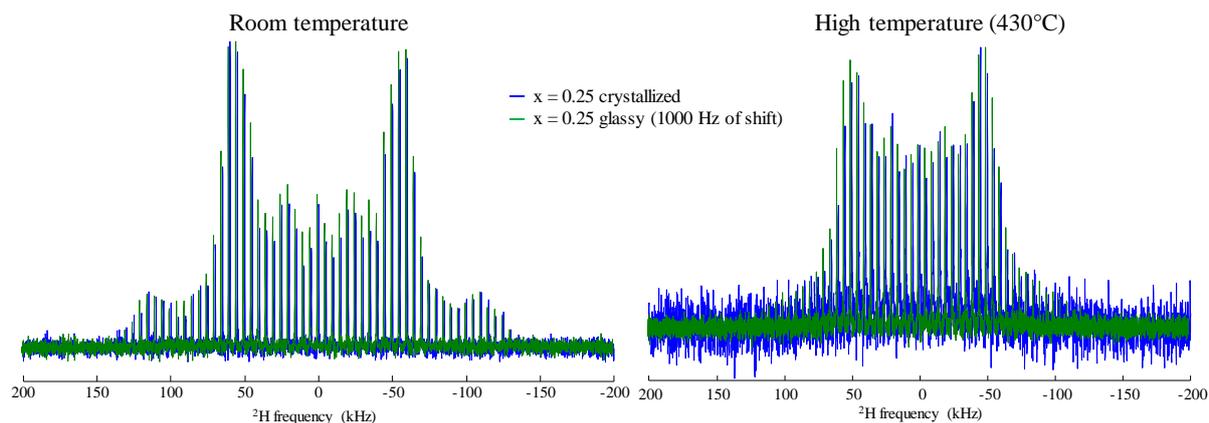


Figure 6. 17 : Spectres RMN *in situ* à température ambiante (gauche) et à haute température (droite) de  $x = 0,25$  en phase cristalline (bleu) et vitreuse (vert). Le spectre vitreux est décalé de 1000 Hz pour en faciliter la lecture.

Les spectres quasi-identiques entre les ZIF-62 vitreux et cristallins (Figure 6. 17) montrent que la dynamique du ligand Im ne dépend pas significativement de la cristallinité du matériau. C'est sans doute relié à la nature intrinsèquement désordonnée de ce dernier. Nous avons donc choisi d'observer le verre, formé *in situ* durant le chauffage jusqu'au-dessus du liquide puis refroidissement du composé cristallin. Ce dernier forme un film adhérent aux parois du rotor et donc nous assure le minimum de gradient de température, contrairement au composé cristallin qui reste sous forme de poudre jusqu'à la fusion.

Malgré la modification de la forme de raie due aux mouvements de l'Im, une forte interaction quadripolaire résiduelle est observée sur toute la plage de température étudiée ici. Cette interaction trouve son origine dans le gradient de champ électrique produit par les électrons de liaison impliqués dans l'orbitale moléculaire *sp* de la liaison C-D. La moyenne partielle observée de l'interaction quadripolaire est donc due à la réorientation de l'axe C-D qui est l'axe Z du tenseur de gradient de champ électrique exprimé dans ses axes principaux. La moyenne complète nécessite une réorientation isotrope de l'axe C-D, et donc de l'Im complet, comme ce qui est attendu pendant l'échange Im entre les centres métalliques dans le mécanisme de fusion proposé précédemment. [20] Cette isotropie peut être approximée par une réorientation pseudo-isotrope à 6 sites (Figure 6. 18) de la liaison C-D pour modéliser, via EXPRESS, l'effet de la constante d'échange sur un spectre RMN MAS  $^2\text{H}$ .

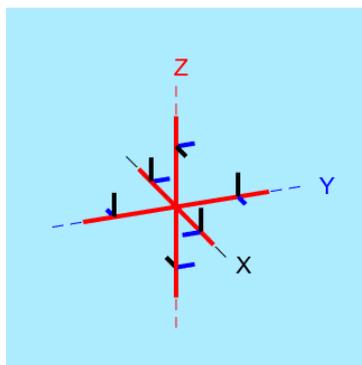


Figure 6. 18 : Saut octaédrique pour simuler un mouvement pseudo-isotrope (saut à 6 sites) dans EXPRESS.

L'effet de moyenne de l'interaction quadripolaire commence à des fréquences basses aux alentours de 10 MHz et conduit à un collapse complet du spectre en une seule raie fine autour de 0 ppm, contenant toute l'intensité précédemment distribuée sur les bandes latérales de rotation (Figure 6. 19). L'existence d'un tel mouvement isotrope devrait donc apparaitre expérimentalement rapidement sous la forme d'une raie autour de 0 ppm, même si cela ne concerne qu'une faible proportion des Im.

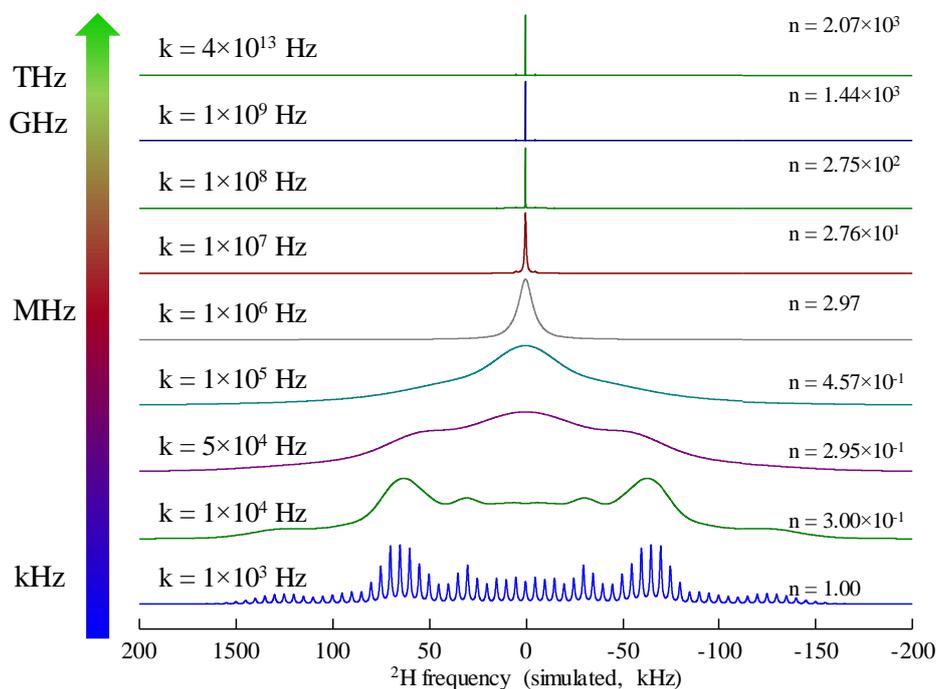
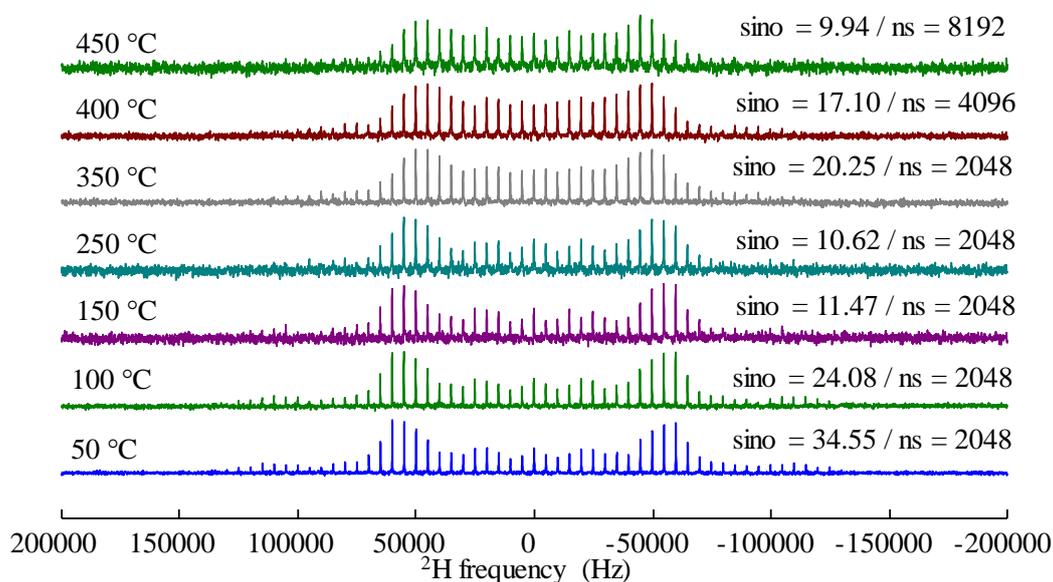


Figure 6. 19 : Spectres simulés normalisés ( $n$ , facteur de normalisation par rapport au 1<sup>er</sup> spectre) pour un mouvement pseudo-isotrope (saut octaédrique, 6 sites) en fonction de la constante d'échange ( $k$ ) pour mettre en évidence l'effet d'un mouvement isotrope sur la forme de raie. Sans normalisation, la surface sous chaque spectre est la même puisqu'elle est proportionnelle au nombre de spins  $^2\text{H}$  sondés.

### 6.3.1 Du cristal au verre

#### 6.3.1.1 $^2\text{H}$ RMN in situ

La *Figure 6. 20* montre l'effet de la température sur les spectres  $^2\text{H}$  de D-ZIF-62, pour  $x = 0,25$  cristallisé. La température a un effet visible sur les discontinuités autour  $\pm 60$  kHz et sur l'intensité centrale. En effet, les discontinuités se déplacent vers le centre et à partir de  $300^\circ\text{C}$  l'intensité centrale augmente. Ces deux comportements sont aussi visibles sur la phase vitreuse qui est présentée ci-dessous. Le problème majeur rencontré pour la phase cristalline du ZIF-62 deutéré est qu'il est très compliqué d'avoir une synthèse reproductible. Enfin la synthèse n'est pas compatible avec d'autres compositions, avec des taux de bIm plus élevés comme pour  $x = 0,05$  qui ne forme pas de ZIF-62 deutéré cristallisé, mais amorphe mécaniquement. De plus, comme il est possible de le voir sur la *Figure 6. 20*, les valeurs de rapport signal-sur-bruit (sino) reste faible malgré l'augmentation du nombre de scan (ns). C'est pour cela que nous nous sommes focalisés sur les phases vitreuses que l'on peut obtenir plus facilement et qui subissent le chauffage de manière plus homogènes. Cependant, en comparant l'évolution de forme de raie dans le cristal et dans la phase vitreuse en fonction de la température, il est clair que leur comportement est similaire au bruit près. Ce qui nous laisse penser que les mécanismes de fusion sont identiques ou très similaires aux mécanismes de transition vitreuse.



*Figure 6. 20 : Spectres RMN MAS  $^2\text{H}$  du ZIF-62  $x = 0,25$  cristallisé en fonction de la température et avec le rapport signal sur bruit (sino) et le nombre de scans (ns).*

## 6.3.2 Du verre au liquide de haute température

### 6.3.2.1 $^2\text{H}$ RMN in situ

La *Figure 6. 22* montre l'effet de la température sur une sélection de spectres  $^2\text{H}$  des deux compositions vitreuses de ZIF-62,  $x = 0,25$  et  $x = 0,05$  qui forment les bornes de la zone de vitrification de ce système. En augmentant la température, les discontinuités externes à environ  $\pm 60$  kHz se déplacent d'abord vers le centre des spectres, ce qui entraîne une réduction de la constante de couplage quadripolaire apparente ( $\bar{C}_Q$ ) et une augmentation du paramètre d'asymétrie quadripolaire apparent ( $\bar{\eta}_Q$ ), tout comme la phase cristalline.

Donc finalement, pour une constante  $C_Q = 185$  kHz et  $\eta_Q = 0,05$  à l'état solide, s'il on suppose une oscillation  $\omega = 20^\circ$  et  $\varphi = 14^\circ$ , alors le  $\bar{C}_Q = 138,499$  kHz et  $\bar{\eta}_Q = 0,164$ . De plus, ceci est d'ores et déjà visible entre les spectres à  $-173^\circ\text{C}$  et  $50^\circ\text{C}$  (*Figure annexe 3 et Figure annexe 4*), démontrant l'existence d'un mouvement de l'Im même à température ambiante. A  $300^\circ\text{C}$ , une modification supplémentaire est observée dans l'intensité centrale des spectres  $^2\text{H}$  qui augmente de façon significative, jusqu'à presque atteindre l'intensité des discontinuités externes. Ce comportement en deux étapes est observé pour les deux compositions étudiées ici, avec des effets plus marqués pour  $x = 0,05$ , ce qui suggère la présence d'au moins deux types de mouvements. L'évolution est continue depuis la température ambiante jusqu'au liquide de haute température au-dessus de  $430^\circ\text{C}$ , tout en passant par la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) autour de  $310^\circ\text{C}$ , pour  $x = 0,25$  et  $298^\circ\text{C}$  pour  $x = 0,05$ .

De même que pour le cristal, le verre de D-ZIF-62 préserve une forte interaction quadripolaire résiduelle sur toute la plage de température. Une réorientation isotrope produisant une raie fine, superposée au spectre à 0 ppm, n'est pas observée et montre donc que si elle existe elle n'implique pas plus d'environ 0,5 % de l'ensemble des Im (*Figure 6. 21*). Ce chiffre correspond à une différence d'intensité significative à 0 ppm entre les spectres expérimentaux et simulés, via EXPRESS, et en se basant sur les pourcentages de différences calculés à partir de l'intégrale du signal, c'est-à-dire incluant toutes les bandes de rotation. [39]

