

ACADEMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITE DE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DE CHIMIE DE MONTPELLIER

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : Chimie et Physico-Chimie des matériaux

Formation Doctorale : Matériaux

Ecole Doctorale : Sciences Chimiques et Physiques

Étude des propriétés d'adsorption d'hydrocarbures de composés organométalliques poreux flexibles

Présentée par

Thuy KHUONG TRUNG

à soutenir le 15 juin 2011

JURY

Pr. Marco Daturi	ENSICAEN	Rapporteur
Pr. Guy De Weireld	Université de Mons	Rapporteur
Pr. Jerzy Zajac	Université Montpellier II	Examineur
Dr. Christian Serre	IL-Versailles	Examineur
Pr. Philippe Trens	ENSCM	Directeur de thèse
Dr. Naseem Ramsahye	ENSCM	Co-directeur de thèse

Remerciements

Ce travail a été effectué à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier dans le laboratoire des Matériaux Avancés pour la Catalyse et la Santé (MACS), de l'Institut Charles Gerhardt. Je tiens premièrement à remercier Messieurs François Fajula, Bernard Coq et Francesco Di Renzo de m'avoir accueilli au sein du laboratoire et de m'avoir permis de travailler dans de très bonnes conditions.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Messieurs Marco Daturi et Guy De Weireld qui m'ont fait l'honneur de consacrer une part de leur temps en acceptant de juger ce travail en tant que rapporteurs.

Je remercie très sincèrement Messieurs Jerzy Zajac et Christian Serre pour avoir accepté d'être membres de ce jury.

Je voudrais exprimer toute ma gratitude à Philippe Trens, mon directeur de thèse et à Naseem Ramsahye, mon co-directeur de thèse, pour leur encadrement efficace, leurs conseils scientifiques, leur aide précieuse et leur disponibilité.

Je tiens à remercier chaleureusement Monsieur Robert Durand et Madame Nathalie Tanchoux pour leurs conseils, leur aide pour les mesures d'isothermes d'adsorption. J'aimerais également remercier Philippe Gonzalez pour son aide technique, Bich Chiche, Emmanuel Belamie pour les commandes du solvant, Géraldine Layrac pour la caractérisation de solides microporeux.

J'aimerais remercier Annie Finiels pour sa bonne humeur, sa gentillesse.

Je tiens à remercier Isabelle, Mourad, Hélène mais aussi les autres permanents, pour leur accueil chaleureux, leur aide et leur soutien.

Je voudrais exprimer mes remerciements aux doctorants, aux post-doctorants et aux stagiaires que j'ai eu la chance de rencontrer et de partager la vie de doctorant : Lai, Paco, Stéphane, Julien R, Rédouane, Jérémy, Ana, Kim Hoang, Emilie, Marie-Noëlle, Robin, Mélanie, Laurent, Alexander, Antoine, Thibault, Chloé, Zalfa, Pierre, Winmar, Sandra, Julia, Djamila et les autres...

Je souhaite remercier les personnes qui ont été présentes dans deux projets de l'ANR et de l'Europe (ANR-SAHFS 2007, FP7 – MACADEMIA 2009) pour les réunions scientifiques toujours constructives, en particulier les laboratoires de Versailles, Marseille, Caen et Montpellier : Gérard Férey, Christian Serre, Thomas Devic, Philip Llewellyn,

Sandrine Bourrelly, Marco Daturi, Alexandre Vimont, Guillaume Maurin, Pascal Yot, Sabine Devautour-Vinot.

Un très grand merci au projet du gouvernement vietnamien (Projet 322) pour le financement pendant quatre ans en France.

Je tiens à remercier mes chefs, mes collègues au Centre de Chimie Organique, l'Institut de Chimie Industrielle du Vietnam (VIIC) pour leur aide précieuse et leur conseils.

Je souhaite remercier les personnes qui me sont chères, qui m'ont soutenu et qui ont été présentes pendant mon séjour en France : Mme Anna Owhadi Richardson, Mme Kim Loan, M Christian Courty, mes amis et tous les étudiants de l'AEVM.

Merci enfin à toute ma famille qui m'a supporté, encouragé : mes parents, mes beaux parents, mes frères, mes sœurs, et mes neveux.

Enfin, je remercie, les deux personnes les plus importantes, à qui je dédis ce mémoire : ma femme et ma fille «Nở et Na»

Khuong Trung Thuy

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	7
Références	12

Chapitre 1: Méthodes et systèmes expérimentaux

1.1. Définitions	15
1.1.1. Adsorption	15
1.1.1.1. Adsorption physique.....	16
1.1.1.2. Adsorption chimique.....	17
1.1.2. Isothermes d'adsorption	18
1.2. Modèles principaux de l'adsorption	19
1.3. Méthodes expérimentales	21
1.3.1. La manométrie d'adsorption	21
1.3.2. La gravimétrie d'adsorption.....	23
1.3.3. Activation thermique des solides	25
1.3.4. Calcul de la quantité adsorbée	26
1.3.5. Autres techniques.....	27
1.3.5.1. Diffraction rayons-X.....	28
1.3.5.2. Simulation moléculaire	28
1.4. Systèmes.....	29
1.4.1. Les adsorbants : MOFs	29
1.4.2. MIL-53 (Fe, Cr, Al).....	30
1.4.3. MIL-47(V)	31
1.4.4. MIL-88(A, B, C).....	32
1.4.5. Les vapeurs adsorbables : Les alcanes linéaires.....	34
Références	35

Chapitre 2: Influence des centres métalliques de MOFs sur l'adsorption des vapeurs de n-alcanes. Cas des MIL-47(V), MIL-53(Cr, Al, Fe)

2.1. Introduction	39
2.2. Résultats expérimentaux.....	40

2.2.1. Adsorption de vapeurs d'alcanes dans le matériau MIL-47(V)	40
2.2.2. Adsorption de vapeurs d'alcanes dans les matériaux MIL-53(Cr, Al)	41
2.2.3. Influence de la température sur les capacités d'adsorption.....	48
2.2.4. Aspects cinétiques de l'adsorption dans les matériaux flexibles.	49
2.2.5. Etude de l'adsorption de vapeurs d'alcanes par le MIL-53(Fe).....	52
2.2.6. Isothermes d'adsorption des n-alcanes sur MIL-53(Fe)-F	53
2.2.6.1. Influence des conditions d'activation.....	53
2.2.6.2. Influence de la température sur les capacités d'adsorption	58
2.2.6.3. Cinétiques d'adsorption	58
2.3. Conclusion	59
Références	61

Chapitre 3: Influence des ligands organiques du MIL-53(Fe) sur l'adsorption des vapeurs de *n*-alcanes

3.1. Introduction	66
3.2. Résultats expérimentaux et discussion	67
3.2.1. Influence de la longueur de chaîne alkyle des adsorbables	72
3.2.2. Influence du ligand sur l'adsorption des alcanes linéaires.	73
3.2.3 Adsorption d'alcanes par les MOFs modifiés suivie <i>ex-situ</i> par diffraction des rayons X.....	74
3.2.4. Influence du remplissage des pores sur la cinétique d'adsorption	78
3.2.5. Influence de la température.....	82
3.2.6. Aspects énergétiques de l'adsorption par les MOFs modifiés.....	83
3.3. Conclusion	85
Références	86

Chapitre 4: Adsorption des n-alcanes sur MIL-88(Fe)-A,B,C

4.1. Introduction	90
4.2. Résultats.....	91
4.2.1. Détermination des isothermes d'adsorption de vapeurs d'alcanes.....	91
4.2.1.1. Adsorption de vapeurs d'alcanes par le MIL-88(Fe)-A.	92
4.2.1.2. Adsorption de vapeurs d'alcanes par le MIL-88(Fe)-B.	94
4.2.1.3. Adsorption de vapeurs d'alcanes par le MIL-88(Fe)-C.	96
4.2.2. Etude cinétique de l'adsorption de vapeurs d'alcanes par les MIL-88(Fe)	97

4.2.2.1. Etude cinétique de l'adsorption d'alcanes par le MIL-88(Fe)-A.....	97
4.2.2.2. Etude cinétique de l'adsorption d'alcanes par le MIL-88(Fe)-B.....	100
4.2.2.3. Etude cinétique de l'adsorption d'alcanes par le MIL-88(Fe)-C	101
4.3. Conclusion	103
Références	105
Conclusion générale.....	107

Introduction générale

Introduction générale

Au début des années 1990, deux percées majeures voient le jour dans le domaine de la synthèse des matériaux poreux. Tout d'abord, la découverte aux Etats-Unis des solides inorganiques mésoporeux synthétisés en utilisant des tensioactifs cationiques, puis des polymères-blocs comme agents structurants.^{1,2} Il s'agit de la famille des MCM-41 présentant des tailles de pores homogènes pouvant aller de 20Å à 500Å. Quelques années plus tard est apparue une nouvelle classe de solides poreux dont le squelette n'est plus entièrement minéral, mais plutôt composé à la fois de parties métalliques et organiques liées entre elles exclusivement par des liaisons fortes. Cependant, même si les propriétés d'adsorption de ces matériaux ont été découvertes dans ces années, les premiers exemples de réseaux organométalliques ont été caractérisés structurellement en 1943³. Le domaine des polymères de coordination a réellement été initié en 1964, avec une approche qui concernait principalement la synthèse de ces matériaux et s'est développé largement dans les années 1980^{4,5,6}. Le terme «Metal-Organic Frameworks» est apparu la première fois dans la littérature en 1997, mais le concept général consistant à générer des pont entre centres métalliques par l'intermédiaire de ligands organiques a été décrit la première fois dans la littérature au milieu des années 1990^{7, 8,9,10}.

Ces Metal-Organic Frameworks, également connus sous le nom de polymère de coordination (PCPs)¹¹, représentent désormais une nouvelle classe de matériaux hybrides constitués d'entités métalliques liées entre elles par des ligands organiques (principalement des polycarboxylates ou des polyphosphonates). Les différents types de liaisons métal-ligand ont permis d'élaborer des architectures zéro-dimension (0D), une-dimension (1D), bi-dimensions (2D) ou tri-dimensions (3D)¹².

Le terme général de Metal-Organic Frameworks (MOFs) est maintenant utilisé avec quelques acronymes dérivés comme IRMOFs (pour IsoReticular MOFs), MMOFs (pour MOFs microporeux), PCP (pour les polymères poreux de coordination) de manière à identifier quelques spécificités de la série correspondante^{8,13}. Les différentes séries de solides MIL-n ont été synthétisés par groupe de G. Férey, certaines possédant des propriétés uniques en termes de volumes poreux (MIL-100 et MIL-101) ou de flexibilité (MIL-53). Cette dénomination provient du laboratoire dont sont issus ces solides poreux : l'Institut Lavoisier de Versailles.

Depuis la fin des années 1990, Yaghi, Férey et Kitagawa sont les leaders dans le domaine de la synthèse des MOFs. Les matériaux organométalliques poreux qu'ils ont contribué à faire connaître se développent désormais si rapidement que le nombre de MOFs a connu une croissance exponentielle ces dernières années. Certains matériaux ont été plus étudiés que d'autres, ce qui est lié d'une part à la facilité de synthèse de certains d'entre eux ou aux applications envisagées pour d'autres. Ainsi, lorsqu'une nouvelle classe de matériaux apparaît, il est important de dépasser la découverte de ces matériaux, aussi importante soit elle, et faire la démonstration d'applications directes ou potentielles. Depuis leur découverte, un nombre grandissant d'études ont été entreprises pour élaborer de nouveaux matériaux et très vite ces matériaux ont été préparés pour cibler une application potentielle particulière¹⁴.

Il est clair que l'intérêt de ces matériaux poreux tient d'une part à leur structuration et d'autre part à la chimie très riche que leur procure les éléments dont ces matériaux sont constitués, centres métalliques et ligands organiques. Ainsi, il est possible de moduler le volume poreux de ces structures en choisissant des ligands ou des centres métalliques particuliers et cette modulation induira des propriétés chimiques spécifiques qui peuvent être mises à profit comme l'ont montré des revues récentes¹⁴. Il est ainsi possible d'utiliser les propriétés intrinsèques des parois d'un MOF pour des applications telles que la luminescence, le magnétisme ou encore la conduction électrique. Ceci n'exclut en aucune manière les capacités de ce même matériau en termes d'adsorption, de confinement, de stockage de gaz ou encore de propriétés catalytiques. On voit donc toute la richesse de ces édifices en termes de propriétés texturales et physicochimiques pouvant conduire à des applications potentielles très variées.

On a très vite cherché à confiner des gaz à effet de serre dans divers MOFs, ce qui a permis de mieux comprendre les interactions gouvernant l'adsorption de ces gaz dans ces mêmes matériaux^{15,16,17}. On s'est également intéressé aux capacités de relargage progressif de principes actifs ou de médicaments par ces systèmes avec une clarification du processus réversible d'adsorption/désorption d'ibuprofène dans des MOFs biocompatibles^{18,19,20}. D'autres systèmes ont également été explorés^{21,22}. Par ailleurs, on trouve aussi de nombreuses études orientées vers la catalyse hétérogène^{23,24}. Ces études et les découvertes importantes qui en ont découlé ont conduit à la production rapide à l'échelle industrielle de certains MOFs et à leur commercialisation.

Alors que les MOFs peuvent être modifiés, par leurs ligands ou leurs centres métalliques, il a semblé utile de rationaliser les processus d'adsorption dans des MOFs dont les

comportements physiques peuvent notablement différer. Nous verrons par exemple que certains adsorbants peuvent voir leur volume poreux varier en fonction de la nature de l'adsorbable et de la pression.

De la même façon que toutes les zéolithes naturelles ou de synthèse sont répertoriées et classifiées, les MOFs peuvent être caractérisés de façon univoque par diffraction des rayons X puisque ces composés sont cristallins. Cette caractéristique a ouvert très tôt un champ d'investigation important pour des études fondamentales expérimentales ou par modélisation de leurs propriétés physicochimiques^{25,26,27}.

Depuis une dizaine d'années, le laboratoire MACS a montré toute l'utilité d'études fondamentales concernant l'adsorption de vapeurs d'alcanes sur des minéraux poreux tels que les MCM-41^{28,29,30}. Ces études ont permis de comprendre certains effets de confinement dans la porosité de MCM-41, effets qui pourraient être présents dans le cas de composés organométalliques. Par ailleurs, il est notoire que ces alcanes sont des molécules modèles pour la pétrochimie et que dans ce cadre, il est important de pouvoir prédire le comportement chromatographique de différents MOFs sur des coupes d'alcanes légers.

Ce travail de thèse s'inscrit précisément dans ce cadre et a bénéficié du soutien de l'ANR et de l'Europe au travers de deux projets centrés sur les propriétés physicochimiques des MOFs (ANR-SAHFS 2007, FP7 – MACADEMIA 2009). Le premier concerne l'étude expérimentale ou théorique de l'adsorption d'alcanes par les MOFs alors que le second est un projet plus vaste abordant de très nombreux aspects relatifs à la synthèse, la caractérisation et les applications des MOFs. La contribution de cette thèse concerne l'adsorption de vapeurs d'alcanes linéaires par des MOFs ayant des propriétés chimiques spécifiques (centres métalliques différents, ligands modifiés) et des caractéristiques texturales différentes (taille des cavités, ouverture des cavités, etc...).

Si la richesse de ces systèmes est attractive, elle peut conduire à des comportements complexes sous l'action d'un stimulus simple, l'étude des paramètres variables les plus pertinents conduisant à des matrices de rang élevé. En revanche, l'étude fondamentale d'interactions faibles de type van der Waals non spécifiques entre certains MOFs et des vapeurs adsorbables permet de comparer ces matériaux soumis aux mêmes influences, pression de vapeur et température. On doit pouvoir dans ce cas, dégager des règles qui traduisent le comportement général de ces MOFs en présence de vapeurs non polaires. Ces

règles doivent par la suite permettre d'aborder plus facilement des systèmes plus complexes avec des fonctionnalités chimiques présentant une réactivité spécifique.

Le premier chapitre de cette thèse est consacré au choix des systèmes et des méthodes expérimentales. Les trois chapitres suivants sont consacrés aux résultats obtenus sur l'adsorption de vapeurs d'alcanes par des MOFs qui diffèrent soit par leurs centres métalliques, soit par leurs ligands.

Une conclusion générale reprend les résultats principaux de cette étude pour tenter de proposer un principe des processus d'adsorption observés sous l'influence de paramètres physicochimiques.

Ce travail de thèse présente des travaux dont la plupart ont été publiés ou sont en cours de parution.

Références

- [1] Kresge C. T., Roth M. E., Leonovitz W. J., Vartuli J. C., Beck J. S., *Nature* **1992**, 359, 710.
- [2] Boissiere C, Larbot A, van der Lee A, Kooyman PJ, Prouzet E, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2902.
- [3] Griffith, R. L. *J. Chem. Phys.* **1943**, 11, 499.
- [4] Bailar Jr., J. C. *Prep. Inorg. React.* **1964**, 1.
- [5] Subramanian, S.; Zaworotko, M. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, 34, 2127.
- [6] Robson, R. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 3735.
- [7] Yaghi, OM.; Li, G.; Li, H. *Nature* **1995**, 378, 703.
- [8] Yaghi, OM.; Li HL. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10401.
- [9] Kepert CJ, Rosseinsky MJ, *Chem. Commun.* **1998**, 1, 31.
- [10] Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *Nature* **1999**, 402, 276.
- [11] Kondo M, Okubo T, Asami A, Noro S, Yoshitomi T, Kitagawa S, Ishii T, Matsuzaka H, Seki K, *Angew. Chem.-Int. Ed.* **1999**, 38 140.
- [12] Rosseinsky MJ, *Microp. Mesop. Mater.* **2004**, 73, 15.
- [13] Kitagawa, S.; Matsuda, R. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, 251, 2490.
- [14] Férey, G. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 191
- [15] Ramsahye, N. A.; Maurin, G.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Serre, C.; Loiseau, T.; Devic, T.; Férey, G. *J. Phys. Chem. C.* **2008**, 112, 514.
- [16] Llewellyn, P. L.; Bourrelly, S.; Serre, C.; Filinchuck, Y.; Férey, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 7751.
- [17] Llewellyn, P. L.; Bourrelly, S.; Serre, C.; Vimont, A.; Daturi, M.; Hamon, L.; DeWeireld, G.; Chang, J. S.; Hong, D. Y.; Hwang, Y. K.; Jung, S. H.; Férey, G. *Langmuir* **2008**.
- [18] Horcajada, P.; Chalati, T.; Serre, C.; Gillet, B.; Sebrie, C.; Baati, T.; Eubank, J. F.; Heurtaux, D.; Clayette, P.; Kreuz, C.; Chang, J.-S.; Hwang, Y. K.; Marsaud, V.; Bories, P. N.; Cynober, L.; Gil, S.; Férey, G.; Couvreur, P.; Gref, R. *Nature* **2009**, 9, 172.
- [19] Horcajada, P.; Serre, C.; Vallet-Regí, M.; Sebban, M.; Taulelle, F.; Férey, G. *Angew. Chem.Int. Ed.* **2006**, 118, 6120.

-
- [20] Horcajada, P.; Serre, C.; Maurin, G.; Ramsahye, N. A.; Balas, F.; Vallet, R. M.; Sebban, M.; Taulelle, F.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6774.
- [21] McKinlay, A. C.; Xiao, B.; Wragg, D. S.; Wheatley, P. S.; Megson, I. L.; Morris, R. E., *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10440.
- [22] An, J. Y.; Geib, S. J.; Rosi, N. L., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8376.
- [23] Jiang, H. L.; Liu, B.; Akita, T.; Haruta, M.; Sakurai, H.; Xu, Q., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11302.
- [24] Hermes, S.; Schroter, M. K.; Schmid, R.; Khodeir, L.; Muhler, M.; Tissler, A.; Fischer, R. W.; Fischer, R. A., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 6237.
- [25] Loiseau T, Mellot-Draznieks C, Sassoeye C, Girard S, Guillou N, Huguenard C, Taulelle F, Férey G, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9642-9651.
- [26] Yang, QY, Xue, CY, Zhong, CL, Chen, JF, *AICHE J.*, **2007**, *53*, 2832-2840.
- [27] Mellot-Draznieks, C.; Girard, S.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15326-15335.
- [28] Trens, P.; Tanchoux, N.; Papineschi, PM.; Maldonado, D.; di Renzo, F.; Fajula, F. *Microp. Mesop. Mater.* **2005**, *86*, 354-363.
- [29] Trens, P.; Tanchoux, N.; Maldonado, D.; Galarneau, A.; Di Renzo, F.; Fajula, F. *New J. Chem.* **2004**, *28*, 874-879.
- [30] Trens, P.; Tanchoux, N.; Galarneau, A.; Fajula, F. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 16415-16420.

Chapitre 1

Méthodes et systèmes expérimentaux

1.1. Définitions

1.1.1. Adsorption

Les phénomènes d'adsorption sont connus depuis très longtemps, et ils sont de plus en plus utilisés pour exécuter des procédés de séparation ou de purification. L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules des phases de fluide : gaz, vapeurs, et liquides, appelés adsorbats ou adsorbables, viennent se fixer sur la surface des solides, appelés adsorbants. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et de cavités à l'intérieur de l'adsorbant.

Les molécules adsorbées peuvent se fixer sur la surface du solide et retourner à la phase gazeuse. Ce second phénomène s'appelle la désorption. Lorsqu'on peut observer un équilibre dynamique entre le nombre de molécules adsorbées et désorbées dans un certain intervalle de temps, on se trouve en présence d'un équilibre d'adsorption. Si ces écoulements moléculaires ne se produisent pas avec un même débit, on peut alors observer un processus d'adsorption ou de désorption.

L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction locale de la quantité adsorbée. L'équilibre thermodynamique implique donc une stabilité de la pression, mais aussi de la température. L'énergie dégagée au cours d'un processus d'adsorption peut être dissipée vers l'extérieur du système et la quantité adsorbée se déplace alors progressivement vers la valeur correspondant à l'équilibre thermodynamique à la température choisie.

Ces variations de température induites par les phénomènes d'adsorption sont un facteur important de la dégradation des performances d'une unité dans les procédés industriels d'adsorption ou de séparation. L'exothermicité d'un système d'adsorption est caractérisée par les chaleurs d'adsorption qui peuvent être mesurées par des techniques calorimétriques ou estimées à partir des isothermes d'adsorption déterminées à différentes températures (méthodes isostériques).

Il existe deux types de processus d'adsorption selon les interactions mises en jeu : on peut observer une adsorption physique (physisorption) ou une adsorption chimique, aussi appelée chimisorption.

1.1.1.1. Adsorption physique

Dans le cas de l'adsorption physique, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de van de Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadrupôle pour les adsorbants ayant une structure ionique.

L'adsorption physique repose sur le potentiel de paire $U(r)$, décrivant l'énergie potentielle de deux particules, identiques ou non.

Ce potentiel est relié aux forces intermoléculaires $F(r)$ par la relation:

$$U(r) = -\int_{\infty}^r F(r)dr$$

Ces forces mises en jeu se résument en :

- Forces de dispersion de London, qui s'exercent entre molécules possédant des dipôles fluctuants instantanés, ces forces (énergies) varient en fonction de $1/r^6$.
- Forces de Keesom, qui s'exercent entre des molécules possédant des dipôles permanents et qui varient également en fonction de $1/r^6$.
- Forces d'induction de Debye, qui s'exercent entre une molécule possédant un dipôle permanent et une molécules possédant un dipôle induit par le précédent, elles varient aussi en fonction de $1/r^6$.
- Forces de répulsion, qui s'exercent entre les nuages électroniques des molécules. Ces forces agissent à courtes distances.

Les interactions de London donnent naissance à des liaisons qui maintiennent ensemble des molécules ne possédant pas de charges électriques permanentes. Ces interactions sont aussi appelées forces de van der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Un petit dipôle local peut induire sur une autre molécule un autre dipôle instantané orienté de sorte que l'interaction entre les deux dipôles soit attractive.

Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de van der Waals. Ces interactions sont importantes entre molécules polaires ou ioniques. La polarisation des molécules du gaz à l'intérieur du champ électrique de la surface du solide produit un potentiel d'interaction très important. Ce potentiel dépend de l'intensité du champ électrique à la surface de l'adsorbant et de la polarisabilité des molécules de gaz.

L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible, les énergies mises en jeu n'excédant que rarement $-50\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1.1.1.2. Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant.

L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. Les enthalpies d'adsorption peuvent être de l'ordre de $-200\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat.

Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons :

- (i) soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons ;
- (ii) soit une liaison covalente.

Les procédés d'adsorption industriels font intervenir généralement les propriétés de l'adsorption physique.

La présentation la plus utilisée de cet équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui, à température constante, donne la quantité de gaz adsorbée par le solide en fonction de la pression d'équilibre du gaz. Il s'agit de la source essentielle d'informations thermodynamiques pour l'interface gaz-solide.

La pression est alors souvent exprimée relativement à la pression de vapeur saturante à la température considérée et on appelle pression relative la grandeur p_{rel} :

$$p_{\text{rel}} = \frac{p}{p^{\circ}} \quad (1)$$

avec p : pression d'équilibre du vapeur

p° : pression de vapeur saturante.

La quantité adsorbée est exprimée en moles ou en volume gazeux équivalent, dans un état standard défini comme 273,15 K et 101350 Pa, que l'on appelle alors volume STP.

1.1.2. Isothermes d'adsorption

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat-adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée:

$$n_i = f(p_i, p_j, T) \text{ ou } n_i = f(c_i, c_j, T)$$

avec

- n_i la quantité adsorbée du constituant i généralement exprimée en nombre de moles ramenée à l'unité de masse d'adsorbant (mol.kg^{-1}).
- p les pressions partielles (Pa),
- T la température (K),
- c_i les concentrations dans la phase fluide (mol.m^{-3}).

La majorité des isothermes d'adsorption observées peuvent être classées en six types, écrits initialement par Brunauer, Deming, et Teller: c'est cette classification qui a été reprise par l'IUPAC en 1985 (figure 1.1).¹

L'isotherme d'adsorption du type I est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant, malgré l'augmentation de la pression : cette isotherme est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible.

L'isotherme d'adsorption du type II est observée avec les adsorbants ayant des distributions larges des tailles de pore avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.

L'isotherme d'adsorption du type IV peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat à la surface du solide quand les interactions entre les molécules

d'adsorbat et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète.

Les isothermes d'adsorption du type III et V sont beaucoup plus rares : ils sont différents des isothermes d'adsorption du type II et IV aux pressions les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption, interprété par le fait que les interactions adsorbant/adsorbable sont faibles, est observé dans le cas de l'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe.

L'isotherme d'adsorption du type VI a été observée dans le cas de l'adsorption par des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches adsorbées se forment l'une après l'autre.

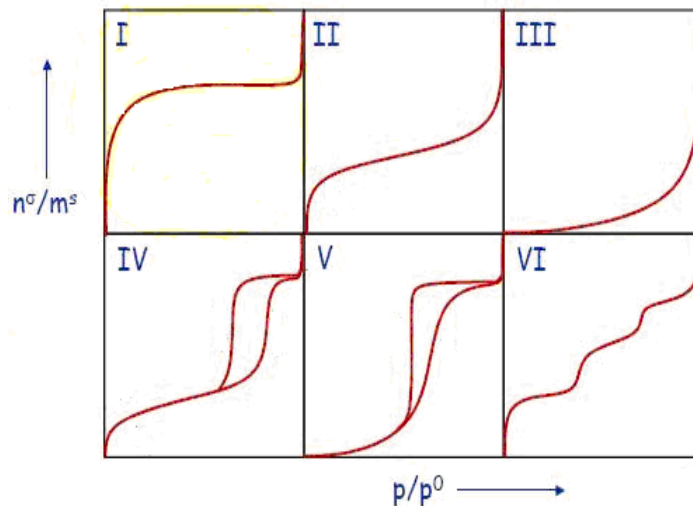


Figure 1.1: Classification des isothermes d'adsorption physique donnée par l'IUPAC

1.2. Modèles principaux de l'adsorption

Langmuir a été le premier à proposer un modèle mathématique de l'adsorption, dans lequel il considère une adsorption monocouche sur des sites indépendants et équivalents.² Dans ce modèle, Langmuir ignore les interactions latérales entre espèces adsorbées et ne considère que deux niveaux énergétiques : l'énergie d'adsorption unique entre la phase solide et la phase adsorbée d'une part et toute autre interaction étant considérée comme interaction intermoléculaire dans la phase fluide, c'est-à-dire l'enthalpie de condensation de l'adsorbable. Ce modèle ne rend en général pas bien compte de la totalité des isothermes observées car il sous-estime la quantité adsorbée lorsque l'on s'éloigne des faibles

pressions, précisément car dans son modèle, on ne peut avoir qu'une seule couche adsorbée, comme on peut l'observer dans le cas d'une chimisorption par exemple.

Un modèle plus complet et tenant compte de l'adsorption sur plusieurs couches (chaque molécule adsorbée jouant le rôle de site d'adsorption pour la couche suivante) a été développé par Brunauer, Emmett et Teller³. Il décrit bien l'adsorption sur des solides non poreux et le début de l'isotherme d'adsorption des solides mésoporeux. Ces dernières présentent néanmoins un saut de la quantité adsorbée sur un domaine très étroit de pression, dû à la condensation du fluide à l'intérieur des pores des solides étudiés qui n'est pas pris en compte par le modèle B.E.T. Ce modèle est toutefois applicable dans de nombreux cas, au moins sur un intervalle de pressions (lors de l'adsorption monocouche multicouches) et on l'emploie couramment pour la caractérisation texturale des matériaux à l'aide d'isothermes d'adsorption de diazote à 77 K.

La condensation dans les pores à une pression inférieure à la pression de vapeur saturante peut quant à elle être décrite en considérant la courbure imposée par les pores à l'interface entre les phases liquide et vapeur de l'adsorbat : l'équation de Kelvin décrite ci-après relie la pression relative de condensation au rayon de l'interface. Ce rayon est nécessairement inférieur au rayon des pores puisque la phase adsorbée possède une épaisseur propre et l'application directe de l'équation de Kelvin conduit à sous-estimer le rayon moyen des pores⁴⁻⁷.

$$\ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) = -\frac{\gamma v_1}{r_k \cdot RT}$$

p : pression d'équilibre du vapeur

p[°] : pression de vapeur saturante

γ : tension superficielle

v₁ : volume molaire

r_k : rayon du pore

Se basant sur cette relation, Barret, Joyner et Halenda⁸ ont proposé un modèle tenant compte de l'épaisseur de la couche préalablement adsorbée sur les parois au moment de la condensation. Ce modèle permet en outre une analyse de la dispersion des tailles de pores dans le solide car il permet un calcul de la densité de volume poreux en fonction de la taille de pore.

Enfin, l'existence d'une boucle d'hystérésis pour certaines gammes de tailles de pores a fait l'objet de nombreuses discussions quant à son origine physique⁹⁻¹².

1.3. Méthodes expérimentales

1.3.1. La manométrie d'adsorption

Cette technique a été longtemps appelée «volumétrie d'adsorption». Elle a été la plus utilisée pour ce travail de thèse. La volumétrie d'adsorption est une technique de caractérisation des solides poreux ou divisés. Celle-ci permet en effet de procéder à une analyse texturale de matériaux très variés, par leur granulométrie, leur porosité et leur surface spécifique. Selon les molécules sondes adsorbées, on aura accès à des propriétés purement texturales, telles qu'énoncées ci-dessus en choisissant des espèces n'ayant aucune interaction privilégiée avec la surface du solide, alors qu'en choisissant une espèce qui peut interagir avec la surface, on aura accès à l'affinité adsorbable/adsorbant, fort utile lorsqu'on s'intéresse à des modifications de surface^{13, 14}.

Dans notre cas, les échantillons utilisés ont tout d'abord été étudiés par volumétrie d'adsorption d'azote, sonde non spécifique des MOFs, puis en adsorbant des espèces apolaires dont on peut supposer a priori qu'elles ne pourront interagir avec les MOFs que par des interactions faibles de type van der Waals.

Le montage utilisé pour ce travail a été conçu et réalisé au laboratoire (figure 1.2)^{15,16}. Il est constitué d'une rampe à vide sur laquelle sont reliés un flacon en verre contenant l'adsorbat et une ampoule de silice munie d'un robinet contenant l'adsorbant (solide) que l'on peut isoler avec deux vannes électromagnétiques pilotées. Deux capteurs de pression capacitifs Inficon 090 (Leybold), contrôlés par un contrôleur capacitron DM21 (Leybold), sont connectés au montage et permettent de mesurer avec précision la pression de vapeur de façon continue. Le montage est relié à une pompe à vide 2 étages (PT 50/NT 10, Leybold), des vannes électromagnétiques (Leybold), et une doseuse (Leybold) permettant de contrôler le vide dans les différentes parties du système.

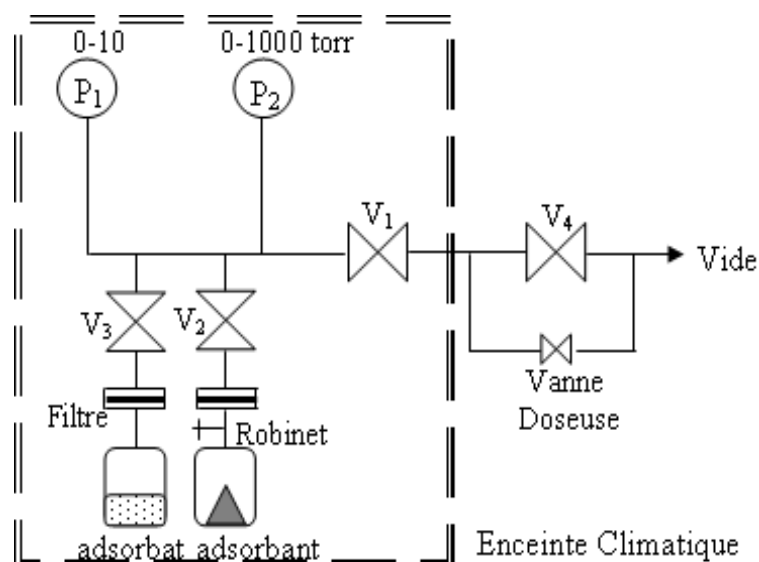


Figure 1.2: Schéma de l'appareil de volumétrie discontinue d'adsorption.

