

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

CONCEPTION DE NOUVEAUX POLYMÈRES DE COORDINATION
MICROPOREUX À BASE DE MIX DE LIGANDS ET ÉTUDES
DE LEURS PROPRIÉTÉS ET APPLICATIONS

THÈSE PRÉSENTÉE
COMME EXIGENCE PARTIELLE DU
DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX

PAR
NOUR DISSEM

JUILLET 2022

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX (PH. D.)

Direction de recherche :

Adam Duong

Directeur de recherche

Jury d'évaluation de la thèse :

Adam Duong

Directeur de recherche

Mihaela Cibian

Présidente de jury

Jacques Goyette

Évaluateur interne

Sylvie Ferlay

Évaluatrice externe

Thèse soutenue le 7 juillet 2022.

Best advice i ever received during my doctoral journey:

“The output of your PhD is not your thesis.

The output is YOU.”

Le meilleur conseil que j'ai jamais reçu pendant mon parcours doctoral:

“ Le résultat de votre doctorat n'est pas votre thèse.

Le résultat c'est VOUS.”

« Energy is this invisible link that connects everything;
the materials provide us the evidence. »

« L'énergie est ce lien invisible qui relie tout;
les matériaux nous fournissent la preuve. »

-DuongLab

Résumé

Certes, nous vivons aujourd'hui l'un des plus grands problèmes mondiaux auxquels l'humanité est confrontée. À part la polémique qui revendique une possible 3^{ème} guerre mondiale employant des armes nucléaires susceptibles de nous faire retourner des millions d'années en arrière, il s'agit bien du réchauffement climatique de la planète Terre. Le problème du réchauffement climatique est dû principalement à l'accroissement démographique rapide ainsi que la demande grandissante aux combustibles fossiles, principaux émetteurs des gaz à effet de serre. En effet, depuis l'ère de la révolution industrielle, l'énergie fossile a toujours été le moteur fondamental des progrès technologiques, économiques, sociaux, et autres développements qui ont suivi jusqu'à ce jour. Bien que cette révolution crée un certain confort dans notre vie moderne actuelle, l'abus de consommation reliée à une production excessive et non responsable du secteur industriel, se servant des ressources énergétiques non renouvelables, décrit l'enjeu climatique actuel.

Tandis que l'activité humaine contribue aux problèmes climatiques actuels, l'action humaine serait également la solution. Parmi les alternatives possibles et proposées pour la dépollution de l'environnement, consiste à la mise en place de dispositifs faits de matériaux poreux ayant la capacité de stocker, physiquement ou chimiquement, les plus importants gaz à effet de serre notamment le dioxyde de carbone (CO₂). Aujourd'hui, plusieurs types de matériaux et méthodes existent pour la capture, stockage et séparation de gaz carbonique tels que les zéolites, les membranes poreuses et l'utilisation des solutions d'amine. Néanmoins, ces différentes méthodes manquent de capacité de travail, nécessitent un grand apport énergétique, en plus de leur coût élevé limitant leur large productivité.

Une nouvelle classe de matériaux performants découverts il n'y a pas longtemps est les *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) ou également appelés les polymères de coordination poreux (PCPs) dont l'intérêt ne cesse de s'intensifier particulièrement dans le domaine de stockage et de séparation des gaz carboniques à partir d'un mélange gazeux. Ce type de matériaux ont l'avantage d'être modulables *via* l'utilisation d'une grande variété de blocs de construction, organique et inorganique, pour construire des charpentes hybrides

susceptibles de stocker et séparer des molécules d'intérêt. Les défis majeurs consistent à produire des matériaux moins coûteux, améliorer l'affinité du PCP pour les molécules du gaz carbonique, augmenter sa stabilité thermique, réduire sa chaleur d'adsorption et améliorer sa capacité de travail pour une éventuelle application industrielle.

Le travail de cette thèse porte sur la conception de nouveaux PCPs utilisant un système de mélange de ligands avec des métaux de transition pour la capture de gaz et la séparation sélective de molécules de CO₂. Le but consiste également à considérer l'importance et l'utilité de l'ingénierie cristalline afin de moduler les architectures moléculaires formées pour les propriétés et applications ciblées, notamment en adsorption et séparation de molécules d'intérêt.

Les nouveaux composés synthétisés dans le cadre de cette thèse ont été caractérisés par diverses techniques (FTIR, DRX, PDRX et ATG). Le calcul des surfaces spécifiques ainsi que la distribution de la taille des pores des matériaux microporeux (IRH-4 et 5) ont été déterminés moyennant la méthode BET, et les mesures expérimentales d'adsorption de gaz purs ont été réalisées en utilisant la méthode volumétrique statique. L'étude théorique IAST utilisant le modèle Langmuir-Freundlich pour l'adsorption à partir d'un mélange gazeux montre une excellente sélectivité du CO₂ par rapport au N₂ atteignant 180 et 130 pour les IRH-(4 et 5), respectivement, à 298K et pression atmosphérique.

Mots clés: chimie de coordination, polymères de coordination poreux, adsorption et séparation de gaz, cyclam, réseaux multidimensionnels, groupements carboxylates, stabilité thermique, diffraction des rayons X, activation.

Abstract

Certainly, we are living today one of the greatest global problems facing humanity. Apart from the controversy claiming a possible 3rd World War using nuclear weapons likely to take as back millions of years, it is indeed the global warming of planet Earth. The problem of global warming is mainly due to rapid population growth and the growing demand for fossil fuels, the main emitters of greenhouse gases. Indeed, since the era of the industrial revolution, fossil energy has always been the fundamental engine of technological, economic, social progress, and other developments that have followed until today. Although this revolution creates a certain comfort in our current modern life, the abuse of consumption linked to excessive and irresponsible production by the industrial sector, using non-renewable energy resources, describes the current climate challenge.

While human activity contributes to the current climate problems, human action would also be the solution. Among the possible and proposed alternatives for the depollution of the environment, consists in the installation of devices made of porous materials having the capacity to store, physically or chemically, the most important gases with greenhouse effect in particular carbon dioxide (CO₂). Today, several types of materials and methods exist for the capture, storage and separation of carbon dioxide such as zeolites, porous membranes and the use of amine solutions. Nevertheless, these different methods lack work capacity, require a large energy input, in addition to their high cost limiting their broad productivity.

A novel class of high-performance materials discovered not long ago are Metal-Organic Frameworks (MOFs) or also called porous coordination polymers (PCPs) whose interest continues to intensify, particularly in the field of capture, storage and separation of carbon dioxide from a mixture of gases. This type of material has the advantage of being modular by using a wide variety of building blocks, organic and inorganic, to build hybrid frameworks capable of storing and separating molecules of interest. The major challenges are to produce less expensive materials, improve the affinity of PCP for carbon dioxide

molecules, increase its thermal stability, reduce its heat of adsorption and improve its working capacity for a possible industrial application.

This study concerns the design of new PCPs, using a mixed ligand system with transition metals for carbon capture, selective and separation of CO₂ molecules from a mixture of gases. The goal is also to consider the importance and the use of crystal engineering in order to modulate the molecular architectures formed for the targeted properties and applications, in particular in adsorption and separation of molecules of interest.

The new compounds synthesized in this thesis were characterized by various techniques (FTIR, XRD, PXRD and TGA). The calculation of the specific surface areas as well as the pore size distribution of the microporous materials (IRH-4 and 5) were determined using the BET method, and the experimental measurements of pure gas adsorption were carried out using the static volumetric method. IAST theoretical study using Langmuir-Freundlich model for adsorption from a gas mixture shows excellent selectivity of CO₂ over N₂ reaching 180 and 130 for IRH-(4 and 5), respectively, at 298K and atmospheric pressure.

Keywords: coordination chemistry, Metal-Organic Frameworks, gas adsorption and separation, cyclam, multidimensional networks, carboxylate groups, thermal stability, X-ray diffraction, activation.

SOMMAIRE

Résumé.....	v
Abstract.....	vii
Sommaire.....	ix
Liste des Figures.....	xiii
Liste des tableaux.....	xxiii
Liste des schémas.....	xxvi
Nomenclatures et symboles.....	xxvii
Réalisations et importantes contributions.....	xxxix
Remerciements.....	xxxiii

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

I. Les énergies non-renouvelables : premier besoin énergétique mondial.....	2
I.1. Les combustibles fossiles.....	2
I.2. Les enjeux environnementaux et climatiques.....	3
II. Vers un avenir sobre en carbone : une révolution industrielle verte.....	6
II.1. Le bilan carbone mondial des différents secteurs d'activité.....	6
II.2. La transition énergétique.....	7
II.2.1. Les énergies renouvelables et électrification.....	8
II.2.2. Le captage, stockage et valorisation de carbone.....	11
III. Processus de l'assemblage moléculaire: de la chimie vers le génie.....	14
III.1. Le mécanisme de cristallisation.....	14
III.2. Caractéristiques fondamentales des solides amorphes et cristallins.....	17
III.3. Principe de l'ingénierie cristalline.....	19
III.3.1. La chimie supramoléculaire.....	20
III.3.2. La chimie de coordination.....	22
III.3.3. Les macrocycles dans la chimie de coordination.....	25
III.4. Les solides poreux cristallins: une nouvelle génération des matériaux	

fonctionnels.....	27
III.4.1. Une variété de solides moléculaires à réseaux poreux.....	27
III.4.2. Les polymères de coordination multidimensionnelles.....	29
III.4.2.1. Architectures moléculaires.....	29
III.4.2.2. Méthodes de synthèse.....	31
III.4.2.3. Design des polymères de coordination poreux et leurs applications pour l'adsorption, stockage et séparation de gaz.....	34
IV. Objectifs et organisation générale de la thèse.....	47
IV.1. Objectifs.....	47
IV.2. Organisation générale de la thèse.....	48
V. Références bibliographiques.....	50

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

I. Introduction.....	73
II. Les tétraazamacrocycles.....	73
II.1. Généralités.....	73
II.2. Cyclen et cyclam: leurs différents isomères conformationnels.....	76
II.3. Les complexes M(cyclam) dans les polymères de coordination.....	79
III. Conception de nouveaux polymères de coordination et études expérimentales.....	84
III.1. Méthodologie.....	84
III.2. Méthodes de caractérisations physico-chimiques.....	87
III.2.1. Spectroscopie infrarouge.....	87
III.2.2. Analyse Thermogravimétrique.....	88
III.2.3. Diffraction des rayons X sur monocristaux et poudre.....	89
III.3. L'analyse de surface de Hirshfeld.....	92
III.4. Propriétés d'adsorption sur les matériaux polymères microporeux.....	93
III.4.1. L'adsorption chimique ou chimisorption.....	93
III.4.2. L'adsorption physique ou physisorption.....	94
III.4.3. Les isothermes d'adsorption.....	95
III.4.4. Principe des dispositifs de mesures et méthodes.....	96

III.4.4.1. La méthode BET.....	96
III.4.4.2. La méthode d'adsorption volumétrique statique.....	98
IV. Références bibliographique.....	100

Chapitre III. Synthèse, étude structurale et caractérisations physico-chimiques d'un nouveau polymère de coordination 3D

I. Introduction.....	110
II. Objectifs.....	110
III. Contribution générale des auteurs.....	111
IV. Article 1.....	112
V. Conclusion	121

Chapitre IV. Synthèses, études structurales, caractérisations physico-chimiques et propriétés d'adsorption de gaz de deux nouveaux polymères de coordination isostructuraux 2D

I. Introduction.....	123
II. Objectifs.....	123
III. Contribution générale des auteurs.....	124
IV. Article 2.....	126
V. Conclusion.....	136

Chapitre V. Synthèses, études structurales et caractérisations physico-chimiques de nouveaux polymères de coordination à couches 2D intercalées

I. Introduction.....	138
II. Objectifs.....	138
III. Contribution générale des auteurs.....	139
IV. Article 3.....	140
V. Conclusion.....	152

Chapitre VI. Conclusions et futures perspectives

I. Conclusions.....	154
II. Futures perspectives.....	156
III. Références bibliographiques.....	157

Annexes/ Appendices. Informations supplémentaires

Annexe 1: Informations supplémentaires de l'article 1.....	161
Annexe 2: Informations supplémentaires de l'article 2.....	172
Annexe 3: Informations supplémentaires de l'article 3.....	205

Liste des Figures

Chapitre I: contexte de la thèse et état de l'art		Pages
Figure 1.	Principe de la machine à vapeur de James Watt qui a permis le développement de l'ère industrielle.	3
Figure 2.	Graphique représentant l'augmentation du besoin mondial en combustibles fossiles, principaux émetteurs de CO ₂ , depuis l'ère de la révolution industrielle.	4
Figure 3.	L'évolution de la concentration du CO ₂ atmosphérique, et projection future sur le changement climatique dépendant des émissions nettes de gaz à effet de serre.	5
Figure 4.	Évolution et prévision de la production d'électricité par source d'énergie.	8
Figure 5.	Principales sources d'énergies renouvelables pour la production de l'électricité.	9
Figure 6.	Fonctionnement de la pile à combustible utilisée dans les véhicules à hydrogène.	10
Figure 7.	Les trois approches industrielles envisagées pour le captage de CO ₂ .	12
Figure 8.	Illustration des différentes étapes pour le processus de cristallisation; sursaturation, nucléation et croissance cristalline.	15
Figure 9.	Images SEM montrant la différence de forme entre le composé cristallin et amorphe.	16
Figure 10.	Une représentation schématique du type d'arrangement moléculaire dans les différentes phases solides : cristalline et amorphe, B) les diagrammes de DRX typiques pour un solide cristallin et amorphe, C) les courbes montrant la présence ou l'absence des points de fusion pour les solides cristallins et amorphes.	18
Figure 11.	a) Les motifs de liaisons hydrogène des groupes DAT b) formation des structures supramoléculaire et métallosupramoléculaire via des liaisons hydrogène à partir de la molécule 2,4-Diamino-6-(4-pyridyl)-1,3,5-triazine	21