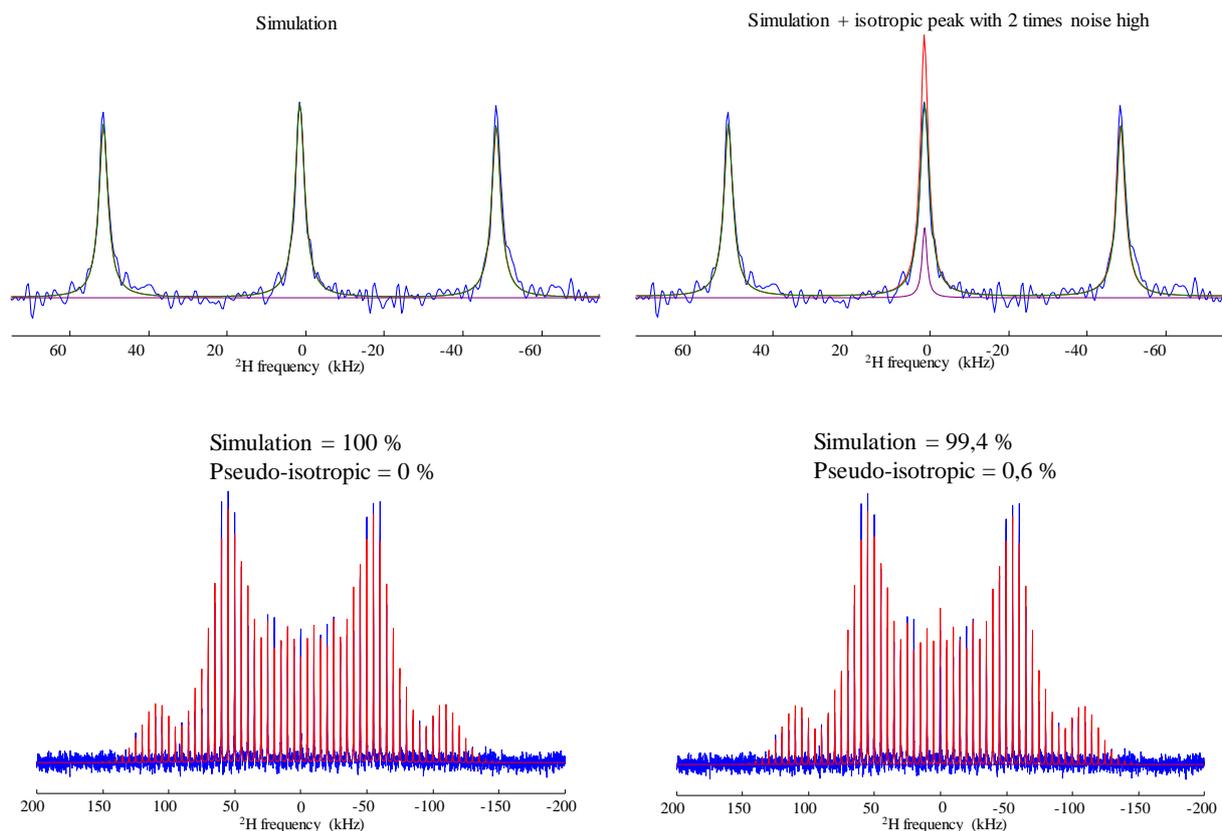


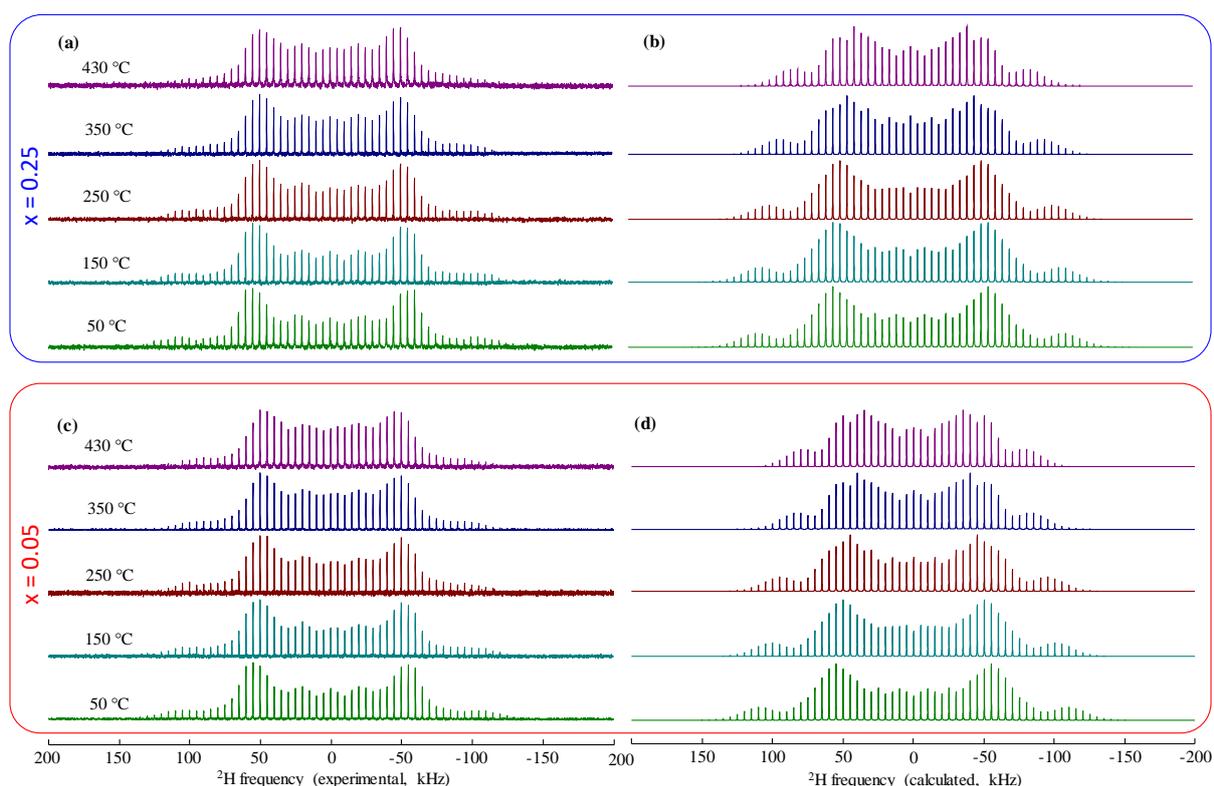
Figure 6. 21 : Spectres de simulation (rouge) et expérimentaux (bleu) à 200°C sans signal isotrope (droite) et avec un signal isotrope à 2 fois la hauteur du bruit (gauche).

En d'autres termes, ces résultats suggèrent que le réseau vitreux 3D reste intact à haute température, et que la rupture de la liaison Zn-N produisant une réorientation isotrope et une diffusion de l'Im a une probabilité proche de zéro de se produire jusqu'à 430°C, donc dans le liquide de haute température. Ceci est par ailleurs en accord avec nos observations sur le verre à température ambiante. Cette très faible probabilité de décrochage est cohérente avec les simulations de dynamique moléculaire lorsqu'elles sont réalisées à 427°C. [20] Mais ces décrochages montrent une très forte augmentation de cette population avec la température qui a conduit les auteurs à proposer cela comme mécanisme de fusion, même si le composé se décompose expérimentalement bien avant les températures où les détachements des Im.

### 6.3.3 Caractérisation de la dynamique du ZIF-62

Dans cette deuxième partie nous allons étudier l'évolution des angles et constantes d'échanges en fonction de la température et corrélérer ces résultats avec des mesures de temps de relaxation  $T_1$  en température du deutérium sur les deux compositions. L'obtention des angles

et constantes d'échanges a été réalisées en simulant les spectres expérimentaux et en extrayant pour le minimum d'erreur les valeurs d'angles et de fréquences d'échanges. La *Figure 6. 22* met en évidence l'évolution d'un sélection de spectres deutériums du D-ZIF-62, pour  $x = 0,25$  (ensemble complet de spectres en *Figure annexe 2*) et  $x = 0,05$  (ensemble complet de spectres en *Figure annexe 3*). En observant l'évolution des spectres en fonction de la température il est possible de mettre en avant deux évolutions, les discontinuités se déplaçant vers l'intérieur et ensuite l'intensité centrale augmentant rapidement. Ces deux types d'évolutions pourraient être reliées aux mouvements angulaires,  $\varphi$  et  $\omega$ .



*Figure 6. 22 : Sélection de spectres RMN  $^2\text{H}$  MAS in situ en fonction de la température de  $x = 0,25$  et  $x = 0,05$  vitreux (7,0 T / 5 kHz). (a) et (c) : spectres expérimentaux. (b) et (d) simulation avec EXPRESS.*

Pour extraire le mouvement de l'analyse de la forme de raies  $^2\text{H}$ , nous suivons la description du désordre structural dans un réseau ZIF-4 ( $\text{Zn}(\text{Im})_2$ ) non cristallin, basée sur la méthode de Monte Carlo inversée (RMC) des données de diffusion totale des neutrons, [38] et le mouvement à basse température de la liaison C-D du 2-mIm dans le ZIF-8 cristallin par RMN  $^2\text{H}$ . [37] En utilisant la méthodologie décrite précédemment, et notre modèle, nous avons pu, à partir des spectres RMN  $^2\text{H}$  et des simulations extraire les variations des angles et fréquences

d'oscillation en fonction de la température, et ceux pour les deux composés considérés (Figure 6. 23).

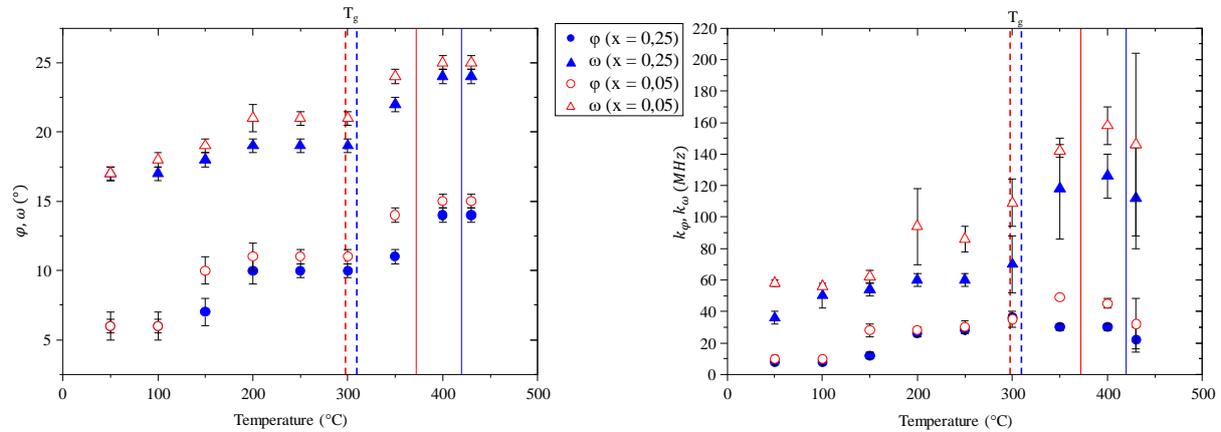
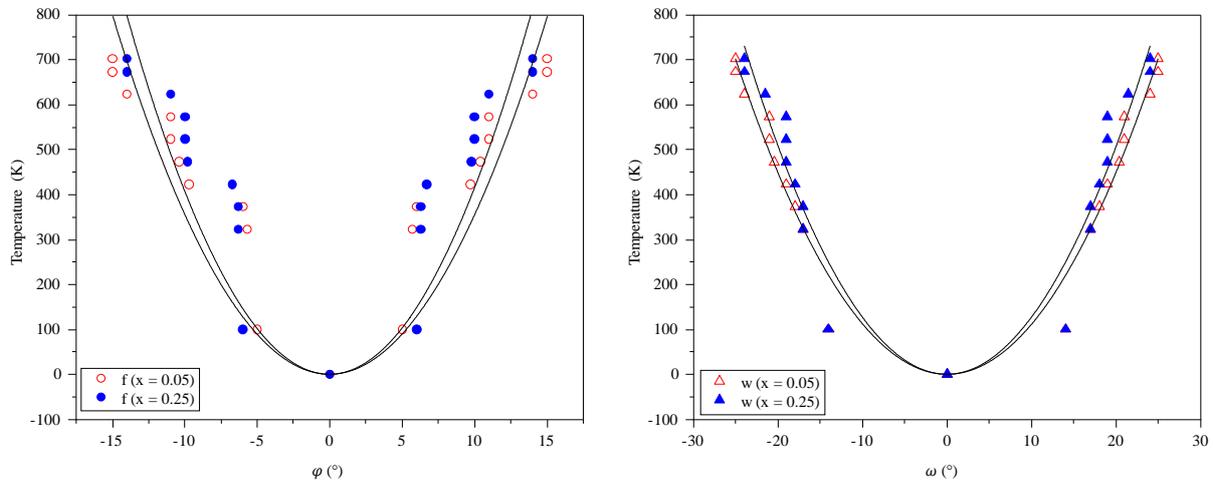


Figure 6. 23 : Évolution des angles (droite) et des constantes d'échange (gauche) des oscillations dans le plan  $Im$  ( $\varphi$ ) et hors plan  $Im$  ( $\omega$ ) en fonction de la température pour  $Zn(Im)_{1.75}(bIm)_{0.25}$  (bleu) et  $Zn(Im)_{1.95}(bIm)_{0.05}$  (rouge). Les barres verticales sont positionnées à la température de transition vitreuse  $T_g$  (lignes pointillées) et au point de fusion du cristal  $T_m$  (lignes pleines) avec le même code couleur. Les barres d'erreurs indiquent l'incertitude dérivée de la routine d'ajustement par rapport au modèle comme décrit précédemment.

Les amplitudes angulaires des oscillations hors plan  $\omega$  sont systématiquement plus élevées que celles des oscillations dans le plan  $\varphi$ . Cela est dû au fait que l'oscillation dans le plan implique l'étirement de la forte liaison Zn-N, contrairement à l'oscillation hors du plan. En portant l'évolution de la température (i.e. l'énergie de vibration) en fonction de l'angle d'oscillation (Figure 6. 24) on décrit le puit de potentiel dans lequel le système vibre. Si l'on observe un comportement harmonique pour les oscillations hors plan  $\omega$  ce n'est pas le cas des oscillations dans le plan  $\varphi$  dont l'évolution dévie significativement d'une forme parabolique. Cette anharmonicité de l'oscillation dans le plan correspond à l'anharmonicité de la vibration de la liaison Zn-N dans un potentiel de Morse et rappelle le processus "rapide" de la théorie du couplage des modes du ralentissement visqueux, c'est-à-dire le processus associé au comportement de prédiffusion anharmonique dans les verres. [5] La présence de fortes vibrations anharmoniques est considérée comme nécessaire pour que des processus de réarrangement structural se produisent et a été proposée comme étant à l'origine de la transition vitreuse. [5] Sur la Figure 6. 24 les lignes pleines en noires correspondent à une simulation par un polynôme du second degré (parabolique) avec une contrainte en 0 pour  $x = 0,25$  et pour

$x = 0,05$  et pour  $\varphi$  et  $\omega$ . A contrario, l'oscillation  $\omega$  hors plan n'est quasiment pas contraint par liaison Zn-N et possède un degré de liberté beaucoup plus important que  $\varphi$ , se ressentant aussi sur l'évolution des valeurs angulaires en fonction de la température (*Figure 6. 23*).



*Figure 6. 24 : Evolution de l'amplitude angulaire  $\varphi$  (gauche) et  $\omega$  (droite) en fonction de la température.*

La composition possède aussi un effet mesurable : pour  $x = 0,25$  avec un taux de bIm plus important, les mouvements angulaires sont réduits systématiquement de  $1^\circ$  sur toute la gamme de température (*Figure 6. 23*). De plus, cet effet est d'autant plus marqué sur l'amplitude angulaire  $\omega$  (*Figure 6. 23*). Par exemple, à  $300^\circ\text{C}$ , les valeurs des angles  $\varphi$  sont de  $10^\circ$  pour  $x = 0,25$  et de  $11^\circ$  pour  $x = 0,05$ , et les angles  $\omega$  sont de  $19^\circ$  pour  $x = 0,25$  et de  $21^\circ$  pour  $x = 0,05$ . Cela montre que la réduction de la quantité de bIm conduit à une augmentation des oscillations des amplitudes angulaires de l'Im à une température donnée, en particulier pour l'oscillation angulaire hors du plan  $\omega$ . Nous attribuons ce phénomène à la proximité étroite (typiquement inférieure à  $3 \text{ \AA}$ ) des protons de l'Im avec une partie du bIm ce qui suggère que ce sont des gênes stériques qui sous-tendent la réduction des amplitudes angulaires de  $\omega$  avec l'augmentation de la teneur en bIm.

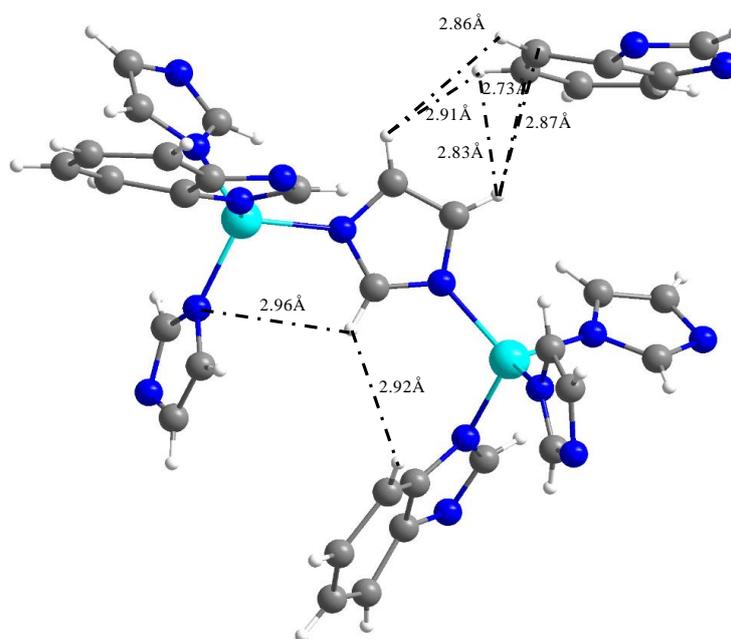


Figure 6. 25 : Schéma de la structure locale du ZIF-62 centrée sur l'Im. Les lignes noires indiquent les atomes les plus proches (c'est-à-dire à une distance inférieure à 3 Å). Notez que Im peut statistiquement se trouver à la position de bIm, ce qui induit un désordre structurel.

Les calculs d'EXPRESS montrent que tant que les amplitudes angulaires sont inférieures à 5°, la constante d'échange n'a pas d'effet mesurable sur la forme des lignes calculées. Et de même quand le mouvement angulaire est trop important comme pour un réorientation isotrope l'effet de la fréquence est moindre. Ce seuil de 5° est atteint par  $\varphi$  à 150°C pour  $x = 0,25$ , et à 100°C pour  $x = 0,05$ , ce qui explique le saut apparent observé sur la Figure 6. 23. Au-dessus de cette température, les constantes d'échange  $k_\varphi$  pour  $x = 0,25$  ( $k_\varphi^{0,25}$ ) et pour  $x = 0,05$  ( $k_\varphi^{0,05}$ ) augmentent lentement d'un facteur deux jusqu'à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ), pour atteindre un plateau dans la phase liquide surfondue au-dessus de  $T_g$ . Comme pour l'amplitude angulaire  $\varphi$  dans le plan, les fréquences  $k_\varphi^{0,05}$  et  $k_\varphi^{0,25}$  correspondent toutes deux à l'étirement autour liaison Zn-N et sont peu sensibles à la composition, atteignant 35 MHz  $\pm$  1,5 MHz au-dessus de  $T_g$ . Les constantes d'échange hors plan,  $k_\omega$ , augmentent d'un facteur quatre avec la température jusqu'à  $T_g$ , atteignant un plateau à environ 120 MHz (Figure 6. 23 et Tableau 6-1).