L'appareillage est placé dans une enceinte climatique VT4002 (Vötsch) qui permet de réguler avec précision la température de travail pour réaliser l'isotherme d'adsorption/désorption. Avant chaque mesure, l'échantillon est mis sous vide à une température convenable (typiquement entre 150°C et 250°C en fonction de l'échantillon) pendant huit heures afin de le dégazer. Ces températures de dégazage nous ont été fournies par le laboratoire LCS de Caen, partenaire dans nos projets de l'ANR et européen. Elles ont été déterminées par analyse thermique avec suivi infrarouge *in situ* des bandes d'absorption caractéristiques des MOFs.

L'appareillage a été automatisé via un port RS232 d'un ordinateur. Une carte d'interface PCI (DT 301, Sacasa, 12 bits) permet le pilotage des différentes vannes électromagnétiques et l'acquisition des valeurs des capteurs de pression et de température. Le montage est ainsi entièrement automatisé par un ordinateur et un programme développé au laboratoire sous Visual Basic.

Le volume de l'ampoule peut être déterminé par détente d'un gaz non adsorbable dans les conditions des expériences menées. Ces mesures ont été effectuées par détente d'hélium à 313 K.

Une mesure de l'adsorption consiste à mettre en contact une quantité connue de vapeur de la molécule sonde (dans le cas présent des vapeurs de *n*-pentane au *n*-nonane)) avec le solide, connaissant la pression de vapeur saturante de l'adsorbant à la température

considérée. La mesure de la différence de pression à l'équilibre avant et après adsorption permet de déterminer la quantité de vapeur adsorbée sur le solide. Par incréments successifs de pression initiale, on se déplace vers les hautes pressions relatives. L'isotherme d'adsorption/désorption du solide peut ainsi être tracée.

1.3.2. La gravimétrie d'adsorption

La quantité adsorbée peut être aussi mesurée par gravimétrie. L'intérêt de cette technique, comparativement à la volumétrie d'adsorption réside dans le fait que la quantité adsorbée n'est pas déterminée à partir de différences de pression, mais directement par pesée. On peut en effet supposer que les vapeurs adsorbables puissent marginalement s'adsorber sur les parois de l'appareillage, ce qui peut contribuer à la diminution de la pression au cours d'un processus d'adsorption et qui augmente de façon artificielle la quantité adsorbée telle qu'elle est calculée en volumétrie d'adsorption. En réalité, les surfaces très importantes développées par les solides rendent parfaitement négligeable cette contribution à l'adsorption des parois de l'appareillage. Cet artefact n'existe pas en gravimétrie d'adsorption. En revanche, la poussée d'Archimède doit être évaluée, bien que la balance présente deux fléaux symétriques, pour la prendre en compte dans la mesure de faibles variations de masse. Par détente de gaz non adsorbable sur divers échantillons, nous avons déterminé que la poussée d'Archimède liée à l'asymétrie des fléaux de la balance est négligeable devant les prises de masse observées dans toutes nos expériences.

Lors d'une expérience de gravimétrie d'adsorption, l'adsorbant est placé directement dans un creuset de la balance, la masse de l'adsorbant pouvant alors être suivie en permanence pendant le processus d'adsorption. Il reste cependant nécessaire de mesurer la pression de la phase gazeuse en équilibre avec la phase adsorbée pour pouvoir tracer l'isotherme d'adsorption en fonction de la pression relative d'équilibre.

Nous disposons de deux balances d'adsorption, l'une fonctionnant sur le principe détaillé pour la volumétrie d'adsorption a été mise au point au laboratoire, l'autre fonctionnant sous flux de vapeur organique est d'origine commerciale (DVS Vacuum, SMS LTD). La différence principale entre ces deux appareillages réside dans le fait qu'avec la première balance (adsorption statique), une dose de vapeur est détendue sur le solide qui en adsorbe une partie, en fonction de ses capacités, la partie de la vapeur non adsorbée constituant la pression relative à l'équilibre. Dans le cas de la balance fonctionnant sous flux de vapeur adsorption sous flux), l'appareillage impose une pression de vapeur et la maintient

constante tant que la masse de l'échantillon varie. Lorsque la masse de l'échantillon est constante, il est possible d'enregistrer la masse du solide en fonction de la pression relative d'équilibre.

Notre appareillage de gravimétrie en adsorption statique est basé sur une balance Setaram B85 à compensation magnétique, conçue pour la pesée continue d'échantillons dans une atmosphère contrôlable sous une pression pouvant varier du vide poussé (10^{-5} Torr) à la pression atmosphérique.

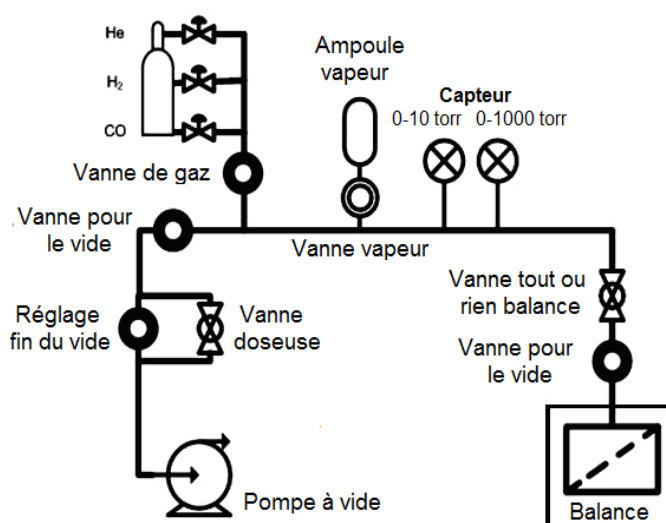


Figure 1.3 : Schéma de l'appareil de gravimétrie d'adsorption statique.

La balance B85 peut supporter une charge utile de 10 grammes avec une précision de 10 μg .

La balance est raccordée à une rampe, similaire à celle utilisée en volumétrie d'adsorption, permettant d'y introduire les différents gaz ou vapeurs.

Cette rampe est munie de deux capteurs de pression : l'un mesurant de 0 à 10 Torr pour les mesures à basse pression, l'autre mesurant jusqu'à 1000 Torr pour les plus hautes pressions. Ces capteurs permettent de mesurer la pression durant le processus d'adsorption afin de déterminer précisément la pression relative d'équilibre.

Le système est automatisé de la même manière que l'appareillage de volumétrie d'adsorption.

Un système de pompage (pompe à vide primaire et turbo moléculaire) permet de dégazer l'échantillon *in situ* et au cours de l'expérience d'adsorption d'ajuster la pression de vapeur que l'on souhaite détendre sur le solide.

Le logiciel permet de suivre l'évolution de la température au cours du temps, la cinétique d'adsorption, l'isothermes d'adsorption, la stabilité des signaux de la balance, et la masse de l'échantillon. Il est conçu pour pouvoir contrôler manuellement ou automatiquement la manipulation et permet de tracer l'isotherme d'adsorption et la cinétique d'adsorption pour chaque point de l'isotherme d'adsorption.

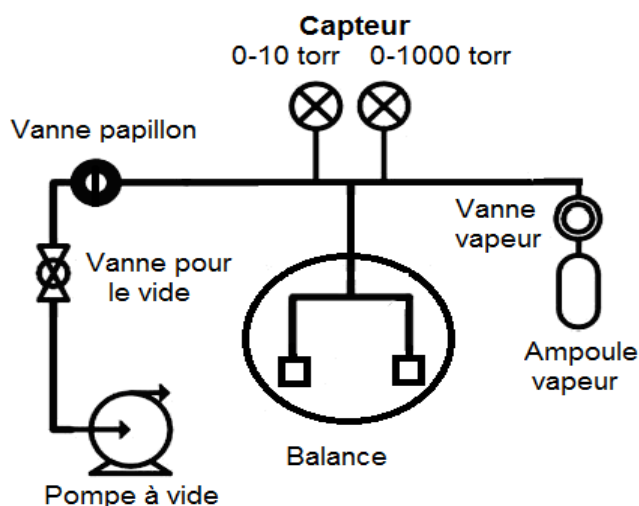


Figure 1.4 : Schéma de l'appareil d'adsorption dynamique

La balance d'adsorption sous flux fonctionne selon une procédure très différente : la pression de vapeur planifiée par le manipulateur est maintenue à la valeur nominale par deux actions antagonistes : une pompe à vide vaporise l'adsorbable liquide à chaque instant alors que ce pompage est modulé par une vanne papillon qui permet d'ajuster la pression à celle requise. Un débitmètre massique placé sur la sortie de vapeur adsorbable permet également de limiter la vitesse d'évaporation du liquide de sorte à obtenir une régulation très fine de la pression partielle dans la balance.

Cet appareillage permet de mesurer l'adsorption sur des masses d'échantillons solides comprises entre 1mg et 500mg. La quantité d'échantillon utile est voisine de vingt-cinq milligrammes.

1.3.3. Activation thermique des solides

Pour chacune des mesures, l'échantillon doit subir un traitement thermique préalable suivant les préconisations du laboratoire LCS de Caen. Il s'agit en général d'un traitement de 8h sous vide poussé à une température isotherme située entre 150°C et 250°C suivant l'échantillon. La masse utile de solide est calculée à partir de la perte de masse mesurée.

Dans les trois appareillages décrits plus haut, ce dégazage est effectué *in situ* grâce à un four régulé mobile.

1.3.4. Calcul de la quantité adsorbée

Alors que dans le cas de la gravimétrie d'adsorption, la masse est directement obtenue par pesée (en négligeant la poussée d'Archimède), le calcul de la quantité adsorbée par manométrie d'adsorption nécessite la mesure de la quantité non adsorbée avant et après adsorption, la quantité adsorbée étant la différence entre ces deux grandeurs. De plus, l'isotherme d'adsorption est construite point par point, ce qui signifie qu'on introduit des quantités croissantes de vapeur dans le volume calibré de référence qui sont détendues sur l'ampoule de solide contenant le solide et sa phase adsorbée, mais également la vapeur en équilibre avec cette phase adsorbée.

Il faut prendre en compte cette vapeur non adsorbée dans la quantité de vapeur disponible pour le point suivant.

Il est donc possible de déterminer la quantité de matière adsorbée à l'étape n :

$$\Delta n = \frac{1}{RT} \left[(p_n \cdot v_r + p_{n-1} \cdot v_a) - p_n \cdot (v_a + v_r) \right]$$

Où :

p_n : pression d'équilibre dans la balance (et donc dans l'ampoule à adsorbant)

p_{n-1} : pression initiale dans l'ampoule à adsorbant

v_r : volume de référence calibré

v_a : volume de l'ampoule à adsorbant

Si l'on ajoute au fur et à mesure toutes ces quantités adsorbées pour les n points de l'isotherme d'adsorption, il est possible de tracer point par point la quantité adsorbée en fonction de la pression à l'équilibre ¹⁷.

$$n_n = \sum_{i=1}^n \Delta n_i$$

Grâce à la loi des gaz parfaits, on peut exprimer cette quantité en volume de gaz parfait dans les conditions standard de température et de pression ($T^\circ=273,15$ K et $p^\circ=101350$ Pa)

$$V_{ads,n} = \frac{n_n \cdot R \cdot T_0}{p_0}$$

L'isotherme d'adsorption est donc le tracé du volume $V_{ads,n}$ en fonction du rapport entre la pression à l'équilibre et la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure.

Les isothermes d'adsorption ont été déterminées à partir des branches d'adsorption et de désorption, les mesures pour la désorption étant obtenues suivant le même principe, par introduction de quantités décroissantes de vapeurs dans l'ampoule contenant le solide. Cependant, les branches de désorption n'ont pas permis de tirer d'autres conclusions qu'une part de l'adsorption se fait avec une interaction suffisamment importante pour engendrer une hystérèse importante. Deux exemples sont donnés ci-dessous. Il a donc été décidé de ne montrer que les branches d'adsorption par souci de clarté, ce qui nous a tout de même permis de discuter des différences entre systèmes de façon approfondie. Les interactions adsorbable/adsorbant ont été discutées à partir des pentes des isothermes d'adsorption à basse pression ainsi que des calculs d'enthalpie d'adsorption par modélisation.

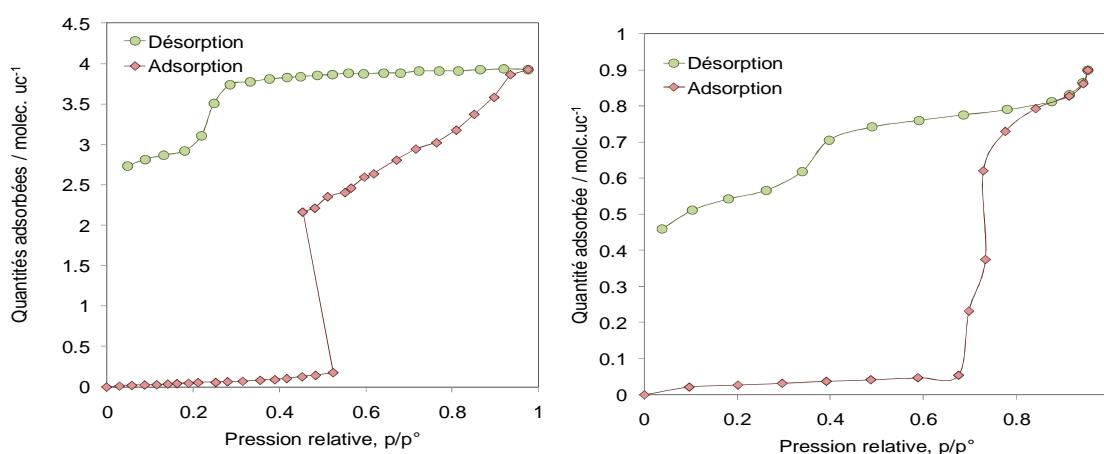


Figure 1.5 : Isothermes d'adsorption/désorption du n-pentane sur MIL-53(Fe)-F à 303K

On peut ajouter que dans nos conditions de pression et de température, l'écart à l'idéalité des vapeurs adsorbées est très négligeable devant les erreurs commises lors de l'acquisition de la pression. Ainsi, les cartes d'acquisition 12 bits utilisées ne permettent que de discrétiser des intervalles de pressions de $1000 \text{ Torr} / 2^{12}$, soit 0,244 torr pour une mesure avec le capteur le plus défavorable, soit le capteur 0-1000 Torr. En utilisant le capteur 0-10 torr, cet intervalle de pression est 100 fois meilleur, soit $2,5 \cdot 10^{-3}$ torr.

1.3.5. Autres techniques

Des expériences additionnelles ont été effectuées ponctuellement, en collaboration avec les partenaires de nos réseaux de recherche, essentiellement, l'équipe de Christian Serre, à

l'Institut Lavoisier de Versailles. Il s'agit de la thermodiffraction des rayons X, de la diffraction de rayons X sur poudres de systèmes MOFs/vapeurs organiques sous pression relative contrôlée. La modélisation de l'adsorption et des interactions adsorbable/adsorbant, mentionnée dans les chapitres suivants, a été réalisée par Guillaume Maurin et Naseem Ramsahye de l'institut Charles Gerhardt à Montpellier.

1.3.5.1. Diffraction rayons-X

Des expériences de diffraction de rayon X sur poudre ont été entreprises pour étudier les propriétés structurales des MOFs au cours de la désorption de vapeur. Ces données de thermodiffraction ont été collectées à l'ESRF (Grenoble,) sur la ligne Swiss-Norwegian Beam Line BM01A, à une longueur d'onde de $\lambda = 0.699705 \text{ \AA}$. Les résultats ont été intégrés en utilisant le programme de Fit2D (Dr. A. Hammersley, ESRF) et après calibrage par un échantillon standard de NIST LaB₆.

Des capillaires scellés contenant à la fois le MOF et la vapeur en équilibre avec la phase adsorbée ont été préparés au laboratoire avant analyse à l'ESRF à la même température. Des échantillons de MOF ont été introduits dans des capillaires de verre (diamètre 0.7 millimètre) et activés thermiquement sous vide (100-200°C) pendant quelques heures. Une dose de vapeur organique a été ensuite introduite dans le capillaire afin d'atteindre une valeur choisie de pression relative à l'équilibre à 303 K. Le capillaire a par la suite été scellé à la flamme. Les mesures à l'ESRF ont eu lieu à la même température de sorte à obtenir une pression relative voisine de celle escomptée au laboratoire. Dans le cas de la thermodiffraction *in-situ*, les solides saturés en alcane ont été placés dans des capillaires de verre ouverts (1 mm de diamètre). Ceux-ci ont été chauffés jusqu'à 650 K à environ 150 K min⁻¹ pour désorber l'alcane adsorbé. Bien que cette expérience ait été réalisée hors équilibre, elle a permis l'enregistrement de diffractogrammes de bonne qualité pour certaines formes cristallographiques qui sont difficiles à observer dans leur forme pure par des expériences *ex-situ*. Les paramètres de maille ont été déterminés par l'indexation des diagrammes de poudre de rayons en utilisant DICVOL¹⁸, suivie d'un ajustement en utilisant le programme LeBail FULLPROF^{19, 20}.

1.3.5.2. Simulation moléculaire

La modélisation moléculaire a été utilisée pour prédire les structures des MOFs sous l'influence de la pression de vapeur d'hydrocarbures. Cette détermination de la structure a

été réalisée en utilisant des techniques de minimisation de l'énergie qui permet une relaxation complète de toutes les coordonnées atomiques et les paramètres de la cellule unitaire du MOF. Ces simulations basées sur le champ de force UFF, ont été réalisées en utilisant le logiciel Materials Studio²¹. Une fois les structures des MOFs construites, la description des interactions entre les hydrocarbures et le structure des MOFs ont été effectuées à 303 K par GCMC avec une boîte de simulation correspondant à 32 unités cellulaires avec en général 3×10^6 itérations^{22, 23}.

Les n-alcane ont été représentés en utilisant un modèle de l'atome uni flexible alors que l'interactions d'alcane/alcane et d'alkane/MOF ont été traités par des potentiels d'interaction de type Lennard-Jones²⁴. Les enthalpies d'adsorption à basse pression ont pu être calculées ainsi pour chaque système adsorbable/adsorbant.

1.4. Systèmes

Dans ce travail de thèse, il nous est apparu important d'étudier de façon systématique l'influence de paramètres physicochimiques fondamentaux sur les propriétés d'adsorption de MOFs. Il a largement été démontré que les MOFs présentent des caractéristiques très variées et qu'il est donc a priori illusoire de pouvoir tirer des conclusions décrivant tout système MOF/adsorbable. Ainsi, nous avons préféré axer nos travaux sur la faculté qu'ont certains MOFs de modifier leur structure en fonction des propriétés physicochimiques des adsorbables. Nous nous sommes donc intéressés à la nature des centres métalliques mais aussi celle des ligands et leur modification.

1.4.1. Les adsorbants : MOFs

Ces matériaux nous ont tous été fournis par le laboratoire des solides microporeux de l'Institut Lavoisier dirigé successivement par G. Férey puis par C. Serre. Nos matériaux seront nommés suivant leur dénomination proposée par ce laboratoire. Ils ont été caractérisés par diffraction des rayons X et volumétrie d'adsorption d'azote, de manière à vérifier l'intégrité texturale des matériaux préparés et leur cristallinité, confirmant ainsi les phases cristallines en présence.

La synthèse de tous les matériaux utilisés dans notre étude, ainsi que leur caractérisation, a été largement publiée et ne sera donc pas détaillée. En revanche, la structure des MOFs utilisés dans ce travail de thèse est présentée ci après. Notre stratégie a consisté à étudier l'influence de la nature des centres métalliques et des ligands sur les propriétés d'adsorption d'alcane et les propriétés induites par cette adsorption en termes de flexibilité. Nous avons

donc choisi des structures isomorphes ayant des centres métalliques différents, MIL-53(Cr, Al, Fe) et MIL-47(V), ainsi que des MOFs ayant le même centre métallique mais un ligand modifié par différentes fonctionnalités (MIL-53(Fe)-X), et enfin des MOFs ayant le même centre métallique mais des ligands différents (MIL-88(A, B, C)).

1.4.2. MIL-53 (Fe, Cr, Al)

Les MIL-53(Fe, Cr, Al) sont une classe de matériaux hybrides dans lesquels des parties organiques (1,4-benzènedicarboxylate) et inorganiques sont liées exclusivement par des liaisons fortes. Les MIL-53 ont pour formule brute : $M(OH)(O_2C-C_6H_4-CO_2)$; $M = Al^{3+}$, Cr^{3+} , Fe^{3+} . Ces solides présentent des structures tridimensionnelles construites à partir d'octaèdres cationiques M(III) et d'ions téréphthalate, ces structures faisant apparaître des pores à une dimension. Les sommets des octaèdres adjacents sont reliés par des groupes $\mu_2(OH)$ pontants. Ces chaînes sont liées par des ions dicarboxylate ce qui conduit aux structures tridimensionnelles décrites^{25,26}. La caractérisation texturale par adsorption d'azote à 77 K conduit à des isothermes d'adsorption de type I avec des surfaces spécifiques moyennes (Langmuir) d'environ $1500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Une propriété extraordinaire de ces MOFs réside dans leur flexibilité structurale, aussi appelée respiration, qui permet de modifier réversiblement la taille et donc le volume des pores selon les molécules adsorbées, par exemple à partir de phases gaz ou liquides²⁷.

La figure 1.6 montre les propriétés de flexibilité de la phase MIL-53(Cr) suivant son état de surface. Lorsque le solide est parfaitement anhydre, après un traitement thermique par exemple, la structure est ouverte. Lorsque des molécules interagissent avec ce solide, les pores adoptent une forme plus fermée, la phase *narrow pore* (NP). Lorsque la phase est saturée avec l'adsorbable, la phase obtenue est la phase *large pore* (LP). Cette évolution de la structure en fonction de la présence d'espèces adsorbées dans les pores est identique dans le cas de l'analogue MIL-53(Al)^{26,28}.

Dans ces deux cas, on peut également observer une fermeture des pores à basse température. Le cas du MIL-53(Fe) est assez semblables aux analogues MIL-53(Cr et Al) mais ces différentes phases peuvent se rencontrer à température ambiante, en fonction de la nature de l'adsorbable²⁹. Lorsque ce solide est déshydraté, il se trouve dans une phase fermée aussi appelée *closed pore* (CP). Lorsque les conditions physicochimiques le

permettent, ce solide peut s'ouvrir. On peut alors observer une phase appelée *intermédiaire I* (INT1), puis si les conditions sont favorables une phase appelée *intermédiaire II* (INT2), qui correspond à la phase *narrow pore* des analogues MIL-53(Cr, Al). La dernière phase observée est la phase *large pore* (LP).

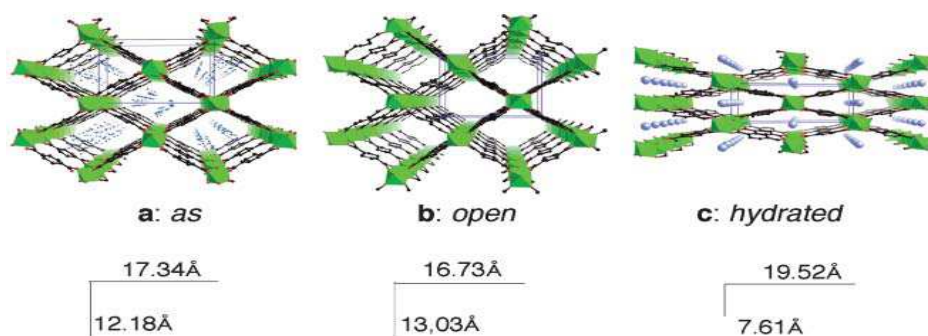


Figure 1.6: Les différentes formes du MIL-53(Cr) : (a) après synthèse (*as*) ; les molécules désordonnées d'acide téréphthalique se trouvent à l'intérieur des tunnels ; (b) haute température (*open*) ; (c) forme hydratée à température ambiante (*hydrated*). On peut noter les changements des paramètres de maille selon l'état du solide. D'après G. Férey.²⁶

Nous reviendrons sur les conditions d'ouverture de ce matériau dans les chapitres 2 et 3 qui lui sont en partie consacrés. L'amplitude de la respiration des MIL-53 correspond à une variation de volume qui n'excède pas 10% entre les phases *narrow pore* et *large pore*. Dans le cas des analogues MIL-53(Fe) modifiés par leurs ligands, on ne peut observer que trois phases distinctes : la phase *closed pore*, puis la phase *narrow pore*, et enfin la phase *large pore*.

1.4.3. MIL-47(V)

Le MIL-47(V) fait partie d'une classe distincte de matériaux organométalliques poreux. Le MIL-47(V) a été découvert par Barthelet *et coll.*,²⁵ et plus tard par Alaerts *et coll.*³⁰ Alors que les MIL-53(Cr, Al, Fe) $[M(OH)(O_2C-C_6H_4-CO_2)]$ contiennent des groupes hydroxyles (groupes μ_2 -OH) portés par les centres métalliques de ces solides, le matériau isostructural MIL-47(V) présente des ponts oxo (groupes μ_2 -O) sur ces mêmes sites.

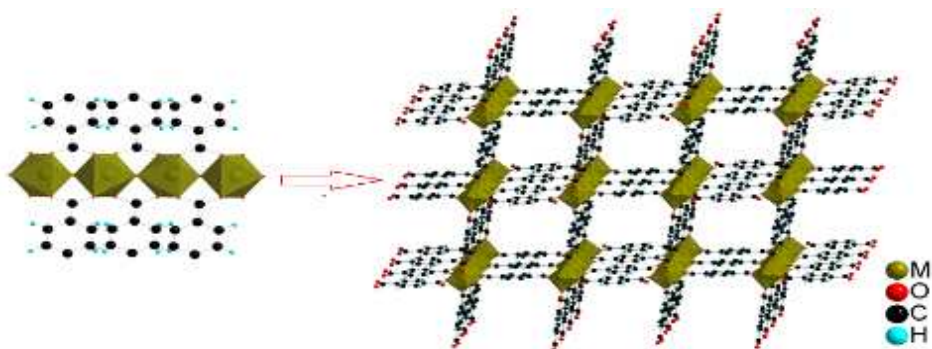


Figure 1.7 : Structure du MIL-47(V), rouge (oxygène), bleu (hydrogène), noire (carbon), gris (métal = vanadium (IV))

Hormis cette différence notable, la structure du MIL-47(V) est très proche de celle des MIL-53 déshydratés³¹ (phase LP) et ses propriétés texturales sont également similaires. Par adsorption d'azote à 77 K on obtient une isotherme d'adsorption de type I, avec une surface spécifique moyenne (Langmuir) d'environ 1500 m²/g. Ces résultats traduisent le comportement d'un matériau microporeux rigide vis-à-vis de l'adsorption d'azote. Comme les MIL-53, le MIL-47(V) montre une stabilité thermique élevée, ce qui permet d'envisager des applications variées telles que la séparation chromatographique ou la catalyse hétérogène. Ce solide a largement été étudié pour ses propriétés d'adsorption et de séquestration de H₂, CO₂, et CH₄^{31, 32-34}.

1.4.4. MIL-88(A, B, C)

Ces trois solides poreux font partie d'une nouvelle classe de MOFs isoréticulaires. Dans le cadre de ce travail de thèse, les solides utilisés sont tous constitués d'unités de fer (III) liés par des ligands qui diffèrent suivant la dénomination du MOF. Lorsque le ligand est l'acide fumarique, on obtient le MIL-88(Fe)-A, lorsque le ligand est l'acide téréphthalique on est en présence du MIL-88(Fe)-B et lorsque c'est le naphthalène qui est le ligand, la dénomination du MOF devient MIL-88(Fe)-C.

Ces matériaux présentent tous une symétrie hexagonale, correspondant à une structure basée sur des unités trimériques à trois octaèdres partageant une liaison μ_3 -O (figure 1.8). Les calculs de valence indiquent que les atomes de chrome sont dans un état trivalent pour toutes les structures.

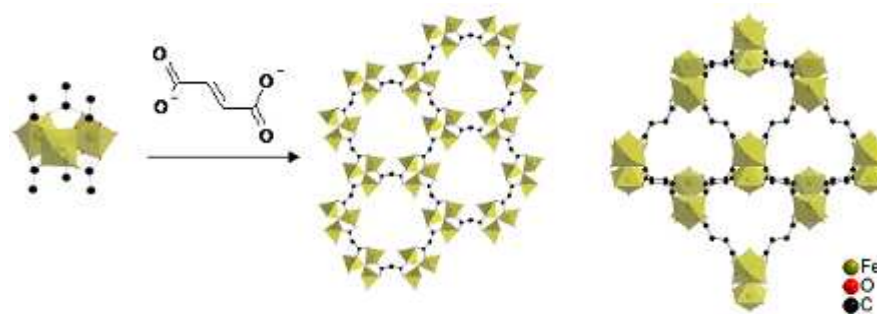


Figure 1.8: Structure du MIL-88A.

Dans cet exemple, les centres métalliques sont des cations Fe(III)

Dans la structure tridimensionnelle, les carboxylates liant les trimères créent des tunnels et des cages bipyramidales triangulaires de telle manière qu'il n'y ait aucun raccordement entre les trimères dans le plan équatorial de la bipyramide³⁵⁻³⁶. Les trimères des octaèdres sont reliés ensemble par les parties trans de dicarboxylate assurant la tri-dimensionnalité du réseau^{37,38}.

Deux types de pores sont présents. Certains sont hexagonaux et délimités par six trimères dont les sommets sont les centres métalliques. L'ouverture de ces canaux se situe entre 2 et 4 Å. Les autres canaux sont bipyramidaux. Ils sont délimités par cinq trimères et six groupes de dicarboxylate (qui dépend du MIL-88 choisi). La taille des fenêtres ainsi définies est liée au paramètre de maille c qui augmente directement avec la longueur du ligand (c~14.5, 19.0 et 23.5 Å pour le MIL-88A, MIL-88B et MIL-88C respectivement)³⁷.

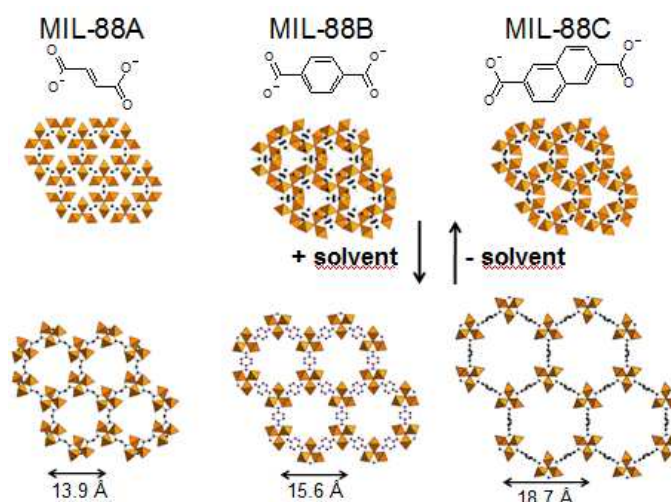


Figure 1.9 : Représentation des ligands utilisés pour les trois analogues du MIL-88 étudiés. Le gonflement en présence d'un solvant liquide est traduit par l'augmentation du volume cellulaire liée au gonflement, exprimée en %. D'après Serre et coll³⁵

Ainsi que les solides de la famille des MIL-53, ces matériaux ont la faculté de pouvoir ajuster la taille de leurs pores en fonction de la nature de l'adsorbable utilisé et du potentiel chimique de la phase adsorbable. Les dimensions des pores dans la classe des solides MIL-88 sont relativement modestes mais de très grandes capacités de gonflement ont été observées en présence de solvants³⁹. L'ampleur de ce gonflement dépend également fortement de la nature des ligands dicarboxylates liant les trimères dans les solides (figure 1.9).

1.4.5. Les vapeurs adsorbables : Les alcanes linéaires

Concernant les vapeurs adsorbables, de manière à pouvoir obtenir des comportements généraux, nous avons choisi des espèces apolaires et linéaires peu sensibles à la fonctionnalité de certains MOFs : la série des alcanes linéaires du *n*-pentane au *n*-nonane. Ces liquides nous ont été fournis par Aldrich et ont tous une pureté supérieure à 99,5%. Du tamis moléculaire 3Å préalablement activé à 500°C et refroidi sous atmosphère inerte a été ajouté dans les bouteilles d'alcanes, de manière à piéger les traces d'eau présentes. Afin d'obtenir une pression de vapeur satisfaisante pour la majorité de ces alcanes, nous avons décidé de travailler à 313 K, ce qui permet d'obtenir une pression de vapeur saturante de 10,5 torr environ pour le *n*-nonane. En revanche, le *n*-pentane a un point d'ébullition inférieur à 313K, ce qui nous a contraint à déterminer les isothermes d'adsorption du *n*-pentane sur les différents matériaux à une température de 303 K.

Références

- [1] Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- [2] Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 2221.
- [3] Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309.
- [4] Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10834.
- [5] Sayari, A.; Yang, Y.; Kruk, M.; Jaroniec, M. *J. Phys. Chem. B.* **1999**, *103*, 3651.
- [6] Branton, P. J.; Katsumi, K.; Sing, K. S. W. *Chem. Commun.* **1999**, 575.
- [7] Hanna, K.; Beurroies, I.; Denoyel, R.; Desplandier-Giscard, D.; Galarneau, A.; Di Renzo, F. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *252*, 101.
- [8] Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373.
- [9] Cohan, L. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 433.
- [10] Cohan, L. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 99.
- [11] (a) Ravikovitch, P. I.; Domhnaill, S. C. O.; Neimark, A. V.; Schüth F.; Unger, K. K. *Langmuir*, **1995**, *11*, 4765 (b) Morishige K.; Shikimi M. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 7821.
- [12] Rathousky, J.; Zukal, A.; Franke O.; Schulz-Ekloff, G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 937
- [13] Kruk, M.; Jaroniec, M.; Sayari, A. *Langmuir* **1997**, *13*, 6267.
- [14] Trens, P.; Tanchoux, N.; Maldonado, D.; Di Renzo, F.; Fajula, F.; Abdelhamid, S.; Mietek, J. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2005**, *156*, 643.
- [15] Tanchoux, N.; Trens, P.; Maldonado, D.; Di Renzo, F.; Fajula, F. *Colloids Surf. A.* **2004**, *246*, 1.
- [16] Trens, P.; Tanchoux, N.; Papineschi, P. M.; Maldonado, D.; Di Renzo, F.; Fajula, F. *Microp. Mesop. Mater.* **2005**, *86*, 354.
- [17] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, in "Adsorption by porous and divided solids", Acad. Press, Paris, 2001.
- [18] Boultif, A.; Louër, D. *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, *24*, 987.
- [19] Rodriguez-Carvajal, J. *Collected Abstracts of Powder Diffraction Meeting*; Toulouse, France, **1990**, 127.