	(pyDAT).	
Figure 12.	Représentation des sites de reconnaissance suivant la tectonique moléculaire en chimie supramoléculaire.	22
Figure 13.	Les trois principaux modèles de combinaison de l'ion métallique avec la fonction carboxylate.	23
Figure 14.	Exemples de formes de ligands mono et polytopiques pour la construction des liaisons de coordination avec des cations métalliques M^{n+} .	24
Figure 15.	A) Les différentes géométries de coordination d'un ion métallique, M représente l'ion métallique et Y l'hétéroatome, B) exemples de clusters inorganiques.	25
Figure 16.	Quelques exemples de ligands macrocycliques conçus pour le design de complexes de coordination. a) 1,4,7-cyclononane, b) porphyrine, c) phtalocyanine d) crown.	26
Figure 17.	Les différents types de matériaux poreux. a) Zéolite b) Metal-Organic Framework ou polymère de coordination poreux c) Polyoxometalate based Metal-Organic Framework d) Covalent Organic Framework e) Hydrogen-bonded Organic Framework.	28
Figure 18.	Les différents arrangements structurels des polymères de coordination mono, bi ou tridimensionnels à partir des ligands organiques et des connecteurs métalliques.	30
Figure 19.	Les différentes voies de préparation des PCs.	32
Figure 20.	Quelques exemples de la série des ligands ditopiques utilisés pour illustrer la formation de la série des réseaux isoréticulaires à MOF-5.	35
Figure 21.	La synthèse solvothermale des NU-109 et NU-110 et représentation 3D de leurs structures cristallines montrant le mode de coordination ainsi que leurs différents types de pores.	37
Figure 22.	a) La synthèse hydrothermale du MIL-53, b) isotherme d'adsorption-désorption du CO_2 montrant la flexibilité structurale en fonction de l'augmentation de la pression, c) évolution de l'ouverture de la taille des pores entre les phases LP et NP du MIL-53.	39
Figure 23.	Les quatre différentes structures du MIL-88-A,B,C,D avec les ligands	41

	correspondants montrant le comportement respiratoire lors de l'adsorption et désorption des molécules de solvant.	
Figure 24.	a) l'entité inorganique d'oxo-cluster de Zr et le ligand tritopique CPCDC b) transformation réversible de la structure cristalline du DUT-98.	42
Figure 25.	Représentation schématique de la construction de polymères de coordinations poreux à partir d'ions métalliques mixtes (haut) et à partir de mix de ligands (fonctionnalisés ou non) conduisant à des structures multivariées de PCPs.	43
Figure 26.	Représentation montrant l'augmentation de la perméabilité au CO ₂ de la membrane mixte Ti ₅ UIO-66/PIM-1 par rapport à une membrane UIO 66/PIM-1 après l'échange cationique optimal des Zr ⁴⁺ par Ti ⁴⁺ .	45
Figure 27.	Illustration schématique pour la construction des structures interpénétrées et non-interpénétrées du SALEM-3 et SALEM-4 suivant la méthode post-synthétique d'échange de ligand.	46
Figure 28.	La synthèse solvothermale sous atmosphère d'argon du PCP ayant la plus haute surface spécifique DUT-60 et représentation 3D de la structure cristalline montrant le mode de coordination ainsi que la surface des pores.	47

Chapitre II: Aperçu sur les tetraazamacrocycles et méthodologie

Figure 29.	Représentation schématique simplifiée d'un complexe de tetraazamacrocycle [M(TAM)] ⁿ⁺ .	74
Figure 30.	A) Représentation des structures moléculaires des complexes macrocycliques cyclam et cyclen (R= H et/ou groupement fonctionnel N-substitué, L ₁ /L ₂ ligands de pontage). B) Quelques exemples de dérivés de complexes de cyclam et cyclen pour des applications a, b et c) médicale; d et e) catalyse (réduction de CO ₂) et f) détection moléculaire.	75
Figure 31.	Les trois isomères conformationnels de configuration cis trouvés dans les complexes M(cyclam) et M(cyclen).	77
Figure 32.	Les cinq isomères conformationnels de configuration trans dans les complexes M(cyclam).	78

Figure 33.	Les différents environnements de coordination de l'isomère stable trans-III dans les complexes de coordination M(cyclam).	79
Figure 34.	Représentation de l'effet de dégénérescence des orbitales moléculaires dans les différentes géométries des complexes Cu(cyclam) expliquant l'effet Jahn-Teller.	80
Figure 35.	Exemples de ligands polycarboxylates et tetraazamacrocycles M(cyclam) utilisés dans la littérature avec des ions métalliques de transition pour la préparation de polymères de coordination.	81
Figure 36.	Les ligands tetracarboxyliques proposées dans ce présent travail en combinaison avec le cyclam. 1) dianhydride pyromellitique (PMDA), 2) 1,2,4,5-tétrakis(4- carboxyphényl)benzène (H ₄ TCPB), 3) Biphenyl-3,3',5,5'- tetracarboxylic (H ₄ BPTC), 4) [1,1':4',1''-terphényl]-3,3'',5,5'' tetracarboxylique (H ₄ TPTC).	85
Figure 37.	Les sept polymères de coordination synthétisés dans ce présent travail en utilisant un mix de ligands (cyclam et les ligands tetracarboxylates 1-4) et des ions métalliques de transition tel que Zn(II), Ni(II) et Cu(II).	86
Figure 38.	Classification des isothermes d'adsorption-désorption selon l'IUPAC.	96
Figure 39.	Représentation schématique de l'appareil de BET montrant le port de dégazage et le port d'adsorption pour les mesures des isothermes.	97
Figure 40.	Représentation schématique de l'appareil volumétrique statique.	99

Article 1: Synthesis, characterization and Hirshfeld surface analysis of a mixed-ligand copper (II) coordination polymer from 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane and pyromellitic dianhydride.

Figure 1.	Synthetic route for compound [Cu(H ₂ btca) ₂ (H ₂ O) ₂ Cu(cyclam)]·H ₂ O	114
Figure 2.	Coordination modes of H ₄ btca found in the coordination complexes.	116
Figure 3.	ORTEP diagram for the molecular unit of [Cu(H ₂ btca) ₂ (H ₂ O) ₂ Cu(cyclam)]·H ₂ O.	116
Figure 4.	Views of the crystal structure of complex [Cu(H ₂ btca) ₂ (H ₂ O) ₂	117

Cu(cyclam)]·H₂O. a) Pictorial depiction of 2D sheet running diagonally to ac plane, b) 2D sheets connected to [Cu(cyclam)(H₂O)]²⁺ units involving bridging oxygen atoms of coordinated water ligand, c) 3D view of the crystal structure.

Figure 5. a) Molecular Hirshfeld d_{norm} , d_i and d_e surfaces mapped on H₂btca²⁻ ligand in [Cu(H₂btca)₂(H₂O)₂Cu(cyclam)]·H₂O, b) 2D fingerprint plots with relative contributions in percentage of various intermolecular contacts to HS area. 119

Article 2: Flexible and porous 2D layered structures based on mixed-linker metal–organic frameworks for gas sorption studies.

Figure 1. Single-crystal structures of IRHs-5. Unless stated otherwise carbon atoms are shown in gray, oxygen atoms in red, nitrogen atoms in blue, and zinc atoms in green. (a) 1D polymeric chain. (b) Comparison of the crystal structure of 2D frameworks of the as synthesized, after solvent exchange with dichloromethane (DCM) and activated by heating. (c) View showing the 1D channels filled with DMF molecules. 130

Figure 2. Comparison of the hydrogen bonds observed in 2D frameworks of the crystal structures of (a) the as-synthesized IRHs and after solvent exchange and (b) IRHs after activation. 131

Figure 3. Comparison of experimental PXRD patterns with simulated patterns from the SCXRD data. (a)–(c) As-synthesized IRHs-5, solvent exchanged and activated respectively. 132

Figure 4. TG curves of the as-synthesized IRHs-5, solvent exchanged and activated. 132

Figure 5. N₂ adsorption isotherms at 77 K for activated IRHs-4 (STP). Inset: pore size distribution. 133

Figure 6. (a) and (b) Adsorption isotherms of CO₂, CH₄ and N₂ for IRHs-(4 and 5) respectively. 133

Figure 7. a) and (b) Comparison between the measured PXRDs of activated IRHs-(4 and 5) and the measured PXRDs after 10 CO₂ adsorption–desorption cycles. 133

Figure 8. IAST simulated adsorption selectivity of the equimolar binary mixtures at 134

298 K as a function of bulk pressure for (a) IRH-4 and (b) IRH-5.

Article 3: Design, structural characterization and Hirshfeld surface analysis of Ni(II) and Zn(II) coordination polymers using mixed linker synthetic strategy based on tetratopic and macrocyclic N-donor ligands.

Figure 1.	Mixed ligand coordination polymers (1–4) synthesized in this work.	144
Figure 2.	Representation of the crystal structure of 1 . (a) View showing the 1D polymer chains formed by coordination between H ₂ BPTC and metallocyclam which are further joined by hydrogen bonds to generate the 2D layer. (b) View showing three adjacent stacked layers, with one in pink for clarity.	144
Figure 3.	Representation of the crystal structure of 2 . (a) View showing the coordination mode in the 2D layer. (b) View showing three adjacent stacked layers with one in pink for clarity.	145
Figure 4.	Representation of the crystal packing of 3 . (a) view showing the coordination mode in the 2D single layer. (b) view showing three adjacent stacked sheets with one in pink.	146
Figure 5.	Representation of the crystal structure of 4 . (a) View showing the coordination mode in the 2D single layer. (b) View showing the packing of three layers in which one is marked in pink for clarity.	147
Figure 6.	Hirshfeld surfaces with 2D fingerprint plots generated for molecular units of 1 (a) and 2 (b). Over the HS d_{norm} , d_e and d_i are mapped.	148
Figure 7.	Hirshfeld surfaces with 2D fingerprint plots generated for molecular units of 3 (a) and 4 (b). Over the HS d_{norm} , d_e and d_i are mapped.	148
Figure 8.	Percentage contribution of intermolecular interactions to the Hirshfeld surface areas for compounds 1–4 .	149

Chapitre VI. Conclusions et futures perspectives

Figure 41.	Complexes bismacrocyliques avec des ions métalliques de transition.	157
------------	---	-----

Annexe 1. Informations supplémentaires de l'article 1.

Figure S1.	FTIR spectra of $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btca})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{cyclam})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, PMDA and cyclam.	163
Figure S2.	TG-DTA curves for $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btca})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{cyclam})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.	163
Figure S3.	Six possible configurations of the cyclam ligand.	164
Figure S4.	Comparison of the measured PXRD (blue) with the simulated pattern (red) calculated from the SCXRD data for $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btca})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{cyclam})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.	164

Annexe 2. Informations supplémentaires de l'article 2.