Temperature °C	Temperature K	1/T K <sup>-1</sup>	$\varphi$ (x = 0.25) °	$\omega$ (x = 0.25) °	$k_{\varphi}^{x=0.25}$ Hz	$k_{\omega}^{x=0.25}$ Hz	$\ln(k_{\varphi}^{x=0.25})$	$\ln(k_{\omega}^{x=0.25})$
430	703	0.00142	14	24	2.2E7	1.12E8	16.90655	18.53401
400	673	0.00149	14	24	3.0E7	1.26E8	17.21671	18.65179
350	623	0.00161	11	22	3.0E7	1.18E8	17.21671	18.5862
300	573	0.00175	10	19	3.6E7	7E7	17.39903	18.06401
250	523	0.00191	10	19	2.8E7	6E7	17.14772	17.90986
200	473	0.00211	10	19	2.6E7	6E7	17.07361	17.90986
150	423	0.00236	7	18	1.2E7	5.4E7	16.30042	17.80449
100	373	0.00268	6	17	8E6	5E7	15.89495	17.72753
50	323	0.0031	6	17	8E6	3.6E7	15.89495	17.39903

Temperature °C	Temperature K	1/T K <sup>-1</sup>	$\varphi$ (x = 0.05) °	$\omega$ (x = 0.05) °	$k_{\varphi}^{x=0.05}$ Hz	$k_{\omega}^{x=0.05}$ Hz	$\ln(k_{\omega}^{x=0.05})$	$\ln(k_{\varphi}^{x=0.05})$
430	703	0.00142	15	25	3.2E7	1.46E8	17.28125	18.79912
400	673	0.00149	15	25	4.5E7	1.58E8	17.62217	18.87811
350	623	0.00161	14	24	4.9E7	1.42E8	17.70733	18.77134
300	573	0.00175	11	21	3.5E7	1.09E8	17.37086	18.50686
250	523	0.00191	11	21	3E7	8.6E7	17.21671	18.26986
200	473	0.00211	11	21	2.8E7	9.4E7	17.14772	18.35881
150	423	0.00236	10	19	2.8E7	6.2E7	17.14772	17.94264
100	373	0.00268	6	18	1E7	5.6E7	16.1181	17.84086
50	323	0.0031	6	17	1E7	5.8E7	16.1181	17.87595

*Tableau 6-1 : Tableaux récapitulatifs des valeurs des amplitudes angulaires ( $\varphi$  et  $\omega$ ) et des constantes d'échanges  $k_{\varphi}$  et  $k_{\omega}$ ) en fonction de la température pour les deux compositions ( $x = 0,25$  et  $x = 0,05$ ) extraites à partir des simulations d'EXPRESS.*

Notons que ces fréquences sont inférieures de plusieurs ordres de grandeur à celles extraites des simulations de dynamique moléculaire [20] pour l'échange d'Im entre les centres métalliques (~ 40 THz). Elles ne correspondent donc pas ici à un échange de ligands, mais plutôt aux vibrations d'un réseau "mou". L'augmentation observée de  $\omega$  depuis la température ambiante jusqu'au point de fusion s'accélère à proximité de 300°C (Figure 6. 23) ce qui se corrèle très bien avec les expériences PDRX in situ qui montrent que c'est aussi à cette température que la perte de cristallinité est observée lors du chauffage du composé cristallin (Figure 6. 26). Ceci suggère que la rupture de la périodicité par effondrement du réseau autour de 300°C a une origine dynamique et est potentiellement initiée par les vibrations hors du plan  $\omega$ . De plus, comme pour les angles  $\omega$ , les valeurs  $k_{\omega}$  sont également systématiquement plus élevées pour  $x = 0,05$  que pour  $x = 0,25$  et cette différence augmente avec la température jusqu'à + 40 MHz après la  $T_g$ . Les valeurs plus élevées de  $k_{\omega}^{0,05}$  par rapport à  $k_{\omega}^{0,25}$  indiquent à nouveau que bIm entrave le mouvement hors plan des ligands Im, et témoignent d'une augmentation de la gêne stérique à des températures plus élevées.

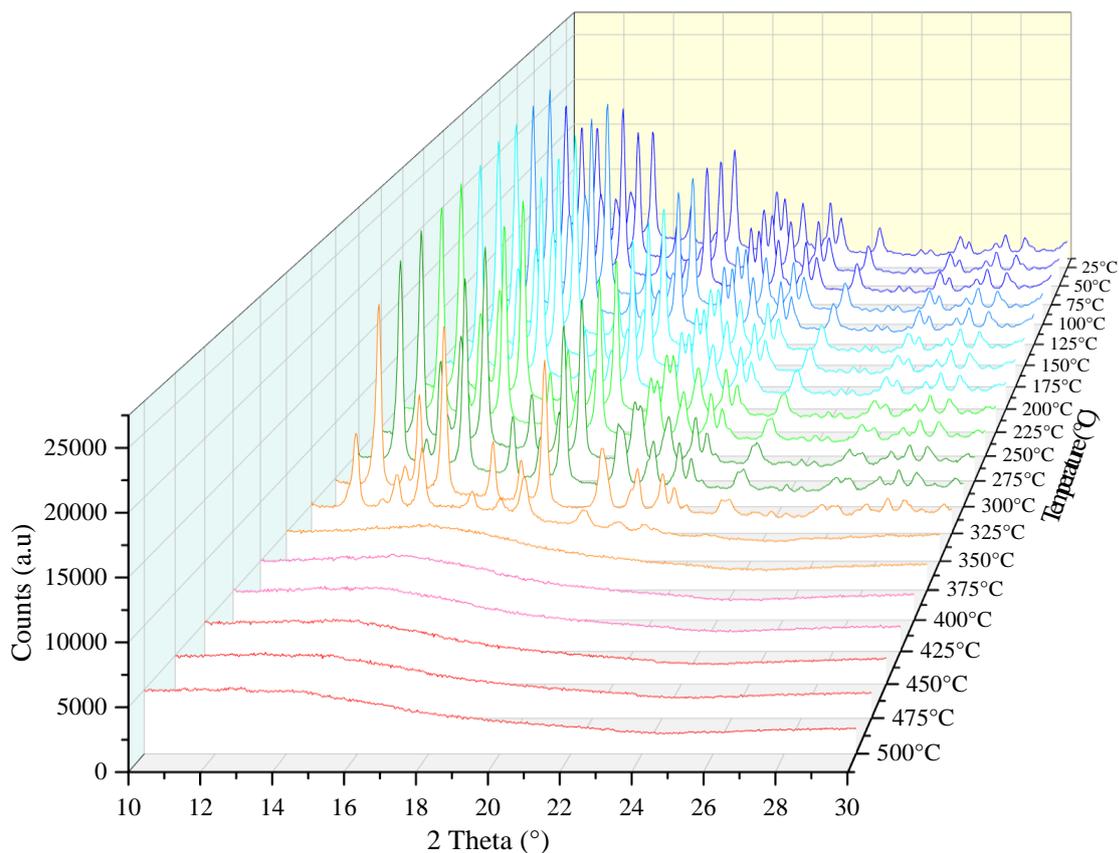


Figure 6. 26 : PDRX in situ du ZIF-62 cristallisé pour  $x = 0,25$  mettant en évidence l'effondrement du réseau après 300°C.

Ces différences de dynamique observées en fonction de la composition sont confirmées par la différence du minimum de temps de relaxation spin-réseau  $T_1$  qui est autour de 150°C pour  $x = 0,25$  et à 100°C pour  $x = 0,05$  (Figure 6. 27). Ce minimum se produit lorsque la fréquence moyenne des mouvements à l'origine de la relaxation RMN correspond à la fréquence de Larmor du  $^2\text{H}$  (46,1 MHz dans notre cas). Cette fréquence est atteinte à une température plus basse pour  $x = 0,05$  que pour  $x = 0,25$ , démontrant que les mouvements sont plus simples pour  $x = 0,25$  qui contient moins de bIm. Ce qui est aussi observé par l'analyse de forme de raie. Notons aussi que la fréquence moyenne des mouvements que l'on dérive de nos simulations, en supposant que les deux oscillations (hors du plan et dans le plan) sont équiprobables, est de 33 MHz à 150°C pour  $x = 0,25$  et 34 MHz à 100°C pour  $x = 0,05$ , en bon accord avec les 46 MHz attendus par les mesures de relaxation.

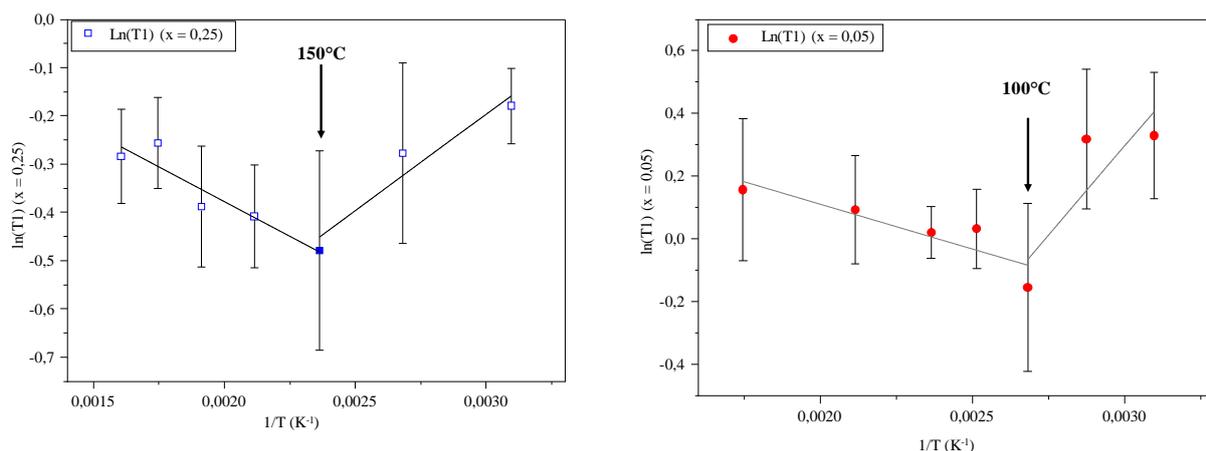


Figure 6. 27 : Évolution du logarithme des temps de relaxation spin-réseau  $^2\text{H}$  mesurés  $\ln(T_1)$  à 7,0 T (fréquence de Larmor de 46,1 MHz) en fonction de l'inverse de la température ( $1/T$ ) pour  $x = 0,25$  (gauche) et  $x = 0,05$  (droite).

Finalement, les énergies d'activation apparentes dérivées des constantes d'échange (pente des courbes linéaires de la Figure 6. 28) sont trouvées à  $E_A(k^{0,25}) \approx 5,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $E_A(k^{0,05}) \approx 4,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Ces valeurs moyennes relativement faibles sont en accord avec les valeurs dérivées de la branche haute température de la mesure de temps de relaxation spin-réseau  $T_1$ ,  $E_A(T_1^{0,25}) = 3,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $E_A(T_1^{0,05}) = 2,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$ . Ces valeurs faibles sont proches de celles obtenues pour le ZIF-8 dans la littérature. [37] Cela met en évidence tout d'abord une barrière énergétique relativement faible au mouvement dynamique du ligand, et ensuite le rôle important du mouvement des ligands dans la formation d'un verre MOF, en effet il est possible que le désordre structural observé par la RMN dans le verre sur les différents noyaux soit lié au mouvement oscillatoire des Im et bIm.

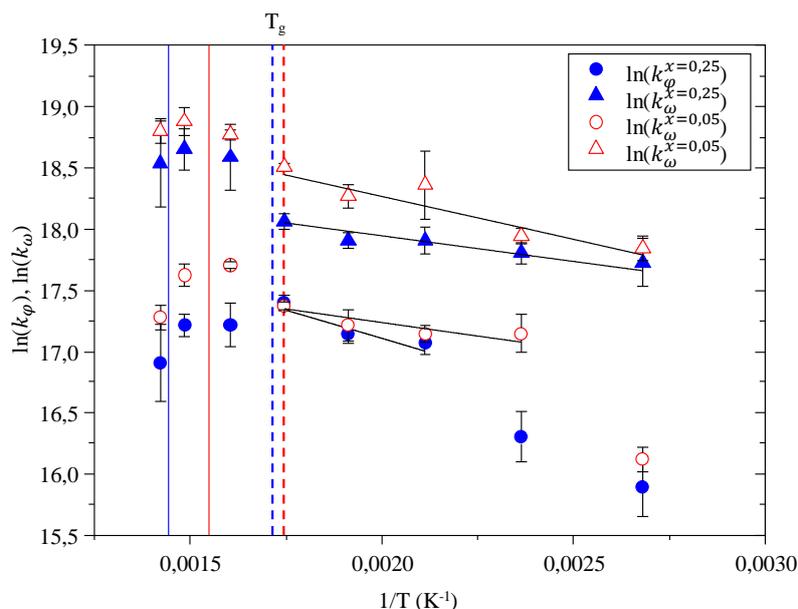


Figure 6. 28 : Evolution logarithmique des constantes d'échange en fonction de l'inverse de la température pour  $x = 0,25$  (bleu) et  $x = 0,05$  (rouge).

## 6.4 Conclusion

Finalement, la RMN à haute température du  $^2\text{H}$  est une technique d'un potentiel inégalé pour déduire le comportement dynamique du verre de D-ZIF-62, lorsqu'il est chauffé à travers la transition vitreuse jusque dans le liquide de haute température.

Nous avons montré que dans la région surfondue, au-dessus de la température de transition vitreuse, les compositions présentant des rapports  $b\text{Im}/\text{Im}$  plus élevés entraînent des fréquences et des amplitudes angulaires hors plan,  $\omega$ , de l'Im plus faibles. Cela indique clairement un effet de gêne stérique, c'est-à-dire que les mouvements de l'Im sont entravés par la présence des bIm stériquement plus grands (Figure 6. 25). Il s'ensuit que cette gêne sera plus présente pour des teneurs en bIm plus élevées ( $x = 0,25$ , par exemple), et le ralentissement des d'oscillations qu'elle induit se produira donc à des températures plus élevées lors du refroidissement à partir de l'état liquide. Par conséquent, les compositions à forte teneur en bIm devraient présenter des « arrêts dynamiques » caractéristiques de la transition vitreuse à des températures plus élevées que les compositions à faible teneur en bIm. Ceci est cohérent avec l'augmentation observée de la  $T_g$  avec l'augmentation de la teneur en bIm [40,41] et suggère que la gêne stérique décrite ici est à l'origine de la transition vitreuse elle-même. Deux études récentes favorisant indirectement l'encombrement stérique dans les ZIFs en incorporant soit un

liquide ionique à l'intérieur des pores, [42] soit des groupes imidazolate cyano-fonctionnalisés [43] ont également conduit à une augmentation de la capacité de formation du verre, en accord avec le mécanisme que nous proposons.

En atteignant des températures proches du point de fusion cristallin, les simulations s'accordent moins bien avec les données expérimentales et sont moins fiables. (*Figure annexe 3 et 4*) Cela implique un décalage entre le modèle de mouvement utilisé ici pour expliquer la forme des raies, et les mouvements réels présents dans l'état liquide à haute température. Ces derniers sont certainement plus complexes qu'un saut à quatre sites, comme le montre la distribution aléatoire de la position des ligands autour de l'ion métallique  $Zn^{2+}$ , observée par RMN  $^{67}Zn$  dans les compositions vitreuses. [27] Comme indiqué ci-dessus, nous n'observons cependant pas de moyenne importante de la forme des raies quadripolaires  $^2H$  à haute température, les mouvements de la grande majorité de l'Im étant encore loin d'être isotropes, même à l'état liquide. Notre modèle suggère un "ramollissement" progressif du réseau, avec peu d'effets de rupture de la liaison Zn-N lors du chauffage du verre à température ambiante jusqu'à l'état fondu, contrairement à ce qui a été proposé précédemment. [20,27] Ceci est en contraste avec le comportement de la formation de verre "classique" par ralentissement diffusif [5] et particulièrement avec les verres d'oxyde de silicium pour lesquels la rupture de la liaison Si-O (échange diffusif d'oxygène) est à l'origine de la transition vitreuse. [11] Au contraire, le comportement microscopique décrit ici fournit un indicateur de comportement rappelant les polymères organiques, impactant ainsi de manière significative la conception de cette nouvelle famille de verres dans le contexte du traitement et de l'optimisation de leurs applications dans plusieurs domaines allant de la séparation à la catalyse et à l'optique. [44,45] Il est probable que la rupture de la liaison Zn-N décrite par les calculs de Dynamique Moléculaire soit plus liée à la décomposition du matériaux qu'à sa fusion. Elle est donc présente dans le système « réel » comme en atteste la légère coloration de certains verres, mais elle ne nous permet pas d'expliquer nos observations en température qui sont dominées par des vibrations du réseau Im/bIm autour des centres métalliques. Par conséquent, contrairement au comportement de fusion de type inorganique identifié précédemment dans la littérature, le comportement des MOF vitreux, tel que le ZIF-62, lors du chauffage, la transition vitreuse n'est pas dominée par les processus d'attachement-détachement des liaisons mais plutôt par un ramollissement du réseau et le désordre induit autour du zinc provient des oscillations des liaisons autour de celui-ci. En effet, les liaisons Zn-N vont évoluer avec la température [38] et le ligand va lui osciller ce qui va induire un désordre structural.