-
- [20] Roisnel, T.; Rodriguez-Carvajal, J. *Abstracts of the Seventh European Powder Diffraction Conference*; Barcelona, Spain, **2000**, 71.
- [21] Accelrys, 4.2 ed.; San Diego, CA, and Cambridge, U.K.
- [22] Rosenbach, N.; Jobic, H.; Salles, F.; Maurin, G.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Devic, T.; Serre, C.; Férey, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *120*, 6713.
- [23] Llewellyn, P. L.; Maurin, G.; Devic, T.; Loera-Serna, S.; Rosenbach, N.; Serre, C.; Bourrelly, S.; Horcajada, P.; Filinchuk, Y.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12808.
- [24] Déroche, I.; Trung, T. K.; Ghoufi, A.; Yang, Q.; Ramsahye, N.; Trens, P.; Maurin, G. *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *soumis*.
- [25] Barthelet, K.; Marrot, J.; Riou, D.; Férey, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 281.
- [26] Serre, C.; Millange, F.; Noguès, M.; Thouvenot, C.; Marsolier, G.; Louër, D.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519.
- [27] Bourrelly, S.; Moulin, B.; Rivera, A.; Maurin, G.; Devautour-Vinot, S.; Serre, C.; Devic, T.; Horcajada, P.; Vimont, A.; Clet, G.; Daturi, M.; Lavalley, J.-C.; Loera-Serna, S.; Denoyel, R.; Llewellyn, P. L.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9488.
- [28] Loiseau, T.; Serre, C.; Huguenard, C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T.; Férey, G. *Chemistry, a European Journal*, **2004**, *10*, 1-11.
- [29] Férey, G.; Millange, F.; Morcrette, M.; Serre, C.; Doublet, M.-L.; Grenèche, J.-M.; Tarascon, J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 3259.
- [30] Alaerts, L.; Kirschhock, C. E.; Maes, M.; van der Veen, M. A.; Finsy, V.; Depla, A.; Martens, J. A.; Baron, G. V.; Jacobs, P. A.; Denayer, J. F. M.; De Vos, D. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4293.
- [31] Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Serre, C.; Millange, F.; Loiseau, T.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13519.
- [32] Férey, G.; Latroche, M.; Serre, C.; Millange, F.; Loiseau, T.; Percheron-Guegan, A. *Chem. Commun.* **2003**, 2976.
- [33] Wu, C. D.; Lin, W. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1.
- [34] Llewellyn, P. L.; Bourrelly, S.; Serre, C.; Filinchuk, Y.; Férey, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7751.
- [35] Serre, C.; Millange, F.; Surblé, S.; Férey, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6286.

-
- [36] Bauer, S.; Serre, C.; Devic, T.; Horcajada, P.; Marrot, J.; Férey, G.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7568.
- [37] Surblé, S.; Serre, C.; Mellot-Draznieks, C.; Millange, F.; Férey, G. *Chem. Commun.* **2006**, 284.
- [38] Scherb, C.; Schödel, A.; Bein, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5777.
- [39] Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Surble, S.; Audebrand, N.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16273.

Chapitre 2

**Influence des centres métalliques de
MOFs sur l'adsorption des *n*-alcanes.
Cas des MIL-47(V), MIL-53(Cr, Al, Fe)**

2.1. Introduction

Ainsi qu'il a été souligné dans l'introduction générale, les metal-organic frameworks (MOFs) ont suscité de très nombreuses études en raison des topologies rencontrées avec ces solides poreux et des applications potentielles très nombreuses qui peuvent en découler. Nous pouvons citer quelques applications prometteuses telles que la séparation¹⁻², l'adsorption, la catalyse hétérogène et la vectorisation³⁻¹⁰.

Les structures des MOFs MIL-47(V), MIL-53(Cr, Al, Fe) ont été présentées dans la partie relative aux adsorbants (Chapitre 1 - Systèmes et méthodes expérimentales). Il est cependant important de rappeler que leur différence principale réside dans la valence des centres métalliques puisque des cations V^{4+} constituent les centres métalliques dans le cas du MIL-47(V) alors que dans le cas des MIL-53(Cr, Al, Fe), les centres métalliques ont une valence de 3 (Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+}). Ces solides poreux sont construits à partir d'octaèdres de $CrO_4(OH)_2$, $AlO_4(OH)_2$, $FeO_4(OH)_2$ ou encore $V^{4+}O_6$ partageant leurs angles, interconnectés par des groupes terephthalate, ce qui conduit à la formule chimique générale pour ces composés : $M(X)\{O_2C-C_6H_4-CO_2\}$ ($X=O$ et $M=V^{IV}$ pour MIL-47(V), $X=OH$ et $M=Cr^{III}$ ou Al^{III} ou encore Fe^{III} pour MIL-53(Cr, Al, Fe)) (figure 3.1)^{11,12}. D'un point de vue fondamental, ces matériaux peuvent être considérés comme adsorbants modèles dans le sens qu'ils ne diffèrent que par la nature des octaèdres métalliques. Il a été montré que la présence de groupements μ_2-OH est prépondérante dans la présence de flexibilité des MIL-53(X) sous l'effet de l'adsorption d'espèces¹³⁻¹⁹, alors que leur absence dans le composé MIL-47(V) conduit à une phase rigide quelque soit la nature du stimulus appliqué à cette structure poreuse²⁰⁻²³.

Il a ainsi été montré que sous une pression de CO_2 , ou en présence d'eau^{15,24}, la structure des MIL-53(Cr, Al) est capable d'ajuster son volume de cellule de façon réversible pour optimiser les interactions adsorbable/adsorbant sans endommager la structure du matériau. Ces matériaux flexibles MIL-53 (Al, Cr)^{16,25} sont donc très intéressants dans la mesure où ils doivent conduire à des comportements singuliers, liés à cette flexibilité. De plus, la comparaison de ces matériaux avec le MIL-47(V) peut permettre de mieux comprendre ce phénomène de flexibilité.

Quelques études expérimentales et théoriques ont abordé l'adsorption et la diffusion dans les solides MIL-47(V)^{26,27} et MIL-53(Cr, Al, Fe)^{28,29,30}. En revanche, les études concernant l'adsorption de vapeurs sont moins nombreuses mais également moins complètes et il reste

beaucoup à comprendre de ces systèmes modèles^{31,32,33-35}. Les quelques travaux concernant les vapeurs concernent principalement des études de séparation chromatographique d'alcane linéaires ou branchés. Il a ainsi été montré qu'il est possible de séparer le *n*-hexane du *n*-pentane, ou encore le méthylbutane du *n*-pentane³⁶. Cependant, le mécanisme de séparation n'est pas encore complètement élucidé et il reste probablement des études fondamentales à mener sur les propriétés d'adsorption de ces systèmes.³⁷

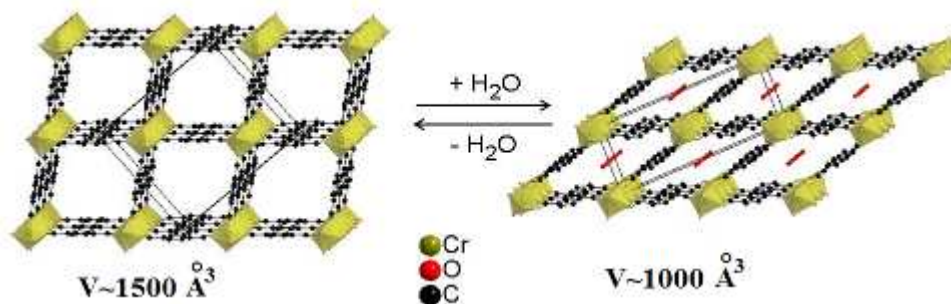


Figure 2.1. Schématisation de respiration de MIL-53 (Cr) sur l'adsorption/désorption de l'eau

Ainsi, pour apporter des informations complémentaires aux processus déjà connus de respirations des matériaux MIL-53(X) dans le cas d'adsorbables polaires^{38,39,40}, il nous est apparu utile de comparer ces matériaux isostructuraux pour ce qui concerne leurs propriétés d'adsorption d'espèces apolaires de tailles croissantes.

2.2. Résultats expérimentaux

2.2.1. Adsorption de vapeurs d'alcane dans le matériau MIL-47(V) à 303 K.

Les isothermes d'adsorption des *n*-alcane sur le MIL-47(V) à 303 K sont montrées dans la figure 2.2.

On observe des isothermes d'adsorption de type I comme habituellement rapporté pour les zéolites microporeux^{41, 42}. Pour chaque alcane linéaire adsorbé, la pente de l'isotherme est verticale à basse pression relative pour devenir très faible à saturation. Cela traduit une haute affinité de l'adsorption entre l'adsorbable et le solide à basse pression relative. Les plateaux de saturation sont très bien définis, indiquant une surface externe très limitée par rapport à la surface interne de ce matériau. Selon la taille d'adsorbable, la quantité

adsorbée diminue de *n*-pentane au *n*-nonane. Cependant, lorsqu'on exprime ces courbes en mg.g^{-1} , on observe des quantités adsorbées proches, à l'exception du *n*-nonane pour lequel on obtient une quantité inférieure adsorbée dans ce matériau à saturation. Il est difficile d'interpréter cette différence que nous retrouverons plus tard, mais nous pouvons suggérer que le *n*-nonane adopte une conformation ou une orientation différente des autres alcanes linéaires dans ce solide.

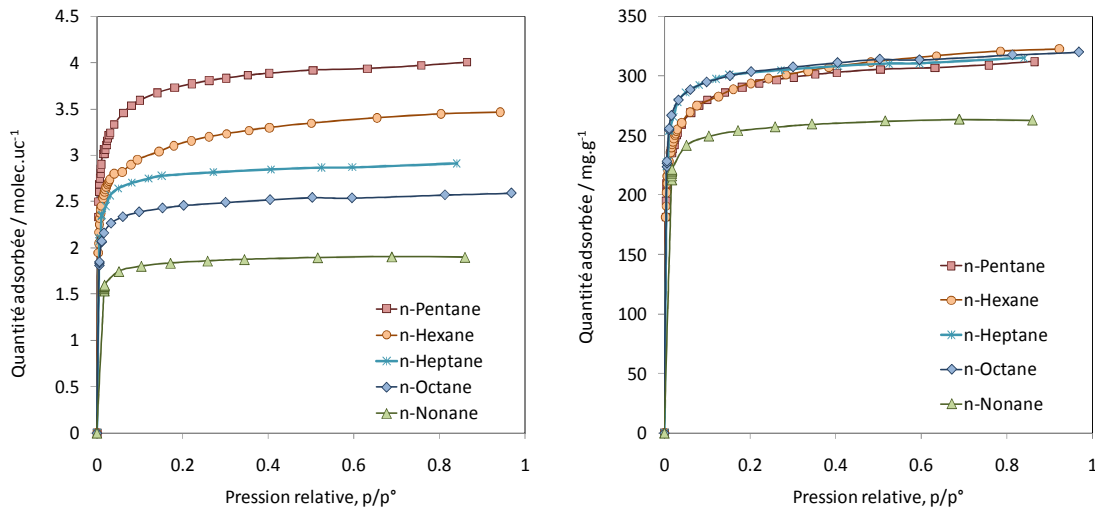


Figure 2.2: Isothermes d'adsorption des *n*-alcanes sur MIL-47(V) à 303 K obtenues par gravimétrie d'adsorption.

2.2.2. Adsorption de vapeurs d'alcanes dans les matériaux MIL-53(Cr, Al) à 313 K.

Les isothermes d'adsorption de vapeurs d'alcanes linéaires sur les solides MIL-53(Cr, Al) sont présentées sur les figures 2.3 et 2.4.

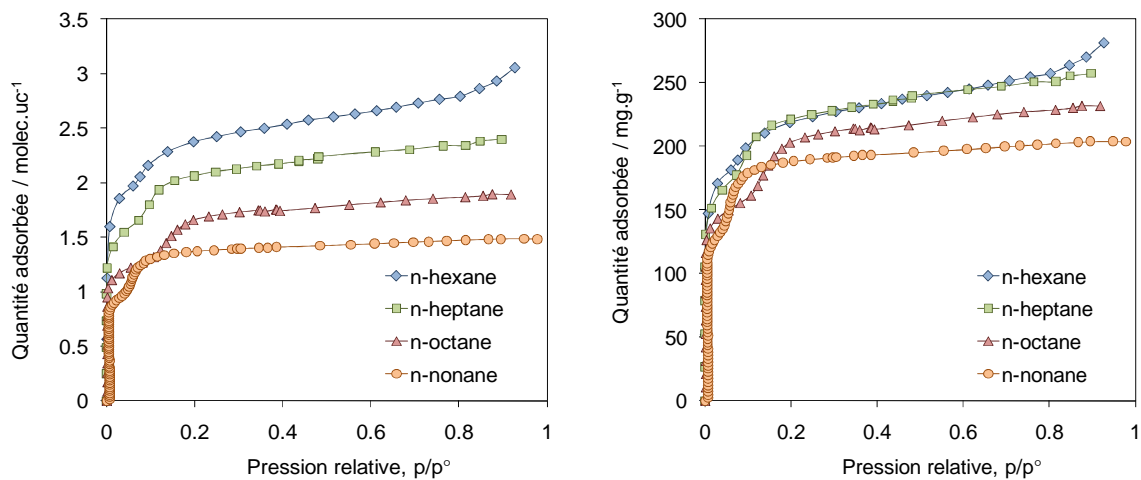


Figure 2.3: Isothermes d'adsorption des *n*-alcanes sur MIL-53(Cr) à 313 K

La description des isothermes d'adsorption de vapeurs d'alcanes dans le solide MIL-47(V) nous a permis de montrer un comportement simple des systèmes étudiés dans la mesure où des isothermes d'adsorption de type I ont été observées, classiques dans le cas d'adsorption dans des solides microporeux rigides. Les analogues structuraux MIL-53(Cr, Al) ont la faculté d'être flexibles et ceci a été montré dans le cas de l'adsorption de composés polaires^{28,43,44,45}, mais aussi de gaz apolaires (série méthane - *n*-butane)^{17,19}.

On peut donc s'attendre à retrouver une similitude avec les résultats déjà obtenus avec le MIL-47(V), mais également un caractère propre lié aux systèmes étudiés ici.

Ainsi, dans ces deux systèmes, nous retrouvons des caractéristiques communes telles qu'une grande affinité adsorbable/adsorbant traduite par une pente à l'origine très élevée, déjà mise en évidence dans le cas du MIL-47(V). Nous pouvons également identifier une sous marche caractéristique de ces matériaux flexibles qui traduit la transition de phase *narrow pore - large pore* induite par une pression de vapeur (ou un potentiel chimique) suffisante dans ces matériaux. Nous pouvons également observer que la position de cette sous marche n'est pas toujours située à la même pression relative. En réalité, la position de cette sous marche est influencée par la longueur de l'alcane adsorbé. Ceci est vrai pour ces deux matériaux. Il a été démontré que les espèces adsorbées interagissent avec le réseau organométallique et déstabilisent les interactions qui maintiennent le réseau dans sa phase *narrow pore*. On observe également des quantités adsorbées à saturation qui décroissent lorsque la longueur de l'adsorbable augmente. Ceci est lié à l'encombrement des espèces adsorbées et il suffit de tracer les quantités adsorbées en mg.g^{-1} pour obtenir des plateaux de saturation plus proches, bien que le *n*-nonane, et dans une moindre mesure le *n*-octane, soit bien en deçà des valeurs obtenues pour les alcanes plus courts.

Nous retrouverons cet effet stérique dans tous nos travaux. Au delà de ces similitudes entre ces deux systèmes, il existe une influence des centres métalliques sur la position de la transition *narrow pore - large pore*, puisque dans le cas de l'analogue MIL-53(Al), la sous marche est décalée vers les hautes pressions relatives.

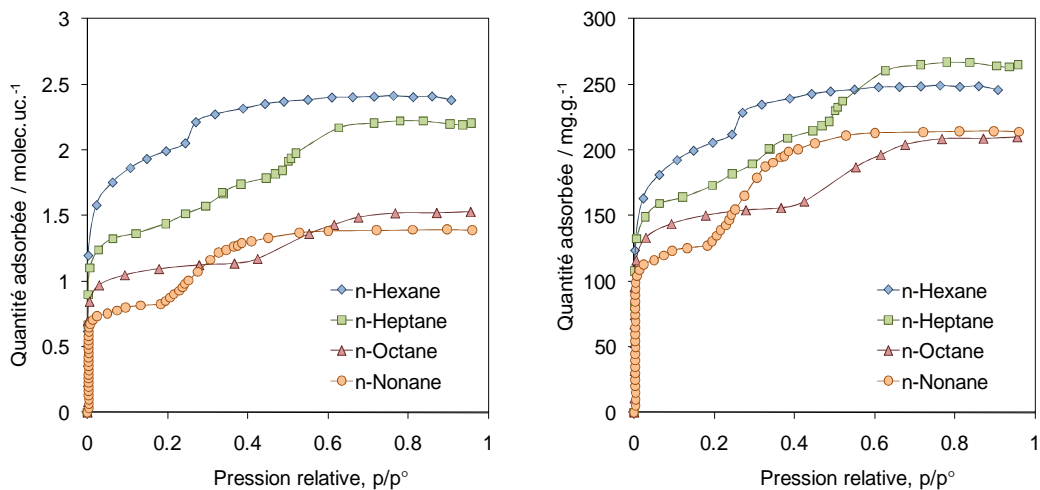


Figure 2.4: Isothermes d'adsorption des *n*-alcanes sur MIL-53(Al) à 313 K

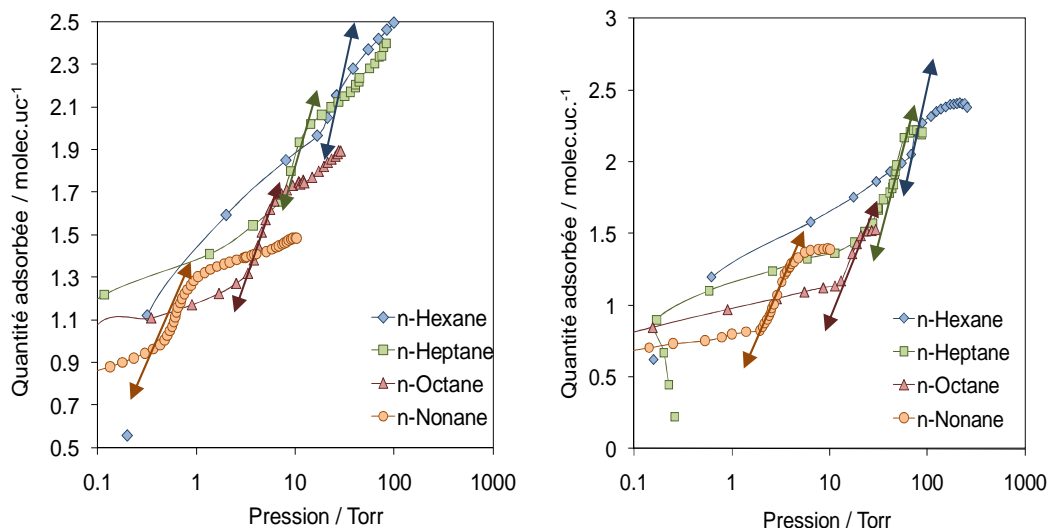


Figure 2.5: Isothermes d'adsorption des *n*-alcanes sur MIL-53(Cr) et MIL-53(Al) à 313 K

Si on regarde de plus près les résultats obtenus pour ces deux matériaux, on peut se rendre compte que la position de la marche qui traduit la transition de phase *narrow pore - large pore* ne suit pas une évolution simple avec la taille de l'alcane adsorbé puisque dans le cas de l'adsorption de *n*-nonane, la marche se produit à plus basse pression relative que pour tout autre alcane adsorbé dans ce travail. De plus cette évolution est contraire de celle observée dans le cas des gaz d'alcanes adsorbés sur ces mêmes matériaux. Dans ce cas, il a été observé que plus l'alcane adsorbé est long, plus la pression relative correspondant à la transition de phase est basse. En réalité, il s'agit d'une contradiction liée à la représentation des résultats. Il suffit pour s'en convaincre de porter les quantités adsorbées en fonction des

pressions absolues (figure 2.5). On obtient dans cette représentation un déplacement vers les basses pressions de la transition de phase *narrow pore* - *large pore*. Ces résultats sont donc tout à fait cohérents avec les études antérieures sur ces systèmes.

Cette évolution de la pression de vapeur nécessaire à la transition de phase peut être expliquée par l'apport énergétique lié à l'adsorption des alcanes dans les pores. Cet apport énergétique déstabilise les liaisons qui tiennent le réseau dans sa phase *narrow pore* ce qui conduit à la transition de phase. Si on observe des pressions de transition de phase différentes dans le cas de l'analogue MIL-53(Al), on peut en déduire que, comme dans d'autres systèmes étudiés, les centres métalliques sont en interaction avec les ligands et que cette interaction joue un rôle majeur dans la stabilité des phases. On peut conclure de la comparaison entre ces deux matériaux que par rapport aux cations Cr^{III} , les centres métalliques Al^{III} présentent une interaction supérieure avec les ligands benzène dicarboxylate et qu'il est donc nécessaire d'imposer une pression de vapeur d'alcane supérieure pour les déstabiliser. Nous reviendrons sur les aspects énergétiques qui définissent le comportement de ces matériaux en fin de chapitre.

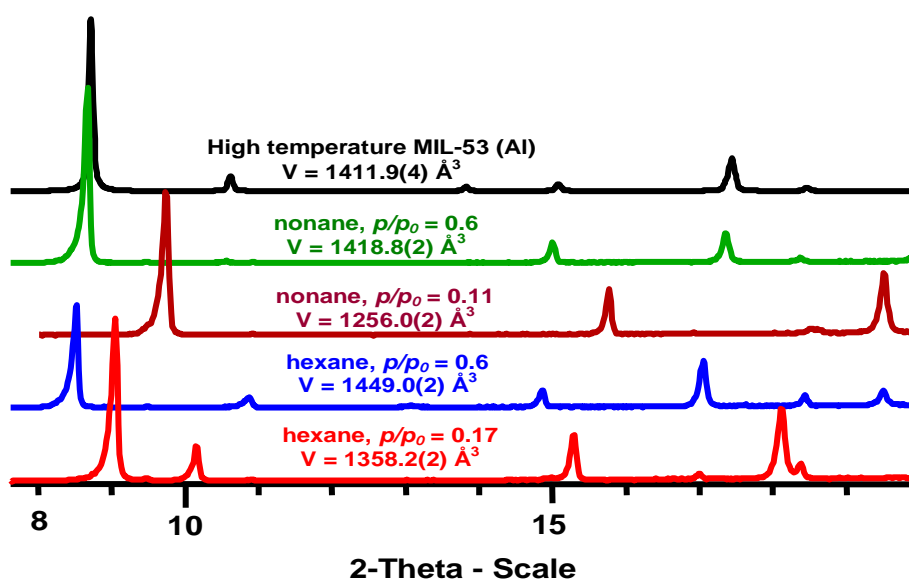


Figure 2.6: Diffractogramme X du MIL-53(Al) en équilibre avec différentes pressions relatives d'alcanes (*n*-hexane or *n*-nonane). Les volumes cellulaires calculés sont indiqués (en rouge) *n*-hexane, $p/p^\circ = 0.17$, $V = 1358.2 \text{ \AA}^3$, (en bleu) *n*-hexane, $p/p^\circ = 0.60$, $V = 1449 \text{ \AA}^3$, (en violet) *n*-nonane, $p/p^\circ = 0.11$, $V = 1256.0 \text{ \AA}^3$, (en vert) *n*-nonane, $p/p^\circ = 0.6$, $V = 1418.8 \text{ \AA}^3$, (en noir) le diffractogramme du MIL-53(Al) activé à haute température.

Ces transitions de phase ont pu être observées à l'ESRF par C. Serre et son équipe par diffraction des rayons X *ex situ* sur des capillaires, préparés au laboratoire, contenant du

MIL-53(Al) en équilibre avec différentes pressions relatives de *n*-hexane ou de *n*-nonane. Les pressions relatives choisies correspondent aux plateaux intermédiaires et à la saturation des isothermes d'adsorption ($p/p^\circ \approx 0.1-0.2$ ou 0.6). Dans le cas du *n*-hexane, à basse pression relative ($p/p^\circ \approx 0.17$), le diffractogramme obtenu a pu être indexé dans une maille orthorhombique ($a = 17.3(2) \text{ \AA}$, $b = 11.79(2) \text{ \AA}$, $c = 6.63(1) \text{ \AA}$, S.G.: Imcm) avec un volume de maille de $1358.2(2) \text{ \AA}^3$, nettement plus bas que le volume obtenu dans le cas du solide sec¹⁸. A plus haute pression relative, ($p/p^\circ \approx 0.6$), le volume de maille déterminé est de $1449.0(2) \text{ \AA}^3$ ($a = 16.24(2) \text{ \AA}$, $b = 13.47(2) \text{ \AA}$, $c = 6.62(1) \text{ \AA}$, SG : Imcm), ce qui est en accord avec une augmentation du volume adsorbé entre les deux plateaux. Cette variation de volume entre les formes obtenues à basse et haute pression représente une augmentation d'environ 7%.

Une respiration d'amplitude plus importante a été mesurée dans le cas du *n*-nonane (~13 %). A basse pression relative ($p/p^\circ \approx 0.11$), les paramètres obtenus sont les suivants : $a = 18.10(2)$, $b = 10.48(2)$, $c = 6.62(1) \text{ \AA}$ et $V = 1256.0(2) \text{ \AA}^3$ alors qu'à haute pression relative ($p/p^\circ \approx 0.6$), ces paramètres sont les suivants: $a = 16.71(2)$, $b = 12.83(2)$, $c = 6.62(1) \text{ \AA}$ et $V = 1418.8(2) \text{ \AA}^3$; SG: Imcm dans les deux cas. A basse pression relative, le pourcentage

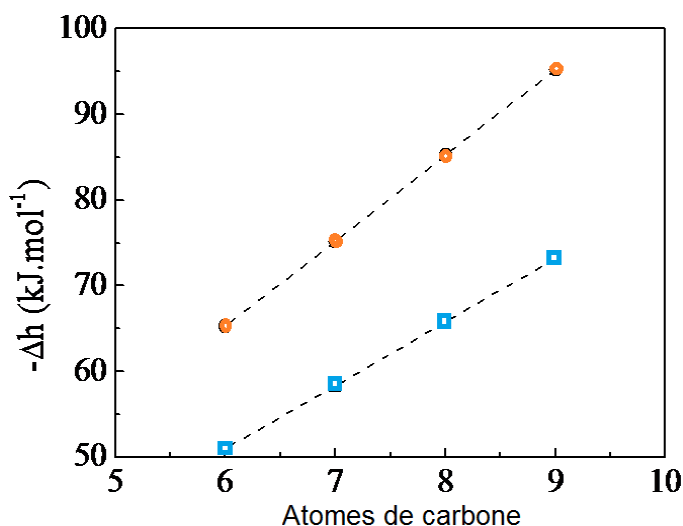


Figure 2.7: Enthalpies d'adsorption de MIL-53(Cr) obtenus par simulations Grand Canonical Monte Carlo. D'après P. Llewellyn et al.¹⁷

de la quantité totale d'alcane adsorbé est plus important dans le cas du *n*-hexane (85% contre 60% pour le *n*-nonane) ce qui conduit à une contraction plus prononcée dans le cas du *n*-nonane.

Les isothermes d'adsorption obtenues traduisent donc l'influence simultanée des interactions adsorbable/adsorbant et de l'effet de taille des espèces adsorbées sur l'amplitude de la respiration.

Seuls ces deux alcanes ont été utilisés pour ces mesures mais compte tenu

des isothermes d'adsorption de *n*-heptane et *n*-octane qui présentent les mêmes caractéristiques, il est raisonnable d'interpoler cette respiration à ces alcanes qui doivent

donc provoquer le même phénomène de respiration du réseau organométallique. Cependant, il a été observé que l'adsorption de méthane ne provoque pas de gonflement.

On peut en déduire qu'il est nécessaire qu'une enthalpie d'adsorption minimale d'environ -20 kJ.mol^{-1} soit mise en jeu pour que le gonflement soit possible¹⁷. Pour des enthalpies d'adsorption inférieures (supérieures en valeur absolue), on a pu observer une variation linéaire de l'enthalpie d'adsorption en fonction de la longueur de l'alcane (figure 2.7). La même tendance est observée dans le cas de MIL-47 (V). Les cercles représentent les valeurs calculées pour la forme NP, et les carrés représentent la forme LP. Les valeurs de l'enthalpie d'adsorption dans le cas de MIL-53(Cr)-NP ($10.00 \text{ kJ.mol}^{-1}$) sont plus élevées que celle dans le MIL-53(Cr)-LP (7.51 kJ.mol^{-1}). Cette différence est liée au fait que dans la phase NP, un confinement plus important existe entre les parois du solide et l'espèce adsorbée, ce qui accroît l'interaction correspondante. Ce comportement est similaire à celui observé pour l'adsorption des n-alcane courts^{26,17,20} et pour l'adsorption d'hydrocarbures dans les zéolithes^{46,47,48}.

On peut faire un parallèle entre les mécanismes d'adsorption régissant les systèmes rigides ou flexibles, en examinant la désorption en température des solides MIL-47(V) et MIL-53(Cr) saturés en vapeur d'alcane. Cette désorption a été suivie par thermodiffraction des rayons X sur poudre sur ces deux échantillons à l'ESRF de Grenoble. Les résultats ci dessous ont été obtenus (figure 2.8).

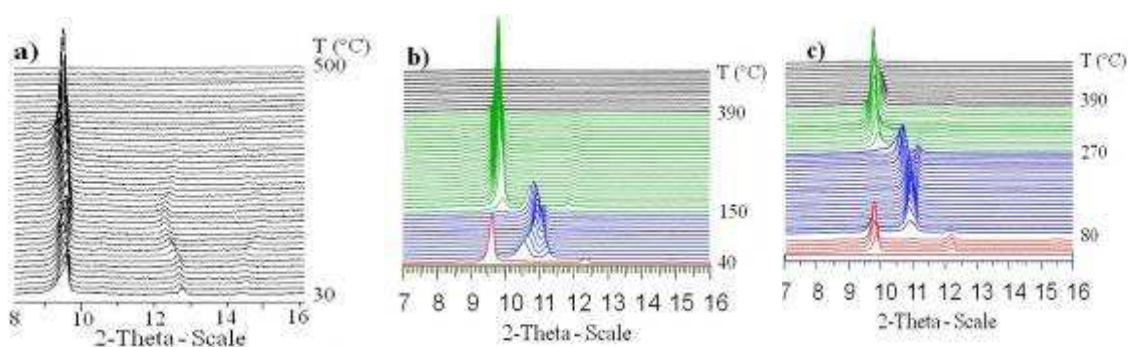


Figure 2.8 : Figures de thermodiffraction des rayons X obtenus à partir du MIL-47(V) saturé de n-nonane(a), MIL-53(Cr) saturé de n-hexane (b) ou de n-nonane (c). Dans le cas du MIL-53(Cr), les couleurs rouge, bleu et vert des courbes sont caractéristiques des phases large pore remplie, narrow pore et large pore vide respectivement.

On peut observer sur cette figure que le diffractogramme obtenu avec le MIL-47(V) reste pratiquement le même au cours de la désorption de n-nonane que l'échantillon sec⁴⁹, ceci

dans tout le domaine de température exploré. Ce même résultat a été obtenu dans le cas de la désorption du *n*-hexane. Ces résultats sont donc cohérents avec une l'adsorption dans une structure microporeuse typique du type I proposé par l'IUPAC.

En revanche, les résultats obtenus sont très différents dans le cas du MIL-53(Cr). Concernant la désorption de *n*-hexane, la structure observée à basse température est la phase *large pore* "remplie" (LP) avec un volume cellulaire (1539.7 \AA^3) proche de ceux observés dans le cas de l'adsorption complète d'autres sondes (lignes rouges, figure 2.8b)⁵⁰. Une transition structurale LP - NP apparaît à partir de 40°C et conduit à la présence de cette phase *narrow pore* avec un volume cellulaire de $1302.0(4) \text{ \AA}^3$ (courbes bleues, figure 2.8b). Cette transition se produit sur une large gamme de température et fait apparaître des structures intermédiaires qu'on peut nommer "*narrow pore* gonflées", ce qui se traduit par le dédoublement des pics de diffraction (110 et 200) centrés à $2\theta=11^\circ$. A plus haute température (au delà de 150°C), la structure se trouve sous sa forme *large pore* vide, tout le *n*-hexane ayant été désorbé. Le volume cellulaire mesuré ($1475.7(3) \text{ \AA}^3$) est similaire de ceux reportés dans la littérature pour ce même solide déshydraté⁵¹.

Dans le cas de la thermodésorption du *n*-nonane, on peut observer un comportement structural différent en termes de températures de transition. En effet, cet alcane plus lourd ne permet la transition *large pore* "remplie" (courbes rouges) - *narrow pore* (courbes bleues) qu'à partir de 80°C (figure 2.8c) alors que la transition de phase *narrow pore* - *large pore* vide se produit par un gonflement progressif conduisant à la seule présence de la phase *large pore* vide à 270°C. Ces résultats sont repris dans le tableau ci dessous (tableau 2.1).

Tableau 2.1 : Valeurs des paramètres de maille de MIL-47(V) et de MIL-53(Cr) avec des remplissages des vapeurs de *n*-hexane et de *n*-nonane

Matériaux	Groupe	V(Å ³)	Forme	Domaine de Température
MIL-47(V)	<i>Pnma</i>	1534.1(1)	remplie	25°C-390°C
MIL-53(Cr) / <i>n</i> -hexane	<i>Imcm</i>	1539.7(2)	LP remplie	25°C -30°C
	<i>C2/c</i>	1378.0(7)	NP gonflée	30°C -80°C
	<i>C2/c</i>	1302.0(4)	NP	80°C -130°C
	<i>Imcm</i>	1475.7(3)	LP vide	150°C -390°C
MIL-53(Cr) / <i>n</i> -nonane	<i>Imcm</i>	1503.3(1)	LP remplie	25°C -70°C
	<i>C2/c</i>	1315.1(0)	NP	70°C -260°C
	<i>Imcm</i>	1471.7(3)	LP vide	310°C -390°C

LP : Large Pore, NP : Narrow Pore

2.2.3. Influence de la température sur les capacités d'adsorption

L'influence de la température sur les capacités d'adsorption de *n*-hexane par les MIL-53(Cr) et MIL-47(V) est présentée sur la figure 2.9. Les quantités adsorbées de *n*-hexane sur le MIL-47(V) dépendent clairement de la température. On peut observer une influence classique de la température sur la position du plateau de saturation avec des quantités adsorbées plus importantes à basse température. Dans le cas du MIL-53(Cr), on observe également une dépendance de la position du plateau de saturation avec la température. Cependant, on n'observe pas une courbe monotone mais une évolution plus complexe qui peut être expliquée par la contribution de la température à la flexibilité du réseau (puisque nous avons montré que la transition de phase ne peut se produire que lorsque qu'une énergie non négligeable est fournie au matériau) mais également à l'équilibre phase adsorbée - phase vapeur. Ainsi aux températures basses étudiées (283-293 K), on peut considérer qu'une augmentation de 10 K ne permet que de déplacer l'équilibre phase adsorbé / phase vapeur vers la phase vapeur, ce qui conduit à une diminution de la capacité d'adsorption. Pour des températures plus élevées (à partir de 313 K), une partie de la chaleur contribue à l'ouverture de la structure, et donc à une augmentation de la capacité à saturation qui prédomine devant la désorption de *n*-hexane liée à cette élévation de température. Au-dessus 313 K, en raison des limites géométriques du réseau organométallique, l'ouverture maximale des pores de MIL-53(Cr) est probablement

atteinte, et une diminution de la capacité de chargement avec l'augmentation de la température est observée, comme pour une phase rigide.