Figure S1.	Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the asymmetric unit of as-synthesized IRH-4. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.	176
Figure S2.	Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the asymmetric unit of solvent exchanged IRH-4. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.	177
Figure S3.	Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the asymmetric unit of activated IRH-4. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.	177
Figure S4.	Crystal structure of as-synthesized IRH-4. Unless stated otherwise carbon atoms are shown in green, oxygen atoms in red, nitrogen atoms in blue and copper atoms in green. (a) 1D polymeric chain. (b) 2D frameworks with N, N'-dimethylformamide (DMF). (c) View showing the 1D microchannels filled with DMF molecules.	178
Figure S5.	Crystal structure of solvent exchanged IRH-4. Unless stated otherwise carbon atoms are shown in green, oxygen atoms in red, nitrogen atoms in blue and copper atoms in violet. (a) 1D polymeric chain. (b) 2D	179

	frameworks after solvent exchanged with dichloromethane (DCM). (c) View showing the 1D microchannels filled with DCM.	
Figure S6.	Crystal structure of activated IRH-4. Unless stated otherwise carbon atoms are shown in green, oxygen atoms in red, nitrogen atoms in blue and zinc atoms in green. (a) 1D polymeric chain. (b) 2D frameworks after solvent exchanged with dichloromethane (DCM). (c) View showing the 1D microchannels filled with DCM molecules. Hydrogen atoms attached to carbon atom have been omitted for clarity excepted for DCM molecules. Hydrogen bonds are shown as dotted lines.	180
Figure S7.	Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the asymmetric unit of as-synthesized IRH-5. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.	181
Figure S8.	Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the asymmetric unit of solvent exchanged IRH-5. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.	181
Figure S9.	Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the asymmetric unit of activated IRH-5. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.	182
Figure S10.	Crystal structure of solvent exchanged IRH-5. Unless stated otherwise carbon atoms are shown in green, oxygen atoms in red, nitrogen atoms in blue and zinc atoms in green. (a) 1D polymeric chain. (b) 2D frameworks after solvent exchanged with dichloromethane (DCM). (c) View showing the 1D microchannels filled with DCM molecules.	182
Figure S11.	Crystal structure of activated IRH-5. Unless stated otherwise carbon atoms are shown in green, oxygen atoms in red, nitrogen atoms in blue and copper atoms in green. (a) 1D polymeric chain. (b) 2D frameworks. (c) View showing the 1D microchannels.	184
Figure S12.	Comparison of the simulated from the SCXRD data and the experimental	198

	PXRD patterns. (a)-(c) as-synthesized, solvent exchanged and activated IRHs-4 respectively.	
Figure S13.	Comparison of FTIR spectra of as-synthesized, solvent exchanged and activated IRHs-4.	199
Figure S14.	Comparison of FTIR spectra of as-synthesized, solvent exchanged and activated IRHs-5.	199
Figure S15.	Thermogravimetric analysis curve of as-synthesized, solvent exchange and activated IRHs-5.	200
Figure S16.	Cycles of adsorption-desorption of CO ₂ for IRHs-(4 and 5) respectively.	200
Figure S17.	Pure gas isotherms data and dual-site Langmuir–Freundlich (DSLFF) fitting models for IRH-4. DSLFF fitting models are shown in lines, real data in Symbols.	201
Figure S18.	Pure gas isotherms data and dual-site Langmuir–Freundlich (DSLFF) fitting models for IRH-5. DSLFF fitting models are shown in lines, real data in Symbols.	201
Figure S19.	IAST simulated adsorption isotherms for the equimolar (a) CO ₂ /CH ₄ and (b) CO ₂ /N ₂ mixtures at 298 K from IAST for IRH-4.	202
Figure S20.	IAST simulated adsorption isotherms for the equimolar CO ₂ /CH ₄ and CO ₂ /N ₂ mixtures at 298 K for IRH-5.	203
Figure S21.	IAST simulated adsorption uptake of CO ₂ /CH ₄ and CO ₂ /N ₂ mixtures in IRH-4 as a function of CO ₂ mole fraction at 298 K and 1000 KPa.	203
Figure S22.	IAST simulated adsorption uptake of CO ₂ /CH ₄ and CO ₂ /N ₂ mixtures in IRH-5 as a function of CO ₂ mole fraction at 298 K and 1000 KPa.	204

Annexe 3. Informations supplémentaires de l'article 3.

Figure S1.	Comparison of the IR spectra of 1 , 2 , H ₄ BPTC and cyclam ligands.	208
Figure S2.	Comparison of the IR spectra of 4 , 5 , H ₄ TPTC and cyclam ligands.	208
Figure S3.	Thermal atomic displacement ellipsoid plot for 1 with the atomic numbering scheme. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level and hydrogen atoms are shown as sphere of arbitrary size.	209

Figure S4.	Thermal atomic displacement ellipsoid plot for 2 with the atomic numbering scheme. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level and hydrogen atoms are shown as sphere of arbitrary size.	209
Figure S5.	Thermal atomic displacement ellipsoid plot for 3 with the atomic numbering scheme. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level and hydrogen atoms are shown as sphere of arbitrary size.	210
Figure S6.	Thermal atomic displacement ellipsoid plot for 4 with the atomic numbering scheme. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level and hydrogen atoms are shown as sphere of arbitrary size.	210
Figure S7.	Comparison of experimental PXRD patterns (at 25 and 380°C) with simulated patterns from the SCXRD data for 1 .	214
Figure S8.	Comparison of experimental PXRD patterns (at 25 and 380°C) with simulated patterns from the SCXRD data for 2 .	214
Figure S9.	Comparison of experimental PXRD patterns (at 25 and 380°C) with simulated patterns from the SCXRD data for 3 .	215
Figure S10.	Comparison of experimental PXRD patterns (at 25 and 380°C) with simulated patterns from the SCXRD data for 4 .	215
Figure S11.	PXRD pattern of the final residue (ZnO) obtained from the thermal decomposition of 1 .	216
Figure S12.	PXRD pattern of the final residue (Ni and NiO) obtained from the thermal decomposition of 2 .	216
Figure S13.	PXRD pattern of the final residue (Ni and NiO) obtained from the thermal decomposition of 3 .	217
Figure S14.	PXRD pattern of the final residue (ZnO) obtained from the thermal decomposition of 4 .	217
Figure S15.	Thermogravimetric analysis of 1 .	218
Figure S16.	Thermogravimetric analysis of 2 .	218
Figure S17.	Thermogravimetric analysis of 3 .	219
Figure S18.	Thermogravimetric analysis of 4 .	219

Liste des tableaux

Chapitre II: Aperçu sur les tetraazamacrocycles et méthodologie		Pages
Tableau 1.	Récapitulatif de certains polymères de coordination de la littérature utilisant des ligands polycarboxylates avec le tetraazamacrocycle cyclam et certains de ses dérivés.	82
 Article 1: Synthesis, characterization and Hirshfeld surface analysis of a mixed-ligand copper (II) coordination polymer from 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane and pyromellitic dianhydride.		
Table 1.	Coordination complexes of btca and metal cyclam combination reported to date under different condition reactions.	117
 Article 3: Design, structural characterization and Hirshfeld surface analysis of Ni(II) and Zn(II) coordination polymers using mixed linker synthetic strategy based on tetratopic and macrocyclic N-donor ligands.		
Table1.	Crystallographic data of complexes 1–4.	143
 Annexe 1. Informations supplémentaires de l'article 1.		
Table S1.	Crystallographic data of $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btca})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{cyclam})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.	165
Table S2.	Geometric parameters (Å, °) observed in $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btca})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{cyclam})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	166
Table S3.	Hydrogen bonds for $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btca})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{cyclam})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.	171

Annexe 2. Informations supplémentaires de l'article 2.

Table S1.	Crystallographic Data of as-synthesized, solvent exchanged and activated IRH-4.	185
Table S2.	Crystallographic Data of as-synthesized, solvent exchanged and activated IRHs-5.	186
Table S3.	Bond lengths (Å) observed in as-synthesized IRH-4.	186
Table S4.	Bond angles (°) observed in as-synthesized IRH-4.	187
Table S5.	Hydrogen bond geometry (Å, °) of as-synthesized IRH-4.	188
Table S6.	Bond lengths (Å) observed in solvent exchanged IRH-4.	188
Table S7.	Bond angles (°) observed in solvent exchanged IRH-4.	189
Table S8.	Hydrogen bond geometry (Å, °) of solvent exchanged IRH-4.	189
Table S9.	Bond lengths (Å) observed in Activated IRH-4.	190
Table S10.	Bond angles (°) observed in activated IRH-4.	191
Table S11.	Hydrogen bond geometry (Å, °) of activated IRH-4.	191
Table S12.	Bond lengths (Å) observed in as-synthesized IRH-5.	192
Table S13.	Bond angles (°) observed in as-synthesized IRH-5.	192
Table S14.	Hydrogen bond geometry (Å, °) of as-synthesized IRH-5.	193
Table S15.	Bond lengths (Å) observed in solvent exchanged IRH-5.	193
Table S16.	Bond angles (°) observed in solvent exchanged IRH-5.	195
Table S17.	Hydrogen bond geometry (Å, °) of solvent exchanged IRH-5.	195
Table S18.	Bond lengths (Å) observed in activated IRH-5.	196
Table S19.	Bond angles (°) observed in activated IRH-5.	197
Table S20.	Hydrogen bond geometry (Å, °) of activated IRH-5.	197
Table S21.	Dual-site Langmuir–Freundlich model parameters for real adsorption isotherms fitting of IRHs-(4 and 5).	202

Annexe 3. Informations supplémentaires de l'article 3.

Table S1.	Selected bond distances (Å) and angles (°) for 1 .	211
Table S2.	Hydrogen bond geometry (Å, °) for 1 .	211
Table S3.	Selected bond distances (Å) and angles (o) for 2 .	211
Table S4.	Hydrogen bond geometry (Å, °) of 2 .	212
Table S5.	Selected bond distances (Å) and angles (o) for 3 .	212
Table S6.	Hydrogen bond geometry (Å, °) of 3 .	212
Table S7.	Selected bond distances (Å) and angles (°) for 4 .	213
Table S8.	Hydrogen bond geometry (Å, °) of 4 .	213

Liste des schémas

Article 2: Flexible and porous 2D layered structures based on mixed-linker metal–organic frameworks for gas sorption studies.

Scheme 1. Synthetic method to prepare IRHs-(4 and 5).

129

Nomenclatures et symboles

0D:	Zéro Dimensionnel
1D:	Monodimensionnel
2D:	Bidimensionnel
3D:	Tridimensionnel
Å:	Angstrom
ATD:	Analyse Thermique Différentielle
ATG:	Analyse Thermogravimétrique
a.u.:	Atomic Unit
BDC:	Benzène-Dicarboxylate
BET:	Brunauer-Emmet-Teller
BTB:	Tris-Carboxyphenyle-Benzène
BTC:	Benzène-Tricarboxylate
BTCA ou BTETC:	Benzène-Tetracarboxylate
BPDC:	Biphényle-Dicarboxylate
BPTC:	Biphényle-Tétracarboxylate
BPYDC:	Bipyridine-Dicarboxylate
°C:	Degré Celsius
CDA:	Captage Direct de L'air
CIF:	Crystallographic Information File
cm:	Centimètre
COF:	Covalent-Organic Framework
CSCV:	Captage, Stockage et Valorisation de Carbone
Cyclam:	1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane
DAT:	Diaminotriazinyle
DCM:	Dichloromethane

DEF:	N,N-Diéthylformamide
DMA:	N,N-Diméthylacetamide
DMF:	N,N-Diméthylformamide
DMSO:	Diméthylsulfoxyde
DRX ou SCXRD:	Diffraction des Rayons X sur Monocristaux
DUT:	Dalian University of Technology
EtOH:	Éthanol
FTIR:	Fourier Transform Infrared spectroscopy
FWHM:	Full Width Half Maximum
g:	Gramme
GCMC:	Grand Canonical Monte Carlo
GES:	Gaz À Effet de Serre
GMA:	Méthacrylate De Glycidyle
HCl:	Chlorure d'Hydrogène
HF:	Acide Fluorhydrique
HKUST:	Hong Kong University of Science and Technology
HOF:	Hydrogen-Bonded Organic Framework
HS:	Hirshfeld Surface
IAST:	Ideal Adsorbed Solution Theory
IRH:	Institut de Recherche sur L'Hydrogène
IRMOF:	Isorecticular Metal-Organic Framework
IUPAC:	International Union of Pure and Applied Chemistry
J:	Joule
JT:	Jahn-Teller
K:	Degré Kelvin
KHz:	Kilohertz
kJ:	Kilojoule
kPa:	Kilopascal

L:	Litre
LP:	Large Pores
m:	Mètre
1-MCP:	1- Méthylcyclopropène
MeOH:	Méthanol
MFM:	Manchester Framework Material
mg:	Milligramme
MHz:	Mégahertz
MIL:	Matériaux de l'Institut Lavoisier
min:	Minutes
MOF:	Metal-Organic Framework
mol:	Mole
MTB:	Méthanetrayltetrabenzate
NDC:	Naphtalène-Dicarboxylate
nm:	Nanomètre
NP:	Narrow Pores
NU:	Northwestern University
Ortep:	Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot
P:	Pression
Pa:	Pascal
PC:	Polymère de Coordination
PCP:	Polymère de Coordination Poreux
PDC:	Pyrène-Dicarboxylate.
PDRX:	Diffraction des Rayons X sur Poudre
pH:	Potential of Hydrogen
PIM:	Polymers of Intrinsic Microporosity
POMOF:	Polyoxométallate Based Metal-Organic Framework
ppm:	Partie Par Million

PSLE:	Post-Synthetic Ligand Exchange
SALEM:	Solvent-Assisted Linker Exchange Material
S_{BET} :	Surface spécifique de BET
SBU:	Secondary Building Units
T:	Température
TAM:	Tetraazamacrocycle
TCPB:	Tétrakis-Carboxyphényle-Benzène
TPDC:	Terphényle-Dicarboxylate
UIO:	Universitetet I Oslo
UMCM:	University of Michigan Crystalline Material
V:	Volume
VDW:	Van Der Waals
V_p :	Volume de pores

Réalisations et importantes contributions

Pendant mes trois années de doctorat passées à l'université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), j'ai publié trois articles en tant que 1^{er} auteur et un article en tant que co-auteur (Ferhi, N., et al). Un autre article en tant que co-auteur avec Essalhi, M. et al, a été récemment soumis pour publication. Au total, j'ai publié 5 articles en tant que 1^{er} auteur durant mon parcours en recherche académique.