## 6.5 Références

- [1] Y. Wang, H. Jin, Q. Ma, K. Mo, H. Mao, A. Feldhoff, X. Cao, Y. Li, F. Pan, Z. Jiang, A MOF Glass Membrane for Gas Separation, *Angew. Chem. Int. Ed.* 59 (2020) 4365–4369. <https://doi.org/10.1002/anie.201915807>.
- [2] H. Zhang, M. Zhao, Y.S. Lin, Stability of ZIF-8 in water under ambient conditions, *Microporous Mesoporous Mater.* 279 (2019) 201–210. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.12.035>.
- [3] Y. Zhang, A hybrid ZIF-8/ZIF-62 glass membrane for gas separation, (2022) 4.
- [4] J.M. Tuffnell, C.W. Ashling, J. Hou, S. Li, L. Longley, M.L. Ríos Gómez, T.D. Bennett, Novel metal–organic framework materials: blends, liquids, glasses and crystal–glass composites, *Chem. Commun.* 55 (2019) 8705–8715. <https://doi.org/10.1039/C9CC01468C>.
- [5] C.A. Angell, Formation of Glasses from Liquids and Biopolymers, *Science.* 267 (1995) 1924–1935. <https://doi.org/10.1126/science.267.5206.1924>.
- [6] J.S. Langer, Theories of glass formation and the glass transition, *Rep. Prog. Phys.* 77 (2014) 042501. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/77/4/042501>.
- [7] D.R. Uhlmann, A kinetic treatment of glass formation, *J. Non-Cryst. Solids.* 7 (1972) 337–348. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(72\)90269-4](https://doi.org/10.1016/0022-3093(72)90269-4).
- [8] C.A. Angell, Perspective on the glass transition, *J. Phys. Chem. Solids.* 49 (1988) 863–871. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(88\)90002-9](https://doi.org/10.1016/0022-3697(88)90002-9).
- [9] L. Berthier, G. Biroli, Theoretical perspective on the glass transition and amorphous materials, *Rev. Mod. Phys.* 83 (2011) 587–645. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.83.587>.
- [10] G. Biroli, J.P. Garrahan, Perspective: The glass transition, *J. Chem. Phys.* 138 (2013) 12A301. <https://doi.org/10.1063/1.4795539>.
- [11] I. Farnan, J.F. Stebbins, The Nature of the Glass Transition in a Silica-Rich Oxide Melt, *Science.* 265 (1994) 1206–1209. <https://doi.org/10.1126/science.265.5176.1206>.
- [12] D.R. Spearing, I. Farnan, J.F. Stebbins, Dynamics of the Phase Transitions in Quartz and Cristobalite as Observed by In situ High Temperature  $^{29}\text{Si}$  and  $^{17}\text{O}$  NMR, (n.d.).
- [13] T.D. Bennett, A.L. Goodwin, M.T. Dove, D.A. Keen, M.G. Tucker, E.R. Barney, A.K. Soper, E.G. Bithell, J.-C. Tan, A.K. Cheetham, Structure and properties of an amorphous metal-organic framework, *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010) 115503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.115503>.
- [14] S.-X. Peng, Y.-Y. Zhu, G. Li, Y. Luo, X. Han, S. Liu, Experimental evidence of  $\beta$ -relaxation and its structural origin in ZIF-62 glass, *Soft Matter.* (2023). <https://doi.org/10.1039/D3SM00623A>.
- [15] Arun K. Varshneya, *Fundamentals of inorganic glasses*, Academic press, 1993.
- [16] E. Gabruś, J. Nastaj, P. Tabero, T. Aleksandrak, Experimental studies on 3A and 4A zeolite molecular sieves regeneration in TSA process: Aliphatic alcohols dewatering–water desorption, *Chem. Eng. J.* 259 (2015) 232–242. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.108>.
- [17] G.N. Greaves, F. Meneau, F. Kargl, D. Ward, P. Holliman, F. Albergamo, Zeolite collapse and polyamorphism, *J. Phys. Condens. Matter.* 19 (2007) 415102. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/19/41/415102>.
- [18] N. Greaves, F. Meneau, Probing the dynamics of instability in zeolitic materials, *J. Phys. Condens. Matter.* 16 (2004) S3459. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/16/33/006>.
- [19] T.D. Bennett, J.-C. Tan, Y. Yue, E. Baxter, C. Ducati, N.J. Terrill, H.H.-M. Yeung, Z. Zhou, W. Chen, S. Henke, A.K. Cheetham, G.N. Greaves, Hybrid glasses from strong and

- fragile metal-organic framework liquids, *Nat. Commun.* 6 (2015) 8079. <https://doi.org/10.1038/ncomms9079>.
- [20] R. Gaillac, P. Pullumbi, K.A. Beyer, K.W. Chapman, D.A. Keen, T.D. Bennett, F.-X. Coudert, Liquid metal–organic frameworks, *Nat. Mater.* 16 (2017) 1149–1154. <https://doi.org/10.1038/nmat4998>.
- [21] D.B. Dingwell, S.L. Webb, Relaxation in silicate melts, *Eur. J. Mineral.* (1990) 427–451. <https://doi.org/10.1127/ejm/2/4/0427>.
- [22] T.D. Bennett, Y. Yue, P. Li, A. Qiao, H. Tao, N.G. Greaves, T. Richards, G.I. Lampronti, S.A.T. Redfern, F. Blanc, O.K. Farha, J.T. Hupp, A.K. Cheetham, D.A. Keen, Melt-Quenched Glasses of Metal–Organic Frameworks, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 3484–3492. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b13220>.
- [23] M. Gustafsson, X. Zou, Crystal formation and size control of zeolitic imidazolate frameworks with mixed imidazolate linkers, *J. Porous Mater.* 20 (2013) 55–63. <https://doi.org/10.1007/s10934-012-9574-1>.
- [24] J. Elguero, A. Fruchier, V. Pellegrin, Annular tautomerism in the solid state: a high resolution n.m.r. study, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1981) 1207–1208. <https://doi.org/10.1039/C39810001207>.
- [25] M. Munowitz, W.W. Bachovchin, J. Herzfeld, C.M. Dobson, R.G. Griffin, Acid-base and tautomeric equilibria in the solid state: nitrogen-15 NMR spectroscopy of histidine and imidazole, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1192–1196. <https://doi.org/10.1021/ja00369a007>.
- [26] J.-B. d’Espinose de Lacaillerie, C. Fretigny, D. Massiot, MAS NMR spectra of quadrupolar nuclei in disordered solids: The Czjzek model, *J. Magn. Reson.* 192 (2008) 244–251. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2008.03.001>.
- [27] R.S.K. Madsen, A. Qiao, J. Sen, I. Hung, K. Chen, Z. Gan, S. Sen, Y. Yue, Ultrahigh-field <sup>67</sup>Zn NMR reveals short-range disorder in zeolitic imidazolate framework glasses, *Science*. 367 (2020) 1473–1476. <https://doi.org/10.1126/science.aaz0251>.
- [28] M. Edén, <sup>27</sup>Al NMR Studies of Aluminosilicate Glasses, in: *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, Elsevier, 2015: pp. 237–331. <https://doi.org/10.1016/bs.arnmr.2015.04.004>.
- [29] H. Mohammadi, R. Mendes Da Silva, A. Zeidler, L.V.D. Gammond, F. Gehlhaar, M. de Oliveira, H. Damasceno, H. Eckert, R.E. Youngman, B.G. Aitken, H.E. Fischer, H. Kohlmann, L. Cormier, C.J. Benmore, P.S. Salmon, Structure of diopside, enstatite, and magnesium aluminosilicate glasses: A joint approach using neutron and x-ray diffraction and solid-state NMR, *J. Chem. Phys.* 157 (2022) 214503. <https://doi.org/10.1063/5.0125879>.
- [30] V. Nozari, C. Calahoo, L. Longley, T.D. Bennett, L. Wondraczek, Structural integrity, meltability, and variability of thermal properties in the mixed-linker zeolitic imidazolate framework ZIF-62, *J. Chem. Phys.* 153 (2020) 204501. <https://doi.org/10.1063/5.0031941>.
- [31] R.L. Vold, G.L. Hoatson, Effects of jump dynamics on solid state nuclear magnetic resonance line shapes and spin relaxation times, *J. Magn. Reson.* 198 (2009) 57–72. <https://doi.org/10.1016/j.jmr.2009.01.008>.
- [32] D. Amati, M. E. Rose -Elementary Theory of Angular Momentum, *Il Nuovo Cimento* 1955-1965. 16 (1960) 1160–1160. <https://doi.org/10.1007/BF02860403>.
- [33] D. Reichert, NMR Studies of Dynamic Processes in Organic Solids, in: *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, Elsevier, 2005: pp. 159–203. [https://doi.org/10.1016/S0066-4103\(04\)55003-2](https://doi.org/10.1016/S0066-4103(04)55003-2).
- [34] E. Deazevedo, T. Bonagamba, D. Reichert, Molecular dynamics in solid polymers, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* 47 (2005) 137–164. <https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2005.08.003>.

- [35] F.H. Larsen, Simulation of Molecular Motion of Quadrupolar Nuclei in Solid-State NMR Spectra, in: *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, Elsevier, 2010: pp. 103–137. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-089054-8.00004-6>.
- [36] F.H. Larsen, H.J. Jakobsen, P.D. Ellis, N.Chr. Nielsen, Molecular dynamics from  $^2\text{H}$  Quadrupolar Carr–Purcell–Meiboom–Gill solid-state NMR spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* 292 (1998) 467–473. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(98\)00777-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(98)00777-5).
- [37] D.I. Kolokolov, A.G. Stepanov, H. Jobic, Mobility of the 2-Methylimidazolate Linkers in ZIF-8 Probed by  $^2\text{H}$  NMR: Saloon Doors for the Guests, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 27512–27520. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09312>.
- [38] E.O.R. Beake, M.T. Dove, A.E. Phillips, D.A. Keen, M.G. Tucker, A.L. Goodwin, T.D. Bennett, A.K. Cheetham, Flexibility of zeolitic imidazolate framework structures studied by neutron total scattering and the reverse Monte Carlo method, *J. Phys. Condens. Matter.* 25 (2013) 395403. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/39/395403>.
- [39] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra, *Magn. Reson. Chem.* 40 (2002) 70–76. <https://doi.org/10.1002/mrc.984>.
- [40] R.S.K. Madsen, S. Sarkar, B.B. Iversen, Y. Yue, Sensitivity of the glass transition and melting in a metal–organic framework to ligand chemistry, *Chem. Commun.* 58 (2022) 823–826. <https://doi.org/10.1039/D1CC03541J>.
- [41] L. Frenzel-Beyme, M. Kloß, P. Kolodzeiski, R. Pallach, S. Henke, Meltable Mixed-Linker Zeolitic Imidazolate Frameworks and Their Microporous Glasses: From Melting Point Engineering to Selective Hydrocarbon Sorption, *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 12362–12371. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b05558>.
- [42] V. Nozari, O. Smirnova, J.M. Tuffnell, A. Knebel, T.D. Bennett, L. Wondraczek, Low-Temperature Melting and Glass Formation of the Zeolitic Imidazolate Frameworks ZIF-62 and ZIF-76 through Ionic Liquid Incorporation, *Adv. Mater. Technol.* 7 (2022) 2200343. <https://doi.org/10.1002/admt.202200343>.
- [43] J. Song, L. Frenzel-Beyme, R. Pallach, P. Kolodzeiski, A. Koutsianos, W.-L. Xue, R. Schmid, S. Henke, Modulating Liquid–Liquid Transitions and Glass Formation in Zeolitic Imidazolate Frameworks by Decoration with Electron-Withdrawing Cyano Groups, *J. Am. Chem. Soc.* 145 (2023) 9273–9284. <https://doi.org/10.1021/jacs.3c01933>.
- [44] Mohamed.A. Ali, X. Liu, Y. Li, J. Ren, J. Qiu, Nonlinear-Optical Response in Zeolitic Imidazolate Framework Glass, *Inorg. Chem.* 59 (2020) 8380–8386. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c00806>.
- [45] L. Cheng, W. Zheng, Y.-N. Zhang, X. Li, Y. Zhao, Highly Sensitive Fiber-Optic SPR Urea Sensor Based on ZIF-8/Urease, *IEEE Trans. Instrum. Meas.* 72 (2023) 1–7. <https://doi.org/10.1109/TIM.2023.3259040>.



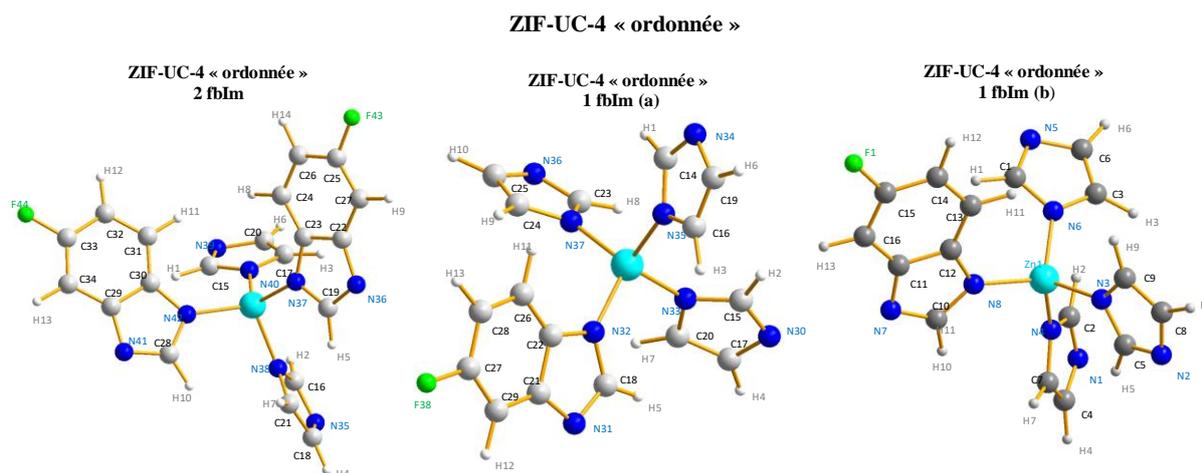
## **Chapitre 7 : Perspectives**



## 7 Perspectives

### 7.1 Etude structurale du ZIF-UC-4

Le ZIF-UC-4 [Zinc(Imidazole)<sub>2-x</sub>(5-fluorobenzimidazole)<sub>x</sub>] est un ZIF développé par l'équipe de T. D. Bennett à l'université de Cambridge et qui possède une structure très proche de celle du ZIF-62. Comme ce composé comporte un fluor uniquement en position 5 du benzimidazole (*Figure 7. 1*) la RMN de <sup>19</sup>F peut potentiellement être utilisée pour sonder les proximités des 5-fbIm entre eux dans le ZIF-UC-4, en analogie des proximités bIm dans le ZIF-62. C'est aussi une sonde possible du mouvement du bIm lors des expériences en température. Pour cela nous avons commencé l'étude de la structure du ZIF-UC-4 par RMN du solide couplé aux calculs DFT comme vu dans les chapitres 4 et 5. Trois structures ordonnées ont été montées en fixant les positions du 5-fbIm sur l'une des deux positions accessibles, ou les deux, comme présenté dans la *Figure 7. 1* et les calculs ont été effectués de manière identiques à ceux décrit au chapitre 5 pour le ZIF-62.



*Figure 7. 1 : Schémas des structures du ZIF-UC-4 « ordonnée ». Tous les azotes sont coordonnés à des Zn non montrés par soucis de clarté.*

La structure ZIF-UC-4 avec deux fbIm prédit un ensemble des raies <sup>13</sup>C qui s'étendent sur une gamme de déplacement chimique bien plus grande ce qui est attendu (*Figure 7. 2*). Cela laisse penser qu'il est très peu probable qu'une telle structure soit réelle et qu'il y est deux fbIm autour du même zinc. Cela pourrait peut-être s'expliquer par le fait que la molécule de fbIm est une grosse molécule créant trop de gêne stérique pour s'associer au même zinc mais cela reste à vérifier.