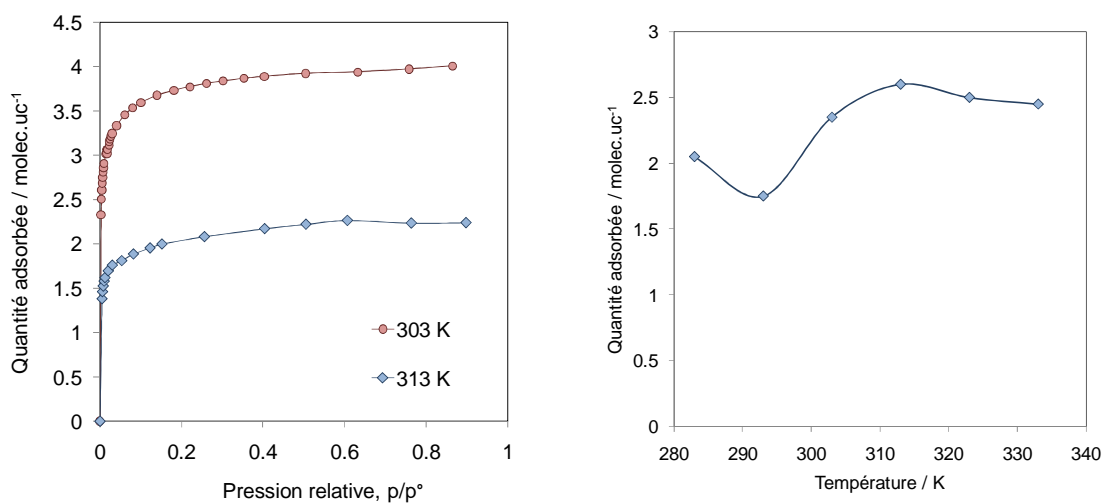


Figure 2.9: Isothermes d'adsorption de *n*-hexane sur MIL-47(V) à deux températures (à gauche), évolution de la quantité adsorbée de *n*-hexane sur le MIL-53(Cr) à saturation ($p/p^\circ : 0.4$) (à droite).

On peut conclure que dans le cas du *n*-hexane, le potentiel chimique de la phase vapeur, qui est directement lié à la température et à la pression de vapeur, peut être employé pour contrôler la respiration des pores.

On peut cependant proposer une autre explication à cette évolution: les processus d'adsorption sont activés lors de l'augmentation de la température pour surmonter des limitations de diffusion, particulièrement dans le cas où les micropores doivent adapter leur géométrie à des espèces adsorbées. Ce comportement a été observé dans la littérature dans le cas de l'adsorption des vapeurs dans les zéolites⁵².

2.2.4. Aspects cinétiques de l'adsorption dans les matériaux flexibles.

Il paraît intéressant d'évaluer les facteurs cinétiques régissant l'adsorption dans des matériaux dont la structure s'adapte à l'adsorbable en fonction de la pression. En effet, même si la variation de volume entre les phases *narrow pore* et *large pore* n'excède pas 7%, on peut s'attendre à des effets induits par la transition de phase sur l'adsorption des vapeurs d'alcanes.

La description des isothermes d'adsorption permet de distinguer différents domaines d'adsorption pouvant conduire à des cinétiques différentes. Ainsi, cinq domaines typiques

d'adsorption ont été étudiés: (1) la première étape de l'adsorption, (2) le remplissage de la phase narrow pore, (3) le palier intermédiaire de l'isotherme d'adsorption, (4) la transition de phase après le palier et (5) le plateau de saturation (figure 2.10).

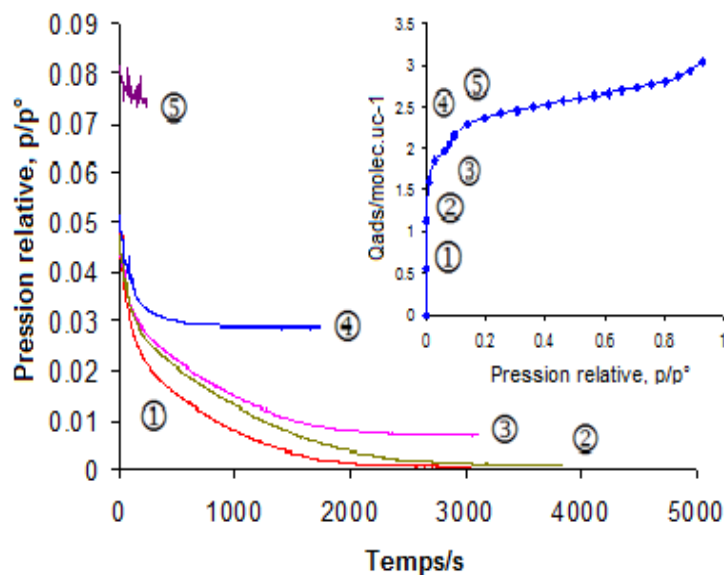


Figure 2.10 : Cinétique de l'adsorption du *n*-hexane MIL-53(Cr) à 313 K

Des expériences préliminaires ont été conduites pour s'assurer que la diffusion de vapeur dans l'adsorbant n'était pas limitante dans le processus d'adsorption. Du diazote a donc été détendu sur les échantillons à 313 K pour évaluer le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre pneumatique. Une durée moyenne de quelques secondes a été mesurée et même si le diazote n'a pas la même taille que les alcanes utilisés (notamment le *n*-nonane), les cinétiques observées excluent complètement cette limitation diffusionnelle. Pour chaque point des isothermes d'adsorption, nous avons enregistré la pression de vapeur durant le processus d'adsorption et le temps nécessaire à l'obtention de l'équilibre thermodynamique. Sur la figure ci-dessous (figure 2.11), nous avons porté deux profils cinétiques : celui du *n*-nonane et celui du *n*-hexane. Nous avons pu montrer qu'en général, la longueur de chaîne de l'alcane adsorbé ne modifie pas les cinétiques d'adsorption pour un même processus d'adsorption. Cette observation générale est valable pour tous les alcanes linéaires étudiés, à l'exception du *n*-hexane. Dans le cas général, on observe des profils de pression suivant des décroissances exponentielles simples comme montré par la relation linéaire entre $\ln [(p / p^\circ) / (p / p^\circ)_{\text{inf}}]$ et le temps (figure 2.11). Cette linéarité suggère que l'adsorption se produit selon un processus unique.

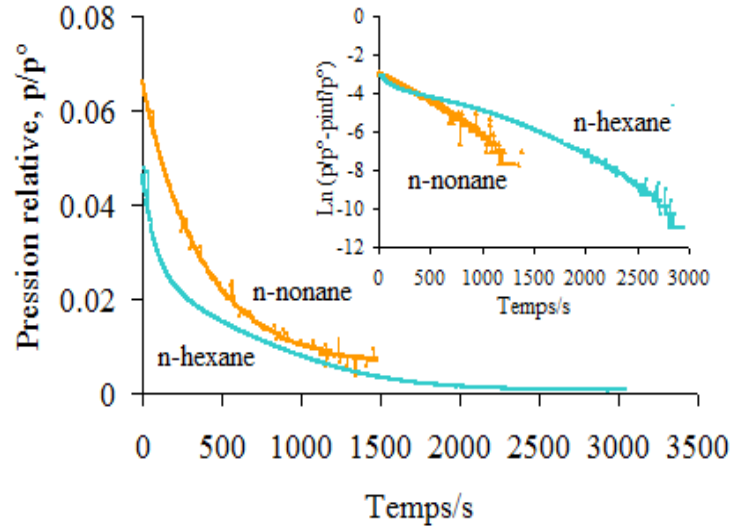


Figure 2.11 : Cinétique de l'adsorption du *n*-hexane et du *n*-nonane sur MIL-53(Cr) à 313 K à très faible taux d'adsorption

En revanche, la courbe obtenue pour le *n*-hexane est plus complexe puisque dans ce cas, on observe deux différences importantes : le temps d'équilibre observé et le profil cinétique. En effet, à 313 K, le *n*-hexane présente trois régimes successifs pour son adsorption et un temps d'équilibre beaucoup plus long que pour les autres analogues. En outre, une diminution de la température de seulement 10 K suffit à faire disparaître ces trois régimes successifs et permet d'obtenir une cinétique d'adsorption identique à celles des autres alcanes (figure 2.12).

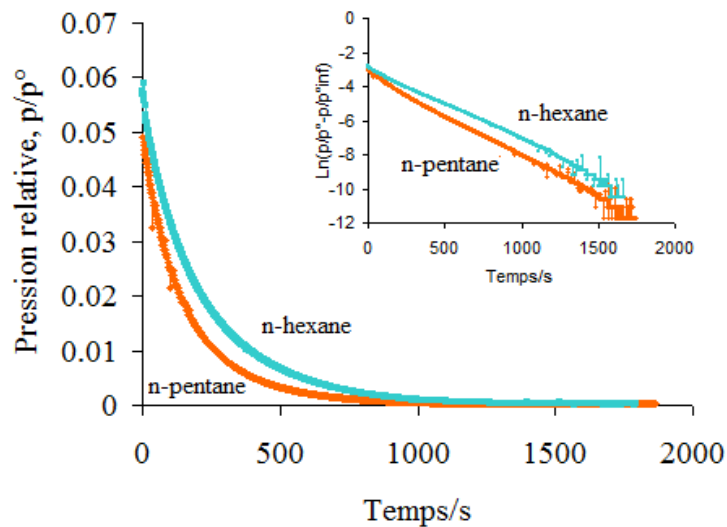


Figure 2.12 : Cinétique de l'adsorption du *n*-pentane et du *n*-hexane sur MIL-53(Cr) à 303 K à faible taux d'adsorption

L'impact de cette variation modeste de température sur le profil cinétique est une indication de la force des interactions adsorbable/adsorbant mais suggère également que ces systèmes présentent une grande sensibilité à divers paramètres physicochimiques. Cela suggère notamment une dépendance possible des coefficients de diffusion ou de l'ampleur de la respiration vis-à-vis de la température.

Ces différents résultats confirment donc l'influence des centres métalliques sur la flexibilité des réseaux organométalliques étudiés, à la fois par le degré d'oxydation des cations mais aussi par la nature même de ces centres métalliques ayant le même degré d'oxydation. De fait, l'étude de l'adsorption de vapeurs d'alcanes sur l'analogue MIL-53(Fe) conduit à des propriétés encore différents de celles discutées précédemment.

2.2.5. Etude de l'adsorption de vapeurs d'alcanes par le MIL-53(Fe).

Les isothermes d'adsorption d'alcanes sur le MIL-53(Fe) à 313 K sont reportées, figure 2.13.

On peut noter une différence très importante sur les quantités adsorbées à saturation entre le MIL-53(Fe) et les analogues MIL-53(Cr, Al).

Dans les deux premiers cas, on a pu noter des quantités adsorbées très importantes, alors que dans le cas de ce matériau, une adsorption très faible a pu être déterminée, quelque soit l'alcane utilisé.

Les quantités adsorbées obtenues à saturation sont réellement très faibles et correspondent probablement à une adsorption sur la surface externe du solide. Compte tenu des très faibles quantités adsorbées, il n'est pas possible de distinguer un plateau intermédiaire, caractéristique d'une transition de phase pour ces matériaux flexibles. On peut donc en conclure que ce matériau n'a pas le même comportement que les deux analogues étudiés plus haut.

Comme cela a été décrit dans le chapitre 1, l'analogue Fe^{III} présente quatre phases cristallines distinctes que l'on peut identifier dans des conditions ambiantes de température, selon la pression appliquée à la structure. Ainsi, lorsque le solide MIL-53(Fe) est sec (avant adsorption par exemple), il est complètement fermé, ce qui signifie qu'à une température donnée, il sera nécessaire d'être en présence d'espèces interagissant fortement pour espérer ouvrir cette phase ou bien d'appliquer une pression plus importante que pour les deux analogues étudiés plus haut. Dans ce cas, il est clair qu'on peut être confronté à

des limitations diffusionnelles prépondérantes qui limiteront l'adsorption des alcanes uniquement à la surface externe.

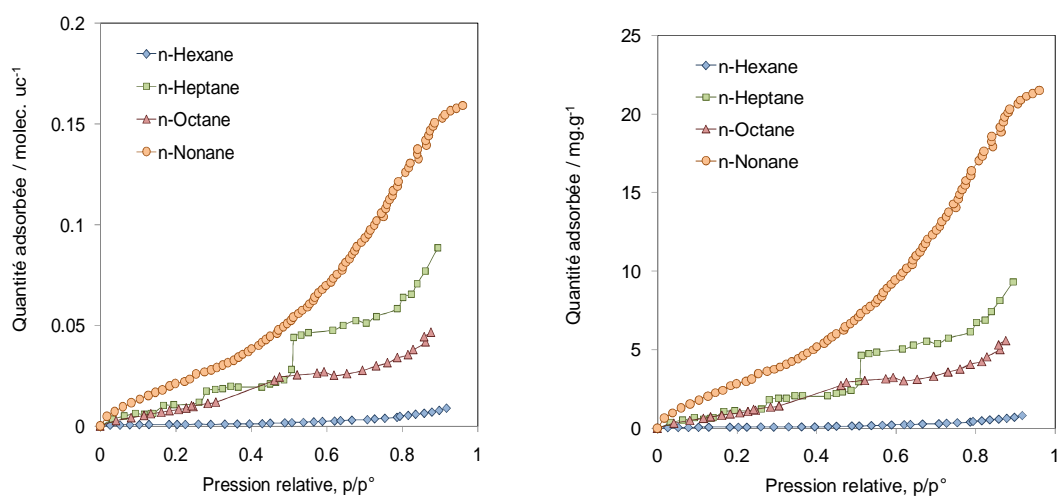


Figure 2.13: Isothermes d'adsorption des *n*-alcanes sur MIL-53(Fe) à 313 K

La grande stabilité de la phase fermée du MIL-53(Fe) est très probablement liée aux groupements hydroxo portés par le Fe^{III} et il paraît intéressant de modifier l'environnement des centres métalliques pour perturber les interactions qui gouvernent les transitions de phases dans ce solide. C'est dans cette idée que nous avons étudié l'adsorption d'alcanes sur le même composé dont les groupes hydroxo ont été substitués par des atomes de fluor.

2.2.6. Isothermes d'adsorption des *n*-alcanes sur MIL-53(Fe)-F

2.2.6.1. Influence des conditions d'activation

Il est utile d'insister sur le fait que les fonctions fluor sont portées par le centre métallique, en substitution des groupe hydroxo, et non par les ligands aromatiques ce qui a probablement comme conséquence de modifier les interactions intra-réseau entre les centres métalliques et les ligands aromatiques.

Les isothermes d'adsorption des vapeurs d'alcanes sur le MIL-53(Fe)-F sont présentées sur la figure suivante (figure 2.14). On peut observer une adsorption d'alcanes importante dans le cas des *n*-pentane et *n*-hexane, cette adsorption étant limitée à la surface externe du solide dans le cas des alcanes plus longs. Cette tendance est contradictoire de l'influence de la longueur de chaîne alkyle observée dans les cas précédents puisque nous avons

montré qu'un alcane plus long facilitait l'ouverture des phases MIL-53(A, Cr). On peut supposer que comme dans le cas du MIL-53(Fe), les contraintes diffusionnelles des alcanes longs sont prépondérantes devant l'enthalpie d'adsorption de ces mêmes espèces. Pour interpréter l'adsorption des alcanes dans ces matériaux, c'est donc bien ce double effet qu'il faut prendre en compte : un alcane long apporte une enthalpie d'adsorption importante mais son accessibilité aux pores est limitée, surtout dans le cas de phases flexibles où la phase activée est très fermée comme dans le cas du MIL-53(Fe).

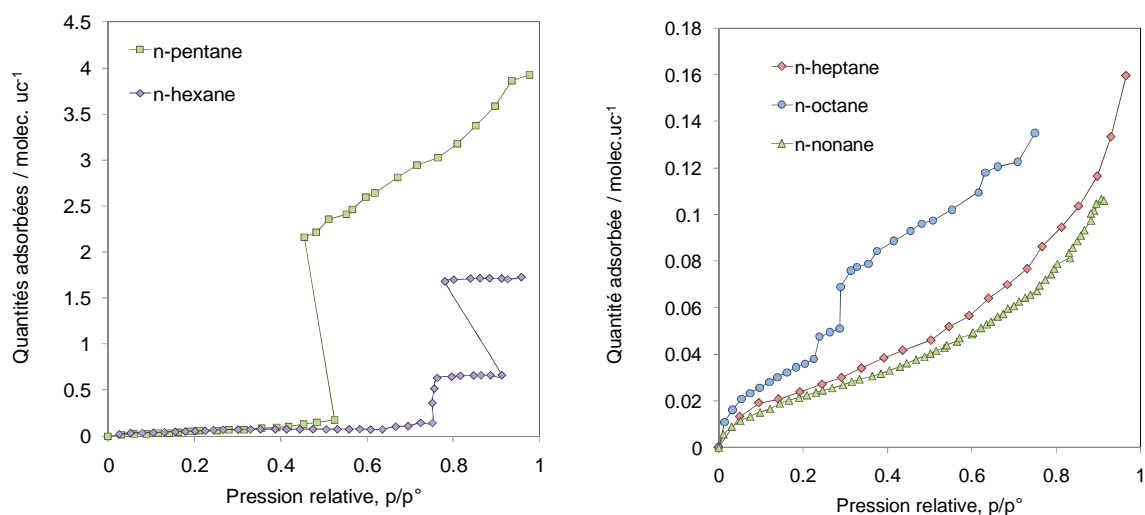


Figure 2.14: Isothermes d'adsorption des *n*-alcanes sur MIL53(Fe)-F à 303 K (à gauche) et à 313 K (à droite)

Au delà de cette observation, on peut également discuter de l'allure des isothermes d'adsorption obtenues dans le cas des vapeurs les plus légères (*n*-pentane et *n*-hexane). Des courbes sigmoïdales ont été obtenues, ce qui est très inhabituel, puisque chaque point des isothermes d'adsorption correspond à un état d'équilibre thermodynamique unique.

Kitagawa *et al* ont montré une isotherme d'adsorption ayant la même allure que celles-ci, mais sans apporter de réelle explication⁵³. Toutefois, avant d'apporter des éléments d'interprétation de ces courbes, nous pouvons décrire le comportement du MIL-53(Fe)-F vis à vis de l'adsorption de *n*-pentane et *n*-hexane. On remarque tout d'abord, un très large domaine de pression relatives pour lesquelles ces vapeurs ne sont pas adsorbées et les courbes dans ce domaine sont superposables à celles obtenues pour les alcanes plus longs. Pour une pression relative seuil, une adsorption très significative peut être observée. Nous avons reproduit ces expériences un grand nombre de fois et nous avons pu vérifier que ces courbes n'étaient pas un artefact. Nous avons également fait varier différents paramètres

physicochimiques pour observer leur impact sur ces courbes. On peut par exemple noter que cette pression relative seuil est différente pour ces deux alcanes et si le *n*-pentane permet d'abaisser cette pression seuil, c'est peut-être parce que cet alcane doit avoir les plus faibles contraintes diffusionnelles, malgré une enthalpie d'adsorption plus faible que le *n*-hexane.

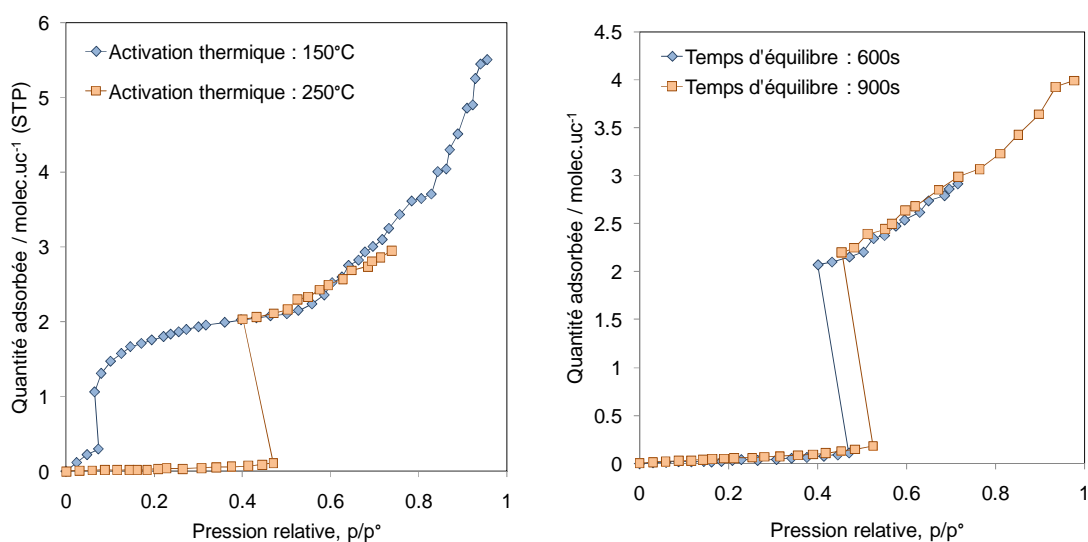


Figure 2.15 : Influence de la température d'activation du MIL-53(Fe)-F sur l'adsorption de n-pentane à 303 K (à gauche), influence du temps d'équilibre sur l'adsorption de n-pentane à 303 K (à droite)

On peut aussi noter que dans le cas du *n*-pentane, une seule marche d'adsorption intermédiaire est présente, alors qu'on en dénombre deux consécutives dans le cas du *n*-hexane. Dans ce cas, on parvient à un plateau de saturation inférieur à ceux obtenus dans le cas des analogues MIL-53(Cr, Al) alors que dans le cas du *n*-pentane, il est assez proche. On peut donc penser que le *n*-hexane ne parvient pas à ouvrir la phase flexible comme peut le faire le *n*-pentane. Le *n*-hexane serait donc confronté à une gêne stérique qui limite complètement l'adsorption des alcanes plus longs.

En utilisant des traitements thermiques différents au MIL-53(Fe)-F, il est possible de laisser des traces d'impuretés, par exemple des traces d'eau, dans les cavités de ce matériau poreux. Cela pourrait permettre une diffusion facilitée des vapeurs d'alcanes dans les cavités partiellement ouvertes. Nous avons donc traité ce solide à différentes températures

(par exemple 150°C et 250°C dans le cas présenté ci-dessus, figure 2.15) pendant 8h avant de mesurer les isothermes d'adsorption des alcanes.

On observe bien un retard à l'ouverture de la porosité (et donc de l'adsorption dans les cavités) d'autant plus important que le traitement thermique du solide est élevé. Pour une température d'activation modérée (150°C), on peut même identifier un remplissage dès les basses pressions relatives qui traduit une diffusion significative de n-pentane dans le MIL-53(Fe)-F, ce qui provoque rapidement le gonflement de ce solide. Nous avons également vérifié les conditions d'équilibre des ces isothermes d'adsorption en faisant varier le temps pendant lequel la pression en équilibre avec la phase adsorbée devait être constante. Nous avons obtenu les isothermes d'adsorption présentées ci-dessus à droite (figure 2.15), où on ne discerne aucun changement dans l'allure de cette isotherme d'adsorption. Les quantités adsorbées sont très proches, avant et après ouverture de la porosité, ce qui tend à montrer que l'équilibre est bien respecté pour ces deux expériences. La différence de pression d'ouverture est peut-être liée à des variations des conditions d'activation, même si nous avons respecté les mêmes protocoles expérimentaux.

L'interprétation de ce type d'isotherme d'adsorption sigmoïdale consiste à dire que le saut en quantité adsorbé correspond à une ouverture des pores du MIL-53(Fe)-F. Dans ces conditions, si un volume poreux devient accessible à la phase vapeur jusque là en équilibre avec la phase fermée, on comprend que le solide peut adsorber cette vapeur, ce qui peut donc se traduire par un retour des pression d'équilibre vers les basses pressions. Il n'y a en réalité aucun problème d'équilibre thermodynamique, mais plutôt des états d'équilibre qui correspondent à deux structures différentes. Ces isothermes d'adsorption ont pu être mises en évidence en raison de la conception de l'appareillage d'adsorption basé sur des mesures de pression. Contrairement à la plupart des appareillages du commerce qui imposent de choisir des pressions d'équilibre, notre appareillage impose de choisir des pressions initiales de vapeur, l'équilibre étant atteint lorsque la pression devient constante. Ainsi, il n'est pas possible de programmer ce type de profil sigmoïdal en fixant les pressions relatives d'équilibre.

Par ailleurs, nous avons pu montrer que cette allure sigmoïdale a été rendue possible par les conditions opératoires favorables utilisées : tout d'abord ce mode de fonctionnement de notre appareillage dans lequel on ne fixe que la pression initiale, mais également un volume d'ampoule faible et une quantité de solide importante.

En effet, pour observer ce retour en pression relative, il est important que la quantité de

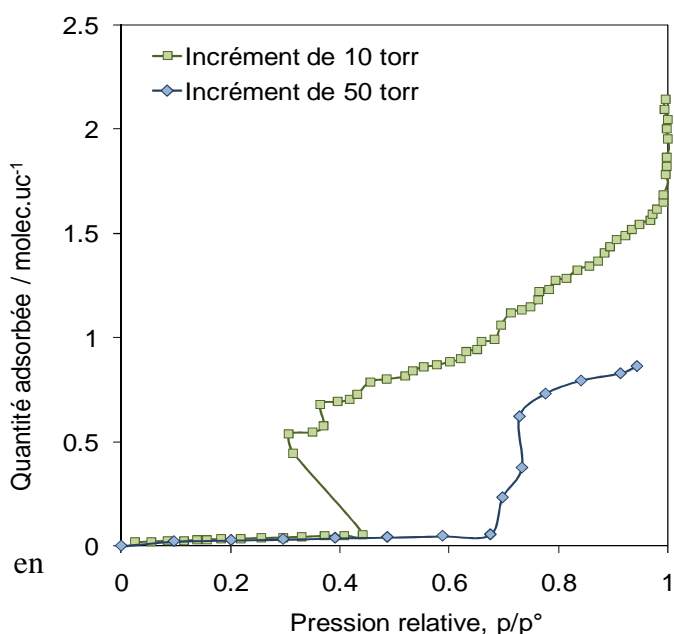


Figure 2.16: Isothermes d'adsorption *n*-hexane sur MIL-53(Fe)-FM à 313 K avec augmentation de la quantité de solide.

vapeur en équilibre avec le solide soit faible et que le volume poreux accessible puisse être important.

Si le gaz est introduit sur le solide par petits incréments de pression, on doit pouvoir identifier un retour en pression important, alors que dans le cas contraire, ce retour doit être moins perceptible en raison de la grande quantité de vapeur introduite comparaison avec la variation de pression induite par l'ouverture des pores. La figure ci-contre illustre cette influence (figure 2.16).

Nous interprétons donc cette allure sigmoïdale comme une mise en évidence directe de l'ouverture de la porosité sous l'influence d'une vapeur d'alcane. Nous n'avons pas de données de diffraction des rayons X puisque pour mettre cet effet en évidence, ces mesures doivent nécessairement être réalisées *operando*. En revanche, les diffractogrammes obtenus sur le MIL-53(Fe)-F en équilibre avec du *n*-hexane ($p/p^\circ = 0.6$) nous ont permis d'identifier la phase *narrow pore* (tableau 2.2).

Tableau 2.2. Valeurs des paramètres de maille de MIL-53(Fe)-F et de MIL-53(Cr) avec des remplissages des vapeurs de *n*-hexane à 303 K et $p/p^\circ = 0.6$

Matériau	Groupe	a(Å)	b(Å)	c(Å)	β (Å)	V(Å ³)	Forme
MIL-53(Fe)-F	C2/c	19.488(1)	10.1875(5)	6.8826(3)	108.131(4)	1298.5(1)	np
MIL-53(Cr)	C2/c	19.572(7)	11.118(2)	6.855(2)	112.52(3)	1378.0(7)	lp

En comparaison, pour cette même pression relative ($p/p^\circ = 0,6$), le volume cellulaire du MIL-53(Cr) ($V=1378.0 \text{ \AA}^3$) est plus grand que celui de MIL-53(Fe)-F ($V=1298.5 \text{ \AA}^3$), ce qui est compatible avec le fait que cette phase est plus difficile à ouvrir que l'analogue Cr^{III}.

Ceci explique les valeurs inférieures des plateaux de saturation dans le cas du MIL-53(Fe)-F. En effet, le MIL-53(Cr) se trouve dans sa phase *large pore*, alors que le MIL-53(Fe)-F adopte la phase *narrow pore* à la même pression relative.

2.2.6.2. Influence de la température sur les capacités d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de *n*-hexane sur le MIL-53(Fe)-F à 303 et 313 K sont présentées, figure 2.17. Nous avons montré avec les analogues MIL-53(Cr, Al) que la

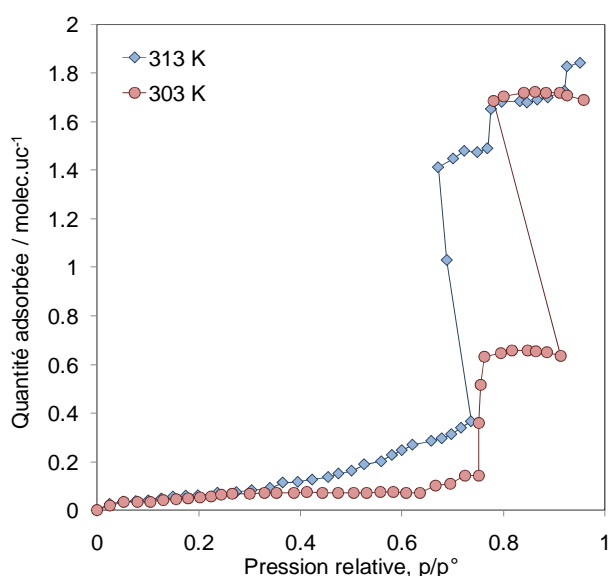


Figure 2.17: Isothermes d'adsorption du *n*-hexane sur MIL-53(Fe)-F.

température a un rôle complexe vis-à-vis de l'adsorption: activation de l'ouverture du réseau organométallique favorisant l'adsorption, déplacement de l'équilibre phase adsorbée - phase vapeur. Nous retrouvons cette complexité avec ce matériau puisque une augmentation de température de 10 K ne diminue pas la quantité de *n*-hexane adsorbé. En revanche, on peut noter que dans le domaine de faible adsorption, aux basses pressions relatives, une température plus élevée permet d'augmenter la quantité

adsorbée. On peut interpréter ce résultat comme une contribution de la température à la diffusion des molécules de *n*-hexane dans le réseau du MOF. A saturation, les quantités adsorbées sont très proches. On peut en déduire que le matériau possède probablement la même structure cristalline à ces pressions relatives élevées.

2.2.6.3. Cinétiques d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption du *n*-hexane (ou du *n*-pentane) sur MIL-53(Fe)-F présentent des caractéristiques communes lorsqu'elles sont mesurées à 303 K et 313 K. Les temps d'équilibre sont très courts lorsque la structure du MOFs est fermée (aux basses pressions relatives) mais deviennent très longs lorsque la structure s'ouvre. On obtient alors des temps d'équilibre proches de 24 heures pour certains points, ce qui peut être relié aux transitions de phase subies par ce solide et aux problèmes diffusionnels qui y sont liés.

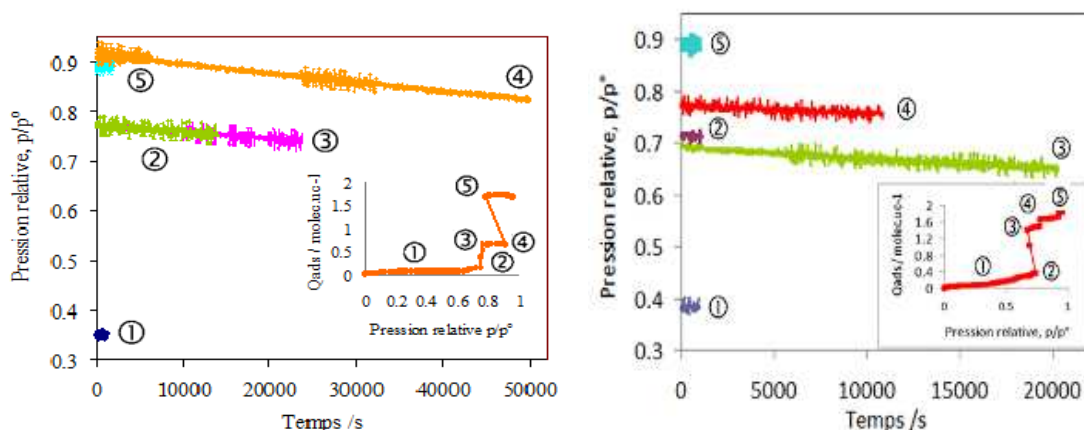


Figure 2.18: Cinétique de l'adsorption de *n*-hexane sur le MIL-53(Fe)-F à 303 K (à gauche) et à 313 K (à droite)

Une fois que la structure est ouverte, la quantité adsorbée augmente rapidement. Il est donc possible que le mécanisme d'adsorption dans cette partie du processus soit similaire que celui proposé pour les alcanes dans les autres MOFs, par exemple le MIL-53(Cr), qui contient les mêmes types de sites d'adsorption. Cependant, durant tous les points concernés par l'ouverture du MIL-53(Fe)-F, on observe des temps d'équilibre beaucoup plus longs que ceux observés avec l'analogue chromé (figure 2.18). De plus, les quantités adsorbées pour ces points n'ont pas été augmentées pour de plus longs temps d'équilibre, ce qui indique que la quantité adsorbée a bien été mesurée à l'équilibre.