➤ Publications scientifiques :

1. **Dissem, N.**, Maris, T., Duong, A. A novel microporous 3D Cu(II) coordination polymer obtained from single-crystal to single-crystal transformation: synthesis, characterization, experimental and theoretical gas sorption studies. (Article en construction)
2. **Dissem, N.**, Maris, T., Duong, A. Synthesis, characterization, gas sorption studies and formation of silver nanoparticles from a new mixed ligand coordination polymers containing macrocyclic N-donor ligand. (Article en construction)
3. Ferhi, N., Desalegn Assresahegn, B., Ardila-Suarez, C., **Dissem, N.**, Guay, D, Duong, A. Defective Metal–Organic Framework-808@Polyaniline Composite Materials for High Capacitance Retention Supercapacitor Electrodes. *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, 5, 1, 1235–1243. (IF: 5.76)
4. Essalhi, M., Mohan, M., **Dissem, N.**, Ferhi, N., Abidi, A. Maris. T., Duong, A. Pore architecture modification of cyamelurate based Metal-Organic Frameworks for high selective CO₂ capture at ambient conditions. **2022**. (Soumis)
5. **Dissem, N.**, Ferhi, N., Maris, T., Duong, A. Design, structural characterization and Hirshfeld surface analysis of Ni(II) and Zn(II) coordination polymers using mixed linker synthetic strategy based on tetratopic and macrocyclic N-donor ligands. *J. Mol. Struct.*, **2022**, 1254, 132317. (IF: 3.196).
6. **Dissem, N.**, Essalhi, M., Ferhi, N., Abidi, A., Maris, T. Duong, A. Flexible and porous 2D layered structures based on mixed-linker metal–organic frameworks for gas sorption studies. *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 8727-8735. (IF: 4.390)

7. **Dissem, N.**, Artetxe, B., San Felices, L., Beobide, G., Castillo, O., Ruiz-Bilbao, E., Lezama, L., Haddad, A., Gutiérrez-Zorrilla, J.M. Vivanco, M. D. M. Single-Crystal-to-Single-Crystal Cluster Transformation in a Microporous Arsenomolybdate-Metal-organic Framework. *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 19, 14913–14923. (IF: 5.165)
8. **Dissem, N.**, Prabhjyot, K., Rana, L. K., Thierry, M. Duong, A. Synthesis, characterization and Hirshfeld surface analysis of a mixed-ligand copper (II) coordination polymer from 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane and pyromellitic dianhydride. *Trans. Met. Chem.*, **2021**, 46, 283–290. (IF:1.588)
9. **Dissem, N.**, Artetxe, B., San Felices, L., Lezama, L., Haddad, A. Gutiérrez-Zorrilla, J.M. A Robust Framework Based on Polymeric Octamolybdate Anions and Copper (II) Complexes of Tetradentate N-donor Ligands. *Crystals* **2018**, 8, 20. (IF: 2.144)

➤ **Concours, conférences et workshops:**

1. Le concours d'affiches scientifiques de l'UQTR. 22 Mars 2019
2. Le 6^{ème} *Crystal Engineering and Emerging Materials Workshop of Ontario and Quebec* (CEMWOQ-6). Université Concordia, Montréal, 30 Mai-1 Juin 2019.
3. La 5^{ème} Rencontre Annuelle du CQMF-QCAM, Vidéoconférence virtuelle, Québec, Canada. 28 Mai 2021.

➤ **Enseignement, membre étudiante de comité et co-organisations :**

J'ai eu l'opportunité d'être chargée de cours du CPH-1016 (État de la matière : solide, liquide, gaz) en enseignant deux sessions d'hivers consécutives, en 2019 et 2020 à l'UQTR. J'ai également été membre étudiante du comité de programme des cycles supérieurs (CPCS) pour les années universitaires 2019-2020 et 2021-2022. J'ai contribué aux organisations des symposiums, des colloques et des conférences en étant membre étudiante du CQMF (Centre Québécois sur les Matériaux Fonctionnels), ainsi que la co-organisation du *Mini Interdisciplinary Student Symposium* (MISS-2019) à l'UQTR en étant membre de l'équipe DuongLab.

Remerciements

J'aimerais remercier mes parents, Naila et Tahar, qui, sans eux, je ne serai jamais là où je suis aujourd'hui. Je leur serai à jamais reconnaissante du privilège qu'ils m'ont donné, et ce depuis le jour de ma naissance. Ils m'ont toujours soutenu en m'accordant leur confiance indéfectible et leur support continu, que ce soit moralement ou financièrement.

Je remercie le professeur Adam Duong de m'avoir donné l'opportunité de poursuivre un doctorat au Canada dont j'ai rêvé si longtemps. Il n'a cessé aussi de me soutenir moralement depuis le 1^{er} jour et de m'accorder sa confiance pour que je mène mon projet de manière totalement autonome. Ceci inclut le travail au laboratoire et l'utilisation des équipements variés me permettant de mériter une certaine expertise scientifique et technique. Je le remercie aussi de m'avoir octroyé des activités complémentaires en enseignement pendant les sessions d'hiver 2019 et 2020 (charge de cours), et de m'avoir encadré ardemment pour exceller dans ce que je fais. Ce fut une expérience d'apprentissage incroyable qui, j'en suis certaine, m'aidera à avancer sur la voie de ma carrière universitaire et dans ma vie professionnelle. J'aimerais profiter de cette occasion pour exprimer ma satisfaction quant à ma première expérience en enseignement, j'ai dû travailler énormément pour réussir à la fois de préparer mon cours, veiller à enseigner de la meilleure façon (comme a dit l'artiste Eugène Delacroix : « la première impression est la plus forte »), et à avancer également dans mes travaux de recherche. Une évaluation positive de la part des étudiants était le fruit de mes efforts consentis.

Merci encore une fois Pr. Duong de m'avoir accordé la chance pour participer au concours de bourse d'excellence à l'admission après mon arrivée à l'UQTR. J'en profite pour remercier les membres de comité de programme de cycles supérieurs (CPCS) de leur support et confiance, me permettant de remporter cette bourse d'excellence en tant que candidate nouvellement admise au programme de science de l'énergie et des matériaux. Merci aussi au décanat des études de l'UQTR d'avoir offert des bourses d'aide à la diffusion et ce avec la contribution du directeur de recherche. L'attribution de ces bourses ne peut être qu'une source de motivation pour diffuser nos résultats de recherche, via des publications ou communications, et enrichir davantage nos curriculum vitae.

J'exprime toute ma gratitude à toutes les personnes qui m'ont permis d'avancer dans mes travaux; Dr. Thierry Marris pour la diffraction des rayons X sur poudre et monocristaux, Najmeddine Ferhi pour son support et son temps pour effectuer les mesures d'adsorption de gaz purs, et Mohamed Essalhi pour les mesures en BET. Aussi, je tiens à remercier Dr. Kaur Prabhjot, Dr. Sanil Rajak et Dr. Midhun Mohan qui ont été toujours prêts à aider, que ce soit avec des mots encourageants durant les moments difficiles, ou des informations pertinentes.

Je suis également reconnaissante envers mes amis et certains membres de ma famille, au Canada ou en Tunisie, pour leur amour et soutien que ce soit de près ou de loin. Merci, Hatem de ton amour inconditionnel, ta patience et tes encouragements pendant toutes ces années. Je t'aime.

Finalement, j'exprime mes sincères remerciements au comité d'évaluation d'avoir accepté d'évaluer ma thèse. Je les remercie aussi de leur temps précieux consacré pour lire avec soin mes résultats ci-présents, ainsi que les suggestions très pertinentes.

Chapitre I.

Introduction: Contexte de la thèse et état de l'art

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

I. Les énergies non-renouvelables: premier besoin énergétique mondial

I.1. Les combustibles fossiles

Essayons simplement d'imaginer à quoi ressemblerait notre vie d'aujourd'hui sans l'existence de machines manuelles ou automatiques qui travaillent pour nous? Imaginons maintenant les générations avant le 19^{ème} siècle, comment ont-ils fait pour se déplacer? comment ont-ils communiqué? quels aliments ont-ils mangés?

En effet, à cette époque, toute vie fonctionnait dans le flux d'énergie immédiat du soleil à la Terre. La majeure partie de l'énergie utilisée a été fournie par l'aide des animaux domestiques afin de subvenir à certains besoins de la vie quotidienne, le reste d'énergie venait de la combustion de la biomasse comme le bois ou les cultures ainsi que l'installation des moulins à vent et des roues hydrauliques. Éventuellement, pendant cette période, la concentration moyenne de dioxyde de carbone (CO₂) dans l'atmosphère était restée à peu près constante (~270 ppm) pendant environ un demi-million d'années, offrant des conditions propices à l'exubérance de la vie sur Terre.^{1,2}

Tout a changé pendant la révolution industrielle, qui a commencé vers le milieu du 18^{ème} siècle. Les gens ont découvert une source d'énergie supplémentaire avec une incroyable capacité de travail. Cette source était constituée de combustibles fossiles, essentiellement le pétrole, le charbon, et le gaz naturel. Bien que ces trois combustibles fossiles étaient tous des matières organiques qui dataient de millions d'années, formés essentiellement à partir d'organismes morts coulés sous la surface de la Terre, ils présentent des caractéristiques physico-chimiques assez différentes dues aux différentes conditions géologiques telles que la pression, la température, les roches et les sédiments.^{3,4} Originellement, le charbon vient de la période carbonifère lorsque les arbres sont tombés et ont été recouverts d'eau. Cela fait en sorte que l'oxygène et les bactéries ne pouvaient pas les décomposer et ont été transformés en des roches sombres, carboniques et inflammables. De leurs côtés, le pétrole et le gaz sont constitués majoritairement à partir de minuscules squelettes d'animaux et de matières végétales qui ont été compactés par le poids de l'eau et du sol.

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

Le début de la révolution industrielle a commencé avec le charbon, quand James Watt (1736–1819) a construit une machine à vapeur plus sophistiquée que les précédentes apparitions de moteurs à vapeur, afin de pomper l'eau avec une meilleure efficacité énergétique puis extraire cette ressource naturelle des mines souterraines (Figure 1).⁵ Depuis ce temps, cette machine est devenue le principal moteur de la révolution industrielle, elle a rendu possible la production en série de centaines d'autres inventions simples qui ont conduit à une meilleure qualité de vie. Ces petites inventions ont catalysé une vague de découvertes pionnières et une vague d'innovations transformatrices au 19^{ème} siècle. Les publications prolifiques de percées scientifiques et techniques ont engendré des idées et des technologies innovantes qui ont entraîné la modernisation des sociétés dans de nombreux pays du monde.^{6,7}

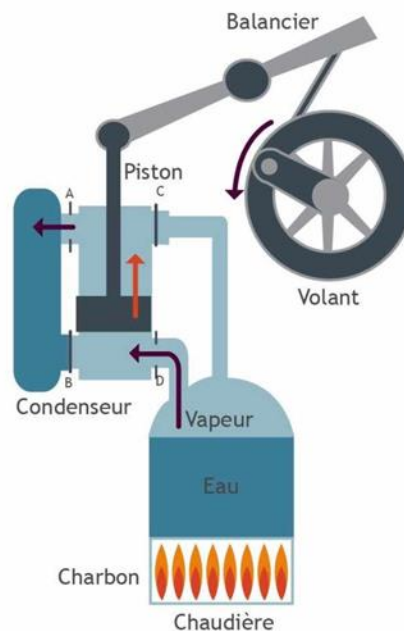


Figure 1. Principe de la machine à vapeur de James Watt qui a permis le développement de l'ère industrielle.

I.2. Les enjeux environnementaux et climatiques

Aujourd'hui, encore au début de la troisième décennie du 21^{ème} siècle, les combustibles fossiles continuent à jouer un rôle dominant dans les systèmes énergétiques mondiaux. Ceci est principalement à l'origine de l'accroissement démographique rapide,

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

passant de 1.5 milliard de personne sur Terre en 1850 à environ 8 milliards en 2021, dont le mode de vie et l'existence même, dépendent de l'accès à de grandes quantités d'énergie fossile.^{8,9}

Malgré l'importance de la croissance industrielle et ses avantages dans la vie moderne actuelle, elle a montré plusieurs impacts négatifs. Non seulement que l'énergie fossile est une énergie dont la quantité est limitée sur Terre, sa composition chimique formée majoritairement de carbone et d'hydrogène dégage des gaz responsables du réchauffement climatique qui est à l'origine de l'intensification de l'effet de serre.^{3,10}

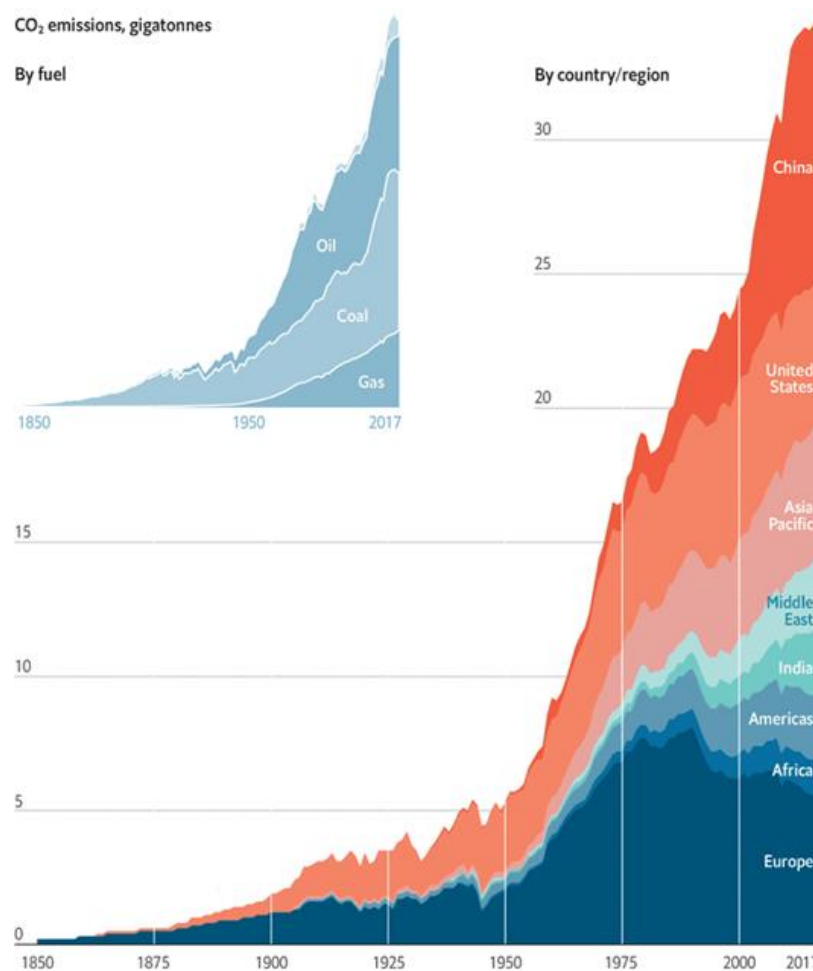


Figure 2. Graphique représentant l'augmentation du besoin mondial en combustibles fossiles, principaux émetteurs de CO₂, depuis l'ère de la révolution industrielle. Source: le Quéré et al. (2018); Global Carbon Project (GCP); Carbon Dioxide Information Analysis Center (CDIAC).¹¹