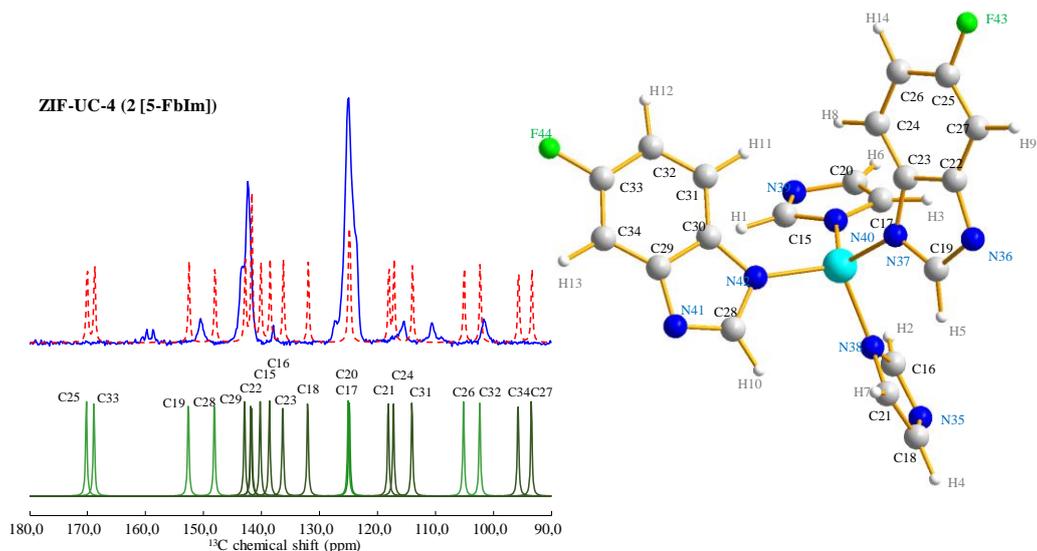


Figure 7. 2 : A gauche spectre RMN  $^{13}\text{C}$  CP (500  $\mu\text{s}$ ) (20,0 / 60 kHz) et à droite schéma annoté de la structure ordonnée du ZIF-UC-4 avec deux fbIm.

Les deux autres structures (a) et (b) de la Figure 7. 1, avec un seul fbIm par zinc, semblent se rapprocher de ce qui est mesuré expérimentalement (Figure 7. 3). En effet, les carbones C18 à 150,6 ppm, C21 à 142,4 ppm, C22 à 138,0 ppm, C26 à 115,6 ppm, C27 à 159,3 ppm, C28 à 110,6 ppm et C29 à 101,6 ppm subissent un décalage car ils sont proches du fluor et en particulier C27 qui est connecté au fluor. Le pic autour de 160 ppm est en fait séparé à cause du couplage scalaire C-F qui fait apparaître un doublet séparé en Hertz par la valeur du couplage scalaire. La simulation de la structure (b) mise en avant en Figure 7. 4 semble aussi bien fonctionner en tant que structure plausible.

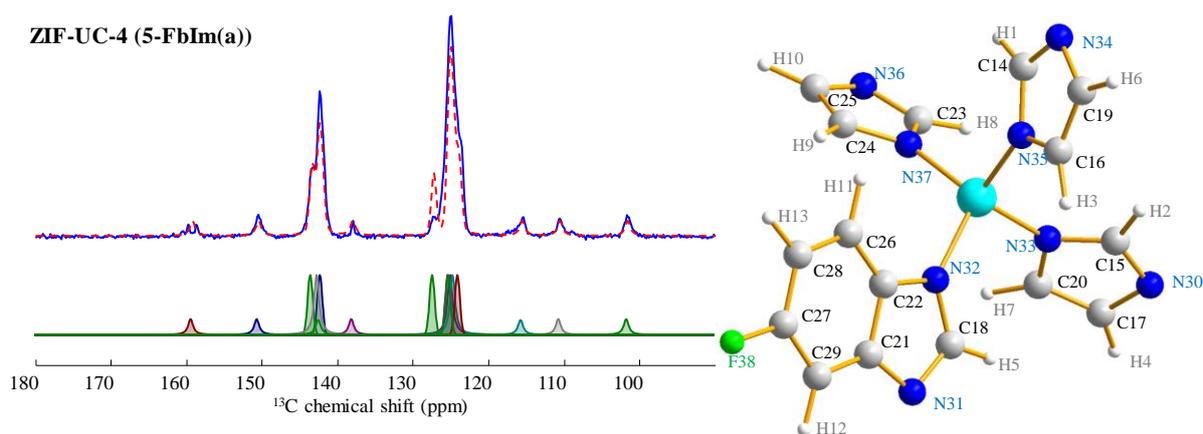


Figure 7. 3 : A gauche spectre RMN  $^{13}\text{C}$  CP (500  $\mu\text{s}$ ) (20,0 T / 60 kHz) avec la simulation des différentes contributions et à droite schéma annoté de la structure ZIF-UC-4 (a).

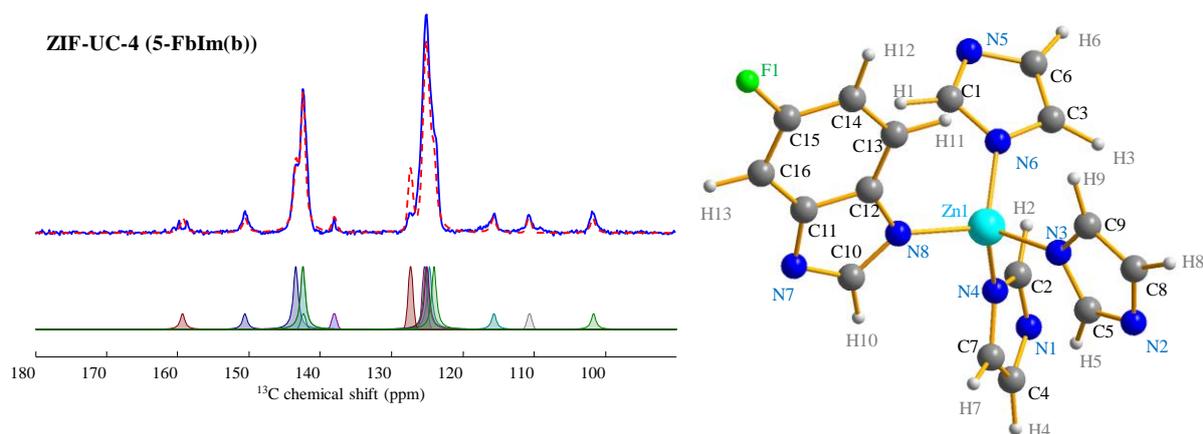


Figure 7. 4 : A gauche spectre RMN  $^{13}\text{C}$  CP (500  $\mu\text{s}$ ) (20,0 T / 60 kHz) avec la simulation des différentes contributions et à droite schéma annoté de la structure ZIF-UC-4 (b).

Les graphiques de corrélations présentés en Figure 7. 5 montre que la structure (a) semble bien correspondre, avec une pente proche de -1 (pente = -1,008) et un facteur de corrélation de  $R^2 = 0,975$ . Il en est de même concernant la structure (b) pour laquelle la corrélation est quasiment identique avec une pente de -1,0051 et  $R^2 = 0,971$ . Ceci laisse penser que les deux positions du fbIm sont possibles, en accord avec la structure cristallographique mais, comme dit précédemment, sans qu'un Zn porte deux fbIm. Leur distribution dans la structure reste cependant à vérifier par la suite en affinant les calculs et en les combinant avec d'autres séquences RMN.

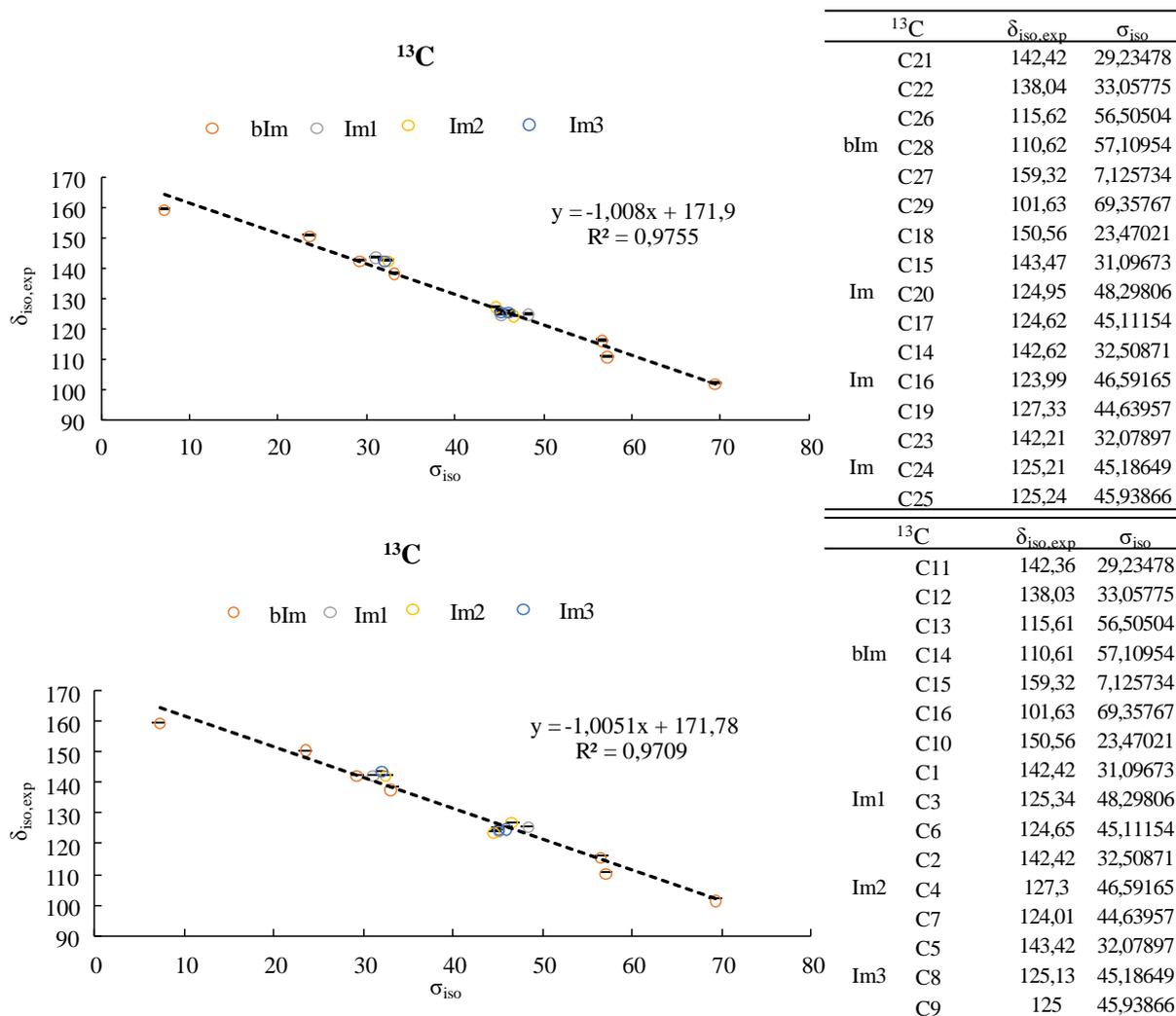


Figure 7. 5 : A gauche graphiques de corrélations de  $\sigma_{iso}$  calculé par DFT en fonction de  $\delta_{iso}$  expérimental et à droite tableaux des valeurs de  $\sigma_{iso}$  calculé par DFT et  $\delta_{iso}$  expérimental pour les structures (a) en haut et (b) en bas.

Nous avons aussi réalisé, des corrélations  $^1\text{H}/^{19}\text{F}$  par D-HMQC  $R4_1^2$  et  $^{19}\text{F}/^{19}\text{F}$  avec un recouplage  $R2_1^2$  afin de sonder les proximités entre les fbIm et entre les fbIm et les Im. Cela nous permet de voir si les fbIm sont proches les uns des autres et de prouver cela aussi pour le ZIF-62. En observant le spectre HETCOR 2D  $^{19}\text{F}/^{19}\text{F}$ , il semblerait qu'il y ait au moins trois sites fluor différents qui corrélerent entre eux, ce qui n'est pas attendu au vu de la structure cristallographique. Les corrélations entre les  $^{19}\text{F}$  et entre les  $^{19}\text{F}$  et les  $^1\text{H}$  restent à être investiguées plus en profondeur pour comprendre l'agencement des fbIm dans la structure. Par la suite le même le type d'expérience pourra être réalisée sur la phase vitreuse afin de comprendre les mobilités des fbIm lors de l'élaboration d'un verre de MOFs. Et enfin, il est aussi possible d'observer un ZIF-UC-4 deutéré afin de ne sonder que les proximités

intramoléculaires des fbIm pour ensuite les comparer avec les proximités des bIm dans le ZIF-62 et vérifier les différences structurales induites par la présence du fluor sur le bIm.

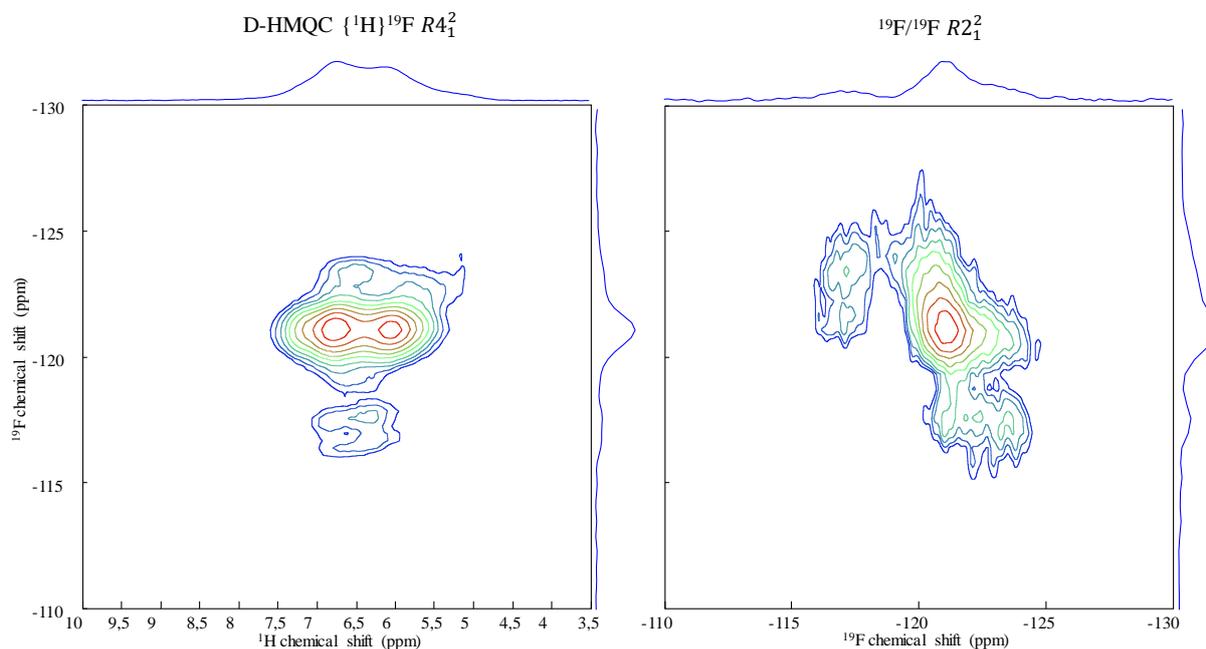


Figure 7. 6 : A gauche spectre RMN HETCOR D-HMQC  $^1\text{H}/^{19}\text{F}$   $R4_1^2$  et à droite HETCOR  $^{19}\text{F}/^{19}\text{F}$   $R2_1^2$  (20,0 T / 60 kHz).

## 7.2 Dynamique des ZIFs

Il a été observé que les constantes d'échanges avaient moins d'effet sur les spectres que les angles (Figure 7. 7) car la fréquence de mouvement ( $\sim 100$  MHz) est beaucoup plus grande que la fréquence quadripolaire ( $\sim 200$  kHz). Cela signifie qu'en faisant l'hypothèse d'un échange rapide il est théoriquement possible de calculer explicitement les constantes de couplages quadripolaires apparentes à partir des angles. Cela permettra de simplifier grandement la vitesse de calcul et de prendre en compte un système plus complexe : trois positions du  $^2\text{D}$  et trois angles de bascule.