2.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'adsorption de vapeurs d'alcanes apolaires sur des MOFs ayant des centres métalliques différents. Nous avons pu montrer que ces centres jouent un rôle prépondérant sur les propriétés d'adsorption, puisque selon le centre métallique en présence, on peut obtenir des isothermes de haute affinité, des systèmes ne présentant pas d'adsorption quantifiable et des systèmes intermédiaires dont la capacité d'adsorption est fonction de l'adsorbable et de sa pression. On peut résumer ces résultats en reprenant l'adsorption de *n*-hexane sur les cinq solides poreux utilisés sur la figure ci-dessous (fig 2.19).

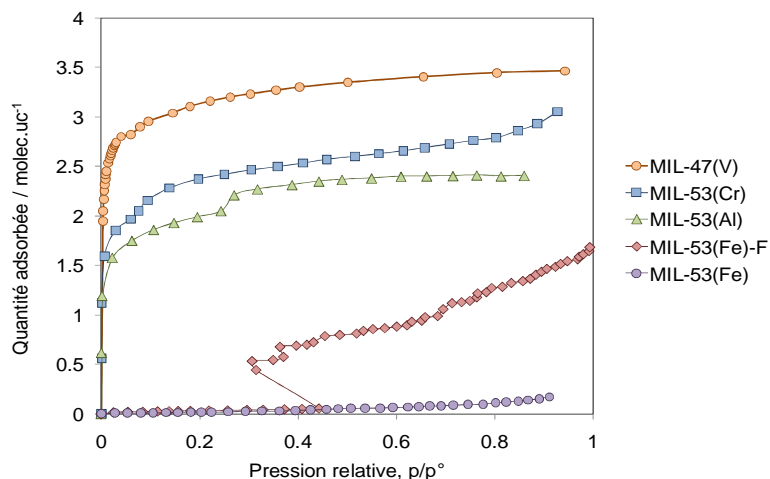


Figure 2.19: Comparaison des isothermes d'adsorption du *n*-hexane sur MIL53 et MIL-47

De plus, les mesures de diffraction des rayons X sur poudre nous ont permis de relier les différentes étapes des processus d'adsorption aux phases cristallines que peuvent adopter ces solides et il est intéressant de noter que l'adsorption de vapeurs apolaires, telles que la série des alcanes linéaires, a permis de montrer une variété de comportements très importante dont les applications peuvent être mises à profit. Nous avons également montré que les groupements hydroxyles portés par les centres métalliques (μ_2 -OH) interagissent avec les ligands des matériaux poreux et leur substitution par des groupements fluor a donné lieu à un comportement intermédiaire. Cette grande variété de comportements vis-à-vis de l'adsorption d'alcanes est liée de façon prépondérante aux interactions entre centres métalliques et ligands et il paraît intéressant d'étudier l'influence des ligands par une modification de leurs cycles aromatiques sur les propriétés d'adsorption d'un MOF. C'est l'objet du prochain chapitre.

Références

- [1] Müller, U.; Schubert, M.; Teich, F.; Pütter, H.; Schierle-Arndt, K.; Pastré, J. *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 626.
- [2] Hamon, L.; Serre, C.; Devic, T.; Loiseau, T.; Millange, F.; Férey, G.; De Weireld, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 8775.
- [3] Férey, G. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191.
- [4] Alaerts, L.; Kirshhock, C. E. A.; Maes, M.; Van der Veen, M. A.; Finsy, V.; Depla, A.; Martens, J. A.; Baron, G. V.; Jacobs, P. A.; Denayer, J. F. M.; De Vos, D. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4293.
- [5] Horcajada, P.; Chalati, T.; Serre, C.; Gillet, B.; Sebrie, C.; Baati, T.; Eubank, J.F.; Heurtaux, E.; Clayette, P.; Kreuz, C.; Chang, J.-S.; Hwang, Y.K.; Marsaud, V.; Bories, P.-N.; Cynober, L.; Gil, S.; Férey, G.; Couvreur, P. *Nature Mater.* **2010**, *9*, 172.
- [6] Latroche, M.; Surblé, S.; Serre, C.; Mellot-Draznieks, C.; Llewellyn, P.L.; Lee, J.-H.; Chang, J.-S.; Jhun, S. H.; Férey, G.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8227.
- [7] Bourrelly, S.; Llewellyn, P.L.; Serre, C.; Millange, F.; Loiseau, T.; Férey, G.; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13519.
- [8] Horcajada, P.; Serre, C.; Maurin, G.; Ramsahye, N.; Balas, F.; Vallet-Regi, M.; Sebban, M.; Taulelle, F.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6774.
- [9] Trung, T. K.; Ramsahye, N. A.; Trens, P.; Tanchoux, N.; Serre, C.; Fajula, F.; Férey, G. *Microp. Mesop. Mater.* **2010**, *134*, 134.
- [10] Farrusseng, D.; Aguado, S.; Pinel, C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7502.
- [11] Barthelet, K.; Marrot, J.; Riou, D.; Férey, G.; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 281.
- [12] Serre, C.; Millange, F.; Noguès, M.; Thouvenot, C.; Marsolier, G.; Louër, D.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519.
- [13] Millange, F.; Guillou, N.; Walton, R. I.; Grenèche, J.-M.; Margiolaki, I.; Férey, G. *Chem. Commun.* **2008**, 4732.
- [14] Devautour, V. S.; Maurin, G.; Henn, F.; Serre, C.; Devic, T.; Férey, G. *Chem. Commun.* **2009**, 2733.
- [15] Serre, C.; Bourrelly, S.; Vimont, A.; Ramsahye, N. A.; Maurin, G.; Llewellyn, P. L.; Daturi, M.; Filinchuk, Y.; Leynaud, O.; Barnes, P.; Férey, P. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2246.

-
- [16] Salles, F.; Ghoufi, A.; Maurin, G.; Bell, R. G.; Mellot-Draznieks, C.; Férey, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8487.
- [17] Llewellyn, P. L.; Maurin, G.; Devic, T.; Loera-Serna, S.; Rosenbach, N.; Serre, C.; Bourrelly, S.; Horcajada, P.; Filinchuk, Y.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12808.
- [18] Trung, T. K.; Trens, P.; Tanchoux, N.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Loera-Serna, S.; Serre, C.; Loiseau, T.; Fajula, F.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16926.
- [19] Llewellyn, P. L.; Horcajada, P.; Maurin, G.; Devic, T.; Rosenbach, N.; Bourrelly, S.; Serre, C.; Vincent, D.; Loera-Serna, S.; Filinchuk, Y.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13002.
- [20] Rosenbach, J. N.; Ghoufi, A.; Deroche, I.; Llewellyn, P. L.; Devic, T.; Bourrelly, S.; Serre, C.; Férey, G.; Maurin, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 6428.
- [21] Rosenbach, J. N.; Jobic, H.; Ghoufi, A.; Salles, F.; Maurin, G.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P., L.; Devic, T.; Serre, C.; Férey, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6611.
- [22] Jobic, H.; Rosenbach, J. N.; Ghoufi, A.; Kolokolov, D. I.; Yot, P. G.; Devic, T.; Serre, C.; Férey, G.; Maurin, G. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 10337.
- [23] Salles, F.; Jobic, H.; Devic, T.; Llewellyn, P. L.; Serre, C.; Férey, G.; Maurin, G. *ACS Nano* **2010**, *4*, 143.
- [24] S. Bourrelly; P. L. Llewellyn; C. Serre; F. Millange; T. Loiseau; G. Férey; *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13519.
- [25] C. Serre; F. Millange; M. Noguès; C. Thouvenot; G. Marsolier; D. Louër; G. Férey; *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 13519.
- [26] Salles, F.; Kolokolov, D. I.; Jobic, H.; Maurin, G.; Llewellyn, P. L.; Devic, T.; Serre, C.; Férey, G. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 7802.
- [27] Ramsahye, N. A.; Maurin, G.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Serre, C.; Loiseau, T.; Devic, T.; Férey, G. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 514.
- [28] Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Serre, C.; Millange, F.; Loiseau, T.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13519.
- [29] Chen, B.; Liang, C. Y., J.; Contreras, D. S.; Clancy, Y. L.; Lobkovsky, E. B.; Yaghi, O. M.; Dai, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 1390.

-
- [30] Pan, L.; Olson, D. H.; Ciemmolonski, L. R.; Heddy, R.; Li, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 616.
- [31] Alaerts, L.; Kirschhock, C. E.; Maes, M.; van der Veen, M. A.; Finsy, V.; Depla, A.; Martens, J. A.; Baron, G. V.; Jacobs, P. A.; Denayer, J. F. M.; De Vos, D. E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 4293.
- [32] Alaerts, L.; Maes, M.; Giebeler, L.; Jacobs, P. A.; Martens, J. A.; Denayer, J. F. M.; Kirschhock, C. E. A.; De Vos, D. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14170.
- [33] B. Chen; C. Liang; J. Yang; D. S. Contreras; Y. L. Clancy; E. B. Lobkovsky; O. M. Yaghi; S. Dai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1390.
- [34] L. Pan; D. H. Olson; L. R. Ciemmolonski; R. Heddy; J. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 616.
- [35] F. Stallmach; S. Groger; V. Kunzel; J. Karger; O. M. Yaghi; M. Hesse; U. Müller, *Angew. Chem. Intl. Ed.* **2006**, *45*, 2123.
- [36] V. Finsy; S. De Bruyne; L. Alaerts; D. De Vos; P. A. Jacobs; G. V. Baron; J. F. M. Denayer, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2007**, *170*, 2048.
- [37] K. Uemura; Y. Yamasaki; Y. Komagawa; K. Tanaka; H. Kita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 6662-65.
- [38] Serre, C., Millange, F.; Noguès, M.; Thouvenot, C.; Marsolier, G.; Louër, D.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13519.
- [39] Loiseau, T.; Serre, C. H., C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T.; Férey, G. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1373.
- [40] Férey, G.; Latroche, M.; Serre, C.; Millange, F.; Loiseau, T.; Percheron-Guegan, A. *Chem. Commun.* **2003**, 2976.
- [41] Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603.
- [42] Chen, C. Y.; Zones, S. I. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *135*, 222.
- [43] Bourrelly, S.; Moulin, B.; Rivera, A.; Maurin, G.; Devautour-Vinot, S.; Serre, C.; Devic, T.; Horcajada, P.; Vimont, A.; Clet, G.; Daturi, M.; Lavalley, J.-C.; Loera-Serna, S.; Denoyel, R.; Llewellyn, P. L.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9488.
- [44] Devic, T.; Horcajada, P.; Serre, C.; Salles, F.; Maurin, G.; Moulin, B.; Heurtaux, D.; Clet, G.; Vimont, A.; Grenèche, J. M.; Ouay, B. L.; Moreau, F.; Magnier, E.;

-
- Filinchuk, Y.; Marrot, J.; Lavalley, J. C.; Daturi, M.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1127.
- [45] Llewellyn, P. L.; Bourrelly, S.; Serre, C.; Filinchuk, Y.; Férey, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7751.
- [46] Denayer, J. F. M.; Ocakoglu, R. A.; Arik, I. C.; Kirschhock, C. E. A.; Martens, J. A.; Baron, G. V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 400.
- [47] Denayer, J. F. M.; De Meyer, K.; Martens, J. A.; Baron, G. V. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 2774.
- [48] Taylor, T. J.; Bakhmutov, V. I.; Gabbai, F. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 7030.
- [49] Horcajada, P.; Serre, C.; Maurin, G.; Ramsahye, N. A.; Balas, F.; Vallet, R. M.; Sebban, M.; Taulelle, F.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6774.
- [50] Trung, T. K.; Déroche, I.; Rivera, A.; Yang, Q.; Yot, P.; Ramsahye, N.; Vinot, S. D.; Devic, T.; Horcajada, P.; Serre, C.; Maurin, G.; Trens, P. *Microp. Mesop. Mater.* **2010**, *140*, 114.
- [51] Chen, B.; Liang, C.; Yang, J.; Contreras, D. S.; Clancy, Y. L.; Lobkovsky, E. B.; Yaghi, O. M.; Dai, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1390.
- [52] Derouane, E. G.; André, J. M.; Lucas, A. A. *J. Catal.* **1988**, *110*, 58.
- [53] Tanaka, D.; Nakagawa, K.; Higuchi, M.; Horike, S.; Kubota, Y.; Kobayashi, T. C.; Takata, M.; Kitagawa, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3914.

Chapitre 3

Influence des ligands organiques du MIL-53(Fe) sur l'adsorption des vapeurs de *n*-alcane

3.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes intéressés à l'adsorption d'alcane linéaires par des MOFs de structures cristallines similaires, mais disposant de centres métalliques différents, certains se trouvant à l'état d'oxydation +3 (Cr, Al, Fe), un autre à l'état d'oxydation +4 (V). Nous avons pu montrer une flexibilité des deux premiers matériaux poreux qui permet d'augmenter le volume poreux de ces phases de manière très conséquente. Nous avons aussi montré que cette flexibilité dépendait également de la nature de l'adsorbable présent dans les cavités des solides. Grâce à des études de modélisation moléculaire, il a été prouvé que cette transition de phase *narrow pore - large pore* était liée aux interactions intermoléculaires entre adsorbable et adsorbant¹⁻³. De plus le rôle des groupements μ_2 -OH portés par le réseau vis à vis de l'ouverture de la structure a largement été mis en évidence, au moins dans le cas de l'adsorption d'espèces polaires telles que CO₂ et H₂O⁴⁻⁸. Dans le cas d'espèces apolaires, telles que les alcanes utilisés dans notre étude, nous avons proposé que la pression, et donc le potentiel chimique de la phase vapeur, pouvait induire cette transition de phase.

Dans le cas où les centres métalliques sont des espèces Fe³⁺, comme détaillé dans le chapitre 2, il a été montré que le phénomène de respiration est différent, mettant en jeu quatre phases différentes. Ce mécanisme a été démontré par des études de désorption d'eau mais aussi par adsorption d'alcane courts (du méthane au *n*-butane)^{9,10}. Ces études ont notamment montré que les propriétés physicochimiques du réseau cristallin et sa flexibilité dépendent de façon claire de la nature des centres métalliques. De plus, il est également possible de modifier les ligands du MOF pour en modifier les propriétés d'adsorption¹¹, catalytiques^{12,13}, de stockage ou de séparation^{14,15}. En effet, cette modification permet d'ajuster les propriétés physicochimiques du matériau poreux telles que sa polarisabilité, son acidité et la taille de ses cavités ce qui a des conséquences sur les applications précitées¹⁶.

Alors que de nombreux travaux décrivent les propriétés d'adsorption et en catalyse de MOFs fonctionnalisés rigides, peu de travaux concernent les MOFs fonctionnalisés flexibles. Récemment, le matériau MIL-53(Fe) a été modifié par de nombreux groupes fonctionnels tels que Br, Cl, CH₃, NH₂, OH¹⁷. Cette modification consiste en un remplacement d'un atome d'hydrogène porté par le cycle aromatique du ligand organique utilisé (acide benzène dicarboxylique). Dans la publication qui présente ces travaux, il est

démonstré qu'après activation (et avant adsorption), ce matériau se trouve dans la forme *closed pore*. Cette phase fermée est stable en raison de la présence de liaisons hydrogène intramoléculaires entre les groupes μ_2 -OH des centres métalliques et le substituant porté par les ligands organiques qui maintiennent les pores dans cette forme cristalline fermée. Si on veut observer une adsorption quantifiable, il est donc nécessaire de perturber ces liaisons hydrogène pour permettre au réseau d'augmenter son volume cellulaire. En plus de ce paramètre énergétique, on doit aussi considérer la stabilité relative de ces phases cristallines qui peut être un paramètre entrant en ligne de compte. Une conclusion des travaux précités est la démonstration que l'adsorption de solvants polaires est possible dans le MIL-53(Fe) modifié, le matériau subissant la transition de phase *narrow pore - large pore*. Cependant, si nombre de ces travaux concernaient l'adsorption de gaz ou de liquides polaires¹⁸⁻¹⁹, peu d'études concernent l'adsorption de vapeurs apolaires dans ces matériaux. Ce chapitre est précisément consacré à l'étude de l'adsorption de vapeurs apolaires par les solides MIL-53(Fe) modifiés.

3.2. Résultats expérimentaux et discussion

Les isothermes d'adsorption des *n*-alcane sur les MOFs modifiés, MIL-53(Fe)-(OH)₂ et MIL-53(Fe)-NH₂, sont présentées sur la figure 3.1.

On peut noter des quantités adsorbées très faibles en comparaison des résultats obtenus avec les MIL-53(Cr, Al), quelque soit la vapeur d'alcane utilisée. Cela signifie que ces matériaux restent fermés. Pour un alcane donné, quelque soit la pression relative utilisée, l'adsorption observée se produit très probablement sur la surface externe des matériaux.

A la lumière des résultats obtenus sur avec d'autres adsorbables^{18,20}, on peut supposer que les interactions intra réseau entre centres métalliques et ligands modifiés sont trop fortes pour être déstabilisées par des vapeurs apolaires. Ces interactions proviennent des deux groupes hydroxo portés par chaque cycle aromatique des ligands dans le cas du MIL-53(Fe)-(OH)₂. Le MOF basique MIL-53(Fe)-NH₂ donne très probablement des interactions intra-réseau fortes entre ses fonctions amino et les centres métalliques du réseau.

Par la modification des ligands avec des groupements moins polaires, on peut s'attendre à obtenir des isothermes d'adsorption différentes, traduisant une interaction intra-réseau entre ligands et centres métalliques plus faible.

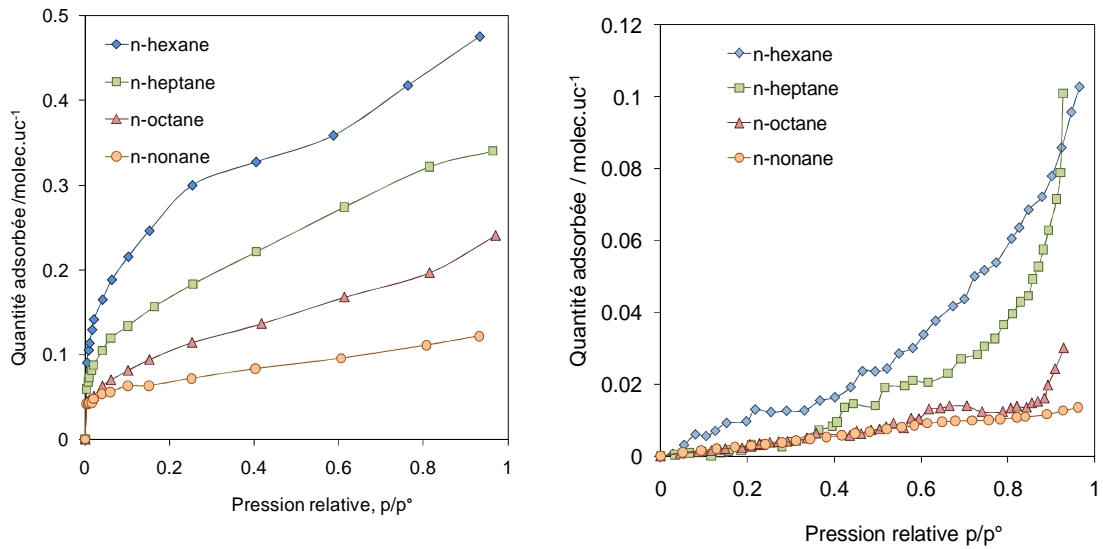


Figure 3.1 : Isothermes d'adsorption des n-alcane sur MIL-53(Fe)-(OH)₂ (à gauche) et MIL-53(Fe)-NH₂ (à droite) à 313K

Les isothermes d'adsorption des n-alcane sur le MOF modifié MIL-53(Fe)-2CF₃ sont présentées sur la figure 3.2.

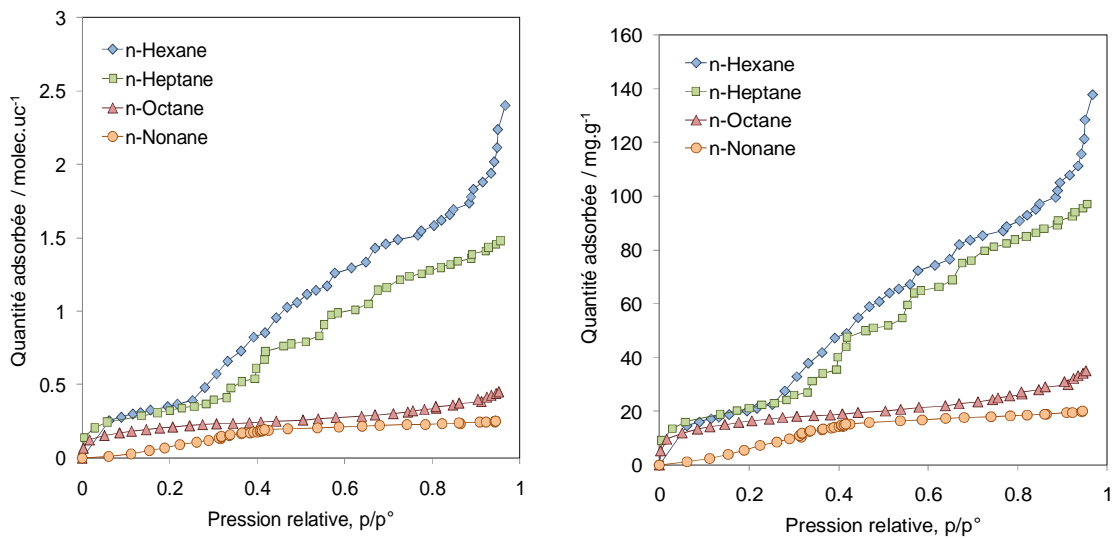


Figure 3.2 : Isothermes d'adsorption des n-alcane sur MIL-53(Fe)-2CF₃ à 313K

Les résultats obtenus sont différents de ceux discutés dans le cas de l'analogue amino ou du 2 hydroxo, avec des quantités adsorbées faibles à basse pression relative, mais présentant

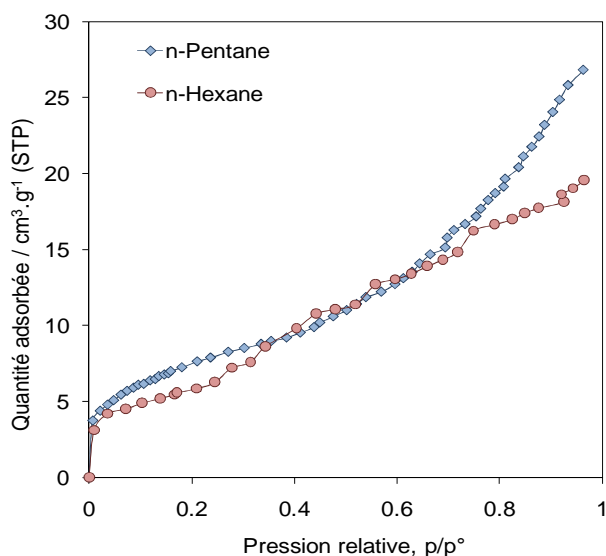


Figure 3.3 : Isothermes d'adsorption des *n*-alcanes sur MIL-53(Fe)-2CF₃ à 303K

tout de même une affinité traduite par le genou des isothermes d'adsorption dans le cas des vapeurs d'alcane à l'exception du *n*-nonane qui présente une isotherme d'adsorption de faible affinité. Les vapeurs de *n*-pentane, *n*-hexane et *n*-heptane présentent une adsorption en deux régimes, traduisant la diffusion probable de ces vapeurs dans les cavités du MOF lorsque la pression de vapeur augmente, alors que ce n'est pas le cas du *n*-octane et du *n*-nonane. La présence de deux groupements fonctionnels -CF₃ sur les

cycles aromatiques représente certainement une gêne stérique très importante pour les alcanes les plus longs qui ne parviennent pas à remplir les cavités de ce MOF. On a donc ici une évidence de la compétition entre une interaction croissante lorsque la longueur de l'alcane augmente et des difficultés diffusionnelles, liées à une gêne stérique, qui deviennent prépondérantes pour le *n*-octane et surtout le *n*-nonane.

Une augmentation de température permet aux alcanes de mieux adsorber dans les cavités

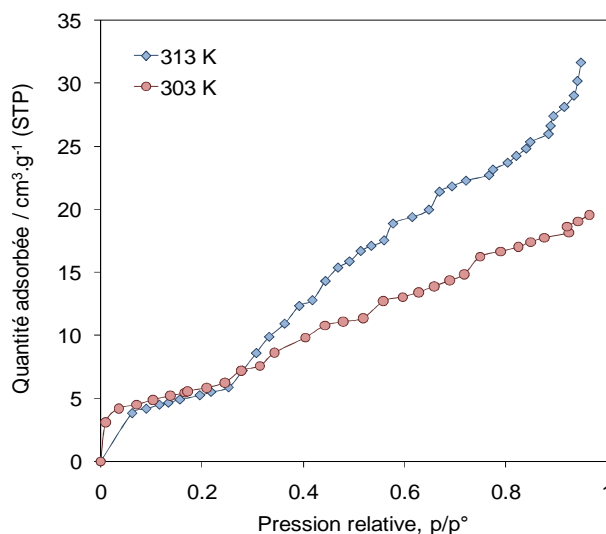


Figure 3.4 : Isothermes d'adsorption des *n*-hexane sur MIL-53(Fe)-2CF₃ à 303K et 313K

encombrées de ce MOF comme le montre la figure ci dessous où sont représentées les isothermes d'adsorption de n-hexane sur MIL-53(Fe)-2CF₃ à 303 K et 313 K. Des quantités adsorbées très voisines ont été mesurées dans un domaine de pressions relatives faibles ($p/p^\circ < 0,3$). La différence de quantité adsorbée entre ces deux isothermes d'adsorption dans cette région est cohérente avec l'influence de la température habituellement observée, même si les courbes sont très proches. En

revanche, pour des pressions relatives plus importantes, on peut noter une quantité

adsorbée plus importante à haute température, ce qui va dans le sens des limitations diffusionnelles observées avec les alcanes les plus longs. On peut noter que ce comportement a été observé pour le *n*-heptane, mais pas pour les alcanes plus longs. Cela signifie probablement qu'une augmentation de température de 10 K ne suffit pas à apporter assez d'énergie thermique pour permettre la diffusion d'alcanes longs.

Les isothermes d'adsorption des *n*-alcanes sur les MOFs modifiés, MIL-53(Fe)-Cl, MIL-53(Fe)-Br, MIL-53(Fe)-CH₃, sont présentées sur les figures 3.3 à 3.5.

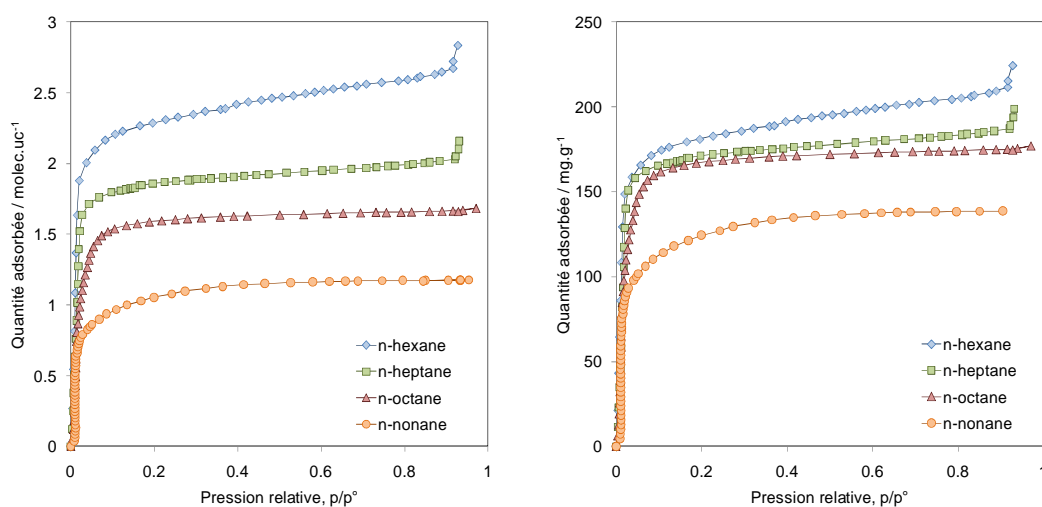


Figure 3.4: Isothermes d'adsorption des *n*-alcanes sur MIL-53(Fe)-Cl à 313K.

Ces isothermes d'adsorption présentent une allure similaire à celles observées dans le cas d'adsorption significative dans des MOFs flexibles, comme par exemple, l'adsorption d'alcanes gazeux, sur le MIL-53(Fe) non modifié⁹ ou encore les vapeurs d'alcanes sur le MIL-53(Cr ou Al)²¹. Il est donc raisonnable de donner la même interprétation au profil de ces isothermes d'adsorption : l'adsorption de vapeurs d'alcanes conduit à une transition de phase structurale lorsque la pression d'équilibre (et donc le potentiel chimique) est suffisante au dessus de ces échantillons.

Si on compare ces résultats à ceux obtenus dans le cas de l'adsorption d'alcanes légers sur le MIL-53(Fe) pour lesquels il a été démontré que la transition structurale se déroule *via* deux structures intermédiaires, il est intéressant d'étudier l'influence des ligands modifiés sur ces transitions de phase et les processus d'adsorption. Ceci est d'autant plus intéressant que les matériaux basés sur des briques métalliques basées sur des cations Cr³⁺ et Al³⁺ ont un comportement différent.

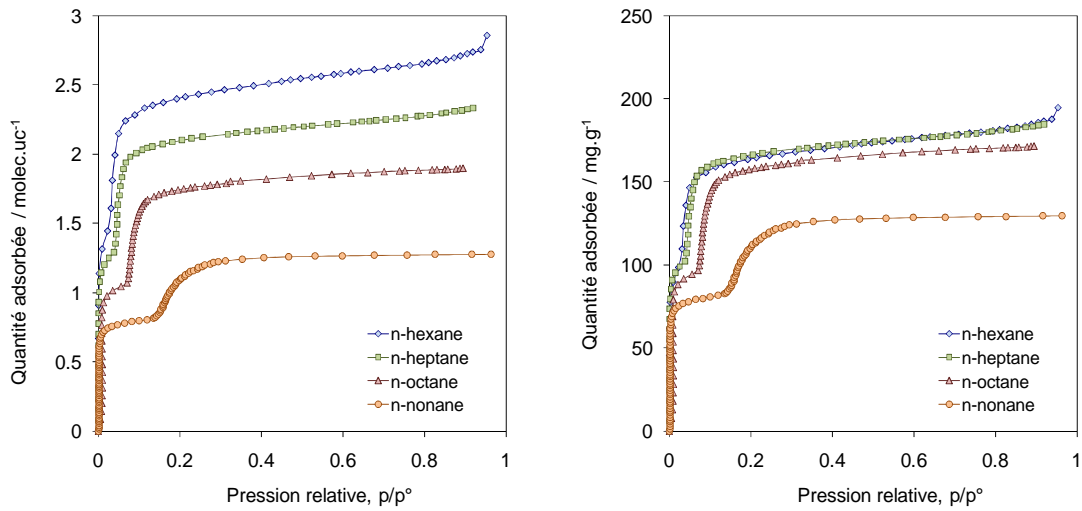


Figure 3.5 : Isothermes d'adsorption des n-alcanes sur MIL-53(Fe)-Br à 313K

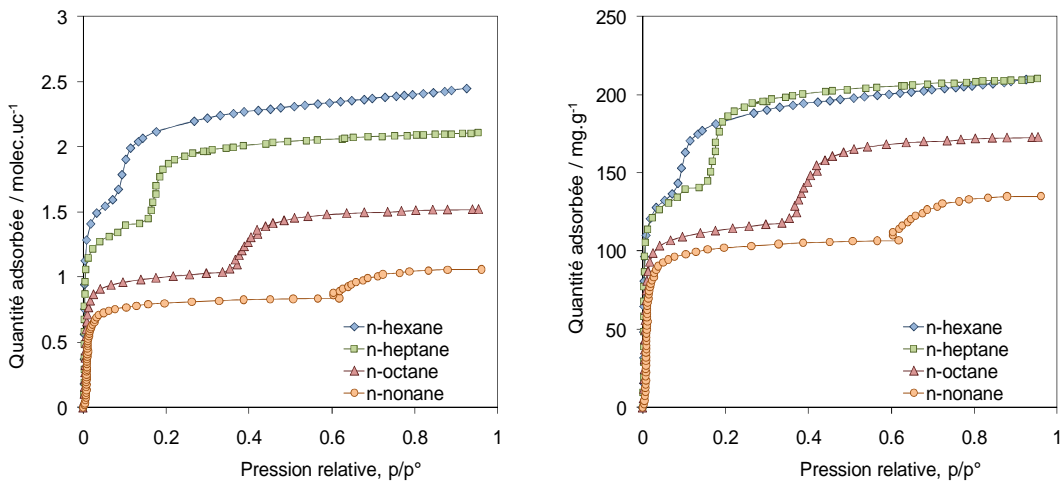


Figure 3.6 : Isothermes d'adsorption des n-alcanes sur MIL-53(Fe)-CH₃ à 313K

On peut tout d'abord observer que les isothermes d'adsorption ont des caractéristiques voisines, ce qui peut laisser penser que le processus d'adsorption et le comportement de ces matériaux vis à vis de l'adsorption de vapeurs d'alcanes sont similaires bien que les ligands soient différents. On peut toutefois noter que la position du palier intermédiaire traduisant la transition de phase principale est fonction de la nature des ligands ce qui rend la discussion sur l'influence de ces deux paramètres distincts intéressante.