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

En 2017, les émissions mondiales de CO₂ liées à l'énergie fossile ont atteint les 33 gigatonnes dont la Chine, l'Amérique et l'Inde ont représenté ensemble près de 70% de la hausse de demande d'énergie comme illustrée dans la Figure 2. Aujourd'hui, selon l'Agence Nationale Américaine *Earth Systems Research Laboratoies (ESRL)*, les statistiques ont montré une moyenne mensuelle mondiale atteignant un nouveau niveau le plus élevé jamais enregistré d'environ 420 ppm d'équivalent CO₂ (Figure 3, gauche).¹¹

Les principaux gaz présents naturellement dans l'atmosphère et responsables de la conservation d'une partie de l'énergie solaire sur Terre sont : la vapeur d'eau, le méthane et le CO₂. Ces deux derniers sont émis naturellement dans l'air par les volcans, les feux de forêt et la décomposition de matière organique, mais la nature est si bien faite qu'elle crée son propre équilibre pour réduire le CO₂ moyennant la photosynthèse ou sa dissolution dans les océans. Quant à la vapeur d'eau, elle est éliminée par précipitation. Néanmoins, avec l'augmentation de l'activité humaine, en plus du CO₂ et du méthane, d'autres principaux gaz provenant de la production de l'énergie sont émis, notamment l'ozone (O₃), l'oxyde nitreux (N₂O), des gaz d'oxyde de soufre (S_xO_y) ainsi que les hydrocarbures halogénés.^{12,13}

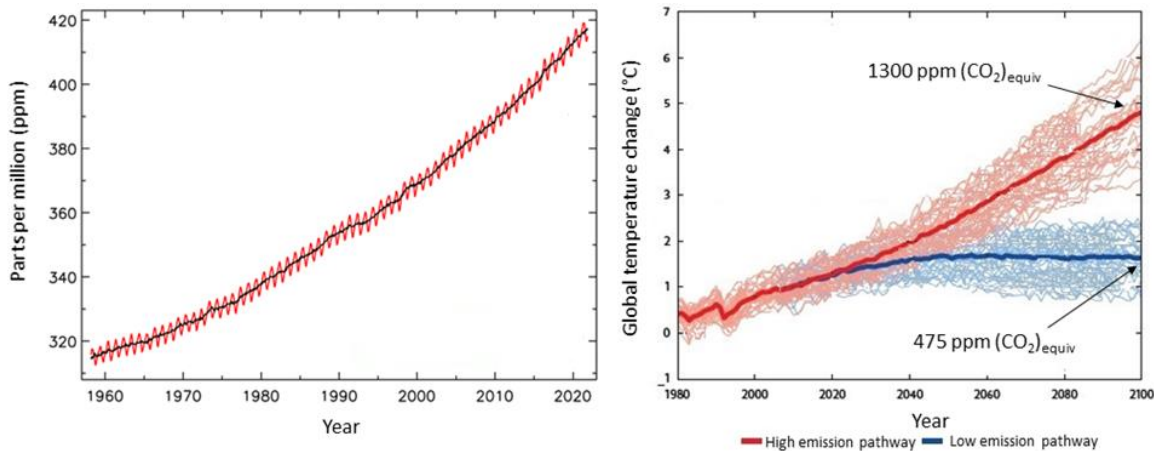


Figure 3. (Gauche) L'évolution de la concentration du CO₂ atmosphérique, source: Earth System Research Laboratory (ESRL)¹⁴; (Droite) Projection future sur le changement climatique dépendant des émissions nettes de gaz à effet de serre, source: Data from Coupled Model Intercomparison Project (CMIP).¹⁵

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

Ce surplus de gaz à effet de serre (GES) n'est pas sans conséquence. Il amène à un dérèglement climatique planétaire ayant des effets désastreux sur l'homme et l'environnement. Aujourd'hui, les effets du réchauffement global se font déjà ressentir après une augmentation moyenne de +1.2°C comparativement à sa valeur préindustrielle. La cascade de conséquences dans les prochaines décennies sera encore plus vertigineuse: (i) l'humidité atmosphérique additionnelle qui mènera à une intensité augmentée des épisodes de précipitation extrêmes, (ii) des vagues de chaleurs encore plus intenses que celles déjà enregistrées, (iii) encore moins de gelées, (iv) un réchauffement accru des océans et une élévation des niveaux de mer et (v) la propagation de la famine dans les pays pauvres et des maladies graves, etc. ^{4,16}

Ainsi, l'ampleur du changement attendu dépend des futures émissions de gaz à effet de serre et des rétroactions climatiques. D'après les projections futures basées sur des modèles climatiques exploités dans un grand nombre de centres de recherche dans le monde, si on continue de dépendre des combustibles fossiles, les concentrations de l'équivalent du CO₂ dans l'atmosphère devraient doubler d'ici 2050 environ et tripler d'ici 2100 (Figure 3, droite). Selon la trajectoire de la totalité des gaz à effet de serre, cela conduira à un réchauffement global moyen d'environ +4,5°C (l'équivalent de 1300 ppm de CO₂ émis). Cependant, un scénario plus optimiste pourra être enregistré où les températures moyennes seront maintenues sous le seuil de +2°C, si et seulement si des mesures sérieuses d'atténuation des GES sont adoptées. ¹⁷

II. Vers un avenir sobre en carbone: une révolution industrielle verte

II.1. Le bilan carbone mondial des différents secteurs d'activité

Bien que la grande part des émissions des GES provienne de la combustion de l'énergie fossile, la réduction de la superficie forestière représente l'une des causes majeures aggravant les conséquences de la présence des gaz anthropiques dans l'atmosphère. Celle-ci provoque la désintégration des précieux puits naturels de carbone, ceux qui grâce au processus de la photosynthèse, absorbent au moins un tiers de l'ensemble des émissions d'origine humaine.¹⁸ Cela concerne majoritairement le secteur de l'agriculture qui est responsable de 80% de la déforestation mondiale incluant l'agriculture

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

paysanne locale ou industrielle (grandes cultures et élevage), et le reste comporte essentiellement la construction d'infrastructure et des bâtiments. Entre 2016 et 2020, les émissions annuelles de carbone dues à la déforestation s'ajoutant aux émissions du secteur agricole ainsi que l'urbanisation ont atteint environ 13 gigatonnes d'équivalent CO₂, ce qui constitue une contribution d'environ 35% des émissions totales de GES d'origine humaine.

19

La production de l'électricité provenant des centrales thermiques reste le premier secteur émetteur de CO₂ dans le monde dégageant lui seul environ 11 gigatonnes d'équivalent CO₂ par an dans l'atmosphère ce qui correspond approximativement à 30% du total des émissions (20% du charbon et 10% du gaz ou pétrole).²⁰ Fournir de l'électricité consiste essentiellement au chauffage et l'éclairage des bâtiments (résidentiels et industriels), l'alimentation des fours et appareils électriques ainsi que le très énergivore secteur du numérique.

Autres principaux secteurs responsables de la production énergétique à partir des ressources non renouvelables sont le secteur du transport (routier, maritime et aérien) ainsi que le secteur industriel pour la fabrication de la matière secondaire (l'acier, textile, plastique, ordinateurs et autres) qui représentent environ 27% des émissions totales de GES correspondant à environ 9,5 gigatonnes d'équivalent CO₂.^{21,22} Le reste des émissions provient d'autres activités notamment le secteur de l'informatique et d'internet ainsi que les réseaux de communications et les data centers.²³

II.2. La transition énergétique

La reforestation constitue le premier pas humanitaire vers la transition énergétique. Cela repose sur l'importance de l'exploitation forestière en reboisant des milliards d'arbres un peu partout sur la planète, ce qui aidera nécessairement à compenser la pollution par le carbone. En outre, la mise en place des nouvelles technologies favorisant la transition énergétique combinée avec une meilleure efficacité énergétique pour baisser l'empreinte écologique serait primordiale. Cette phase transitoire consiste principalement à l'exploitation des énergies renouvelables, la valorisation de la biomasse ainsi que l'approvisionnement du transport pour un avenir zéro émission. Des techniques de captage,

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

de stockage et de valorisation de CO₂ seront aussi des alternatives puissantes et efficaces pour réduire les GES.

II.2.1. Les énergies renouvelables et électrification

Afin de subvenir à leurs besoins énergétiques, un grand nombre de régions et pays du monde utilisent toujours l'électricité en tant qu'énergie secondaire, saisie à partir des énergies primaires non renouvelables notamment le pétrole pur, le charbon et le gaz naturel. Bien que ce dernier présente la plus faible intensité d'émission de GES, certains pays le privilégient et se détournent du pétrole et du charbon. Tandis que d'autres, plus déterminés pour réduire leur impact écologique, se penchent vers les avantages de l'électricité verte résultante en partie des centrales nucléaires et des sources 100% renouvelables.^{24,25} Parmi les énergies renouvelables, on trouve celles dérivées des ressources naturelles de la Terre, exploitées à partir de la chaleur du sol et/ou du soleil ainsi que la force du vent, de l'eau et des marées. Notons qu'à l'heure actuelle, ces filières à production variable n'ont pas encore pris de l'ampleur et comptent uniquement 8% de la production mondiale en électricité, cependant avec l'urgence climatique ils devront augmenter jusqu'à environ 70% en 2050 (Figure 4).²⁶

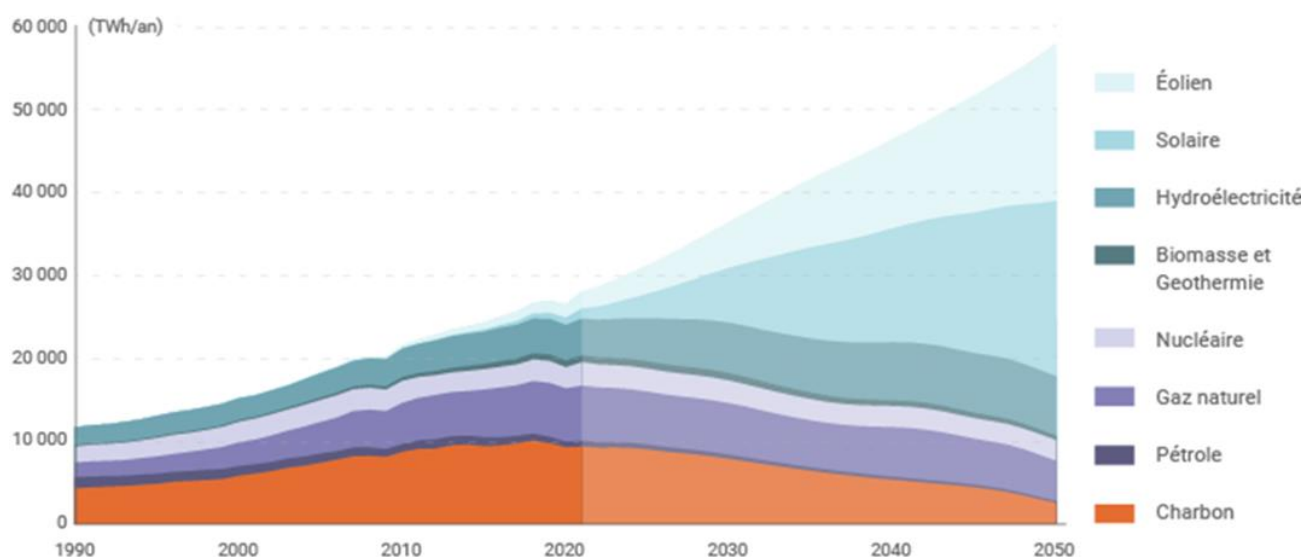


Figure 4. Évolution et prévision de la production d'électricité par source d'énergie, Source: Executive summary de l'Energy Transition Outlook 2021, DNV.²⁴

Ces différentes sources d'énergies propres comportent (Figure 5):

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

- L'énergie solaire qui consiste à la récupération de la lumière du soleil et la transformer en électricité moyennant des panneaux solaires photovoltaïques.
- L'énergie éolienne (terrestre ou maritime) qui utilise l'énergie cinétique du vent pour la transformer en électricité au moyen d'un générateur.
- L'énergie géothermique (profonde ou de surface) consiste à tirer profit de l'énergie de la Terre pour la convertir en électricité et combler les besoins en chauffage et climatisation.
- L'énergie hydraulique qui repose sur la force des courants marins afin de transformer l'énergie cinétique en énergie mécanique puis électrique.
- L'énergie osmotique qui exploite la différence de salinité entre l'eau douce et l'eau salée pour produire l'électricité au moyen d'une turbine.