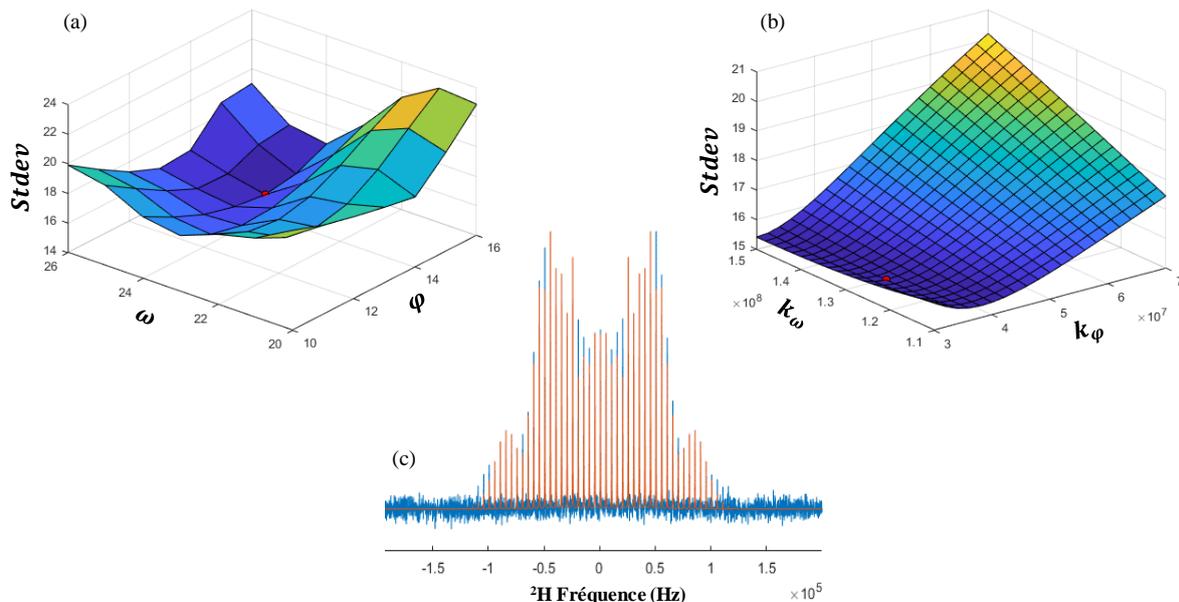


Figure 7. 7: Exemples de (a) graphiques 3D de l'évolution des angles ( $\omega$  et  $\varphi$ ) et (b) des constantes d'échanges ( $k_\omega$  et  $k_\varphi$ ) en fonction de l'erreur calculé (Stdev). (c) Spectres  $^2\text{H}$  à  $300^\circ\text{C}$  (bleu) et simulation avec le minimum d'erreur (point rouge sur les cartes 3D et spectre orange).

Dans le cas d'un échange rapide à fréquence d'échange infinie, seul les variations angulaires modulent la constante de couplage quadripolaire ( $C_Q$ ) et le paramètre d'asymétrie quadripolaire ( $\eta_Q$ ), en créant des paramètres apparents  $\overline{C}_Q$  et  $\overline{\eta}_Q$  que l'on peut extraire par simulation « classique » (sans hypothèse de mouvement) du spectre expérimental. Il s'agit alors de moyenner dans le repère moléculaire choisi les tenseurs de gradient de champ électrique obtenue à chaque position de saut, et –si nécessaire– de diagonaliser le résultat. En se plaçant dans le cas le plus simple du deutérium en positions 2 dans la molécules d'Im (pas de diagonalisation nécessaire) avec un saut à 4 positions, nous pouvons dériver :

$$\overline{C}_Q = V_{zz} \times \cos(\varphi) \times \cos(\omega)$$

$$\overline{\eta}_Q = \frac{|V_{yy} \cos(\varphi)| - |V_{xx} \cos(\omega)|}{|V_{zz} \cos(\varphi) \cos(\omega)|}$$

où  $V_{xx}$ ,  $V_{yy}$  et  $V_{zz}$  sont les composantes de tenseur de gradient de champ électrique exprimé avant le saut dans ses axes principaux.

On trouve alors que lorsque les angles augmentent  $\overline{C}_Q$  diminue alors que  $\overline{\eta}_Q$  augmente (Figure 7. 8).

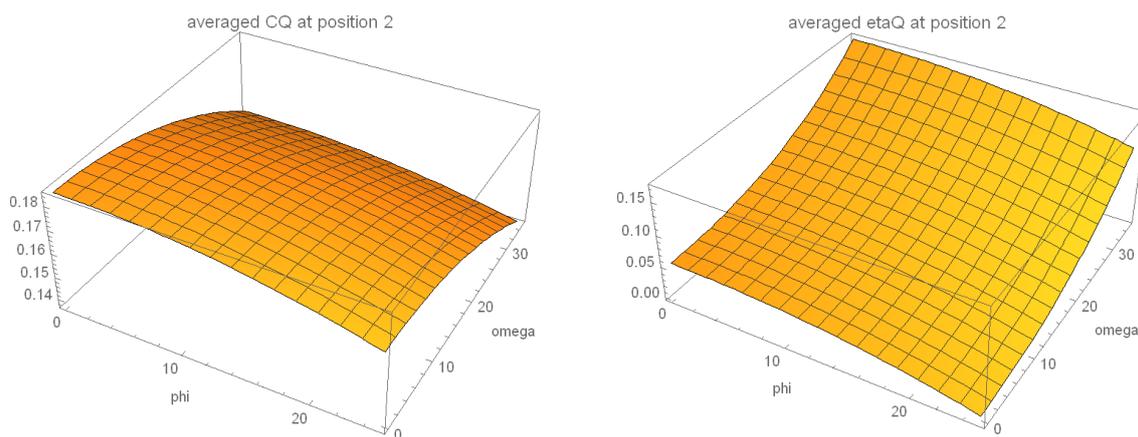


Figure 7. 8 : Graphique de l'évolution de  $\overline{C_Q}$  (gauche) et  $\overline{\eta_Q}$  (droite) en fonction des angles  $\omega$  et  $\varphi$ .

Nous pouvons aussi étudier plus en détail les évolutions des paramètres quadripolaires en fonction des angles (Figure 7. 9) et nous pouvons voir que  $\omega$  a un fort effet de sur les paramètres quadripolaires.

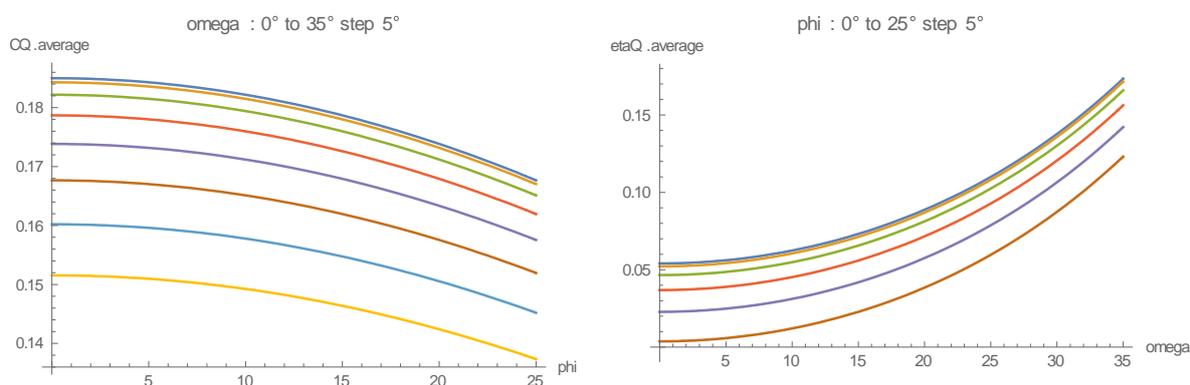
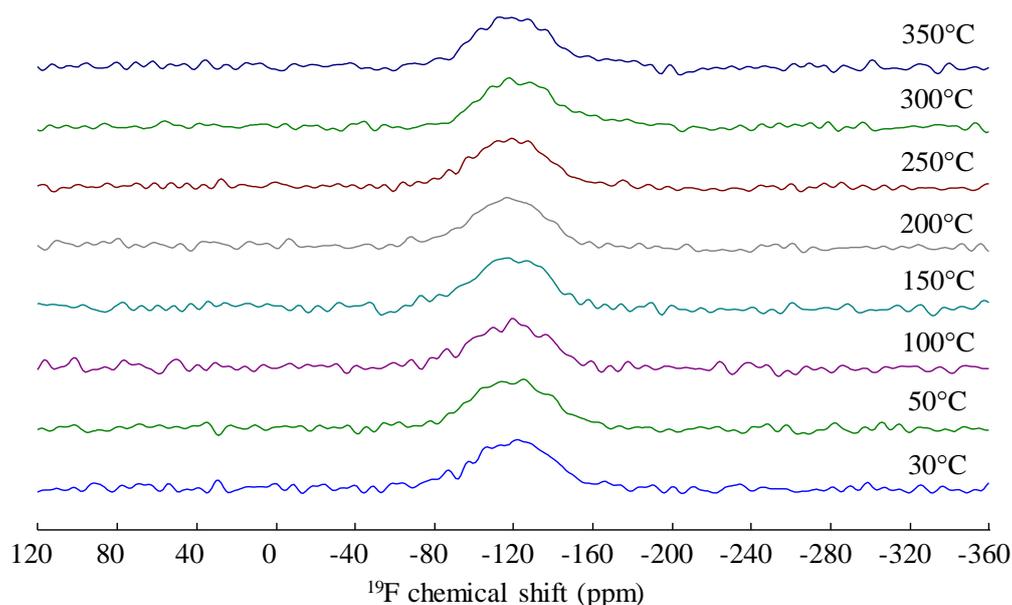


Figure 7. 9 : Courbes de l'évolution du  $\overline{C_Q}$  en fonction phi avec des variations de oméga de 5° de 0° à 35° (gauche) et évolution de  $\overline{\eta_Q}$  en fonction de oméga avec des variations de phi de 5° de 0 à 25°.

Et nous voyons que dans le cas du  $^2\text{H}$  en position 2 l'angle  $\omega$  (rotation hors du plan de Im) a une influence plus grande que celle de  $\varphi$  (rotation dans le plan de Im). Mais ces calculs restent à confirmer et étendre aux autres positions de l'Im ainsi qu'à les comparer avec les spectres expérimentaux pour finalement en déduire les mouvements angulaires exactes des molécules d'Im. Après avoir étudié en profondeur les mouvements de l'Im via le deutérium, nous avons envisagé d'étudier la dynamique du bIm qui doit être légèrement différente à cause de la taille de la molécule et qui apporterait des informations complémentaires à la

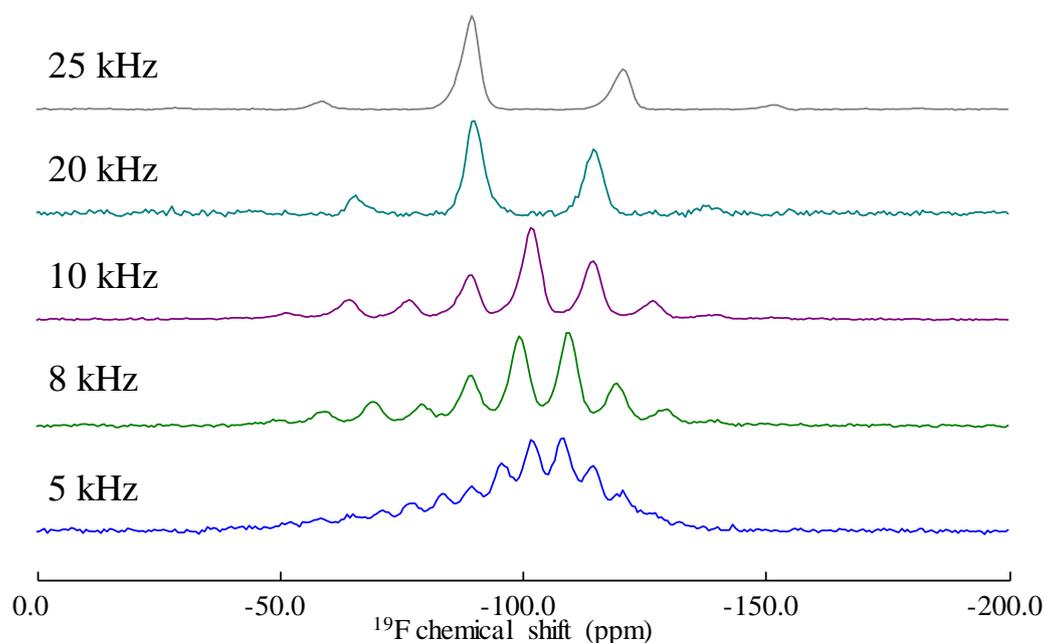
compréhension des mécanismes à l'état liquide de haute température et de la formation du verre de MOFs. Pour sonder les mouvements du bIm en fonction de la température nous avons pensé utiliser la RMN de  $^{19}\text{F}$  dans le ZIF-UC-4 présenté au paragraphe précédent. En effet, sa structure est très proche de celle du ZIF-62 et sa plage de stabilité en température tout aussi grande (i.e. environ  $100^\circ\text{C}$ ), il serait possible de sonder les mouvements du bIm via la dynamique du fluor. Ne pouvant utiliser le système à induction qui fonctionne sur le canal  $^1\text{H}/^{19}\text{F}$ , nous avons donc réalisé des expériences préliminaires  $^{19}\text{F}$  en température avec la sonde laser sur un spectromètre 850 MHz (20,0 T, rotation 4 kHz) sur un ZIF-UC-4 et sur un ZIF-UC-4 deutéré. Il ne nous a malheureusement pas été possible d'obtenir un spectre  $^{19}\text{F}$  satisfaisant, quelle que soit la température, en partie à cause de la faible quantité de produit que peut contenir le rotor de la sonde laser ainsi que de la vitesse de rotation insuffisante pour produire la résolution nécessaire (*Figure 7. 10*). Cependant, nous ne notons aucun affinement lié à un mouvement isotrope du fbIm ce qui est cohérent avec notre étude et nous pensons donc qu'il est nécessaire d'améliorer la résolution afin d'en extraire les données dynamiques du fbIm.



*Figure 7. 10 : Spectres RMN  $^{19}\text{F}$  (20,0 / 5 kHz) du ZIF-UC-4 deutéré ( $x_{5\text{-fbIm}} = 0,25$ ) en fonction de la température.*

Nous pouvons effectivement atteindre, sur une sonde laser MAS standard, des fréquences de rotation maximum autour de 5 kHz et donc il n'est pas possible d'avoir une résolution suffisante à cause du recouvrement des bandes de rotations (*Figure 7. 10*). Celles-ci ont pour origine à la fois l'interaction dipolaire  $^{19}\text{F}/^1\text{H}$  et l'interaction d'anisotropie de déplacement chimique de  $^{19}\text{F}$ . Pour pouvoir réaliser les expériences fluor en température il est

nécessaire d'avoir une fréquence de rotation d'au moins 8 kHz permettant de limiter le recouvrement des bandes de rotations (*Figure 7. 11*). Pour pallier à ce problème de fréquence de rotation une des solutions possibles est d'utiliser le chauffage à induction qui permet d'atteindre des fréquences de rotations de 10 kHz qui permettront une bonne séparation des bandes de rotations (*Figure 7. 11*).