3.2.1. Influence de la longueur de chaîne alkyle des adsorbables sur l'adsorption par ces MOFs

On peut noter que les plateaux de saturation obtenus dépendent de la longueur de l'alcane adsorbé, surtout lorsque on porte le nombre de molécules adsorbées par unité cellulaire. Ainsi que nous l'avons vu dans le chapitre précédent, ceci est lié au fait que plus une molécule est longue, plus elle peut occuper de place dans une cavité du matériau. En revanche, si on porte la quantité adsorbée en masse adsorbée par gramme de solide, on devrait s'attendre à observer des plateaux de saturation voisins. Ceci n'est possible que si toutes les espèces adsorbées adoptent la même conformation, ou la même orientation dans les cavités. En examinant les figures 3.4 à 3.6, on se rend compte que les plateaux des isothermes d'adsorption sont très proches dans tous les cas sauf dans le cas du *n*-nonane où un plateau de saturation bien inférieur en quantité adsorbée a été déterminé. Dans la mesure où ces isothermes d'adsorption ont été reproduites plusieurs fois, en vérifiant l'équilibre d'adsorption pour chaque point des isothermes d'adsorption, il est probable que l'adsorption du *n*-nonane dans les MOFs considérés présente une originalité par rapport à la série des alcanes linéaires. Le *n*-octane présente un plateau de saturation proche de ceux obtenus avec le *n*-hexane et le *n*-heptane dans le cas analogues chloré et bromé, une divergence apparaissant dans le cas du composé méthylé. Le groupement $-CH_3$ étant plus encombrant que les autres substituants des ligands, on peut penser que le *n*-octane et le *n*-nonane rencontrent des difficultés conformationnelles liées à une géométrie contrainte, favorisant un volume exclu plus important²²⁻²³. A l'heure actuelle, les calculs théoriques faits au laboratoire n'ont pas permis de confirmer ces observations expérimentales.

On peut également noter que la transition entre la phase "intermédiaire 2" (correspondant à la phase *narrow pore*) et la phase *large pore* apparaît à des pressions relatives croissantes lorsque la longueur de chaîne alkyle de l'adsorbable augmente. Si on porte la quantité adsorbée en fonction de la pression absolue, on trouve la tendance contraire, ce qui est cohérent avec les études portant sur l'adsorption d'alcanes gazeux sur les mêmes solides, hormis le méthane pour lequel seule une adsorption sur la surface externe des matériaux a pu être observée²⁴. Comme nous l'avons montré dans le chapitre précédent, les enthalpies d'adsorption des alcanes sur des MOFs proches de ceux étudiés ici sont proportionnelles au nombre d'atomes de carbone portés par l'adsorbable. Ainsi, le *n*-nonane présente une interaction avec le réseau du MOF la plus importante de la série et provoque la transition

de phase "intermédiaire 2" - "Large pore" à la pression la plus basse. Le méthane qui présente une interaction supérieure à -20 kJ.mol^{-1} ne peut interagir de façon suffisamment intense pour perturber les interactions tenant les réseaux de ces MOFs fermés²⁷.

3.2.2. Influence du ligand sur l'adsorption des alcanes linéaires.

Nous l'avons vu au début de ce chapitre, la nature du ligand influence grandement les capacités d'adsorption des MOFs. Nous avons montré que dans le cas de groupements fonctionnels polaires (hydroxo ou amino), l'adsorption était limitée à la surface externe des MOFs, les interactions intra-réseau étant trop fortes pour permettre la diffusion et l'adsorption d'alcanes dans les cavités de ces solides. Lorsque les groupes fonctionnels sont moins polaires, une adsorption significative peut être observée. Au delà de cette observation, on peut remarquer que cette adsorption significative ne se déroule pas de la même manière dans les trois solides poreux (-Cl, -Br, -CH₃). Ainsi, la marche d'adsorption liée à la transition de phase *narrow pore - large pore* est déplacée vers les fortes pressions relatives lorsque le ligand est substitué avec une espèce de taille plus importante et défavorisant les interactions ligands-centres métalliques. Ainsi dans le cas de l'analogue chloré, la transition se produit à pression relative très basse et il est difficile de la localiser.

Cependant, nous verrons dans le paragraphe suivant, que par diffraction *ex-situ*, on a une transition de phase se produisant dans ce domaine de pressions relatives. Dans le cas de l'analogue bromé, la marche intermédiaire est très visible et se produit pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,2 selon l'alcane utilisé alors que dans le cas de l'analogue méthylé, le domaine de pressions relatives se situe entre 0,1 et 0,6. Ce dernier point est important car nous avons l'existence de deux influences antagonistes : le groupement méthyl n'interagit que de façon limitée avec les centres métalliques : on devrait donc observer une ouverture du réseau très précoce alors que ce n'est pas le cas. Il est probable que c'est une gêne stérique importante qu'impose ce groupement méthyl à la diffusion des alcanes qui retarde de façon significative l'adsorption d'alcanes dans les cavités de ces MOFs modifiés.

On peut donc conclure sur ces influences en remarquant que le ligand contribue de façons différentes au phénomène d'adsorption : si le ligand modifié interagit de façon importante avec les centres métalliques, il sera nécessaire d'appliquer une pression élevée (fonction de

la longueur de l'alcane utilisé) sur le réseau pour qu'il puisse éventuellement donner lieu à la transition *narrow pore - Large Pore*. Si la modification du ligand induit une gêne stérique néfaste à la diffusion des vapeurs organiques dans le réseau, la transition de phase est déplacée vers les hautes pressions relatives d'équilibre. L'existence de cette transition de phase est un paramètre important car il permet de mieux définir l'interaction qui tient le réseau dans une géométrie fermée. L'étude de ces transitions de phase peut être réalisée notamment par diffraction des rayons X des MOFs en présence de vapeurs d'alcanes.

3.2.3 Adsorption d'alcanes sur les MOFs modifiés suivie ex-situ par diffraction des rayons X

Nous avons vu qu'au cours du processus d'adsorption, les matériaux poreux utilisés subissent des transitions de phase et il est important de pouvoir confirmer la relation liant les étapes du processus d'adsorption à ces transitions de phase. Nous avons donc préparé des échantillons des MOFs en équilibre avec les vapeurs d'alcanes dans les différentes régions des isothermes d'adsorption. Ces échantillons placés dans des capillaires de verre ont été soudés de manière à pouvoir enregistrer le diffractogramme de l'échantillon en équilibre avec une vapeur d'alcane à une pression relative particulière sur grand instrument à l'ESRF de Grenoble. Ces capillaires ont été préparés à une température proche de la température ambiante, de manière à préserver la valeur de la pression relative choisie lors de l'analyse à l'ESRF. Ces capillaires ont été également chauffés au cours de la mesure pour évaluer l'influence de la désorption sur la forme cristalline adoptée par le MOF modifié. Les résultats principaux sont présentés dans les tableaux 3.1 à 3.3 alors que les tableaux complets présentant tous les paramètres de maille qui ont permis des modélisations moléculaires sont rassemblés en annexe.

Tableau 3.1. Paramètres de maille pour le système MIL-53(Fe)-Cl / *n*-alcane

MIL-53(Fe)-Cl					
vapeur	T/K	p/p°	S.G	Volume de maille / Å ³	forme structurale
<i>n</i> -Hexane	~300	1	Imcm	1458.9(1)	lp (large pore)
	~370		Imcm	1373.6(1)	np (narrow pore)
	~530		C2/c	1073.5(1)	cp (close pore)
<i>n</i> -Hexane	303	0.045	C2/c	1308.9(1)	np
<i>n</i> -Heptane	303	0.048	C2/c	1000.6(1)	cp
			C2/c	1308.3(3)	np
<i>n</i> -Octane	303	0.052	C2/c	992.2(1)	cp
			C2/c	1301.3(2)	np
<i>n</i> -Nonane	~310	1	Pnam	1505.15(4)	lp
	~500		Imcm	1377.1(4)	np
	~570		C2/c	1061.1(5)	cp

Table 3.2. Paramètres de maille pour le système MIL-53(Fe)-Br / *n*-alcane

MIL-53(Fe)-Br					
Vapeur	T / K	p/p°	S.G	Volume de maille / Å ³	forme structurale
<i>n</i> -Hexane	~310	1	Imcm	1561.42(8)	lp (large pore)
	~460		Imcm	1498.9(1)	np (narrow pore)
	~560		C2/c	1148.99(8)	cp (close pore)
<i>n</i> -Hexane	303	0.068	Imcm	1283.4(1)	np
		0.087	C2/c	1069.4(2)	cp
			Imcm	1249.7(1)	np
<i>n</i> -Heptane	303	0.064	C2/c	1069.8(1)	cp
			Imcm	1258.4(1)	np
<i>n</i> -Nonane	~340	1	Imcm	1528.7(1)	lp
	~390		Imcm	1509.9(1)	lp
	~410		Imcm	1376.6(2)	np
	~560		C2/c	1141.01(8)	cp

Table 3.3. Paramètres de maille pour le système MIL-53(Fe)-CH₃ / *n*-alcane.

MIL-53(Fe)-CH ₃					
Vapeur	T / K	p/p°	S.G	Volume de maille / Å ³	forme structurale
<i>n</i> -Hexane	303	0.08	C2/c	1032.3(2)	cp (close pore)
			C2/c	1287.5(2)	np (narrow pore)
	303	0.57	Imcm	1545.5(1)	lp (large pore)
<i>n</i> -Nonane	303	0.10	C2/c	1034.1(2)	cp
			C2/c	1307.3(3)	np
	303	0.65	C2/c	1337.2(1)	np

Si on s'intéresse tout d'abord aux analogues halogénés pour lesquels une étude en température a été réalisée sur la désorption du *n*-hexane ou du *n*-nonane, on s'aperçoit que lorsque la température d'équilibre augmente, on identifie tout d'abord la phase *large pore* à la température de préparation des capillaires. La pression d'équilibre à cette température correspond à la pression de vapeur saturante de l'hexane et il est donc cohérent d'observer cette phase cristalline. En augmentant la température de l'échantillon, on peut identifier la phase *narrow pore* qui correspond à un remplissage intermédiaire du matériau poreux : une augmentation de température provoque une désorption partielle du *n*-hexane et donc la transition de phase *large pore-narrow pore*. A très haute température, le *n*-hexane est complètement désorbé et la phase observée est la phase *closed pore*, ce qui est cohérent avec les observations expérimentales faites par ailleurs : le MIL-53(Fe) sec et vide se trouve dans une phase cristalline fermée. Ces observations ont également pu être faites avec le *n*-nonane, ce qui peut laisser penser qu'elles peuvent être généralisées aux alcanes de longueur intermédiaire, d'autant plus que l'allure des isothermes d'adsorption est similaire du *n*-pentane au *n*-nonane. Il est également intéressant d'observer que pour ces matériaux modifiés, nous n'avons pas été en mesure d'observer la présence de la phase "*intermédiaire 1*" et ceci quelque soit l'alcane étudié. Ceci est vrai dans le cas de nos vapeurs mais aussi pour les gaz du méthane au *n*-butane. En ce sens, ces matériaux ont un comportement différent de celui observé pour le MIL-53(Fe) non modifié. On ne peut exclure que cette phase soit présente durant le processus d'adsorption, mais elle devrait être moins stable dans les composés modifiés de sorte qu'elle ne puisse être mise en évidence.

Si on s'intéresse maintenant aux mesures effectuées à 303 K sur des échantillons soumis à des pressions relatives faibles, on peut noter la coexistence des phases cristallines *closed pore* et *narrow pore*. Cela signifie qu'on ne peut s'attendre à observer des transitions de phase très marquées, mais plutôt à une évolution continue allant d'une phase à une autre, en passant par la coexistence des phases *closed pore* - *narrow pore*. C'est ce qui est observé expérimentalement sur les isothermes d'adsorption d'alcane sur les MIL-53(Fe)-Cl mais aussi pour les solides MIL-53(Fe)-Br et -CH₃ où seule la transition *narrow pore* - *large pore* apparaît de façon très explicite.

Les volumes cellulaires caractéristiques de chacune des phases peuvent être comparés, notamment ceux correspondant aux phases *narrow pore* et *large pore*. Si on admet que ces phases sont présentes majoritairement sur les plateaux intermédiaire et de saturation respectivement, on devrait s'attendre à avoir une relation entre les rapports de volumes cellulaires et les quantités adsorbées à ces plateaux.

Le tableau ci-dessous reprend les positions des plateaux pour les analogues présentant des transitions de phases bien identifiées : les MIL-53(Fe)-Br et -CH₃.

On peut tout d'abord remarquer que dans le cas de ces deux composés, le gonflement lié à la transition *narrow pore* - *large pore* est identique du n-hexane au n-octane, ce qui est cohérent avec l'observation expérimentale que le *n*-nonane est adsorbé en quantité moindre à saturation quelque soit l'adsorbant.

Table 3.4. La quantité adsorbée pour le système MIL-53(Fe)-Br et MIL-53(Fe)-CH₃/n-alcane

Adsorbable	MIL-53(Fe)-Br			MIL-53(Fe)-CH ₃		
	Quantité adsorbée / mg.g ⁻¹			Quantité adsorbée / mg.g ⁻¹		
	Sous-marche	Saturation	%	Sous-marche	Saturation	%
<i>n</i> -hexane	98	162	40	137	188	27
<i>n</i> -heptane	99	164	40	140	196	28
<i>n</i> -octane	94	156	40	117	168	30
<i>n</i> -nonane	81	126	36	107	133	20

Si on regarde le comportement de chacun des systèmes, on peut aussi noter que la position de la sous marche, qui correspond au remplissage complet de la phase *narrow pore*, est très

proche du *n*-hexane au *n*-octane dans le cas du MIL-53(Fe)-Br, alors qu'elle est très inférieure dans le cas du *n*-nonane. Le remplissage de la phase *large pore* est également moins complet puisqu'on a environ 4% de différence avec les autres alcanes. Le cas du *n*-nonane suggère des difficultés diffusionnelles dans la phase *narrow pore* du MIL-53(Fe)-Br, difficultés qui sont à peine perceptibles dans le cas du *n*-octane (94 mg.g⁻¹ au lieu d'environ 100 mg.g⁻¹ pour les alcanes plus courts). Ce point est largement confirmé dans le cas de l'analogue méthylé.

Dans le cas du MIL-53 (Fe)-CH₃, d'une façon générale, les quantités adsorbées sont plus importantes lorsqu'elles sont portées en mg.g⁻¹, ceci car le groupement méthyl est beaucoup plus léger que les groupements halogénés et contribue donc moins à la masse cellulaire. D'un point de vue microscopique en revanche, ces quantités adsorbées sont moindres (en molec.uc⁻¹), en raison de l'encombrement important du groupement méthyl porté par les ligands. Cet encombrement est d'autant plus présent que l'alcane est long, ce qui se traduit par des quantités adsorbées dans la phase *narrow pore* proches pour les *n*-hexane et *n*-heptane, mais décroissantes pour le *n*-octane et le *n*-nonane. On peut également noter que la présence du groupement méthyl induit une augmentation de volume adsorbé inférieure entre la phase *narrow pore* et la phase *large pore*, quelque soit l'alcane: 40% dans le cas de l'analogue bromé, 30% dans le cas de l'analogue méthylé pour les alcanes jusqu'au *n*-octane, 36% contre 20% dans le cas du *n*-nonane.

Cette observation sur l'influence de groupements encombrants portés par les ligands se retrouve à saturation de la phase *large pore* où le *n*-octane et le *n*-nonane présentent des plateaux de saturation inférieurs à ceux obtenus pour les alcanes plus courts. Cela confirme que le *n*-nonane, et le *n*-octane dans une moindre mesure, rencontrent des difficultés diffusionnelles au cours de leur adsorption dans le composé poreux dont les groupements fonctionnels sont les plus encombrants.

3.2.4. Influence du remplissage des pores sur la cinétique d'adsorption

Pour chaque point des isothermes d'adsorption, la pression a été enregistrée en fonction du temps jusqu'à obtention de l'équilibre thermodynamique. Comme nous l'avons fait dans le chapitre précédent, nous pouvons comparer les cinétiques d'adsorption des différents alcanes sur ces trois matériaux. Sur la figure ci-dessous (figure 3.7), on se rend compte que le *n*-hexane présente un temps d'équilibre très largement supérieur à ceux observés pour les

alcanes plus longs.²¹ Ceci peut être interprété comme la traduction du fait que les molécules d'alcanes peuvent être orientées de façons différentes dans les cavités des matériaux, comme le montrent des études de modélisation.²⁴ Celles-ci montrent que les molécules de *n*-nonane sont susceptibles d'être alignées selon l'axe *c* des pores alors que les molécules de *n*-hexane peuvent être orientées selon l'axe *ac*, ce qui peut augmenter la diffusion de ces espèces et donc le temps d'équilibre thermodynamique.

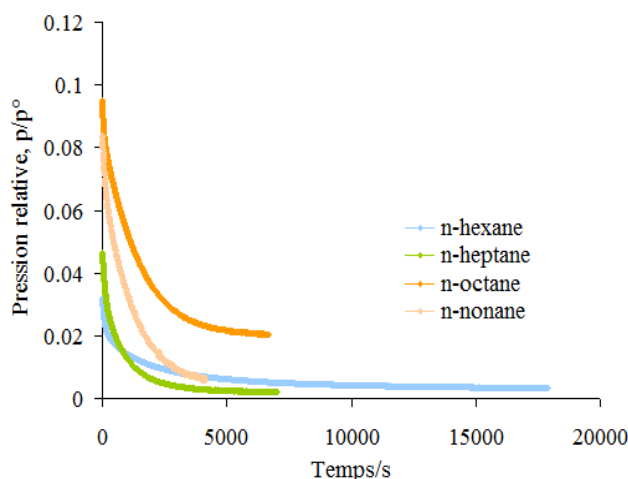


Figure 3.7 : Cinétique de l'adsorption des *n*-alcanes MIL-53(Fe)-CH₃ à 313 K à très basse pression relative d'équilibre.

Nous avons déjà montré le même phénomène dans le chapitre précédent et il nous a semblé utile d'étudier les cinétiques d'adsorption du *n*-hexane et du *n*-nonane, représentatifs des autres alcanes. Alors que les transitions de phase étaient très visibles pour les matériaux MIL-53(Cr, Al), elles sont beaucoup moins évidentes ici et également plus nombreuses. Nous avons donc porté sur les graphes 3.8 à 3.10 les isothermes d'adsorption du *n*-hexane et du *n*-nonane sur les trois matériaux à 313 K, ainsi que les temps d'équilibre correspondant à chaque point des isothermes d'adsorption.

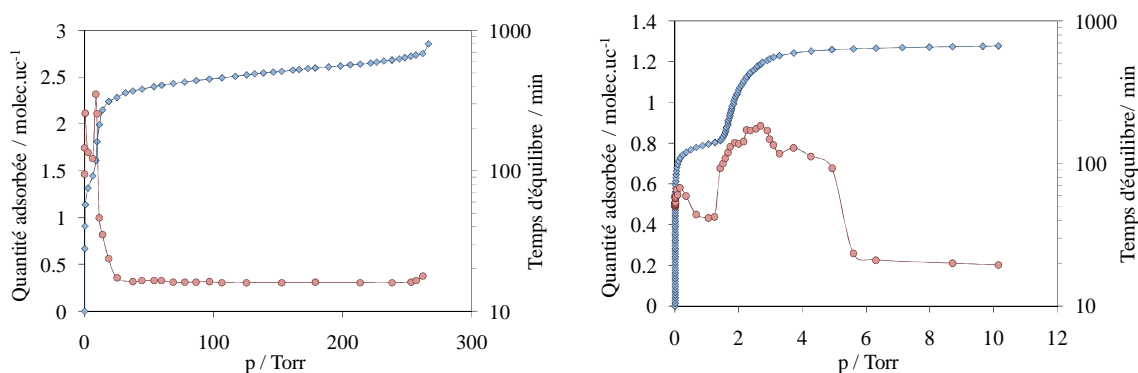


Figure 3.8 : Les temps d'équilibre correspondant à chaque point des isothermes d'adsorption du *n*-hexane (gauche) et du *n*-nonane (droite) sur MIL-53(Fe)-Br à 313 K

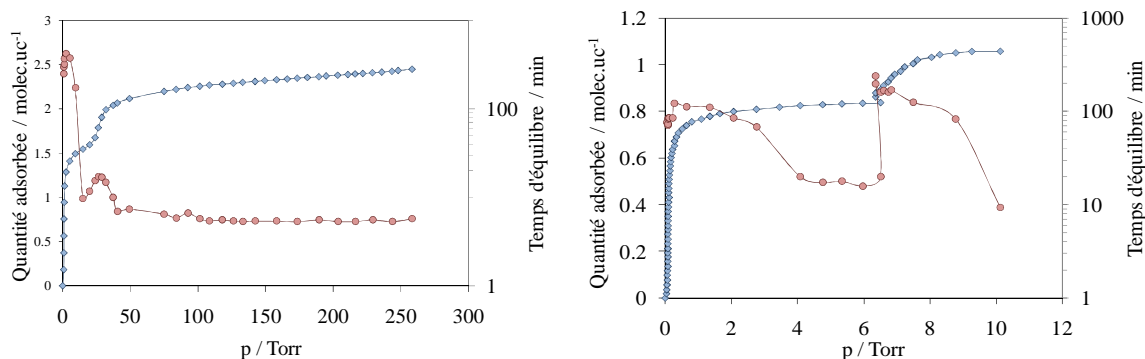


Figure 3.9 : Les temps d'équilibre correspondant à chaque point des isothermes d'adsorption du *n*-hexane (gauche) et du *n*-nonane (droite) sur MIL-53(Fe)-CH₃ à 313 K

Nous pouvons tout d'abord discuter des profils cinétiques généraux, similaires dans le cas des analogues bromé et méthylé. A basses pressions, on observe un pic qui correspond au remplissage de la phase *narrow pore*, après ou peut être durant la transition de phase *closed pore - narrow pore*. Ceci peut être expliqué en considérant que l'ouverture des pores conduit à une augmentation de leur volume dans lequel les molécules peuvent diffuser et se réarranger. On peut donc imaginer que le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique peut augmenter dans ces conditions. On observe ensuite, pour des pressions plus élevées, une chute importante des temps nécessaires pour l'obtention de l'équilibre. Ceci se produit sur le domaine de l'isotherme d'adsorption correspondant au plateau intermédiaire traduisant la saturation de la phase *narrow pore*. Cette décroissance correspond à deux effets, (i) on observe une adsorption dans une phase stable, ce qui limite fortement les réarrangements d'espèces déjà adsorbées, (ii) l'adsorption de quantités faibles d'adsorbable dans une phase *narrow pore* quasi saturée.

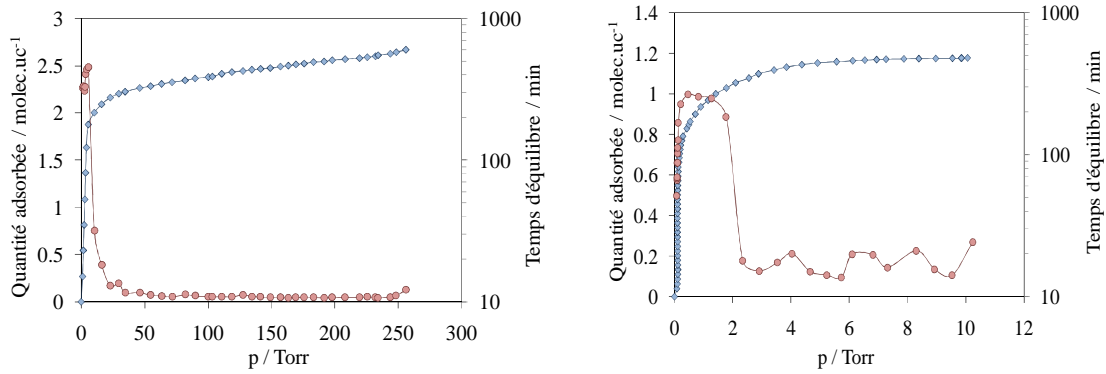


Figure 3.10 : Temps d'équilibre correspondant à chaque point des isothermes d'adsorption du n-hexane (gauche) et du n-nonane (droite) sur MIL-53(Fe)-Cl à 313 K

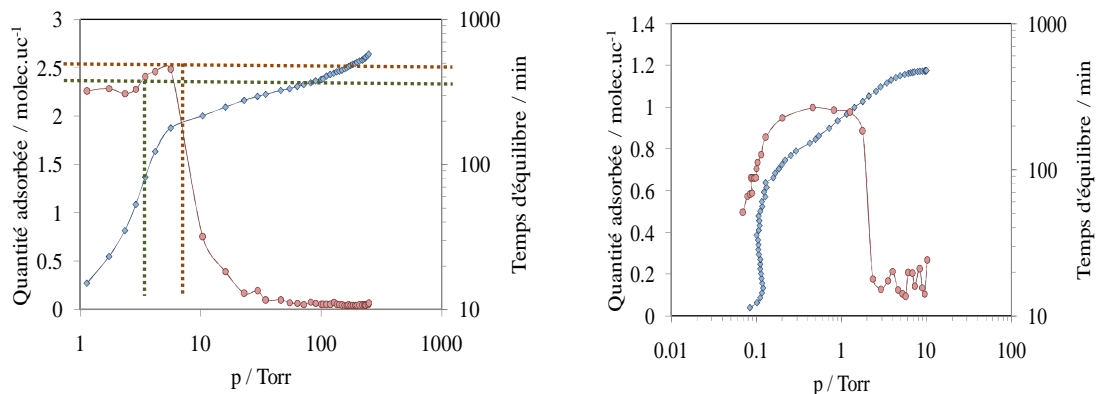


Figure 3.11 : Temps d'équilibre correspondant à chaque point des isothermes d'adsorption du n-hexane (gauche) et du n-nonane (droite) sur MIL-53(Fe)-Cl à 313 K

Lorsque la pression augmente encore, on observe des temps d'équilibre très courts jusqu'à l'observation d'un second pic. La pression qui correspond à ce pic se traduit sur l'isotherme d'adsorption correspondante par une augmentation forte des quantités adsorbées. Il a été montré que cette augmentation indique l'ouverture totale du matériau par la transition de phase *narrow pore - large pore*. On peut interpréter ce pic de la même façon que nous l'avons fait pour la première transition, une augmentation de volume poreux induisant une diffusion plus lente et des réarrangements moléculaires à l'intérieur de pores dont la géométrie change avec la pression. On peut noter que les cinétiques d'adsorption redeviennent très rapides sitôt que le plateau de saturation de l'isotherme d'adsorption est atteint, ce qui traduit la présence de la phase *large pore* complètement ouverte.

On ne retrouve pas l'ensemble de ces observations dans le cas du MIL-53(Fe)-Cl. En effet, les isothermes d'adsorption d'alcanes dans ce matériau sont très proches de l'isotherme d'adsorption du type I, avec une pente initiale très forte, suivie d'un plateau de saturation. Si on considère que le plateau correspond effectivement à l'adsorption dans la phase large pore (on obtient des quantités adsorbées similaires à celles obtenues dans le cas des analogues MIL-53(Cr et Al)), cela implique que les transitions *closed pore - narrow pore* et *narrow pore - large pore* observées en diffraction des RX se produisent à des pressions très basses, de façon quasi concomitante. Il est donc très difficile de distinguer des transitions cinétiques dans le domaine basse pression des isothermes d'adsorption et une représentation logarithmique des isothermes d'adsorption ne permet pas d'apporter une clarification nette sur ce point (figure 3.11). On peut tout de même observer que le temps d'équilibre augmente au cours de l'adsorption significative dans les pores de ce matériau.

On peut même observer deux domaines, le premier donnant lieu à des temps d'équilibre proches de 300 minutes, le second se situant plutôt à 400 minutes. Cette différence pourrait traduire le remplissage des phases *narrow pore* et *large pore*. Cependant, l'isotherme d'adsorption ne présente aucune inflexion marquée qui pourrait traduire cette transition de phase, comme on l'observe dans le cas des deux autres analogues.

Il est donc difficile de conclure sur ce point. Lorsque le plateau de saturation est atteint, les temps d'équilibre deviennent très courts comme nous l'avons trouvé avec les deux autres matériaux étudiés ici.

3.2.5. Influence de la température

Nous avons montré précédemment que la température a une action complexe sur l'adsorption par ces composés flexibles. En effet, nous avons montré que l'augmentation de température permet d'augmenter le volume cellulaire jusqu'à sa limite géométrique, de

diminuer les quantités adsorbées à saturation mais aussi de limiter les limitations diffusionnelles en activant le processus d'adsorption.

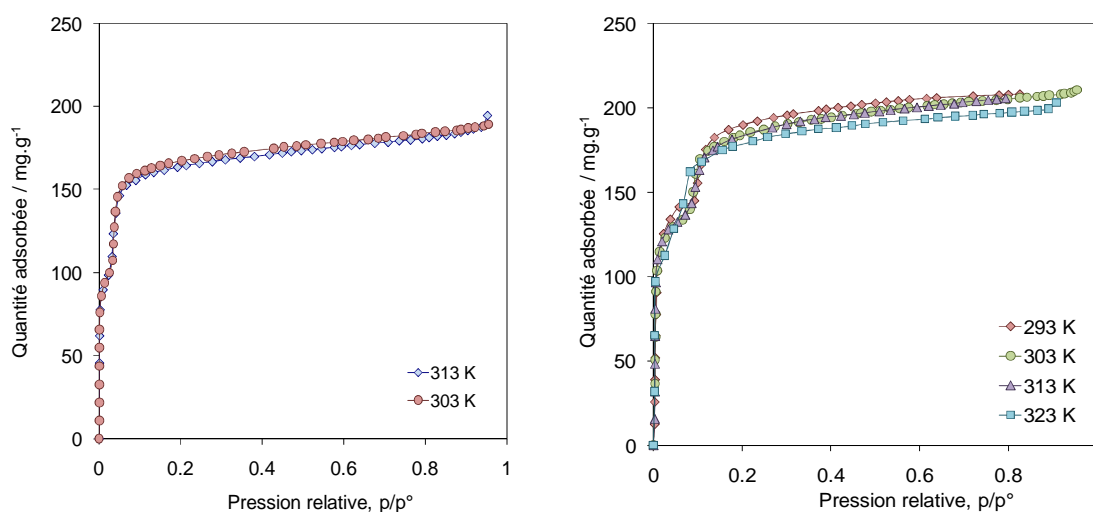


Figure 3.12 : Influence de la température sur l'adsorption du *n*-hexane sur MIL-53(Fe)-Br et MIL-53(Fe)-CH₃

Dans le cas des composés flexibles modifiés, on retrouve ce comportement complexe, comme par exemple dans le cas des MIL-53(Fe)-Br et MIL-53(Fe)-CH₃. Il est en effet difficile d'observer une évolution classique de la quantité adsorbée à saturation, même si dans le cas de l'analogue méthylé, une tendance semble se dessiner, allant dans le sens thermodynamique. Les courbes obtenues sont très proches, même à basse pression relative, ce qui pourrait paraître surprenant, dans la mesure où l'affinité entre *n*-hexane et MOF doit diminuer lorsque la température augmente. Cependant, compte tenu des interactions très importantes liant l'adsorbable au support, ces écarts de 10 K entre isothermes ne sont sans doute pas suffisants pour mettre cet effet en évidence.

3.2.6. Aspects énergétiques de l'adsorption par les MOFs modifiés

Pour cette étude, nous n'avons pas eu la possibilité de mesurer directement les enthalpies d'adsorption des vapeurs d'alcanes sur les MOFs, et dans le cas spécifique des MOFs flexibles, comme dans le chapitre précédent, il n'est pas possible d'utiliser une méthode isostérique pour déduire l'enthalpie d'adsorption en fonction du recouvrement. En effet, cette méthode permet de calculer la variation d'enthalpie liée à un phénomène (l'adsorption dans notre cas) lorsque le phénomène peut être observé à différentes températures. Si

plusieurs phénomènes sont susceptibles de se dérouler simultanément, la méthode n'est plus adaptée. C'est précisément le cas des MOFs flexibles qui voient leur structure évoluer en fonction de la quantité adsorbée. Ainsi, les seuls éléments quantitatifs concernant ces aspects énergétiques nous ont été apportés par la modélisation moléculaire développée au laboratoire et dans l'Institut Gerhardt²⁵.

On peut tout d'abord observer d'un point de vue qualitatif, que les isothermes d'adsorption présentent toutes une pente à l'origine très élevée, ce qui est généralement la traduction d'une interaction adsorbable/adsorbant importante. Sur ces aspect qualitatif, il est difficile de discerner une quelconque différence entre adsorbable. Cependant, nous avons montré dans un chapitre précédent que l'interaction entre la vapeur d'alcane et le MOF était

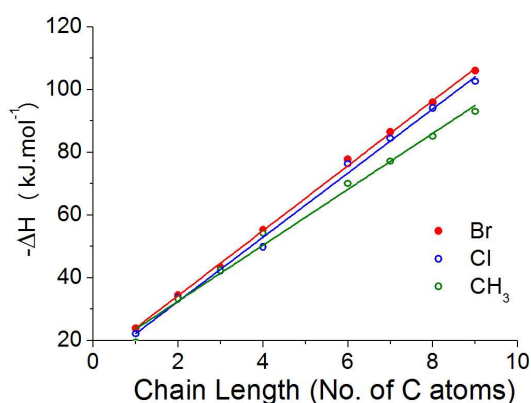


Figure 3.13 : Enthalpie d'adsorption de MIL-53(Fe)-Br, MIL-53(Fe)-Cl et MIL-53(Fe)-CH₃ à faible taux d'adsorption

proportionnelle au nombre d'atomes de carbone de l'adsorbable. Nous avons reporté sur le graphe suivant les enthalpies d'adsorption calculées à partir de la méthode d'insertion de particule développée par Widom.²⁶ Ce graphe est extrait d'une étude soumise pour publication.²⁴ Sur cette figure, on se rend compte que les enthalpies d'adsorption sont très proches d'un analogue à l'autre, même si une tendance permet de classer

ces enthalpies selon l'échelle suivante :

$-\text{CH}_3 < -\text{Cl} < -\text{Br}$. Ainsi qu'il a été souligné par ailleurs, la variation d'enthalpie d'adsorption suit une évolution linéaire avec le nombre d'atomes de carbone, ce qui montre que l'ajout d'un groupement $-\text{CH}_2$ à l'adsorbable contribue à augmenter son enthalpie d'adsorption. Ceci explique pourquoi un alcane plus long permet la transition de phase *narrow pore - large pore* à des pressions plus basses : cette interaction est plus à même de perturber l'interaction qui tient le réseau dans sa phase fermée. L'évolution linéaire de l'enthalpie d'adsorption des alcanes de différente longueur peut être interprétée par une adsorption des alcanes selon des conformations similaires, dans la mesure où chaque groupement $-\text{CH}_2$ interagit avec la même force avec le réseau. Du point de vue de la modélisation, ceci est vrai également avec le *n*-nonane alors qu'expérimentalement, une différence claire est apparue entre cet alcane et les homologues plus courts, au moins du point de vue des quantités adsorbées à saturation.