Figure 5. Principales sources d'énergies renouvelables pour la production de l'électricité.

De même, l'exploitation énergétique de la biomasse végétale, notamment les déchets alimentaires et les microalgues, ont mené à la production de la bioénergie qui

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

pourrait remplacer avantageusement les énergies fossiles. En effet, il s'agit d'un processus de biométhanisation qui se fait grâce à des microorganismes qui décomposent la matière organique végétale afin de produire une énergie propre qui est le gaz naturel renouvelable (GNR) ou biométhane.²⁷ Ce dernier sera injecté dans un réseau gazier et utilisé pour des fins de chaleur et d'électricité.

Autre vecteur énergétique qui représente un gros potentiel de diminution de GES est la production de l'hydrogène vert.²⁸ Bien que ce dernier soit généralement produit par électrolyse de l'eau, qui est un procédé assez dispendieux, les travaux de recherches actuelles sur la photosynthèse artificielle semblent prometteurs, en termes de coût et d'efficacité, pour fabriquer l'hydrogène vert à partir des catalyseurs moléculaires.²⁹ De plus, mimer chimiquement et biologiquement des réactions à partir de la biomasse serait intéressant afin de développer des réacteurs bio-inspirés pour la production de l'hydrogène. L'hydrogène a de nombreuses utilisations potentielles notamment une source de combustible de remplacement pour produire l'électricité ou également comme carburant propre pour le secteur du transport. En effet, il est actuellement utilisé dans des véhicules appelés à hydrogène, ce sont des véhicules électriques qui puisent leur énergie d'une pile à combustible alimentée par ce gaz (Figure 6).^{30,31}

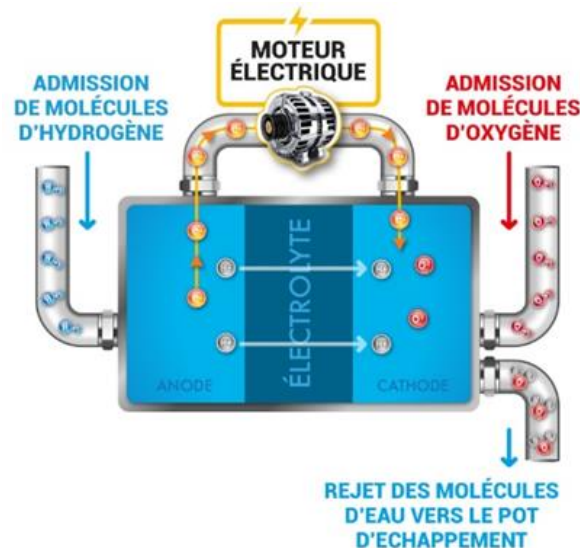


Figure 6. Fonctionnement de la pile à combustible utilisée dans les véhicules à hydrogène.

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

Cette pile à combustible décrit une réaction électrochimique à partir du dihydrogène (H_2) stocké sous pression dans un réservoir et du dioxygène (O_2) qui provient de l'air ambiant pour produire de l'électricité, de la chaleur et de la vapeur d'eau qui s'échappe sous forme de gaz. Ainsi, grâce à la pile à combustible, les émissions pourront être considérablement réduites, mais uniquement si l'hydrogène utilisé est vert et n'est pas extrait d'une source d'énergie fossile.

II.2.2. Le captage, stockage et valorisation de carbone

Au-delà des énergies renouvelables, l'idée d'intégrer des technologies à émissions négatives pour éliminer réellement le CO_2 de l'atmosphère a manifesté beaucoup d'intérêt depuis la dernière décennie. De ce fait, la contribution ainsi que le développement en continu dans les technologies de captage, stockage et valorisation du carbone (CSCV) semblent de plus en plus attrayants pour qu'ils soient appliqués à l'ensemble du système énergétique industriel.³² À l'heure actuelle, plusieurs pays développés, tels que les États-Unis, la Chine et autres, ont commencé l'implantation à grande échelle de ce type de technologie dont plusieurs installations industrielles sont déjà opérationnelles qui capturent des tonnes métriques de CO_2 par année. Ces CSCV sont susceptibles de jouer un rôle clé dans la lutte contre le changement climatique, elles sont censées se multiplier davantage pour atténuer des gigatonnes d'équivalent CO_2 par an d'ici 2050.³³ En effet, l'exploitation de la technologie de captage et le stockage de carbone ne feraient pas seulement diminuer notre empreinte écologique, mais elle serait aussi utile pour la fabrication de produits de valeur tels que la fibre de carbone ou d'autres combustibles notamment le méthanol, le méthane, l'éthylène, etc. D'autres alternatives, seraient d'injecter le CO_2 capturé sous Terre, soit le séquestrer éternellement dans des formations géologiques ou pour prospection pétrolière.^{34,35}

Aujourd'hui, trois approches sont envisagées par les industriels à combustibles fossiles,³⁶ elles sont classées en technologies de captage du carbone notamment en précombustion, post-combustion et oxycombustion. Cette dernière consiste à utiliser l'oxygène pur (O_2) dans la procédure de combustion du carburant, ce qui a l'avantage de limiter la quantité de fumée générée et facilite ainsi la séparation du CO_2 formé (se trouvant en grande concentration) du mélange qui est essentiellement du H_2O (Figure 7.C).

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

Contrairement à l'oxycombustion, dans les méthodes de pré et post-combustion, un mélange d'air est utilisé. Comme son nom l'indique, la post-combustion consiste à récupérer le CO_2 à la sortie de chaudière, lorsque la combustion du carburant est terminée. Le carburant est brûlé pour produire un gaz de combustion formé de N_2 , CO_2 et autres impuretés (SO_x , NO_x) avec de l'énergie thermique qui est convertie en électricité. Le gaz de combustion est injecté dans un système de purification contenant un solvant chimique liquide pour extraire spécifiquement le CO_2 du mélange gazeux. Lorsque le CO_2 se lie aux molécules de solvant chimique liquide, ils forment le couple solvant- CO_2 qui est séparé et dissocié par un procédé thermique, ce qui permet ensuite de régénérer le solvant pour un nouveau cycle de captage (Figure 7A). Les solvants chimiques généralement utilisés pour le captage de CO_2 sont des solutions aqueuses à base d'amines notamment la monoéthanolamine (MEA), la N-méthyl-diéthanolamine (MDEA), la triéthanolamine (TEA) et autres. Ces solvants diffèrent par leur basicité, leur réactivité avec les molécules de CO_2 et donc sur leur degré d'efficacité pour être régénérés. ^{37,38}

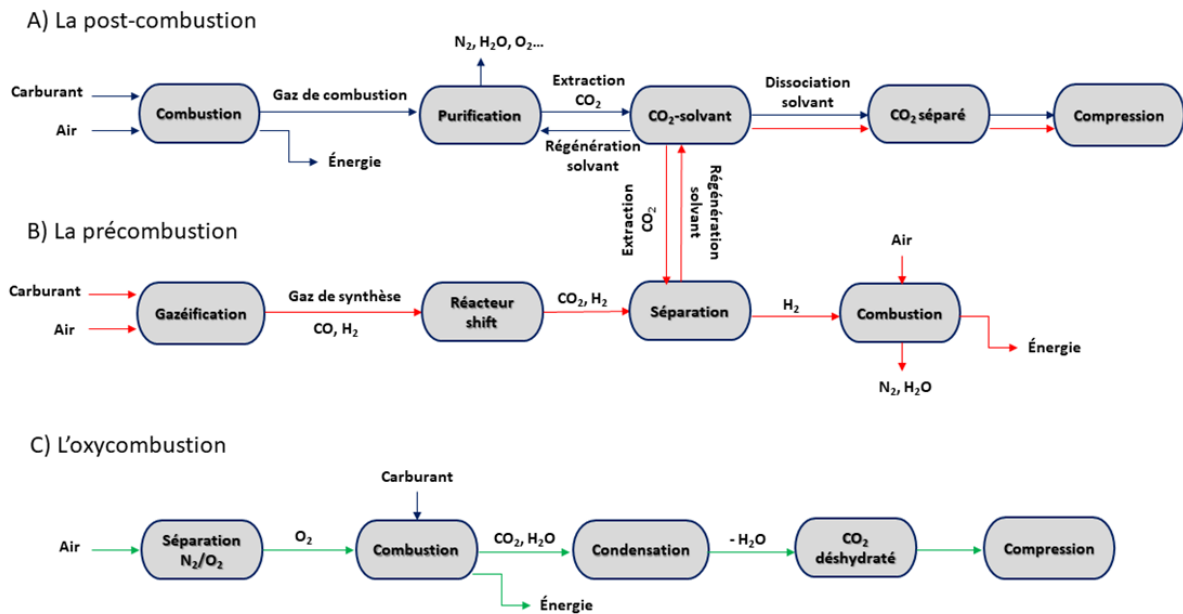


Figure 7. Les trois approches industrielles envisagées pour le captage de CO_2 .

La précombustion implique la capture de CO_2 dans le contenant où le combustible est reformé (ou gazéifié) pour produire le CO (gaz de synthèse) et H_2 . Ces deux produits sont soumis à une réaction de conversion en présence de l'eau (un réacteur shift) pour

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

oxyder le CO en CO₂ avec production additionnelle de H₂. Par la suite le CO₂ est retiré de ce flux gazeux grâce au solvant chimique liquide pour être compressé et stocké, alors que le H₂ est brûlé pour la production de l'énergie avec le dégagement de l'eau comme sous-produit (Figure 7B).

Autre innovation qui a connu récemment un succès particulier, c'est le captage direct de l'air atmosphérique (CDA ou DAC *en anglais*). Cette technique repose sur la séparation du CO₂ d'un flux gazeux formé essentiellement de N₂ et autres particules.³⁹ Ensuite, l'air exempt de CO₂ est renvoyé dans l'atmosphère alors que le CO₂ séparé est capturé dans un matériau filtrant sélectif pour ce type de molécules, généralement un solvant liquide à base d'amines. Lorsque le filtre est saturé de CO₂, il est chauffé à 100°C pour libérer les molécules et les stocker. De la même façon que les industriels à combustibles fossiles, les molécules de CO₂ capturées par CDA seront utilisées pour diverses applications industrielles ou stockées sous Terre.

Bien que ces différents procédés de capture et de stockage de carbone aient atteint un stade industriel avancé, d'autres ajustements sont encore dans le stade de la recherche afin de transcender l'inconvénient d'être coûteux et fortement consommatrices d'énergie. Ces inconvénients sont souvent associés à l'équipement et à l'énergie nécessaire pour les phases de captage et de compression.⁴⁰ En effet, les coûts auraient pu être réduits si un matériau adsorbant sélectif avec une excellente capacité de travail en CO₂ était disponible. Une bonne capacité de travail veut dire qu'une quantité modeste de matériau adsorbant pourrait suffire pour stocker sélectivement le carbone du mélange gazeux et ce à moindre coût énergétique. De ce fait, la recherche fait aujourd'hui un grand pas pour surmonter ces défis, certains travaillent sur des membranes poreuses qui laissent passer certaines molécules pour séparer le CO₂ des autres éléments.⁴¹ D'autres s'intéressent aux poudres métalliques qui ont la capacité de former un produit final composé de CO₂ et d'eau facilement séparables. Ces derniers sont obtenus grâce à l'oxydation de la poudre métallique au contact de l'air où l'oxygène finira par être consommé par le combustible puis la poudre se régénère à nouveau pour un nouveau cycle.⁴² En outre, les polymères de coordination poreux (PCPs) prennent aussi de l'ampleur et pourraient être des matériaux prometteurs pour être utilisés comme adsorbants sélectifs dans ce type de technologie.^{43,44}

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

Dans le cadre de ce travail de thèse, l'attention sera portée sur la conception des PCPs essentiellement pour des applications de stockage de gaz. Un état de l'art sur les différentes méthodes de synthèses de PCs, les différentes architectures moléculaires ainsi que la conception structurale des PCPs feront l'objet de la troisième partie de ce chapitre.

III. Processus de l'assemblage moléculaire: de la chimie vers le génie

III.1. Le mécanisme de cristallisation

La cristallisation consiste à former une substance, se trouvant initialement en solution, en un solide cristallin, dont la pureté, la distribution en taille de cristaux, la morphologie ainsi que la structure solide au niveau moléculaire sont influencées par des facteurs cinétiques et thermodynamiques. De même, le mécanisme de la cristallisation est dirigé par le type, la taille et la forme des molécules impliquées ainsi que leurs propriétés chimiques respectives. Les cristaux peuvent être formés à partir d'une seule espèce d'atomes, de différentes espèces d'ions ou même de grosses molécules comme les protéines ou d'autres macromolécules. Certaines grosses molécules ont plus de difficulté à subir le processus de cristallisation, car leur chimie interne n'est pas très symétrique ou interagit avec elle-même pour éviter la cristallisation.