*Figure 7. 11 : Spectres RMN MAS  $^{19}\text{F}$  du ZIF-UC-4 deutéré ( $x_{5-fblm} = 0,25$ ) en fonction de la fréquence de rotation (20,0 T).*

Enfin, une dernière perspective d'étude de la dynamique est l'utilisation du chauffage par induction à très haute champ magnétique (20,0 T), comme évoqué précédemment pour le fluor, permettant l'observation de noyaux possédant des rapports gyromagnétiques faibles, comme le  $^{67}\text{Zn}$  qui dans notre cas nous permettrait d'obtenir une observation du centre métallique et de son évolution en température. Cependant, pour cela, il est nécessaire d'optimiser l'épaisseur du dépôt de platine et d'utiliser une sonde adéquate afin de pouvoir chauffer tout en ayant la capacité d'accorder la sonde malgré la présence du platine

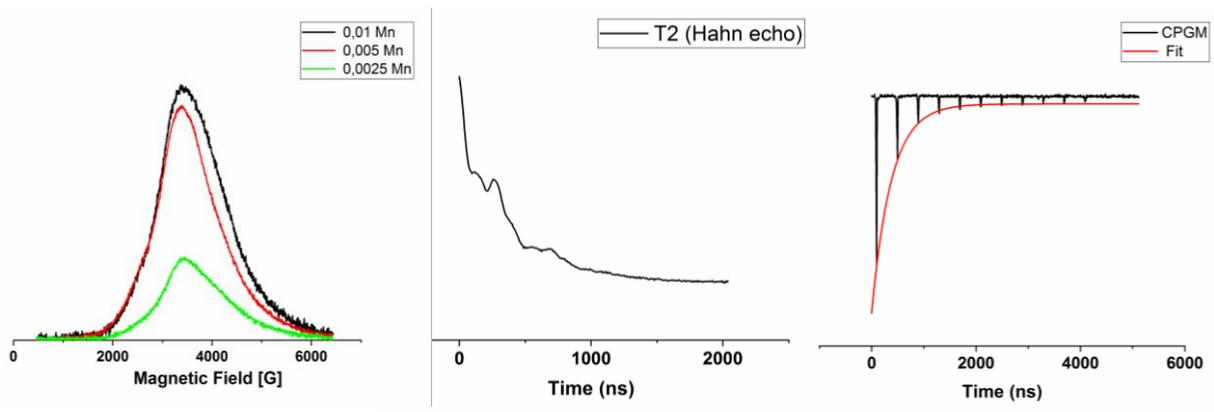
Finalement, l'approche expérimentale globale développée ici, qui consiste à utiliser la RMN  $^2\text{H}$  ou d'autres noyaux pouvant être sensible à la dynamique du système, n'est pas limitée à la formulation des ZIFs. Au contraire, elle peut être appliquée à tous types de MOFs pour lequel la deutération est possible, ce qui permet d'accéder expérimentalement aux mécanismes de fusion, de décomposition et de transition vitreuse par exemple, et donc d'optimiser leur formulation pour qu'elle corresponde aux conditions de travail réelles dans les applications

catalytiques ou de séparation gaz/phase. De plus, comme il a été montré dans littérature, il est aussi possible d'utiliser cette approche pour sonder d'autres propriétés comme les capacités d'adsorption de molécules dans les pores des MOFs. [1–3]

### 7.3 Perspectives DNP

Comme évoqué dans le chapitre 3, nous avons réussi à synthétiser par mécanosynthèse des ZIF-4 dopé au manganèse. Le manganèse est connu en RMN pour être un agent paramagnétique, et grâce au développement de la DNP endogène [4] il est possible d'utiliser ces agents paramétriques pour améliorer le signal RMN d'autres noyaux faiblement abondants comme le  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  ou le  $^{67}\text{Zn}$  par exemple. Grâce à cela, il serait possible de réaliser des corrélations  $^{13}\text{C}/^{13}\text{C}$  et donc d'affiner encore plus l'étude structurale de ces types de MOFs afin de comprendre les mécanismes de formation du ZIF-62 ou de verre de MOFs par exemple.

Afin de réaliser ces expériences DNP nous avons pu obtenir, via un projet Infranalytics réalisé par Hervé Vezin du Laboratoire Avancé de Spectroscopie pour les Interactions, la Réactivité et l'Environnement (LASIRE), des résultats sur la Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) sur nos composés dopés  $\text{Mn}^{2+}$ . [5,6] La RPE nous permet de vérifier et confirmer que le manganèse s'est bien inséré au niveau des métalliques dans la structure, et qu'il est possible de transférer la polarisation électronique des sites paramagnétiques vers d'autres noyaux. Tout d'abord des expériences de mesure de dynamique de spin ont été effectuées par des mesures de  $T_{1e}$ ,  $T_{2e}$  et  $T_m$  (CPMG) (*Figure 7. 12*). Les premières conclusions de ces résultats préliminaires indiquent que les spectres RPE détectés par écho montrent une raie large indiquant des interactions dipolaires entre les ions  $\text{Mn}^{2+}$  et un temps de vie électronique court (ce qui est plutôt défavorable pour la DNP). Ensuite, le  $T_{2e}$  mesurés par écho de Hahn montrent des oscillations liées au transfert de cohérence des électrons vers les noyaux. La mesure du  $T_m$  par la séquence CPMG montre qu'environ 50 % de la cohérence des électrons sont transférés aux noyaux voisins. Et enfin que la dynamique de spin est assez rapide, ce qui est lié à l'élargissement dipolaire des spectres du  $\text{Mn}^{2+}$ , à cause des interactions spin-spin.



Echantillons	T1e (μs)	T2e (Hahn Echo) (μs)	Tm (CPMG) (μs)
ZIF4_0,01	4,3	0,17	0,38
ZIF4_0,005	8,6	0,36	0,72
ZIF4_0,0025	3,8	0,174	0,41

Figure 7. 12 : Mesure de dynamique de spin  $T_{1e}$ ,  $T_{2e}$  et  $T_m$  (CPMG).

Ensuite, afin d’optimiser le temps d’écho pour le transfert de cohérence électrons-noyaux, une séquence d’écho stimulé enregistrée en fonction du temps d’écho ( $t$ ) a été réalisée (Figure 7. 13).

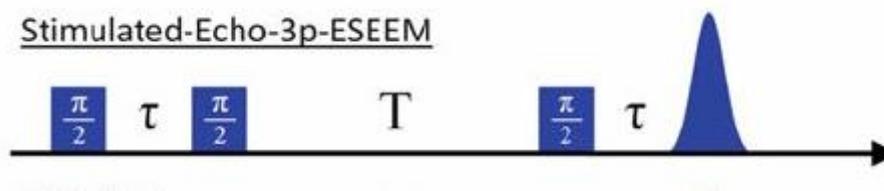


Figure 7. 13 : Schéma de la séquence d’écho stimulé en fonction du temps d’écho ( $\tau$ ) utilisé pour optimiser le temps de transfert de cohérence électrons-noyaux.

A la suite de cette d’optimisation de temps de transfert de cohérence électrons-noyaux, des expériences 2D HYSORE (Figure 7. 14) [7–9] ont été réalisées afin de visualiser la force de couplage entre les électrons et les noyaux, ici  $^{14}\text{N}$  et  $^1\text{H}$ , sur différents échantillons contenant différents taux de manganèse, 0,0025 ; 0,005 et 0,01 molaire.

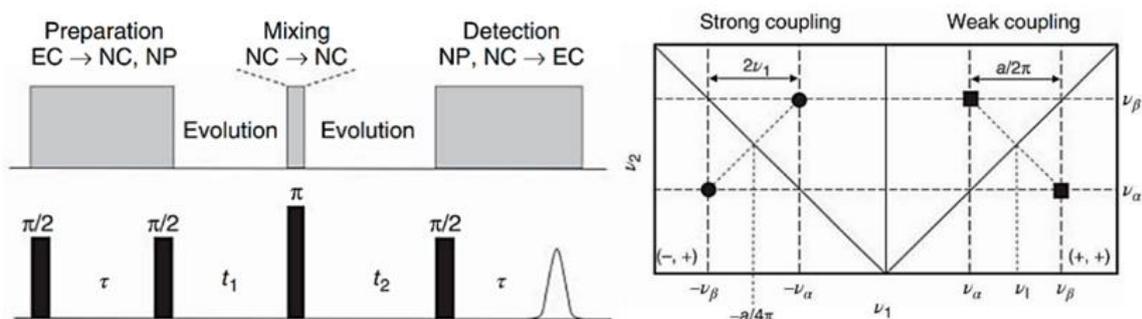
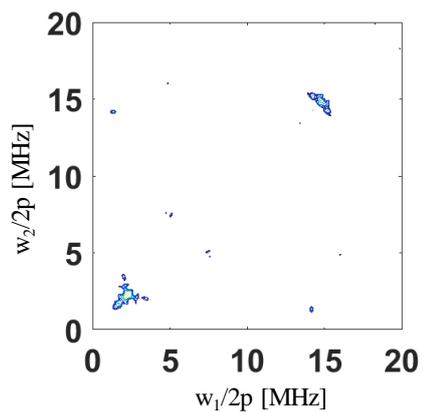
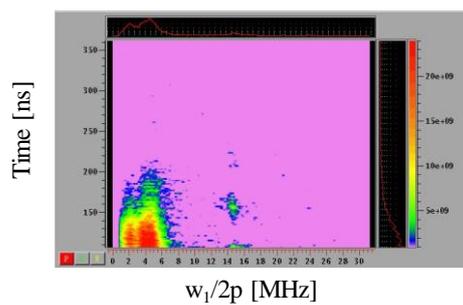


Figure 7. 14 : Schéma de la séquence 2D HYSCORE (gauche) et schéma explicatif de la lecture des cartes 2D (droite).

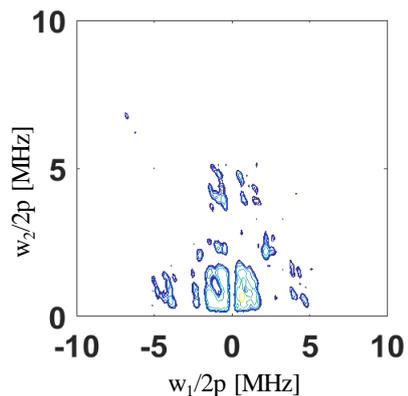
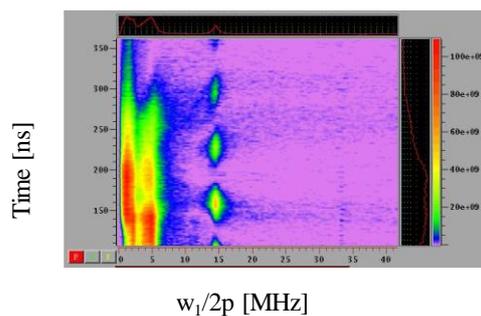
La Figure 7. 15 met en avant les spectres 2D HYSCORE, qui permettent de visualiser le transfert de cohérence électronique entre les électrons du  $\text{Mn}^{2+}$  et des noyaux environnants, principalement  $^{14}\text{N}$  et le  $^1\text{H}$  pour le ZIF-4 zni à 0,0025 molaire de Mn. Le spectre HYSCORE du ZIF-4 zni à 0,0025 mol de Mn montre des couplages faibles pour  $^{14}\text{N}$ , un simple quanta à 2,1 MHz et un double quanta à 4,6 MHz, mais aussi un couplage faible avec le  $^1\text{H}$  à 14,5 MHz. Pour le spectre du ZIF-4 zni à 0,005 mol de Mn seulement le couplage avec  $^{14}\text{N}$  est visible car il y a une forte interaction quadripolaire et de contact de Fermi de 4 MHz qui domine le spectre même si l'écho stimulé montre une résonance  $^1\text{H}$  pour les temps caractéristiques de l'HYSCORE. Enfin, le dernier échantillon le plus dopé en Mn est dominé par les couplages des  $^{14}\text{N}$  mais les couplages sont beaucoup plus faibles que pour l'échantillon précédent.

Cela nous conforte dans l'idée qu'il est potentiellement possible de réaliser de la DNP endogène car il est possible de transférer la cohérence électronique du  $\text{Mn}^{2+}$  aux  $^1\text{H}$  environnants qui pourront ensuite transférer cet hyper polarisation aux autres noyaux comme le  $^{13}\text{C}$ . Mais il faut garder à l'esprit les courts temps de vie électronique.

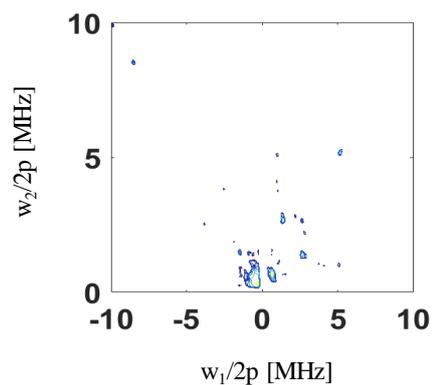
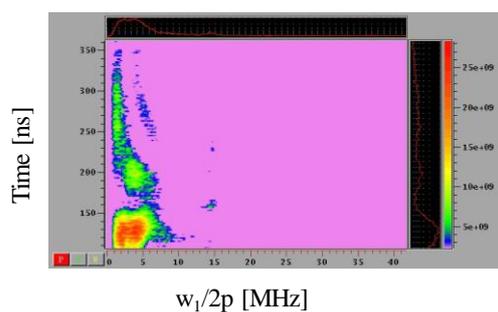
**ZIF-4 zni  
0,0025 mol Mn**



**ZIF-4 zni  
0,005 mol Mn**



**ZIF-4 zni  
0,01 mol Mn**



*Figure 7. 15 : Courbes de la mesure de temps de transfert de cohérence électronique (gauche) et spectres 2D HYSCORE (droite) des différents ZIF-4 enrichie en manganèse.*

## 7.4 Références

- [1] W. Zhou, H. Wu, T.J. Udovic, J.J. Rush, T. Yildirim, Quasi-Free Methyl Rotation in Zeolitic Imidazolate Framework-8, *J. Phys. Chem. A.* 112 (2008) 12602–12606. <https://doi.org/10.1021/jp807033m>.
- [2] A.E. Khudozhnikov, S.S. Arzumanov, D.I. Kolokolov, A.G. Stepanov, Mobility of Aromatic Guests and Isobutane in ZIF-8 Metal–Organic Framework Studied by  $^2\text{H}$  Solid State NMR Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C.* 123 (2019) 13765–13774. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03081>.
- [3] D.I. Kolokolov, A.G. Stepanov, H. Jobic, Mobility of the 2-Methylimidazolate Linkers in ZIF-8 Probed by  $^2\text{H}$  NMR: Saloon Doors for the Guests, *J. Phys. Chem. C.* 119 (2015) 27512–27520. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b09312>.
- [4] A. Harchol, G. Reuveni, V. Ri, B. Thomas, R. Carmieli, R.H. Herber, C. Kim, M. Leskes, Endogenous Dynamic Nuclear Polarization for Sensitivity Enhancement in Solid-State NMR of Electrode Materials, *J Phys Chem C.* (2020) 9.
- [5] G.R. Eaton, S.S. Eaton, *Foundations of Modern EPR*, World Scientific, 1998.
- [6] D. Goldfarb, S. Stoll, *EPR Spectroscopy: Fundamentals and Methods*, John Wiley & Sons, 2018.
- [7] C.S. Coates, S. Milikisiyants, R. Chatterjee, M.M. Whittaker, J.W. Whittaker, K.V. Lakshmi, Two-Dimensional HYSCORE Spectroscopy of Superoxidized Manganese Catalase: A Model for the Oxygen-Evolving Complex of Photosystem II, *J. Phys. Chem. B.* 119 (2015) 4905–4916. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01602>.
- [8] A. Pöpl, L. Kevan, A Practical Strategy for Determination of Proton Hyperfine Interaction Parameters in Paramagnetic Transition Metal Ion Complexes by Two-Dimensional HYSCORE Electron Spin Resonance Spectroscopy in Disordered Systems, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3387–3394. <https://doi.org/10.1021/jp9525999>.
- [9] Miami Universtiy, Departement of chemistry and bio chemistry, HYSCORE, (n.d.). <https://epr.muohio.edu/experiments/pulse-experiments/53-hyscore> (accessed September 1, 2023).

## **Conclusion générale**



Dans ces travaux de thèse nous avons étudié quelques MOFs très différents les uns des autres, principalement par RMN du solide de  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  afin d'étudier la structure des ligands, ainsi  $^{27}\text{Al}$  et  $^{67}\text{Zn}$  pour sonder les environnements des centres métalliques. Dans ce contexte nous avons mis en œuvre un ensemble de techniques de RMN du solide, le plus souvent « classiques » (polarisation croisée, INEPT, DQ/SQ, MQMAS, etc.) mais aussi plus originales comme les mesures de coefficient d'autodiffusion de l'eau sous rotation à l'angle magique ou les expériences *in situ* en température. Nous avons pris soin dans chaque cas d'optimiser au mieux toutes les composantes expérimentales liées à ces techniques. Cet ensemble, s'il n'est certes pas exhaustif, donne un aperçu des potentialités de la RMN du solide pour la caractérisation poussée de MOF complexes.

Une importante partie de notre travail a aussi consisté en la mise en place de la mécanosynthèse qui n'était pas utilisée jusque-là au CEMHTI. Là encore, un suivi précis de l'ensemble des paramètres expérimentaux avec des méthodes de caractérisations post synthèse nous a permis de contrôler nos synthèses pour obtenir le composé cristallin souhaité (de la famille des ZIFs dans notre cas). Toujours sur le plan de l'instrumentation, nous avons exploré différentes voies de chauffage *in-situ* sous rotation à l'angle magique et montré que le chauffage laser induit un gradient de température important incompatible avec la précision attendue sur la température de l'échantillon. Nous avons donc utilisé, pour la première fois au laboratoire, le chauffage par induction qui s'est avéré particulièrement efficace, et est sans doute un moyen qu'il conviendrait de développer dans l'avenir au CEMHTI en y réalisant les inserts avec des dépôts platine d'épaisseur adaptées aux conditions d'observation (sensibilité,  $B_0$ , ...).

Nous nous sommes aussi appuyés tout au long des études structurales sur le calcul de 1<sup>ers</sup> principes des paramètres RMN. Si nous ne les avons pas réalisés nous-même ni n'avons essayé de les optimiser, nous avons gardé un œil critique sur ces derniers et il s'est avéré que dans le cas des MOFs la prédiction fiable des paramètres RMN pouvait présenter un challenge important. C'est sans doute le cadre d'un sujet d'étude à part entière qui peut demander l'acquisition des compétences spécifiques dans le domaine du calcul *ab-initio*. Cependant les premières approches que nous avons mises en œuvre ont permis une description fine de système possédant un désordre structural complexe.