Les pentes des droites obtenues ($-10\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ par carbone pour les analogues bromé et chloré, $-8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour l'analogue méthylé) indiquent que la contribution enthalpique d'un $-\text{CH}_2$ est plus grande lorsque le MOF est halogéné, ce qui peut être expliqué par le fait que les atomes de chlore ou de brome sont plus capable qu'un groupement méthyl de perturber le nuage électronique de l'alcane, ce qui engendre donc une interaction supérieure. Cette évolution a déjà été montrée dans le passé dans le cas d'alcanes courts adsorbés dans d'autres MOFs (voir chapitre précédents)^{9, 27-28}. Des enthalpies d'adsorption semblables avaient pu être calculées, ce qui montre que les interactions adsorbables/adsorbants sont très proches entre systèmes.

Dans le cas du solide MIL-53(Cr), il a été proposé que l'enthalpie d'adsorption devait être inférieure à environ $-20\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour induire la transition de phase *narrow pore - large pore*²⁹. Le MIL-53(Fe) modifié présente un comportement plus complexe vis à vis de l'adsorption puisque sec, il se présente sous une forme complètement fermée. Il a été montré que le méthane ne peut ouvrir les MIL-53(Fe) modifiés (son enthalpie d'adsorption est proche de $-24\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), alors que l'éthane permet cette ouverture avec une enthalpie d'adsorption qui se situe entre -32 et $-34\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. On peut donc estimer que l'ouverture complète des MIL-53(Fe) modifiés nécessite une enthalpie d'adsorption comprise entre -24 et $-32\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette interaction est suffisante pour perturber les interactions qui tiennent le réseau dans sa phase fermée et initier la transition de phase *narrow pore - large pore*.

3.3. Conclusion

La série des *n*-alcanes est utilisée pour ses propriétés physicochimiques modérées du point de vue de leur réactivité. Malgré cela, nous avons pu montrer que la modification des ligands de MOFs flexibles engendre des propriétés d'adsorption différentes de ces vapeurs apolaires. Nous avons également montré que ces vapeurs interagissent avec les réseaux organométalliques des matériaux étudiés et que malgré cette réactivité limitée, la taille des molécules pouvait permettre d'obtenir des enthalpies d'adsorption suffisantes pour engendrer une transition de phase dans ces solides flexibles. Ceci est d'autant plus remarquable que ce matériau basé sur des briques de Fe^{3+} est difficile à ouvrir, en raison de sa structure complètement fermée à pression nulle. Nous avons donc obtenu des résultats très différents en fonction du ligand modifié utilisé, ce qui peut être résumé sur la figure ci

après où sont représentées les isothermes d'adsorption de *n*-hexane sur les différents MOFs utilisés.

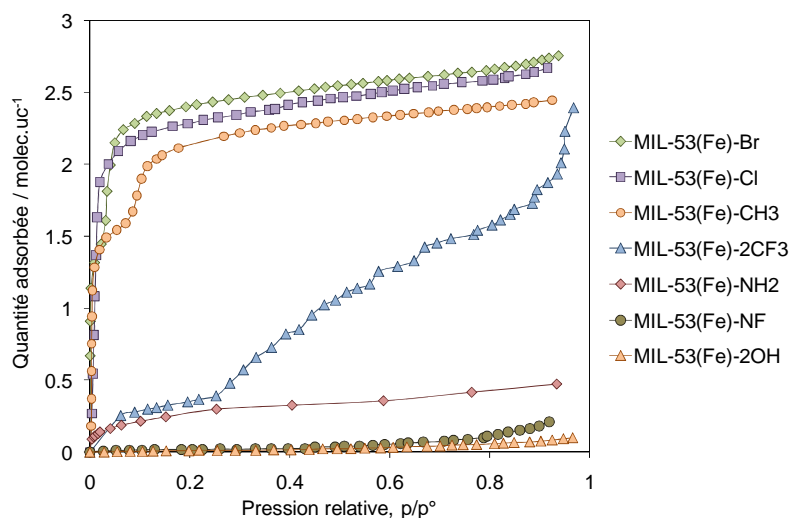


Figure 3.14: Isothermes d'adsorption du *n*-hexane sur MIL53(Fe)-X à 313 K

On peut voir que selon le MOF utilisé, il pourra être possible d'adsorber de grandes quantités d'alcanes avec une haute affinité, alors que d'autres seront indifférents à ces vapeurs d'alcanes. On peut donc entrevoir des perspectives intéressantes concernant des applications chromatographiques.

Il est également important de noter une différence importante avec les systèmes étudiés dans le précédent chapitre (MIL-53(Cr, Al)) concernant la présence des phases *narrow pore* et *large pore*. En effet, nous avons mis en évidence la concomitance de phases pour une même pression relative d'équilibre, ce qui se traduit par des transitions de phases moins marqués.

Selon le substituant porté par le ligand aromatique du MOF, on est donc capable d'observer une adsorption limitée à la surface externe des MOFs (cas des substituants polaires hydroxo et amino) ou bien quantitative (substituants halogénés ou méthyl) à la fois dans les cavités des MOFs et sur leur surface externe. Ces observations permettent de rationaliser l'influence de la polarité et de l'effet de taille des substituants portés par les ligands et ces observations devraient être pertinentes pour la séparation de ces composés.

Références

- [1] Salles, F.; Ghoufi, A.; Maurin, G.; Bell, R. G.; Mellot-Draznieks, C.; Férey, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8487.
- [2] Ghoufi, A.; Maurin, G.; Férey, G. *J. Phys. Chem. Letts.* **2010**, *1*, 2810.
- [3] Ramsahye, N. A.; Maurin, G.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Serre, C.; Loiseau, T.; Devic, T.; Férey, G. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 514.
- [4] Serre, C.; Bourrelly, S.; Vimont, A.; Ramsahye, N. A.; Maurin, G.; Llewellyn, P. L.; Daturi, M.; Filinchuk, Y.; Leynaud, O.; Barnes, P.; Férey, P. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2246.
- [5] Ramsahye, N. A.; Maurin, G.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P.; Loiseau, T.; Devic, T.; Serre, C.; Férey, G. *Chem. Commun.* **2007**, 3261.
- [6] Vimont, A.; Travert, A.; Bazin, P.; Lavalley, J.-C.; Daturi, M.; Serre, C.; Férey, G.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L. *Chem. Commun.* **2007**, 3291.
- [7] Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Serre, C.; Millange, F.; Loiseau, T.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13519.
- [8] Loiseau, T.; Serre, C.; Huguenard, C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T.; Férey, G. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1373.
- [9] Llewellyn, P. L.; Horcajada, P.; Maurin, G.; Devic, T.; Rosenbach, N.; Bourrelly, S.; Serre, C.; Vincent, D.; Loera-Serna, S.; Filinchuk, Y.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13002.
- [10] Devautour-Vinot, S.; Maurin, G.; Henn, F.; Serre, C.; Devic, T.; Férey, G. *Chem. Commun.* **2009**, 2733.
- [11] Sujit K. Ghosh, S. B. S. K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3403.
- [12] Gascon, J.; Aktay, U.; Hernandez-Alonso, M. D.; van Klink, G. P. M.; Kaptejin, F. *J. Catal.* **2009**, *261*, 74.
- [13] Hasegawa, S.; Horike, S.; Matsuda, R.; Furukawa, S.; Mochizuki, K.; Kinoshita, Y.; Kitagawa, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2607.
- [14] Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1304.
- [15] Rowsell, J. L. C.; Millward, A. R.; Park, K. S.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5666.
- [16] Férey, G. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 191.
- [17] Devic, T.; Horcajada, P.; Serre, C.; Salles, F.; Maurin, G.; Moulin, B. a.; Heurtaux, D.; Clet, G.; Vimont, A.; Grenèche, J.-M.; Ouay, B. L.; Moreau, F.; Magnier, E.;

-
- Filinchuk, Y.; Marrot, J. M.; Lavalley, J. C.; Daturi, M.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1127.
- [18] Llewellyn, P. L.; Horcajada, P.; Maurin, G.; Devic, T.; Rosenbach, N.; Bourrelly, S.; Serre, C.; Vincent, D.; Loera-Serna, S.; Filinchuk, Y.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13002–13008.
- [19] Millange, F.; Serre, C.; Guillou, N.; Férey, G.; Walton, R. I. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 4100–4105.
- [20] Devautour-Vinot, S.; Maurin, G.; Henn, F.; Serre, C.; Devic, T.; Férey, G. *Chem. Commun.* **2009**, 2733.
- [21] Trung, T. K.; Trens, P.; Tanchoux, N.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Loera-Serna, S.; Serre, C.; Loiseau, T.; Fajula, F. o.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16926, et chapitre précédent.
- [22] Serre, C.; Millange, F.; Devic, T.; Audebrand, N.; van Beek, W. *Mater. Res. Bull.* **2006**, *41*, 1550.
- [23] Comotti, A.; Bracco, S.; Sozzani, P.; Horike, S.; Matsuda, R.; Chen, J.; Takata, M.; Kubota, Y.; Kitagawa, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13664.
- [24] Ramsahye, N. A. ; Trung, T. K. ; Bourrelly, S. ; Yang, Q.; Maurin, G. ; Devic, T. ; Horcajada, P. ; Millange, F.; Llewellyn, P. L.; Yot, P.; Serre, C.; Filinchuk, Y.; Fajula, F.; Férey, G.; Trens, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, soumis pour publication.
- [25] Salles, F.; Maurin, G.; Serre, C.; Llewellyn, P. L.; Knofel, C.; Choi, H. J.; Filinchuk, Y.; Oliviero, L.; Vimont, A.; Long, J. R.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13782.
- [26] Widom, E. *J. Chem. Phys.* **1963**, *39*, 2808.
- [27] Rosenbach, J. N.; Ghoufi, A.; Deroche, I.; Llewellyn, P. L.; Devic, T.; Bourrelly, S.; Serre, C.; Férey, G.; Maurin, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 6428.
- [28] Trung, T. K.; Deroche, I.; Rivera, A.; Yang, Q.; Yot, P.; Ramsahye, N. A.; Devautour Vinot, S.; Devic, T.; Horcajada, T.; Serre, C.; Maurin, G.; Trens, P. *Microp. Mesop. Mater.* **2011**, *140*, 114.
- [29] Llewellyn, P. L.; Maurin, G.; Devic, T.; Loera-Serna, S.; Rosenbach, N.; Serre, C.; Bourrelly, S.; Horcajada, P.; Filinchuk, Y.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12808.

Chapitre 4

Adsorption des *n*-alcanes sur les MIL-88(Fe)-A,B,C

4.1. Introduction

Dans les précédents chapitres, nous avons étudié l'influence des centres métalliques sur l'adsorption de la série des vapeurs d'alcanes. Nous avons aussi étudié l'influence de la substitution d'un ligand sur l'adsorption de ces mêmes composés et nous avons montré que les systèmes étudiés pouvaient avoir des propriétés très différentes pour des modifications en apparence mineures des paramètres physicochimiques. Pour aller plus loin dans cette étude, il nous est apparu important de comparer des ligands différents vis-à-vis de l'adsorption de ces mêmes substances.

Nous avons donc choisi d'étudier les vapeurs d'alcanes linéaires dans la série isoréticulaire des MOFs MIL-88(Fe)-A, B, C qui diffèrent par la nature de leurs ligands. Afin de ne pas avoir de systèmes multivariants, trop complexes, nous avons choisi de conserver le même centre métallique Fe(III). On peut décrire ces solides en rappelant que les structures sont construites à partir de polyèdres de Fe(III) interconnectés par différents ligands organiques pour former des réseaux poreux^{1,2}. Ainsi qu'il a été souligné dans la partie expérimentale, ces matériaux récemment découverts sont flexibles et présentent une capacité de gonflement réversible très importante lorsqu'ils sont soumis à des phases liquides polaires (eau, alcools, pyridine, toluène) allant de 80% à 230% d'expansion de volume cellulaire suivant la nature du ligand utilisé^{3,4}. Ces ligands ont été présentés dans le chapitre consacré aux aspects expérimentaux de ce travail de thèse mais il est utile de rappeler que lorsque les ligands sont basés sur l'acide fumarique, on obtient le MIL-88(Fe)-A, lorsque on utilise l'acide benzène dicarboxylique, on obtient le MIL88(Fe)-B, alors que le MIL-88(Fe)-C est obtenu lorsque l'acide 2, 6-naphthalique est utilisé^{5,6}.

Sous leur forme activée (après traitement thermique), les structures des matériaux MIL-88 étudiés sont dans une configuration où les pores sont fermés. Ainsi, pour qu'une adsorption significative ait lieu, les pores doivent s'ouvrir, ce qui signifie que les forces qui stabilisent ces structures fermées doivent être dépassées.

Une étude récente portant sur la modélisation des matériaux MIL-53, également flexibles, a montré que les interactions π - π entre les noyaux aromatiques des ligands jouent un rôle important dans la structure des pores de ce matériau⁷. En effet il a été montré que les interactions dispersives entre deux noyaux aromatiques, adjacents ou opposés, sont en partie responsables de la stabilité de la forme *narrow pore*. Dans cette étude, Walker *et al.*

ont calculé cette interaction p-p pour deux noyaux aromatiques opposés d'un mur de MOF. Ils ont montré que cette interaction pouvait contribuer pour jusqu'à 40% de l'énergie totale du réseau⁸. On peut donc déduire de cette interprétation qu'un changement de ligand organique pourrait induire des changements importants de la flexibilité de ces matériaux en fonction de la modification des interactions entre systèmes π du matériau.

De plus, nous avons montré qu'une enthalpie minimale devait être fournie au réseau du MOF pour entraîner une transition de phase associée à la respiration de ce matériau^{9,10}. Dans le cas de l'ouverture d'un pore, cela signifie qu'une espèce adsorbable doit perturber les interactions qui stabilisent le matériau dans sa phase à l'équilibre^{11,12}. Selon les résultats de Walker *et al*, il faut donc également prendre en compte les interactions de type van der Waals entre cycles aromatiques.

Les travaux présentés dans ce chapitre concernent l'adsorption des vapeurs de *n*-alcane ($n=5-9$) dans les matériaux MIL-88(A,B,C), l'influence de la longueur de chaîne alkyle et de la température sur les isothermes d'adsorption. Une étude de la cinétique d'adsorption a aussi été conduite pour discuter de façon qualitative des interactions adsorbable/adsorbant et des propriétés de diffusion des alcanes dans ces phases flexibles.

4.2. Résultats.

4.2.1. Détermination des isothermes d'adsorption de vapeurs d'alcane.

Les isothermes d'adsorption de *n*-pentane et *n*-hexane obtenues à 303 K et les isothermes d'adsorption de *n*-hexane, *n*-heptane, *n*-noctane et *n*-nonane obtenues à 313 K sur les MIL-88(Fe)-A, B, C sont présentées sur les figures 4.1 à 4.4.

On peut tout d'abord observer qu'en dépit de capacités de gonflement supérieures aux composés de la famille des MIL-53^{13,14}, les quantités adsorbées à saturation par les MIL-88(Fe)-A, B et -C sont très largement inférieures. Ceci laisse présager des limitations diffusionnelles importantes en dépit de des tailles de pores potentiellement plus élevées. On peut également noter une adsorption plus importante dans le MIL-88(Fe)-A par rapport au MIL-88(Fe)-B et très largement supérieure au MIL-88(Fe)-C. Ce simple constat est intéressant car cette tendance est opposée aux tailles relatives des cavités des solides. On

peut conclure que l'amplitude de l'adsorption des alcanes dans ces MOFs n'est pas un processus simplement gouverné par la taille des cavités.

4.2.1.1. Adsorption de vapeurs d'alcanes par le MIL-88(Fe)-A.

Dans le cas particulier du MIL-88(Fe)-A, on peut noter une adsorption significative dans le cas des alcanes les plus courts : *n*-pentane et *n*-hexane. On peut également noter que la quantité de *n*-pentane adsorbée est deux fois plus importante que dans le cas du *n*-hexane à la même température. En revanche, les alcanes plus longs, du *n*-heptane au *n*-nonane, ne sont adsorbés que façon limitée. La différence importante de quantité adsorbée entre les alcanes courts et longs incite à penser que dans le cas des alcanes courts, l'adsorption se produit très probablement dans l'ensemble du solide, qui comprend donc sa porosité et sa surface externe.

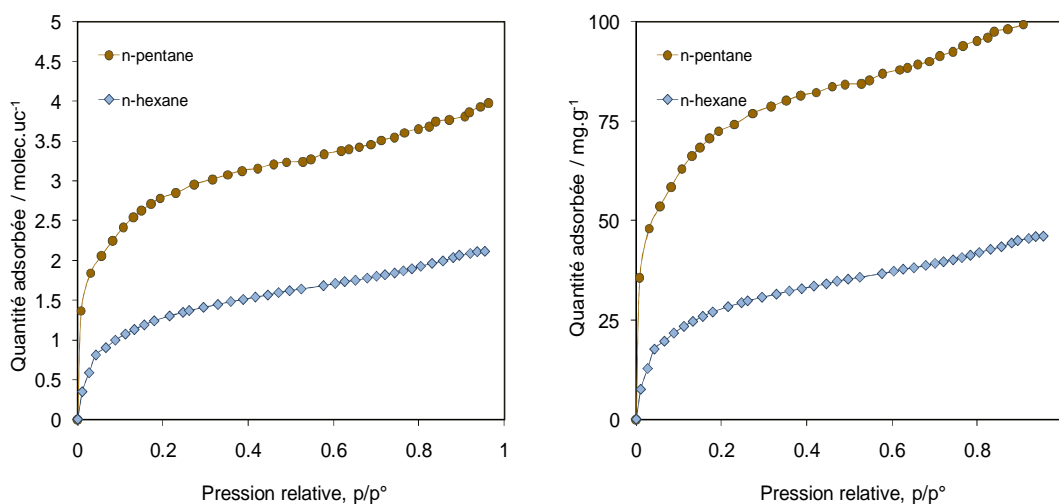


Figure 4.1 : Isothermes d'adsorption des *n*-alcanes sur MIL-88(Fe)-A à 303 K

Dans le cas du *n*-heptane, on peut supposer que l'adsorption se produit de façon principale sur la surface externe du MIL-88(Fe)-A, une partie marginale pouvant se produire dans se porosité. En revanche, les quantités adsorbées, très faibles dans les cas du *n*-octane et *n*-nonane, sont une indication que l'adsorption ne se produit probablement que sur la surface externe du solide.

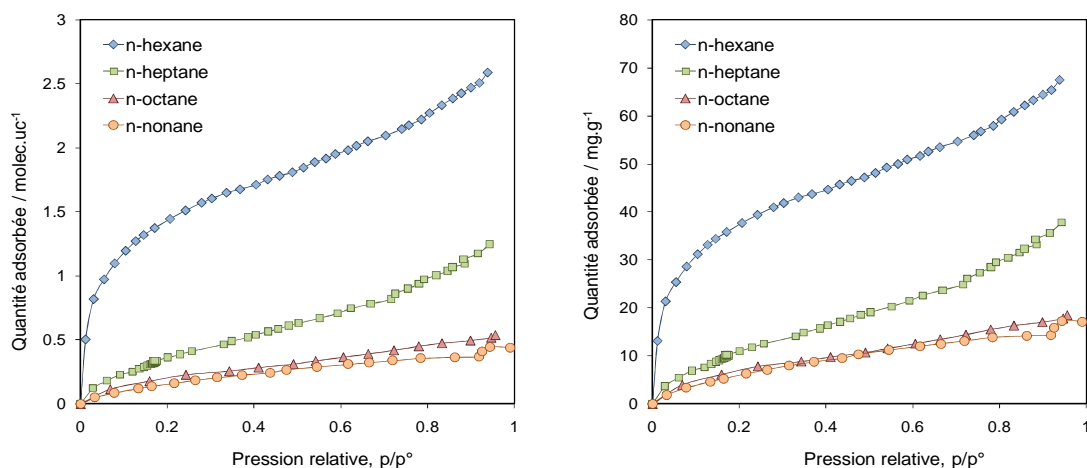


Figure 4.2 : Isothermes d'adsorption des *n*-alcanes sur MIL-88(Fe)-A à 313 K

Comme nous l'avons souligné, la structure du MIL-88(Fe)-A est initialement fermée avant adsorption et doit être ouverte pour qu'une adsorption significative ait lieu dans les pores de ce solide. On peut donc en déduire que les interactions entre le *n*-pentane ou le *n*-hexane et le MIL-88(Fe)-A sont assez fortes pour ouvrir les pores du solide et de façon plus précise, on peut déduire que les pores sont alors assez ouverts pour qu'une adsorption significative ait lieu dans les pores du solide.

Cependant, le volume poreux maximum de cette phase (mesuré par exemple, après adsorption d'eau ou de méthanol⁴) devrait permettre l'adsorption de quantités d'alcanes largement supérieures à celles observées dans ce travail, ce qui suggère que les alcanes courts ne parviennent pas à ouvrir la porosité de ce solide autant que le pourrait une espèce polaire telle que l'eau. On peut donc suggérer qu'une structure intermédiaire du MIL-88(Fe)-A est présente à saturation des isothermes d'adsorption des alcanes courts.

D'un point de vue énergétique, nous avons montré que l'enthalpie d'adsorption des alcanes à très faible quantité adsorbée augmente de façon linéaire avec la longueur de la chaîne alkyle de l'alcane¹. On peut donc s'attendre à ce que les alcanes plus longs soient d'autant mieux capables d'ouvrir cette phase MIL-88(Fe)-A puisque de façon générale, ils interagissent de façon plus grande avec les réseaux des MOFs.

Les isothermes d'adsorption de *n*-heptane, *n*-octane et *n*-nonane sur le MIL-88(Fe)-A montrent que ce n'est pas le cas. On peut donc en déduire que la faible adsorption de ces alcanes dans ce solide n'est pas uniquement liée à cette considération énergétique, mais

également à des aspects diffusionnels. En effet, les alcanes courts (*n*-pentane et *n*-hexane) ont plus de facilité pour diffuser dans les pores fermés et initier l'ouverture de ces pores. En contrepartie, les alcanes longs, le *n*-heptane et surtout les *n*-octane et *n*-nonane, ne peuvent surmonter cette limitation diffusionnelle, ce qui limite leur interaction avec les murs des pores et empêche l'ouverture de ces pores. On peut supposer que le *n*-heptane et surtout les *n*-octane et *n*-nonane s'adsorbent de façon préférentielle sur la surface externe du MIL-88(Fe)-A.

On a donc deux paramètres qui influent sur l'adsorption des alcanes, tous deux liés à l'adsorbable lui-même : plus un alcane est long, plus il interagit avec le MOF, mais plus grandes sont les limites diffusionnelles qu'il a à surmonter pour que son adsorption ait lieu. Cette limite diffusionnelle est un paramètre d'autant plus important que le MOF présente des pores de petite taille, ou une flexibilité traduite par la présence d'une phase fermée au début de l'adsorption.

On peut examiner l'influence de la température sur l'adsorption d'alcanes dans ce solide en comparant les isothermes d'adsorption de *n*-hexane obtenues à 303 K et 313K. On se rend compte qu'à saturation, on obtient une quantité adsorbée plus importante à plus haute température (soit 1,7 molec.uc⁻¹ à $p/p^\circ = 0,4$ contre 1,5 molec.uc⁻¹ à 303 K). Cela suggère que la température participe à l'activation du processus d'ouverture de la porosité de ce solide en déstabilisant les interactions intra-réseau. Si cette hypothèse est correcte, on peut en déduire que l'ouverture de la porosité permet une adsorption plus importante du *n*-hexane bien que la thermodynamique défavorise ce phénomène à haute température et dans ces conditions, la quantité adsorbée totale n'est que la résultante de ces paramètres physicochimiques antagonistes.

4.2.1.2. Adsorption de vapeurs d'alcanes par le MIL-88(Fe)-B.

Dans le cas du MIL-88(Fe)-B, on retrouve les mêmes tendances que pour l'analogue A de cette série isoréticulaire. En effet, seuls les alcanes courts, *n*-pentane et *n*-hexane, donnent lieu à une adsorption significative, même si elle est inférieure à celles observée pour l'analogue A. Autre différence notable, la quantité de *n*-pentane adsorbée n'est pas aussi importante que dans le cas de l'analogue A, notamment par rapport au *n*-hexane. En

revanche, l'adsorption d'alcane plus longs, du *n*-heptane au *n*-nonane, se traduit par des quantités adsorbées similaires à celles déjà observées, faibles, probablement localisées sur la surface externe de ce matériau. Ce constat signifie que le matériau s'ouvre plus difficilement que le MIL-88(Fe)-A, mais permet tout de même l'adsorption des alcanes courts. En revanche, pour les alcanes plus longs, le matériau reste probablement dans son état fermé, quelque soit la pression de vapeur d'alcane appliquée. On peut donc en conclure qu'aucun de ces alcanes (du *n*-heptane au *n*-nonane) n'est capable d'entrer dans les pores du MIL-88(Fe)-B ou que si quelques molécules entrent dans les pores, les forces qui maintiennent les pores fermés ne sont pas assez perturbées par ces quelques espèces adsorbées pour engendrer une ouverture significative.

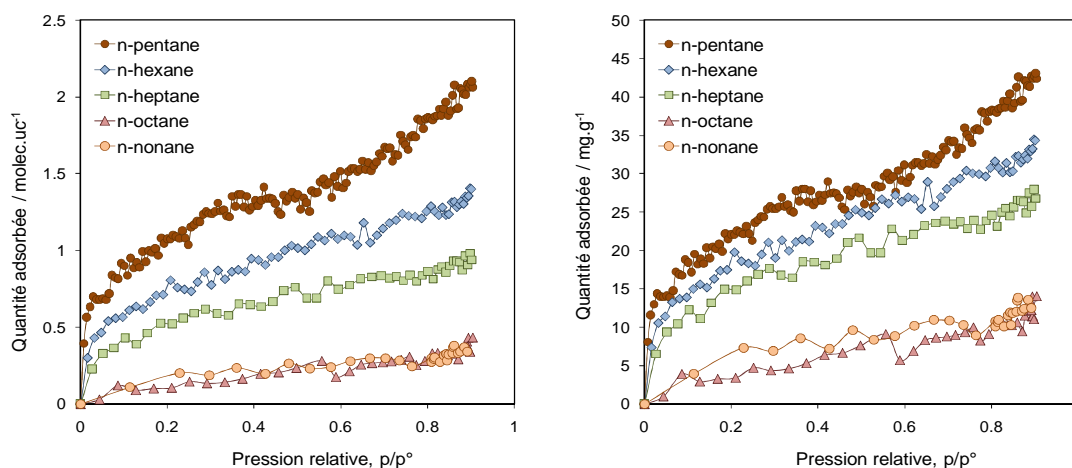


Figure 4.3 : Isothermes d'adsorption des *n*-alcane sur MIL-88(Fe)-B à 303 K

Ces interprétations sont similaires à celles développées plus haut et il est probable que la diffusion des molécules adsorbables soit un paramètre encore plus important pour cet analogue.

En comparant ces deux matériaux, MIL-88(Fe)-A et B, nous avons souligné le fait que les *n*-pentane et *n*-hexane sont adsorbés de façon plus importante dans l'analogue B. Dans la mesure où les tailles des ouvertures des cavités sont comparables pour ces deux structures, on aurait pu s'attendre à avoir une limitation diffusionnelle de ces alcanes similaire dans les deux cas. La différence entre ces deux systèmes se situe au niveau des ligands organiques, qui dans le cas du MIL-88(Fe)-B peuvent induire des interactions π - π plus fortes en raison des trimères formés par les ligands aromatiques dans ce réseau organométallique¹⁵. Ces interactions π - π pourraient être un facteur important dans la stabilisation de la phase

fermée, ce qui se traduirait par une énergie nécessaire à son ouverture supérieure en comparaison de l'analogue A dans lequel les trimères sont constitués de ligands fumarates^{16,17}.

4.2.1.3. Adsorption de vapeurs d'alcane par le MIL-88(Fe)-C.

Les isothermes d'adsorption d'alcane par le MIL-88(Fe)-C à 303K sont présentées sur les figures 4.4. Nous pouvons observer que ce composé ne lie qu'à une adsorption d'alcane très limitée, encore inférieure à celles observée pour l'analogue B. De plus, ceci est vrai quelque soit la longueur de l'alcane considéré. On peut donc conclure que cette faible adsorption n'a lieu que sur la surface externe du solide et compte tenu du fait que pour les alcanes les plus longs, on trouve des quantités adsorbées inférieures aux MIL-88(Fe)-A, B, on peut supposer que la taille des cristallites de l'analogue C est supérieure à celles des analogues A et B. Pour compléter l'interprétation de l'évolution des quantités adsorbées, on peut noter que les ligands du MIL-88(Fe)-C sont à base de trimères de groupements naphthalène, qui développent un système π conjugué encore plus important que les trimères de benzène dicarboxylates du MIL-88(Fe)-B. L'évolution des quantités adsorbées pour les trois systèmes étudiés permettent donc de conforter l'hypothèse que les interactions entre ligands gouvernent, au moins en partie, l'ouverture des pores des MIL-88(Fe). Ainsi, si la conjugaison intra-réseau est plus importante, on peut s'attendre à ce que l'ouverture des pores soit plus difficile.

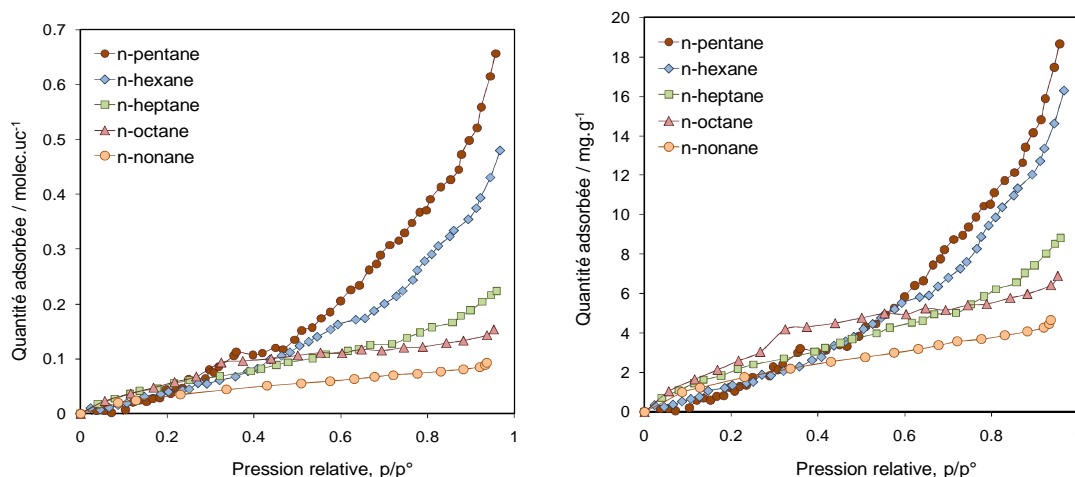


Figure 4.4 : Isothermes d'adsorption des n-alcane sur MIL-88(Fe)-C à 303 K

On peut aussi anticiper le fait que si des molécules d'alcane pouvaient diffuser dans les cavités fermées du MIL-88(Fe)-C, l'interaction alcane/réseau ne serait peut-être pas

suffisante pour déstabiliser les interactions intra-réseau et permettre l'ouverture des pores comme le font par exemple des solvants liquides polaires⁵.

L'ouverture des pores de ces matériaux est liée à la perturbation des liaisons intra-réseau qui tiennent les pores fermés. Cependant, si cette perturbation est liée à l'adsorption d'espèces qui peuvent interagir de façon plus ou moins intense selon leur nature, la diffusion de ces espèces est un préalable nécessaire et il semble donc important d'aborder ces aspects diffusionnels de façon plus précise.

Nous avons tout d'abord suivi les cinétiques d'adsorption des alcanes pour les trois matériaux en enregistrant la pression en fonction du temps jusqu'à atteinte de l'équilibre thermodynamique défini par une variation nulle de la pression sur une période de 600s. Ceci a été fait pour chacun des points des isothermes d'adsorption. Nous avons ensuite cherché à faciliter la diffusion des alcanes dans les pores de ces solides en utilisant un ligand fonctionnalisé plus encombré, interdisant la fermeture complète des pores. Nous avons pour cela utilisé le solide MIL-88(Fe)-B avec un ligand benzène dicarboxylate substitué par deux fonctions CF_3 .

4.2.2. Etude cinétique de l'adsorption de vapeurs d'alcanes par les MIL-88(Fe)-A,B,C

Les temps d'équilibre observés pour chaque point des isothermes d'adsorption ont été tracés en fonction de la pression relative, sur les graphes des isothermes d'adsorption.

4.2.2.1. Etude cinétique de l'adsorption de vapeurs d'alcanes par les MIL-88(Fe)-A

Les figures 4.5 à 4.7 permettent de noter deux régimes cinétiques différents au cours de l'adsorption des alcanes : le premier se situe à basse pression, où la cinétique d'adsorption est longue. En revanche, lorsque le genou des isothermes d'adsorption est atteint, seule une adsorption résiduelle sur la surface externe du solide a lieu, ce qui se traduit par des temps d'équilibre plus courts. Dans le cas de l'adsorption du *n*-pentane, pour lequel des quantités adsorbées importantes ont été enregistrées, il est probable que les limitations diffusionnelles sont limitées, avec une ouverture facile de la structure du MIL-88(Fe)-A. Les temps d'équilibre décroissent donc très vite alors que le genou de l'isotherme est à peine atteint (genou qui se traduit par une inflexion très marquée de l'isotherme

d'adsorption). A partir de $p/p^\circ = 0.2$, les temps d'équilibre sont constants et très courts (voisins du critère d'équilibre de 600 s pour $\Delta p = 0$).

Pour les alcanes plus longs, nous avons vu que les quantités adsorbées étaient largement inférieures à celles observées dans le cas du *n*-pentane. La diffusion des molécules d'alcane est donc plus difficile et tant que les genoux des isothermes d'adsorption ne sont pas atteints, les cinétiques d'adsorption sont lentes. On peut observer que le palier cinétique correspond précisément au domaine où l'adsorption s'effectue avec une affinité plus importante, probablement dans les pores.