Selon les conditions opératoires adoptées, chaque cristal formé est considéré différent et unique. Cela fait que, la formation de base mise en place autour du noyau détermine l'intégralité et la diversité des structures cristallines.⁴⁵ La différence des cristaux peut être expliquée par la simple contemplation d'un phénomène parfaitement naturel, celui de la quasi-unicité d'un flocon de neige qui permet d'entrevoir la beauté artistique de ce phénomène chimique.⁴⁶ En effet, quand un flocon en formation se rend dans les strates atmosphériques, les molécules d'eau qui le composent se condensent et prennent leur forme dépendamment des conditions météorologiques, en fonction du degré d'humidité et de température. Ce sont ces dernières qui suscitent la croissance symétrique d'une variété infinie de formes cristallines: en étoile, en aiguille, en plaquettes etc.⁴⁷ Derrière cette image fascinante de cristallisation de l'eau se cache la grande force de cette réaction dans divers

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

aspects et ce, de la simple purification des composés à l'identification des caractères chimiques, voire la découverte de médicaments.⁴⁸

Par définition, un cristal est un solide qui possède une formule moléculaire distinguée où les molécules (ou atomes) qui le caractérisent sont disposées de manière régulière, dans un ordre tridimensionnel, avec des faces et des formes bien définies. Le processus de cristallisation consiste en trois étapes majeures : la sursaturation, la nucléation (ou germination) et la croissance cristalline (Figure 8).

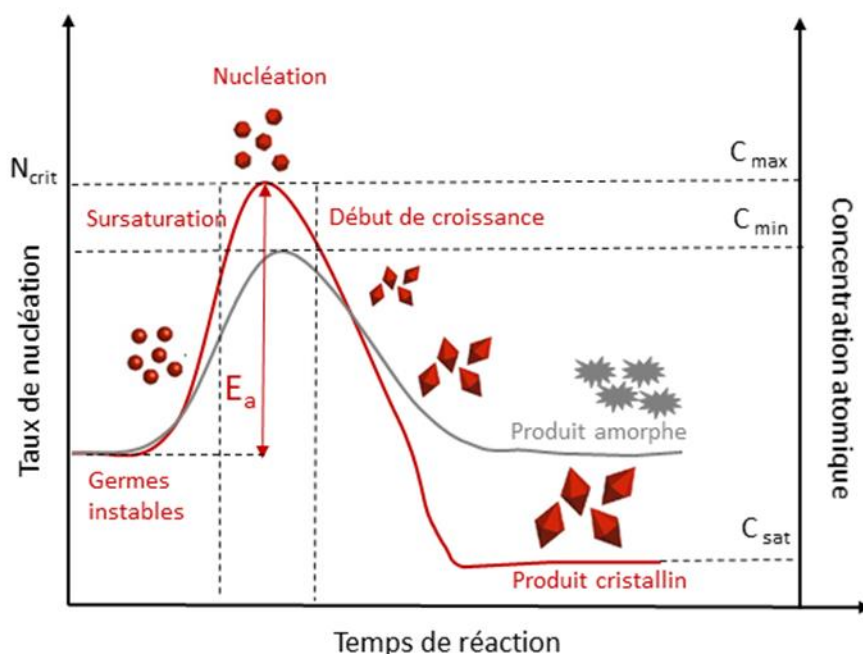


Figure 8. Illustration des différentes étapes pour le processus de cristallisation; sursaturation, nucléation et croissance cristalline.

D'une manière générale, afin de procéder au processus de cristallisation, il faut d'abord solubiliser un mélange de composants moléculaires (soluté) dans un solvant, ensuite réduire la solubilité de ce soluté dans la solution en augmentant sa concentration. La solubilité dépend de certains paramètres, essentiellement la température, le pH, la pression ainsi que la nature du solvant utilisé. Lorsque la concentration de soluté dépasse la solubilité, la solution est dite sursaturée. Ainsi, la sursaturation représente l'écart à la solubilité et constitue en effet la force motrice de la cristallisation.⁴⁹ De ce fait, quatre méthodes courantes permettent d'instituer la sursaturation notamment par l'ajout

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

d'antisolvant, par précipitation, par refroidissement de la solution ainsi que l'évaporation du solvant.^{50,51}

Une fois la sursaturation établie et après un laps de temps, la germination commence en créant des amas d'atomes. Ces derniers se forment puis grossissent légèrement jusqu'à devenir des minuscules germes cristallins visibles thermodynamiquement instables. L'apparition des germes cristallins décrit donc le début du processus de nucléation, au point minimum de sursaturation C_{\min} . Afin de former un germe de taille critique de nucléation (N_{crit}) suffisamment stable pour favoriser son développement, il serait essentiel de franchir une certaine barrière énergétique dite énergie d'activation (E_a).^{52,53} En effet, tout germe de taille supérieure au rayon critique de nucléation est à l'origine des changements structurels. Ces changements nécessitent un apport d'énergie important afin que les clusters formés se développent dans une morphologie bien définie ayant les propriétés d'une phase solide cristalline (Figure 9, droite).

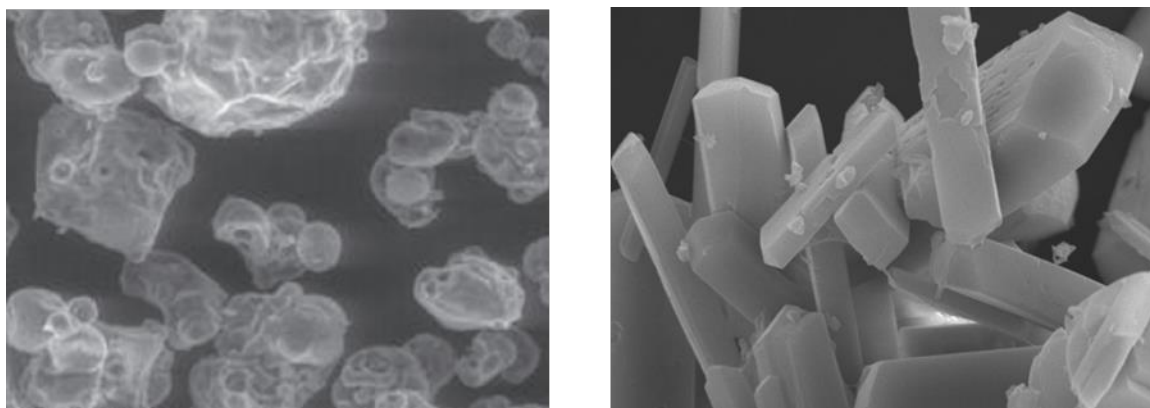


Figure 9. Images SEM montrant la différence de forme entre le composé cristallin (droite) et amorphe (gauche).

Cependant, dans le cas où la barrière d'activation n'a pas été franchie, les agrégats en processus de nucléation se dissocient et peuvent être à l'origine de la formation d'un solide amorphe avec des formes géométriques irrégulières, ou bien se dissoudre complètement en solution s'ils sont suffisamment instables. Un solide amorphe décrit une structure rigide, mais il lui manque une forme bien définie et des bords bien tracés comme sont formés les cristaux (Figure 9, gauche). Outre l'importance de l'apport énergétique, la

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

vitesse à laquelle se fait la germination joue un rôle essentiel. En effet, un refroidissement ou une évaporation rapide des substances fait en sorte que les composants n'ont pas assez de temps afin de s'emboîter suffisamment ce qui peut conduire à un solide dépourvu de structure cristalline.⁵⁴ Une fois que les agrégats stables sont formés, une croissance progressive des cristaux prend lieu et ce jusqu'à épuisement de la sursaturation et le retour du système à l'état d'équilibre thermodynamique.

III.2. Caractéristiques fondamentales des solides amorphes et cristallins

Les solides font partie des trois états fondamentaux de la matière qui incluent les liquides et les gaz. Ils sont identifiés par une structure rigide de molécules, d'ions ou d'atomes disposés de manière ordonnée ou non ordonnée. Ces arrangements ordonnés et non ordonnés ont conduit à la catégorisation des solides comme amorphes et cristallins. En effet, tel que décrit dans la section III.1., un solide cristallin est un matériau qui a des faces et des formes bien définies auxquels les atomes constitutifs se situent dans un réseau répétitif sur de grandes distances atomiques (Figure 10.A). Par conséquent, la caractérisation par diffraction des rayons X (DRX) sur monocristal nous permet d'identifier une structure parfaitement symétrique du réseau cristallin définie par la répétition dans toutes les directions d'une unité structurale, également appelée maille élémentaire. La maille élémentaire est caractérisée par un ensemble de paramètres appelés paramètres de maille définis par les dimensions abc et les angles $\alpha\beta\gamma$. Ces paramètres permettent de définir 7 systèmes cristallins et 14 réseaux de Bravais qui regroupent 32 degrés de symétrie issus de certains nombres de transformations de la maille élémentaire notamment par translation, réflexion, rotation, inversion ou également rotation-inversion. La combinaison de l'ensemble des opérations de symétrie donne un total de 230 groupes spatiaux différents décrivant toutes les symétries cristallines possibles.

Néanmoins, une maille élémentaire ne peut pas être spécifiée pour le composé amorphe puisque les entités sont agrégées sans ordre particulier à moyenne et grande distance au sein du réseau.⁵⁵ L'absence de symétrie dans les solides amorphes se traduit par un halo de diffusion dans le digramme de diffraction sur poudre et une absence totale de pics de Bragg (Figure 10B). Cependant, ces derniers sont aigus et bien identifiés pour un solide cristallin définissant une véritable signature de chaque phase cristalline.

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

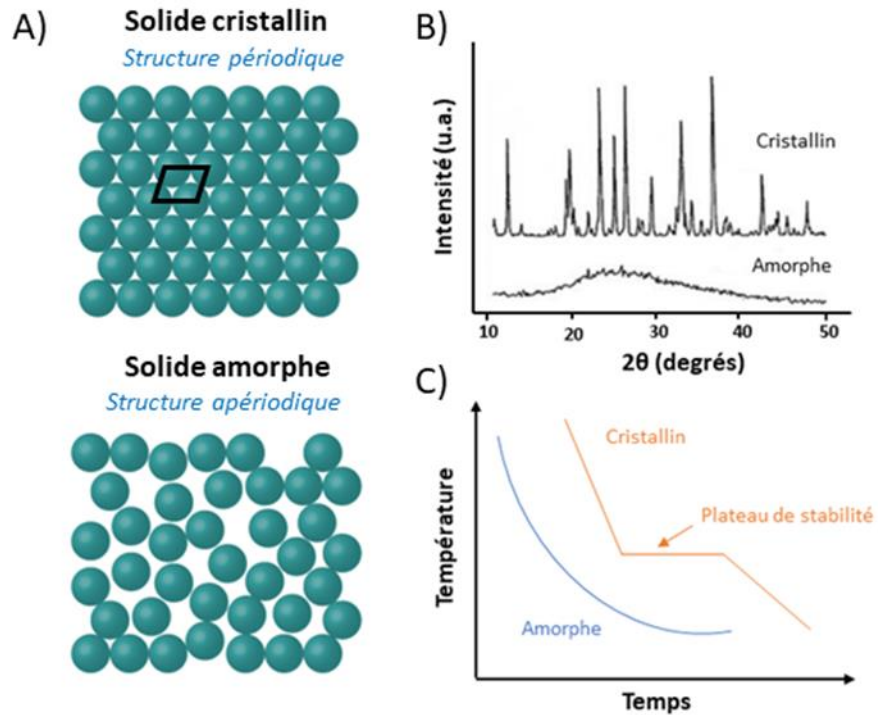


Figure 10. A) Une représentation schématique du type d'arrangement moléculaire dans les différentes phases solides: cristalline et amorphe; la maille élémentaire est représentée en noir, B) les diagrammes de DRX typiques pour un solide cristallin et amorphe, C) les courbes montrant la présence ou l'absence des points de fusion pour les solides cristallins et amorphes respectivement.

Autre particularité des solides cristallins c'est que l'étude de ses propriétés physiques varie selon la direction de la mesure, déduisant un comportement anisotrope. Ces propriétés physiques incluent les propriétés optiques des matériaux, la conductivité thermique et électrique ainsi que la résistance mécanique. Toutefois, le sens de la mesure est sans importance pour les composés amorphes, ce qui conduit à une isotropie, quelle que soit la direction choisie.

D'un point de vue stabilité thermique, l'arrangement apériodique des structures amorphes illustre des forces de liaisons variables entre les atomes ce qui est à l'origine de l'absence d'un point de fusion précis. Un exemple le plus connu des structures amorphes est le verre de quartz (dioxyde de silicium, SiO_2), qui contrairement au cristal de quartz, les tétraèdres SiO_4 qui le composent sont disposés de manière presque aléatoire.⁵⁶ Le solide

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

amorphe a tendance à se ramollir lentement sur une large plage de températures plutôt que d'avoir un point de fusion net et bien défini comme un solide cristallin (Figure 10C). Parmi les solides cristallins se trouvent les solides à réseaux covalents dont le diamant représente le meilleur exemple de ce type de structures rigides ayant un point de fusion dépassant les 3500 °C. Autres principaux types de solides cristallins sont les solides ioniques (ex : NaCl; 801 °C), les solides métalliques (ex : Fe; 1538 °C) et les solides moléculaires (ex : H₂O, 0 °C). Les interactions au sein des solides moléculaires peuvent être très distinctes et influencent ainsi la détermination de leurs points de fusion. Ces interactions comportent des liaisons faibles de van der Waals (VDW), des liaisons hydrogène d'intensité moyenne ou également des liaisons de coordination qui sont plus intenses. Ainsi, la détermination du point de fusion est propre pour chaque solide, cela est souvent dû aux types de particules qui le composent, à la disposition des particules et à la force des attractions entre elles.