Ces approches structurales ont été complétées par l'étude de la dynamique de ZIFs deutérés par RMN en rotation à l'angle magique *in situ* haute température du deutérium. Si l'on trouve assez souvent dans la littérature des études de la dynamique par la RMN du deutérium, elle est plus rare en rotation à l'angle magique et il est encore plus rare de trouver des

méthodologies qui proposent un affinement des modèles sur les spectres expérimentaux. Nous avons donc pris en main le logiciel EXPRESS, pour la première fois au CEMHTI, et établi un protocole permettant l'affinement d'un modèle sur les spectres expérimentaux. Il nous a alors été possible de mesurer des variations faibles d'angles et de fréquences d'oscillation des ligands tout au long du chauffage du ZIF jusque dans son état liquide. Cette démarche nous a permis de proposer un mécanisme de la transition vitreuse dominé par un ramollissement du réseau avec des réorientations des ligands autour du centre métallique sans rupture de liaison, rappelant un comportement polymérique. Ceci challenge la vision actuelle des mécanismes de transition vitreuse et de fusion qui n'avaient jamais été abordés jusque-là de cette manière car ce sont les temps caractéristiques de la RMN qui permettent de sonder ces phénomènes dans leur échelle de temps.

Tout au long de ces trois années de travaux un certain nombre de portes ont été ouvertes sans pour autant avoir le temps d'explorer ces directions. C'est par exemple le cas de la synthèse de ZIFs fluorés pour la caractérisation par  $^{19}\text{F}$  des mouvements des ligands, ou de ZIF incorporant des centres paramagnétiques pour l'utilisation dans le cadre de la DNP. Ces approches pourraient apporter des informations structurales inédites permettant de mieux comprendre la structure ainsi que l'origine et le mécanisme de la formation de la phase vitreuse dans les ZIFs. Elles sont l'exemple des nombreuses possibilités de continuation de ce travail.

## **Annexes**



```

clear all % get rid of old workspace variables
fname = uigetfile('*.mat','Select an EXPRESS param.mat file'); % prompt for
input file
load(fname)
str = sprintf('%s%s%s%', 'Parameters for EXPRESS file ', param.title, ': OK
[y/n]?');
prompt = {str};
dlg_title = 'EXPRESS parameter file';
num_lines = 1;
def = {'yes'};
answer = inputdlg(prompt,dlg_title,num_lines,def); % is this the one you
want?
if ~strcmp(answer{1},'yes'); % if not, clear the
workspace and quit
clear
return
end
clear answer def dlg_title num_lines prompt str % clean up workspace
%%
% SPECIFY SOME NEW PARAMETERS
%
rates1 = [ start value:increment:end value ].*1.e6; % list of rates for
frame 1
rates2 = [ start value:increment:end value ].*1.e6; % list of rates for
frame 2
beta1 = [ start value:increment:end value ]; %list of beta
angle for frame 1
beta2 = [ start value:increment:end value ]; %list of beta angle
for frame 2
param.n = X; % choose a new number of powder increments
10 = 51 sec
%num = 2; % number of the frame
%
% preliminary set-up
%
nfids1 = length(rates1); % How many FID signals to simulate
for F1 for k1
nfids2 = length(rates2); % How many FID signals to simulate
for F2 for k2
nbids1 = length(beta1); % How many FID signals to simulate
for F2 for beta1
nbids2 = length(beta2); % How many FID signals to simulate
for F2 for beta1
npts = size(param.fid,1); % How many points to simulate for
each FID (same as original)
newfid = zeros(size(param.fid)); % size of output array for one
simulation
sig = cell(1, nbids1*nbids2*nfids1*nfids2); % one cell for each
simulation

listIdxToParam = zeros(nbids1*nbids2*nfids1*nfids2, 4);
for nb1 = 1 : nbids1;
for nb2 = 1 : nbids2;
for nf1 = 1 : nfids1; % loop over
parameter increments F1
for nf2 = 1 : nfids2; % loop over
parameter increments F2

```

```

        idx = sub2ind([nbids1, nbids2, nfids1, nfids2],
nb1,nb2,nf1,nf2);
        sig{idx} = zeros(1, npts);           % save the spectra
result(FFT) for F2
        listIdxToParam(idx, :) = [nb1,nb2,nf1,nf2];
    end
end
end
end
%
tic
for idx = 1 : nbids1*nbids2*nfids1*nfids2
    tic
    nb1 = listIdxToParam(idx, 1);
    nb2 = listIdxToParam(idx, 2);
    nf1 = listIdxToParam(idx, 3);
    nf2 = listIdxToParam(idx, 4);

    newparam = rebuild(param, 'CQangles');           % rebuild for angles

    newparam.frames{1}.cq_theta = [-beta1(nb1) beta1(nb1)]; % beta angles
in frame 1 for D1
    newparam.frames{2}.cq_theta = [-beta2(nb2) beta2(nb2)]; % beta angles
in frame 2
    newparam = rebuild(newparam, 'CQangles');           % rebuild for angles

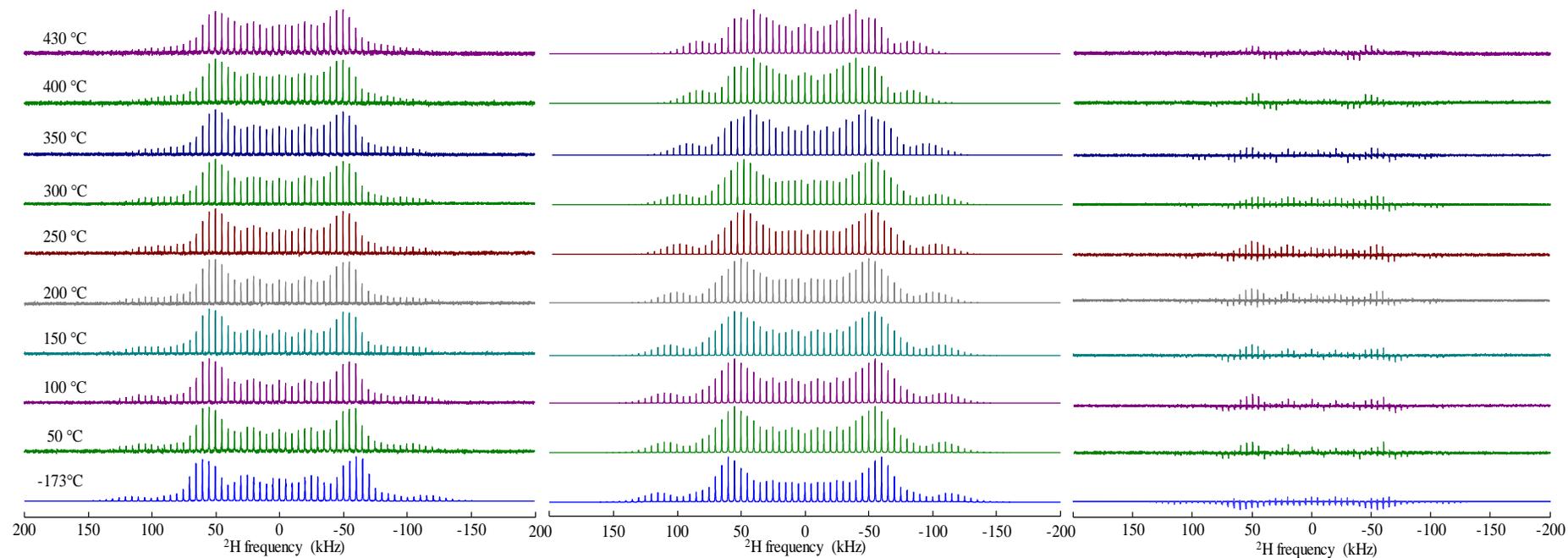
    newparam.frames{1}.rate = rates1(nf1);           % THIS IS WHERE JUMP RATE
IN FRAME 2 fnum IS INCREMENTED
    newparam.frames{2}.rate = rates2(nf2);           % THIS IS WHERE JUMP RATE IN
FRAME 1 fnum IS INCREMENTED
    newparam = rebuild(newparam, 'rates');           % rebuild the one-frame rate
matrix

    newfid1 = DSIM(newparam);

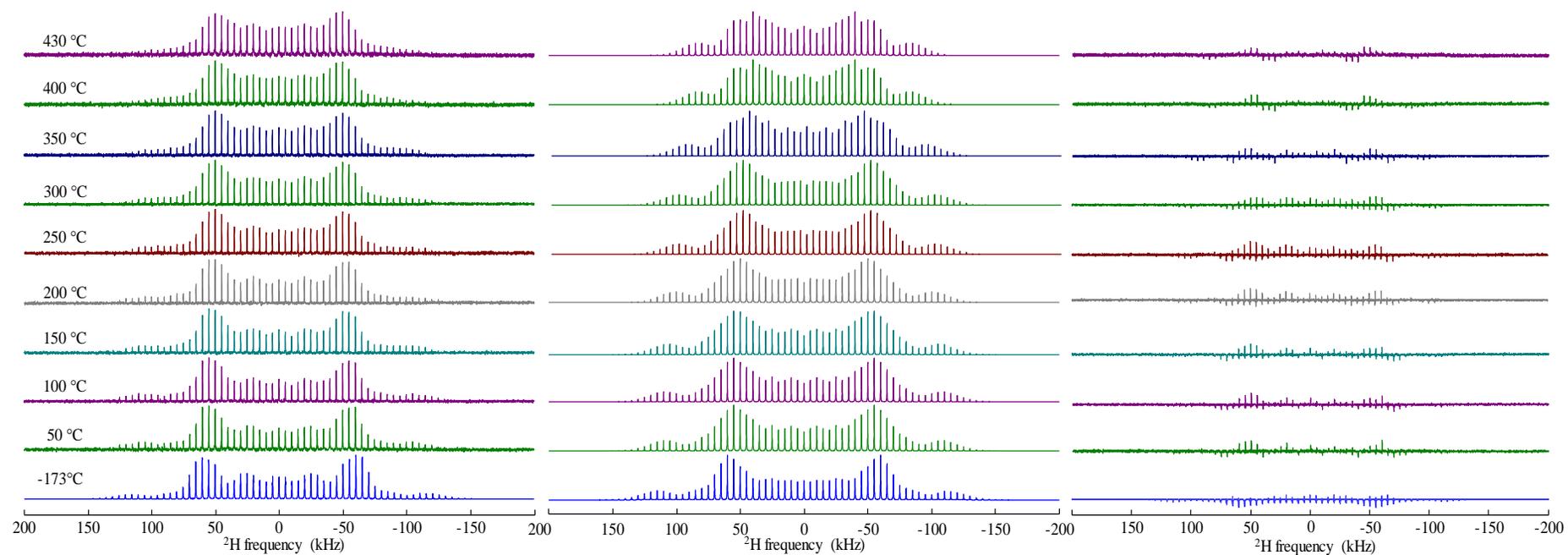
    newparam.frames{1}.rate
    newparam.frames{1}.cq_theta
    newparam.frames{2}.rate
    newparam.frames{2}.cq_theta

    newparam.buf = newfid1;
    spec_sim = qft(newparam);
    %figure()
    %plot(real(spec_sim));
    sig{idx} = real(spec_sim);           % save the spectra result(FFT) for
F2
    toc
end
toc
%
save('nom du fichier', '-v7.3'); % name for mat file
%
```

*Figure annexe 1 : Script Matlab permettant d'automatiser les simulations EXPRESS.*



*Figure annexe 2 : Ensemble complet de spectres expérimentaux (à gauche), de simulations (au milieu) et de résidus (à droite) du ZIF-62 deutéré vitreux pour  $x = 0,25$  de  $-173^{\circ}\text{C}$  (état solide) à  $430^{\circ}\text{C}$  (état liquide).*



*Figure annexe 3 : Ensemble complet de spectres expérimentaux (à gauche), de simulations (au milieu) et de résidus (à droite) du ZIF-62 deutéré vitreux  $x = 0,05$  de  $-173^{\circ}\text{C}$  (état solide) à  $430^{\circ}\text{C}$  (état liquide)*





leuan CORNU

## Etude par RMN de la relation propriété/structure et de la dynamique des réseaux métallo-organiques cristallins et vitreux

La famille des *Zeolitic Imidazolate Framework* (ZIF), un sous-ensemble des réseaux métallo-organiques (MOF) microporeux, sont des réseaux polymères tridimensionnels construits à partir d'ions métalliques inorganiques, tels que le  $Zn^{2+}$ , interconnectés par des liants organiques, tels que les anions imidazole  $C_3H_3N_2^-$  ('Im') ou benzimidazole  $C_7H_6N_2^-$  ('blm'). Comme leur nom l'indique, ils adoptent des topologies de réseau identiques à celles des zéolithes inorganiques, et certains d'entre eux peuvent même posséder des formes amorphes et/ou vitreuses. Ils ont trouvé des applications principalement dans la capture des gaz à effet de serre grâce à leur porosité nettement plus élevée que celle de leurs cousins inorganiques. Ce tout nouveau domaine de la science du verre, apparu il y a moins d'une décennie, n'a pas été beaucoup étudié à l'aide de techniques spectroscopiques telles que la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN). L'installation RMN du CEMHTI a la capacité de suivre ex-situ, ainsi qu'in-situ, cette série de transformations conduisant à l'amorphisation et/ou à la formation du verre en appliquant une variété d'expériences à une et deux dimensions impliquant par exemple  $^1H$ ,  $^2H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{15}N$ , et  $^{67}Zn$ . Nous proposons d'aller au-delà des études RMN précédentes en mettant en œuvre, par exemple, la diffusion de spin  $^1H/^1H$  et la corrélation DQ/SQ, des expériences de corrélation 2D  $^1H/^13C$ , l'observation directe du métal à très haute résolution, pour établir des relations structure-propriété. Malgré leur nature extrêmement difficile, des expériences de RMN in situ à haute température seront également mises en œuvre pour mettre en lumière la dynamique qui se produit lorsque la température augmente jusqu'à la fusion ainsi que dans la phase vitreuse par RMN in situ. Nous proposons une étude approfondie de la structure du ZIF-62, très proche du ZIF-4 bien connu, par différentes techniques RMN, à haut champ et haute vitesse associé avec des calculs de premiers principes « DFT ». De plus, l'approche dynamique in situ dans les ZIFs est quant à elle toute nouvelle et apporte un nouveau point de vue novateur dans ce domaine. Cela nous permet de corréler les différences structurelles avec les propriétés qui en découle.

Mots clés : Structure, MOF, Dynamique, RMN Haute Résolution, Haute température, ZIF

## Structure-Property Relationship and Dynamics Investigations in Crystalline and Amorphous Metal Organic Frameworks by Solid-State NMR

Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF) family, a subset of microporous Metal–Organic Frameworks (MOFs), are three-dimensional polymeric networks build from inorganic metal-ion nodes, such as  $Zn^{2+}$ , interconnected by organic linkers, such as imidazole  $C_3H_3N_2^-$  ("Im") anions or benzimidazole  $C_7H_6N_2^-$  ("blm"). As their name suggests, they adopt network topologies identical to those of inorganic zeolites, and for some of them can even possess amorphous and/or glassy forms. They have found applications mainly in greenhouse gas capture to their significantly higher porosity than their inorganic cousins. This very new field of glass science which emerged less than a decade ago has not been investigated much using spectroscopic technics such as Nuclear Magnetic Resonance (NMR). The NMR facility of the CEMHTI has the ability to follow ex-situ, as well as in-situ, this series of transformation leading to amorphisation and/or glass formation applying a variety of one-dimensional and two-dimensional experiments involving e.g.  $^1H$ ,  $^2H$ ,  $^{13}C$ ,  $^{15}N$  and  $^{67}Zn$ . We propose to go beyond previous NMR studies by implementing e.g.  $^1H/^1H$  spin-diffusion and 2D correlations,  $^1H/^13C$  double quantum experiments, direct observation of the metal center, at very high resolution, to draw structure-property relationships. Despite their extremely challenging nature, in situ high-temperature magic-angle spinning NMR experiment will also be implemented to shade light on the dynamics taking place as temperature increases up to the melt and in the vitreous phase by in-situ NMR. We propose an in-depth study of the structure of ZIF-62, which is very close to the well-known ZIF-4, using various high-field and high-speed NMR techniques associated with first principles calculations « DFT ». In addition, the in situ dynamic approach in ZIFs is brand new and brings a novel perspective to the field. It enables us to correlate structural differences with the properties that result from them.

Keywords : Structure, MOF, Dynamic, High resolution NMR, High temperature, ZIF



Condition Extrême Haute Température et Irradiation  
CEMHTI UPR 3079 CNRS  
1D Avenue de la recherche scientifique  
45071 Orléans Cedex2