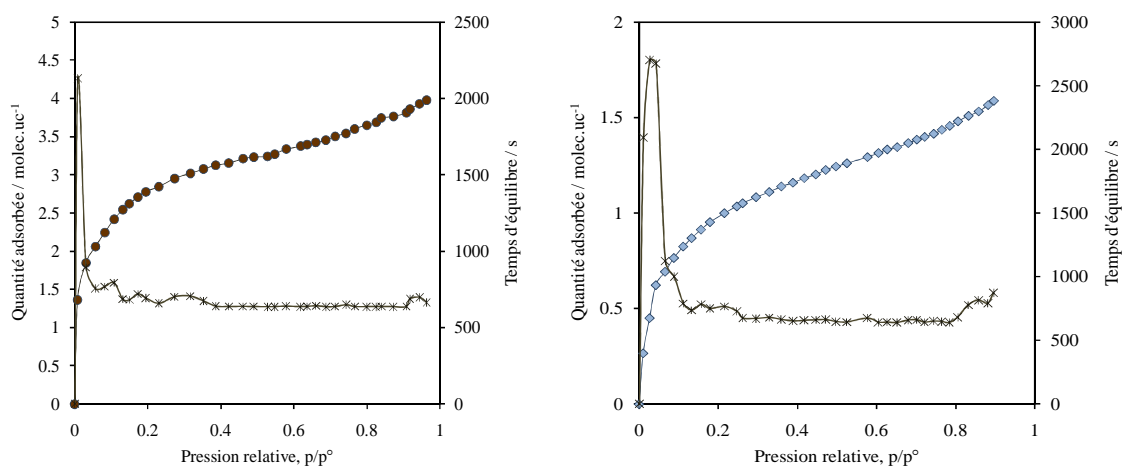


Figure 4.5 : Temps d'équilibre correspondant à chaque point des isothermes d'adsorption du *n*-pentane (gauche) et du *n*-hexane (droite) sur MIL-88(Fe)-A à 303 K

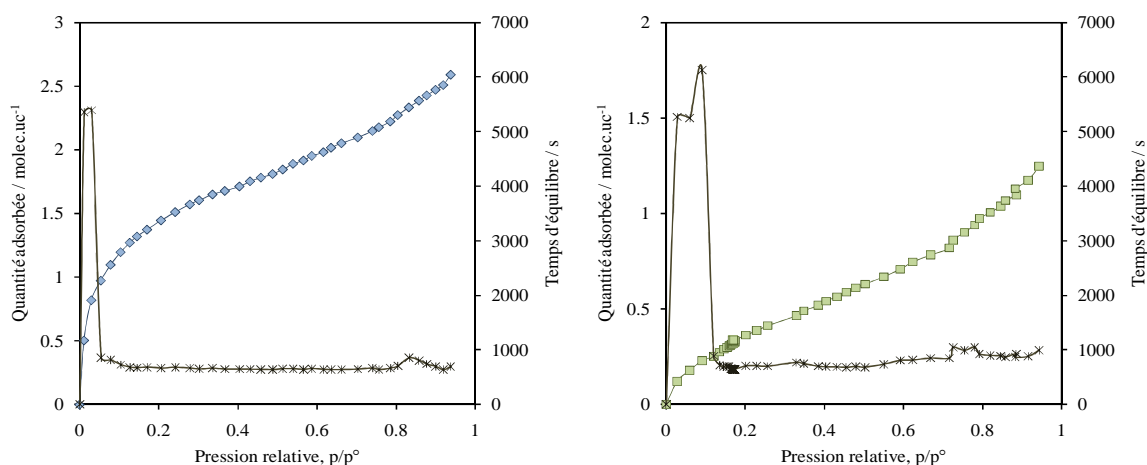


Figure 4.6 : Les temps d'équilibre correspondant à chaque point des isothermes d'adsorption du *n*-hexane (gauche) et du *n*-heptane (droite) sur MIL-88(Fe)-A à 313 K

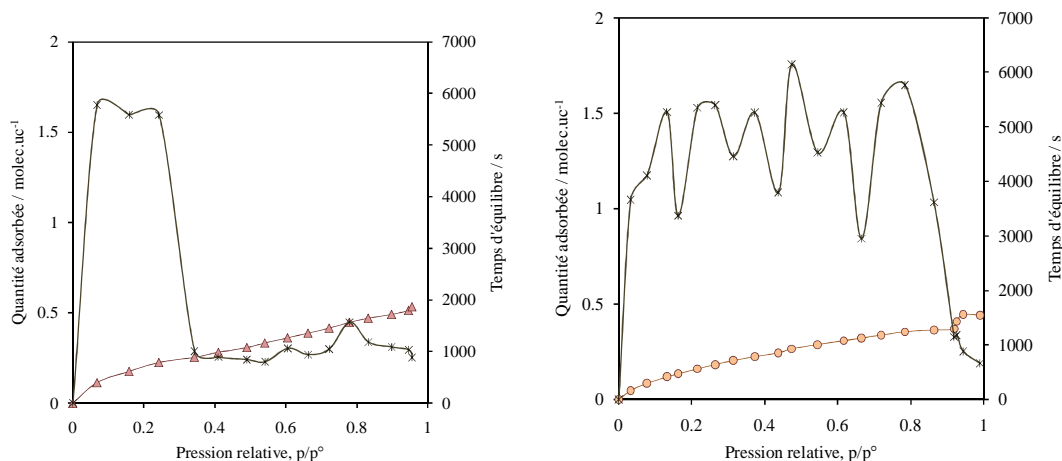


Figure 4.7 : Les temps d'équilibre correspondant à chaque point des isothermes d'adsorption du *n*-octane (gauche) et du *n*-nonane (droite) sur MIL-88(Fe)-A à 313 K

Dans le cas du *n*-hexane, ce palier cinétique est présent jusqu'à une pression relative d'environ $p/p^\circ = 0.025$, ce qui correspond aux deux premiers points de l'isotherme d'adsorption. Dans le cas du *n*-heptane, le palier se situe à des temps d'équilibre similaires à celles observées pour le *n*-hexane (5000-6000s). En revanche, ce palier est plus long puisqu'il s'étend jusqu'à $p/p^\circ = 0,12$, une pression relative à partir de laquelle, l'adsorption ne se produit principalement que sur la surface externe. Ces observations sont encore accentuées dans le cas de l'adsorption du *n*-octane et *n*-nonane avec des paliers qui s'étendent jusqu'à des pressions relatives de 0,25 et 0,8 respectivement. On peut aussi noter que les temps d'équilibre pour les deux régimes d'adsorption sont proches de ceux observés pour les alcanes plus courts.

On peut aussi discuter de l'influence de la température sur les cinétiques d'adsorption. Cela a été fait dans le cas du *n*-hexane pour des isothermes d'adsorption mesurées à 303 K et 313 K.

Dans ces deux cas, le profil cinétique est très proche avec cependant une différence notable qui concerne les temps d'équilibre. En effet, à 303 K, les temps d'équilibre obtenus à basse pression relative sont plus courts à 303 K qu'à 313 K alors qu'on aurait pu penser qu'une température plus élevée pourrait activer l'ouverture des pores, rendant plus facile la diffusion du *n*-hexane dans les pores.

4.2.2.2. Etude cinétique de l'adsorption de vapeurs d'alcanes par les MIL-88(Fe)-B.

Les mêmes tendances ont pu être observées dans le cas de l'analogue MIL-88(Fe)-B, avec deux domaines de temps d'équilibres bien différenciés qui traduisent les deux régimes d'adsorption séparés par les genoux des isothermes d'adsorption. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau 4.1, ainsi que ceux des deux autres analogues.

Tableau 4.1. Régimes d'adsorption et cinétiques d'adsorption pour les trois solides.

	1^{er} domaine de pression relative	Étendue du domaine de pression relative	Hauteur du 1^{er} domaine / s	Pression relative d'équilibre après le 1^{er} domaine
MIL88A				
C6	0.0113 - 0.0298	0.0185	5500	0.0539
C7	0.0285 - 0.0906	0.0621	5500	0.1353
C8	0.0684 - 0.2426	0.1742	5700	0.345
C9	0.033 - 0.784	0.751	5000	1
MIL88B				
C6	0.0227	-	5000	0.0446
C7	0.0075 - 0.0695	0.062	25000	0.1302
C8	0.0391 - 0.2154	0.1763	30000	0.221
C9	0.1007 - 0.540	0.4393	7500	0.7734
MIL88C				
C6	0.0228	-	1000	0.049
C7	0.0789	-	1500	0.014
C8	0.168 - 0.266	0.098	5000	0.3738
C9	0.0866 - 0.336	0.2494	4500	-

La première colonne indique les domaines de pression relative pour lesquels des temps longs d'équilibre ont été atteints. La deuxième colonne donne l'amplitude de ces plateaux. La hauteur du premier domaine est le temps d'équilibre moyen enregistré pour ce palier. La dernière colonne détaille la pression relative minimale pour laquelle le temps d'équilibre est voisin du temps d'équilibre de consigne (600s).

Malgré des similitudes dans les profils cinétiques avec l'analogue A, on peut noter que les temps d'équilibre à basse pression sont beaucoup plus longs que dans le cas de l'analogue

MIL-88(Fe)-A, ce qui conforte l'idée que les interactions intra-réseau entre trimères benzéniques sont plus fortes et contribuent de façon importante à la limitation diffusionnelle des alcanes. Ce domaine s'étend vers les pressions relatives plus élevées lorsque l'alcane adsorbé est plus long, alors que dans le même temps, le genou de l'isotherme d'adsorption correspondante se déplace aussi vers les hautes pressions relatives.

4.2.2.3. Etude cinétique de l'adsorption de vapeurs d'alcanes par les MIL-88(Fe)-C

L'adsorption d'alcane dans ce composé est très limitée et il est donc difficile de discuter de cinétique d'adsorption. Le seul constat possible est le fait que dans la mesure où l'adsorption principale enregistrée se produit sur la surface externe des solides (les quantités adsorbées sont très faibles), on ne peut invoquer des limitations diffusionnelles pour expliquer les différences de temps d'équilibre. Les temps d'équilibre sont très rapides pour l'adsorption des alcanes courts, proches de ceux observés pour les autres solides à haute pression relative, c'est-à-dire dans un domaine de pression où on retrouve cette adsorption en surface des cristallites des MOFs. Pour les alcanes plus longs (*n*-octane et *n*-nonane), les temps d'équilibre sont assez longs ce qui peut être interprété par un mécanisme d'adsorption qui se limite à la surface externe de ces matériaux.

4.2.3. Substitution des ligands du MIL-88(Fe)-B par deux groupements -CF₃

Lorsqu'on souhaite modifier les propriétés d'un MOF, il est possible de fonctionnaliser les ligands organiques par différents groupes fonctionnels afin d'ajuster les propriétés du solide, telles sa polarisabilité, son acidité ou sa taille de pores^{18,19}. Cela permet notamment d'en améliorer la capacité d'adsorption et la sélectivité. Les conséquences de cette fonctionnalisation ont principalement été évaluées en tests d'adsorption et de catalyse hétérogène. Cependant, peu d'études ont concerné l'adsorption par des MOFs flexibles fonctionnalisés et il est donc difficile d'obtenir des points de comparaison avec notre travail.

Les isothermes d'adsorption d'alcanes à 313 K sur le MIL-88(Fe)-B-2CF₃ sont présentées, figure 4.8. On remarque immédiatement une quantité adsorbée à saturation importante pour tous les alcanes étudiés puisqu'à saturation, ce solide modifié adsorbe plus d'une molécule par unité cellulaire. Cela reste inférieur aux quantités adsorbées par les MIL-53(Cr, Al) mais il est indéniable que la modification du ligand permet une adsorption

importante de ces alcanes, ce qui inclut les alcanes longs tels que le *n*-nonane. En outre, on peut supposer que si les quantités adsorbées à saturation sont proches, la taille des pores du MIL-88(Fe)-B-2CF₃ doit être similaire à celle des MIL-53(Cr, Al)^{13,14}.

Il est possible de donner deux interprétations pour justifier de cette adsorption. On peut supposer que les pores sont suffisamment ouverts dès le début de l'adsorption des alcanes ou bien que les pores sont fermés avant adsorption, mais qu'ils peuvent s'ouvrir sous l'influence de la pression de vapeur d'alcane pour adsorber une partie de l'adsorbable. Dans ces deux cas, cela consiste à considérer que le ligand modifié contribue de façon beaucoup moins importante à la stabilité du réseau que lorsqu'il n'est pas modifié. Cette modification engendrerait donc une déstabilisation du système π des trimères aromatiques de ce MOF, ce qui faciliterait l'adsorption des alcanes dans ses pores dans la mesure où les interactions adsorbable/réseau seraient suffisamment fortes.

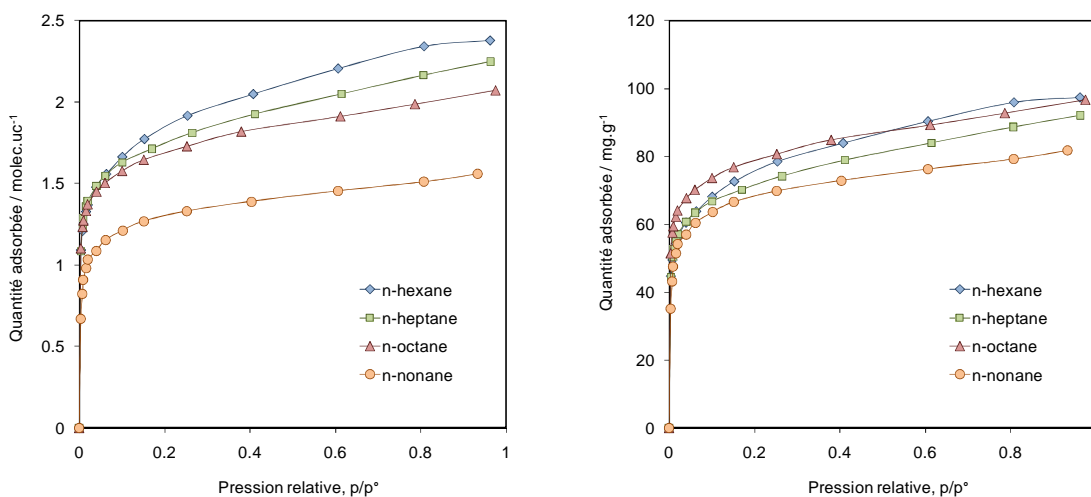


Figure 4.8 : Isothermes d'adsorption des *n*-alcanes sur MIL-88(Fe)-B-2CF₃ à 313K

On peut également imaginer que la présence des deux groupements fonctionnels -CF₃ encombre les pores de ce solide ce qui ne permet pas leur fermeture complète. Dans cette hypothèse, les limitations diffusionnelles à basse pression pourraient être réduites.

Quelque soit l'hypothèse retenue, elles ne sont pas incompatibles, il est tout de même probable que les quantités adsorbées, inférieures à celles observées dans des systèmes comparables, sont liées à l'encombrement des pores.

4.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que la modification des ligands organiques des MOFs MIL-88(Fe)-A, B, C affecte de façon profonde leurs propriétés physicochimiques. Alors que les pores de ces solides sont fermés après activation thermique, la pression de vapeur d'alcane peut permettre de perturber les interactions intra-réseau de façon suffisante pour ouvrir la porosité de ces solides, ce qui conduit à une adsorption importante de l'alcane considéré.

Nous avons montré que ces systèmes sont soumis à deux effets opposés, ce qui conduit à des comportements différents vis-à-vis de l'adsorption d'alcanes. Le premier effet est la limitation diffusionnelle des alcanes dans ces phases flexibles fermées. Ainsi que nous l'avons vu, pour que les molécules d'alcane perturbent les interactions entre trimères organiques qui lient les centres métalliques Fe(III), il faut tout d'abord que ces molécules parviennent à pénétrer dans ces pores fermés.

Le second effet est l'interaction que procure l'alcane lorsqu'il s'adsorbe. Nous avons montré que cette interaction est d'autant plus importante que l'alcane est long, ce qui conduit à penser qu'un alcane long pourra plus facilement ouvrir ces phases flexibles. Ceci est vrai sitôt que cet alcane aura vaincu la barrière diffusionnelle que constitue l'entrée dans un pore fermé.

On peut observer que le nombre et l'orientation des cycles aromatiques des ligands influencent fortement les interactions intra-réseau et par comparaison avec les systèmes MIL-53(Fe)²⁰, nous pouvons conclure que les ligands organisés en trimères de cycles aromatiques rendent très probablement les structures des MIL-88(Fe)-A, B, C plus difficiles à ouvrir que lorsque les ligands sont constitués par des dimères de cycles aromatiques.

Nous avons également montré que la substitution des ligands par un groupe fonctionnel modifie de façon très importante les interactions qui régissent la stabilité des dimères ou ici, des trimères, ce qui rend l'ouverture des pores moins difficile. On peut ajouter que la substitution de groupement encombrants sur les ligands (par exemple, -CF₃) permet probablement aux phases fermées de ne pas l'être autant que lorsque des ligands non substitués sont utilisés.

On peut représenter ces différents résultats par le graphe ci dessous où l'adsorption de *n*-hexane sur les trois solides a été reportée avec, pour comparaison le solide MIL-88(Fe)-B-2CF3.

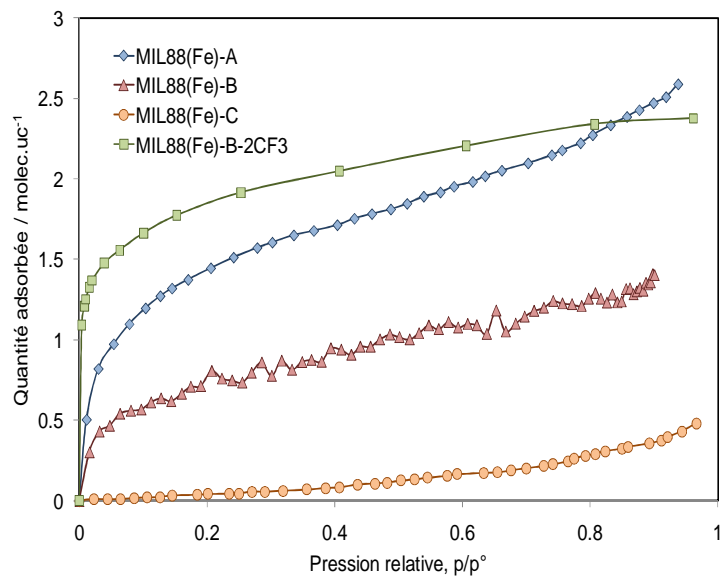


Figure 4.9 : Isothermes d'adsorption du *n*-hexane sur MIL-88(Fe) à 313K

Références

- [1] Serre, C.; Millange, F.; Surblé, S.; Férey, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6286.
- [2] Bauer, S.; Serre, C.; Devic, T.; Horcajada, P.; Marrot, J.; Férey, G.; Stock, N. *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 7568.
- [3] Serre, C.; Surblé, S.; Mellot-Draznieks, C.; Filinchuk, Y.; Férey, G. *Dalton Trans* **2008**, 5462.
- [4] Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Surble, S.; Audebrand, N.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16273.
- [5] Serre, C.; Mellot-Draznieks, C.; Surblé, S.; Audebrand, N.; Filinchuk, Y.; Férey, G. *Science* **2007**, *315*, 1828.
- [6] Surblé, S.; Serre, C.; Mellot-Draznieks, C.; Millange, F.; Férey, G. *Chem. Commun.* **2006**, 284.
- [7] Llewellyn, P. L.; Maurin, G.; Devic, T.; Loera-Serna, S.; Rosenbach, N.; Serre, C.; Bourrelly, S.; Horcajada, P.; Filinchuk, Y.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 12808.
- [8] Walker, A. M., Civalieri, B., Slater, B., Mellot-draznieks, C., Cora, F., Zicovich-wilson, C. M., Roman-perez, G., Soler, J. M., Gale, J. D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 7501.
- [9] Serre, C.; Bourrelly, S.; Vimont, A.; Ramsahye, N. A.; Maurin, G.; Llewellyn, P. L.; Daturi, M.; Filinchuk, Y.; Leynaud, O.; Barnes, P.; Férey, P. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2246.
- [10] Rosenbach, J. N.; Ghoufi, A.; Deroche, I.; Llewellyn, P. L.; Devic, T.; Bourrelly, S.; Serre, C.; Férey, G.; Maurin, G. *Phys. Chem. Chem. Phys* **2010**, *12*, 6428.
- [11] Bourrelly, S.; Moulin, B.; Rivera, A.; Maurin, G.; Devautour-Vinot, S.; Serre, C.; Devic, T.; Horcajada, P.; Vimont, A.; Clet, G.; Daturi, M.; Lavalley, J.-C.; Loera-Serna, S.; Denoyel, R.; Llewellyn, P. L.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9488.
- [12] Llewellyn, P. L.; Horcajada, P.; Maurin, G.; Devic, T.; Rosenbach, N.; Bourrelly, S.; Serre, C.; Vincent, D.; Loera-Serna, S.; Filinchuk, Y.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13002.
- [13] Trung, T. K., Trens, P.; Tanchoux, N.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Loera-Serna, S.; Serre, C.; Loiseau, T.; Fajula, F.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16926.

-
- [14] Trung, T. K.; Ramsahye, N. A.; Trens, P.; Tanchoux, N.; Serre, C.; Fajula, F.; Férey, G. *Microp. Mesop. Mater.* **2010**, *134*, 134.
- [15] Sato, T.; Tsuneda, T.; Hirao, K. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 104307.
- [16] Tauer, T. P.; Sherrill, C. D. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 10475.
- [17] Grimme, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3430.
- [18] Furukawa, H.; Ko, N.; Go, Y. B.; Aratani, N.; Choi, S. B.; Choi, E.; Yazaydin, A. O.; Snurr, R. Q.; O'Keeffe, M.; Kim, J.; Yaghi, O. M. *Science* **2010**, *329*, 424.
- [19] Devic, T.; Horcajada, P.; Serre, C.; Salles, F.; Maurin, G.; Moulin, B. a.; Heurtaux, D.; Clet, G.; Vimont, A.; Grenèche, J.-M.; Ouay, B. L.; Moreau, F.; Magnier, E.; Filinchuk, Y.; Marrot, J. M.; Lavalley, J. C.; Daturi, M.; Férey, G. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1127.
- [20] N. A. Ramsahye, T. K. Trung, S. Bourrelly, Q. Yang, G. Maurin, T. Devic, P. Horcajada, F. Millange, P. L. Llewellyn, P. Yot, C. Serre, Y. Filinchuk, F. Fajula, G. Férey, P. Trens, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *soumis*.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de thèse sur l'adsorption d'alcanes dans les MOFs flexibles s'inscrit dans le cadre général de l'étude des propriétés des matériaux poreux et plus spécifiquement de l'adsorption de systèmes confinés par des solides. La diminution de la taille des pores mais aussi la diminution de la taille des pores par rapport à la taille des espèces adsorbées modifie de façon très importante les propriétés thermodynamiques de cette phase adsorbée car le rôle de l'interface devient important devant celui du volume adsorbé. Ce processus de confinement a fait l'objet de très nombreuses études dans le passé pour montrer comment ce phénomène pouvait influencer sur la nature de la phase adsorbée, ainsi que sur les transitions de phase qui peuvent se produire au sein de la porosité de matériaux minéraux, organiques, ou plus récemment organométalliques. Le laboratoire MACS de l'Institut Charles Gerhardt a une longue expérience des études expérimentales de l'adsorption et du confinement dans des matériaux poreux siliciques organisés. Ainsi, des travaux portant sur le confinement d'alcanes dans des MCM-41 ont permis de montrer l'influence croissante des interfaces lorsque les espèces sont confinées dans des pores de petite taille. Même si la structuration de ces solides amorphes ne réside principalement que dans l'organisation tridimensionnelle de mésopores, ils représentent tout de même des systèmes modèles relativement bien compris à ce jour. En revanche, les MOFs présentent des structures cristallines parfaitement définies et si certains MOFs ont des structures rigides comme des aluminosilicates poreux, d'autres ont la capacité d'ajuster la taille des cavités constituées par leur réseau organométallique en fonction de stimuli tels que la température ou la pression à laquelle elles sont soumises. De surcroît, ces matériaux organométalliques possèdent une richesse fonctionnelle remarquable, tant au niveau des centres métalliques utilisables, qu'au niveau des ligands organiques dont la longueur et la nature peuvent être choisies en fonction de l'application technologique envisagée.

Nous avons donc cherché à apporter avec ce travail, une compréhension plus fine de comportements très sensibles aux paramètres physicochimiques évoqués ci-dessus. Pour cela, nous avons choisi d'utiliser des molécules sondes simples, de par leur nature et leur fonctionnalité : la série des vapeurs d'alcanes linéaires. En effet, il nous a semblé raisonnable d'évaluer les propriétés parfois complexes de ces MOFs flexibles avec des sondes aussi simples que possible. La seule variable sur ces vapeurs d'alcanes a été la

longueur de la chaîne alkyle qui modifie les forces dispersives de ces molécules ainsi que leurs conformations, principalement discutées en termes de limitations diffusionnelles.

Cette étude a permis de mettre en lumière plusieurs points particuliers:

- ✓ L'influence du degré d'oxydation des centres métalliques sur la flexibilité de certains MOFs a pu être démontrée en comparant les propriétés d'adsorption du MIL-47(V) et les MIL-53(Cr, Al, Fe) qui disposent des mêmes ligands benzène dicarboxylates. Nous avons pu montrer que dans le cas du MIL-47(V), la présence d'espèces μ_2 -O sur les centres métalliques de V(IV) rend cette structure rigide, alors que la présence de μ_2 -OH sur les centres Al, Cr ou Fe permet une flexibilité qui dépend alors de la nature de l'adsorbable, de la pression et de la température.
- ✓ Nous avons également montré que pour un même degré d'oxydation, la nature des centres métalliques influe également sur les capacités d'adsorption de vapeurs d'alcanes, bien que ces vapeurs soient apolaires. Cela se traduit par un remplissage des cavités des matériaux qui se produit à des pressions d'équilibre différentes avec pour conséquence un décalage en pression relative, et donc en potentiel chimique, des transitions de phase.
- ✓ Il a également pu être établi que la modification du ligand benzène dicarboxylate par des groupements fonctionnels de polarité différente se traduit par des comportements différents vis-à-vis de l'adsorption d'alcanes. Nous avons montré que si le groupe fonctionnel porté par les noyaux aromatiques est polaire, il engendre une stabilité de la phase fermée *closed pore* très importante, ce qui empêche une adsorption dans les pores de se développer. Lorsque les groupements fonctionnels ne sont pas ou peu polaires, l'adsorption d'alcanes dans le MIL-53(Fe)-X est facilitée.
- ✓ Nous avons également étudié des matériaux ayant le même centre métallique, mais des ligands différents, afin de mieux comprendre les processus qui gouvernent la flexibilité de ces phases. Nous avons montré que l'adsorption de vapeurs d'alcanes est plus difficile que l'adsorption de liquides polaires et cette difficulté est d'autant plus importante que les ligands peuvent interagir entre eux.

Cette étude a donc apporté de nombreux résultats prometteurs sur ces systèmes nouveaux et plusieurs directions de recherche futures peuvent être envisagées.

- ✓ Il serait tout d'abord intéressant d'étudier d'autres systèmes adsorbant/adsorbat présentant des interactions plus importantes, tels que des systèmes alcènes/MOFs, ou

aromatiques/MOFs afin de mettre en évidence la sélectivité de l'adsorption caractérisée par l'affinité adsorbable/adsorbant à basse pression.

- ✓ De plus, il serait très intéressant de développer des expériences de coadsorption de vapeurs pour confirmer ces différences d'affinité. Notre appareil de volumétrie est en cours de modification pour permettre ces mesures. En outre, nous serons capables de mesurer *in situ* les enthalpies d'adsorption liées aux processus d'adsorption puisqu'un microcalorimètre isotherme de type Tian Calvet est maintenant installé en ligne.
- ✓ Par la suite, ces solides poreux pourraient être testés en séparation chromatographique et dans ce cadre, la comparaison des MOFs flexibles et rigides, ayant des fonctionnalités parfois différentes, sera très intéressante.

L'approche systématique que nous avons développée dans ce travail de thèse a conduit à la définition de lignes directrices générales concernant les paramètres physicochimiques qui influent sur l'adsorption dans les MOFs flexibles. Ces lignes directrices pourront probablement être étendues à un grand nombre de systèmes adsorbable/MOFs dont les propriétés pourront être rationalisées plus facilement et dans ce cadre, nous espérons avoir contribué à la meilleure compréhension de ces systèmes riches et complexes dont les perspectives technologiques sont immenses.

Travaux relatifs à ce mémoire

Publications

1. N. A. Ramsahye, **T. K. Trung**, S. Bourrelly, Q. Yang, G. Maurin, T. Devic, P. Horcajada, P. L. Llewellyn, P. Yot, C. Serre, Y. Filinchuk, F. Fajula, G. Férey, P. Trens, "Tuning the hydrocarbon adsorption properties of the flexible MIL-53(Fe) material by ligand functionalization" *J. Am. Chem. Soc.*, *soumis*.
2. **T. K. Trung**, I. Déroche, A. Rivera, Q. Yang, P. Yot, N. Ramsahye, S.D. Vinot, T. Devic, P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin, P. Trens, "Hydrocarbon adsorption in the isostructural Metal Organic Frameworks MIL-53 (Cr) and MIL-47 (V)", *Microp. Mesop. Mater.* **2011**, *140*, 114-119.
3. **T. K. Trung**, N. A. Ramsahye, P. Trens, N. Tanchoux, C. Serre, F. Fajula, G. Férey, "Adsorption of C5-C9 hydrocarbons in microporous MOFs MIL-100(Cr) and MIL-101(Cr): A manometric study", *Microp. Mesop. Mater.* **2010**, *134*, 134-140.
4. **T. K. Trung**, P. Trens, N. Tanchoux, S. Bourrelly, P. L. Llewellyn, S. Loera-Serna, C. Serre, T. Loiseau, F. Fajula, G. Férey, "Hydrocarbon Adsorption in the Flexible Metal Organic Frameworks MIL-53(Al,Cr)", *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16926-16932.
5. I. Déroche, S. Rives, **T. K. Trung**, Q. Yang, A. Ghoufi, N. Ramsahye, P. Trens, F. Fajula, T. Devic, C. Serre, G. Férey, H. Jobic, G. Maurin, "Exploration of the long chain *n*-alkanes adsorption and diffusion in the MOF-type MIL-47 (V) material by combining experimental and molecular simulation tools", *J. Phys. Chem. C*, 2011, Soumis.
6. T. K. Trung, Q. Yang, N. Ramsahye, T. Devic, P. Horcajada, C. Serre, G. Férey, G. Maurin, P. Trens, "The diffusion properties of *n*-alkanes in the isorecticular MIL-88(Fe) - A, B, C", en preparation.

Conférences internationales

- 1) N. A. Ramsahye, T. K. Trung, T. Devic, P. Horcajada, C. Serre, F. Fajula, P. Trens, "*Separation of aromatics from hydrocarbons: a study by experiments and computations*", Fourth International Symposium on advanced micro- and mesoporous materials, 06-09 Septembre 2011, Varna, Bulgarie.

- 2) N. A. Ramsahye, T. K. Trung, T. Devic, P. Horcajada, P. Yot, C. Serre, F. Fajula, G. Férey, P. Trens, "*Influence of organic ligand functionalisation on the adsorption properties of flexible MIL-53(Fe) materials: a study by experiments and computations*", BZA2011, 11-15 Avril 2011, Edinburgh, Grande Bretagne.

- 3) T. Devic, P. Horcajada, C. Serre, D. Heurtaux, F. Salles, G. Maurin, T. K. Trung, N. Ramsahye, P. Trens, B. Moulin, G. Clet, A. Vimont, M. Daturi, S. Bourrelly, P. Llewellyn, G. Férey, "*Organic functionalization in flexible MOFs: effects on the pore opening, flexible character and adsorption properties*", E-MRS, 07-11 juin 2010, Strasbourg, France.

- 4) T. Devic, P. Horcajada, C. Serre, D. Heurtaux, F. Salles, G. Maurin, T. K. Trung, N. Ramsahye, P. Trens, B. Moulin, G. Clet, A. Vimont, M. Daturi, S. Bourrelly, P. Llewellyn, G. Férey, "*Organic Functionalization in Flexible MOFs: Effects on the Pore Opening, Flexible Character and Adsorption Properties*", Fundamentals of adsorption 10, 23-28 mai 2010, Kobe, Japon.

Résumé

Ce travail décrit l'étude de différents paramètres qui influent sur les propriétés d'adsorption de composés poreux organométalliques (MOFs). Nous avons utilisé les techniques de volumétrie et de gravimétrie d'adsorption et les systèmes adsorbables sont la série des alcanes linéaires (du *n*-pentane au *n*-nonane). Les solides étudiés sont les MIL-47(V), MIL-53(Cr, Al, Fe), les MIL-53(Fe)-X modifiés et la série MIL-88(Fe)-A, B, C.

Parmi les nombreuses conclusions de cette étude, nous pouvons en détailler plusieurs :

- (i) la flexibilité des MIL-53(Cr, Al, Fe), rendue possible par la présence de μ_2 -OH coordonnés aux centres métalliques, dépend de l'identité des centres métalliques et de celle de l'adsorbable.
- (ii) la modification chimique, par substitution d'un atome d'hydrogène porté par les noyaux aromatiques des ligands, induit une variation dans le degré de flexibilité des structures et dans la stabilité des différentes phases.
- (iii) la nature des ligands, dans la série des MIL-88(Fe), en termes de nombre de noyaux aromatiques constituent les ligands, modifie les interactions physiques au sein des réseaux organométalliques ce qui a un effet sur leur stabilité et leur flexibilité.
- (iv) la facilité de la diffusion des alcanes linéaires, de longueur différente, dans les pores des solides dépend notamment des points développés ci-dessus.

Summary

This study describes a study of the adsorptive properties of several flexible porous organometallic frameworks (MOFs) using the volumetric and gravimetric methods and apolar normal alkanes (n-pentane to n-nonane) as adsorbate molecules. The materials studied are MIL-47(V), MIL-53(Cr, Al, Fe), the modified MIL-53(Fe)-X and the MIL-88(Fe)-A, B, C.

This allows the study of different parameters on the behaviour of the solids during the adsorption process. Amongst the findings of this study, several can be emphasized :

- (i) the flexibility of the MIL-53(Cr, Al, Fe), made possible by the presence of μ_2 -OH coordinated to the metal centres, depends on the identity of the metal centres and that of the adsorbate.
- (ii) the chemical modification by the substitution of a hydrogen atom on the aromatic ligands of the MIL-53(Fe) induces a change in the degree of flexibility of the framework and the stability of the various phases.
- (iii) the nature of the ligands in the MIL-88(Fe) series, in terms of the number of the aromatic rings comprising the linker, changes the physical interactions within the framework and thus its stability and flexibility.
- (iv) the ease of diffusion into the pores of the alkanes of various alkyl chain length depends on the three points mentioned above.

Discipline: Chimie et physico-chimie des matériaux

Mots clés: Adsorption, Alcanes, MOFs, Equilibre, Volumétrie d'adsorption, Flexibilité