III.3. Principe de l'ingénierie cristalline

L'ingénierie cristalline concerne principalement les solides moléculaires, qui cible la conception rationnelle de nouveaux matériaux fonctionnels dans différents domaines de recherche notamment en chimie et biochimie, physique, informatique, sciences pharmaceutique, science de la Terre et de l'environnement.^{57,58} Ceci tient compte essentiellement de trois aspects fondamentaux incluant : i) la compréhension fondamentale des interactions intermoléculaires au sein du réseau cristallin ii) l'étude de l'autoassemblage moléculaire dans le cadre de ces interactions afin de définir une stratégie de conception et iii) l'étude des propriétés cristallines, physique et chimique, en tenant compte des variations (minimes ou complexes) qui se produisent au niveau de l'architecture moléculaire.

Le problème le plus fondamental en ingénierie cristalline repose sur la prédiction d'une structure cristalline pour une structure moléculaire donnée. L'utilisation de certains groupes fonctionnels qui forment des assemblages prévisibles de structures peut, en effet, simplifier ce problème pour l'obtention d'un composé sur mesure.^{59,60} Cependant, l'existence de plusieurs groupes fonctionnels dans une molécule provoque une interférence et augmente les complications avec la prédiction de l'architecture ainsi que le type des interactions concernées.

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

Bien que de nombreuses interactions intermoléculaires peuvent être impliquées dans le processus d'autoassemblage, la liaison hydrogène et la liaison de coordination sont actuellement des interactions majeures régulièrement utilisées en ingénierie cristalline.^{61,62} Habituellement, celles-ci font intervenir la tectonique des molécules en chimie supramoléculaire et les entités inorganiques ou unités de construction secondaires (SBU) en chimie de coordination.

III.3.1. La chimie supramoléculaire

Au-delà de la chimie covalente moléculaire classique et après les liaisons ioniques et de coordination, les interactions les plus fortes en ingénierie cristalline sont les liaisons hydrogène qui sont considérées les principales interactions dans la chimie supramoléculaire.⁶³ La construction des réseaux supramoléculaires, qu'ils soient simples ou complexes, se fait par l'autoassemblage de briques de base appelées « tectons organiques » ou également « métallotectons » en cas de formation d'une liaison avec un cation métallique sur les sites de coordination situés sur le tecton organique.⁶⁴ En effet, les tectons possèdent des sites de reconnaissance (sites de liaison) localisés à la périphérie moléculaire et basés sur des interactions réversibles permettant la formation d'architectures périodiques mono (1D), bi (2D) ou tridimensionnelle (3D). La dimensionnalité des architectures dépend essentiellement du nombre de sites de liaison intégrés sur les tectons. Par exemple la construction d'une structure 2D nécessite la présence de deux sites de liaison non opposés. La Figure 11a illustre un exemple de fragment diaminotriazinyle (DAT), un groupement fonctionnel largement étudié par A. Duong et coworkers disposant différentes sortes de fragments aromatiques notamment des groupements pyridine, pyridyl ou pyrimidine, pour former des assemblages supramoléculaires multidimensionnels.⁶⁵⁻⁶⁹ Le groupement DAT sert orthogonalement à assurer les interactions intermoléculaires de liaisons hydrogène et ce suivant distinctes auto-associations selon les motifs standards I-III. D'autre part, le fragment aromatique possède des sites de liaison susceptibles de coordonner des ions métalliques (Figure 11b). Par conséquent, les interactions directionnelles des groupements DAT permettent la formation d'architectures périodiques, ceci a l'avantage de tolérer une certaine maîtrise de la topologie de l'assemblage supramoléculaire ou métallo-supramoléculaire final formé.⁷⁰⁻⁷²

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

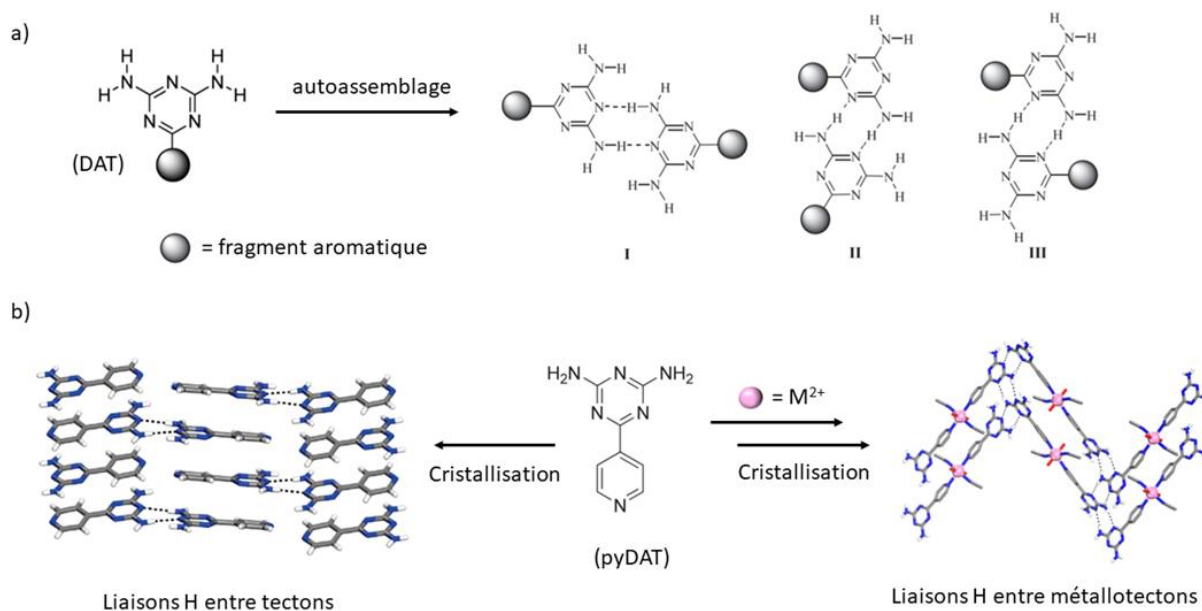
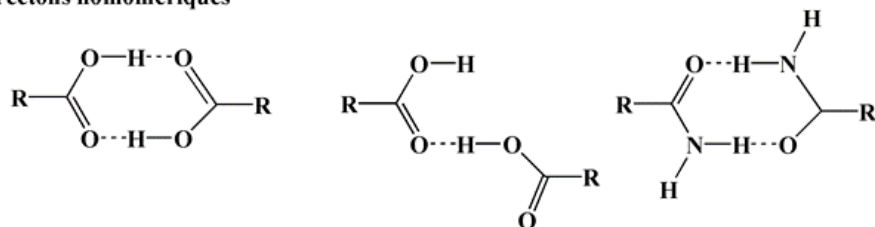


Figure 11. a) Les motifs de liaisons hydrogène des groupes DAT b) formation des structures supramoléculaire et métallosupramoléculaire via des liaisons hydrogène à partir de la molécule 2,4-Diamino-6-(4-pyridyl)-1,3,5-triazine (pyDAT).^{70,72} Code des couleurs : C, noir; N, bleu; Co, rose.

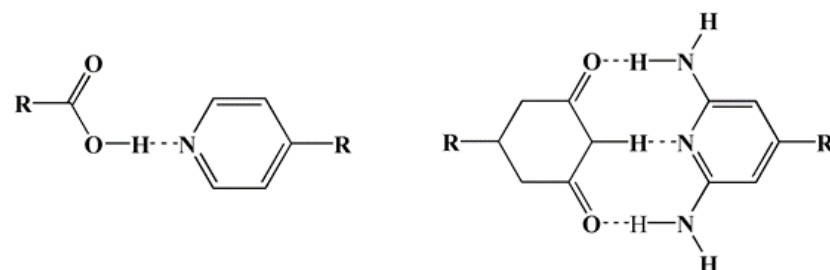
Par définition, les liaisons hydrogène sont une interaction attractive entre un atome d'hydrogène d'une molécule ou d'un fragment moléculaire X-H donneur dans lequel X (X= N, O ou F) est plus électronégatif que H, et un atome ou un groupe d'atomes accepteurs dans la même molécule ou dans une molécule différente.⁷³ Les plus fortes liaisons H communément connues dans les matériaux solides sont O-H...O, N-H...O, N-H...N ou O-H...N, cependant les liaisons H faibles comprennent C-H...O, C-H...N et N-H... π . Certes, les donneurs ou accepteurs d'hydrogène peuvent provenir de divers groupes fonctionnels tels que la fonction amide, amine primaire ou secondaire, carboxyle, hydroxyle, thiazole et autres. Suivant l'approche de la tectonique moléculaire, lorsque les interactions se font entre la même fonctionnalité, la structure supramoléculaire est dite homomérique et dans le cas contraire, elle est dite hétéromérique (Figure 12).⁷⁴

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

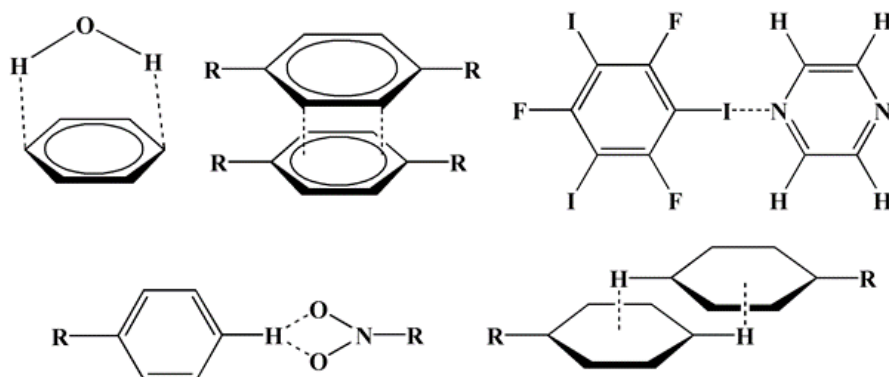
Tectons homomériques



Tectons hétéromomériques



Autres types d'interactions entre les tectons



R = Reste de la molécule

Figure 12. Représentation des sites de reconnaissance suivant la tectonique moléculaire en chimie supramoléculaire.

Les interactions faibles telles que les forces électrostatiques (ion-ion, ion-dipôle, dipôle-dipôle), les interactions $\pi \cdots \pi$, liaison halogène ainsi que les forces de VDW sont également pris en compte dans le contexte de l'assemblage des tectons en chimie supramoléculaire.^{75,76}

III.3.2. La chimie de coordination

La chimie de coordination décrit principalement la construction d'architectures résultant de l'assemblage d'ions ou de clusters métalliques avec des tectons (ou ligands)

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

organiques.⁷⁷ Contrairement à la chimie supramoléculaire ou métallo-supramoléculaire qui est basée sur la constitution de réseaux à partir des interactions intermoléculaires de liaisons hydrogène ou des liaisons faibles telles que mentionnées ci-haut, les blocs de construction dans les réseaux organométalliques de coordination sont construits essentiellement par des liaisons dites « covalentes datives ».⁷⁸ Les structures basées sur ce type de liaison permettent de former des structures finies de complexes simples (0D) ou des réseaux de coordination infinis qui peuvent former des structures unies (1D) ou pluridimensionnelles (2D ou 3D).⁷⁹

Par définition, la liaison dative (ou de coordination) découle de l'interaction entre un ion métallique (M) et un hétéroatome et/ou une fonction contenant un hétéroatome (Y) qui comporte un ou plusieurs doublets libres notamment O, N, S, Se et P.⁸⁰⁻⁸⁴ La majeure partie des ligands organiques employés pour la synthèse des réseaux organométalliques de coordination sont des polyazotés, polysulfurés, ou comportent une ou plusieurs fonctions carboxylates. Ces derniers peuvent se coordonner de manière différente incluant un complexe monodentate, chélatant ou pontant tel qu'illustré dans la Figure 13. Cela conduit à une multitude de possibilités structurales, dû aux nombreux modes de coordination possibles au niveau des fonctions carboxylates.^{85,86}

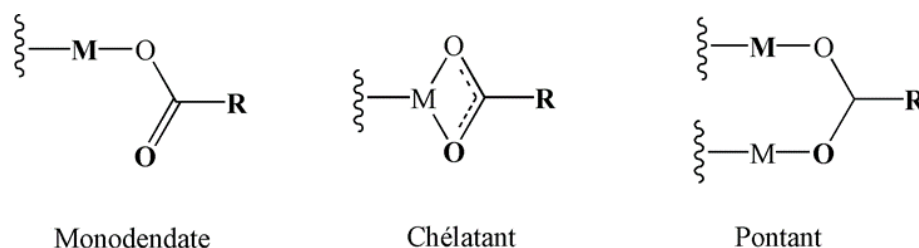


Figure 13. Les trois principaux modèles de combinaison de l'ion métallique avec la fonction carboxylate.

Le ligand organique peut adopter différentes formes; linéaire, angulaire, trigonale, tétraédrique ou carrée, etc. comportant différentes fonctionnalités.⁸⁷ Dans chacune des géométries, un ligand exo-denté ayant un caractère fonctionnel polytopique est nécessaire pour conduire le processus de coordination à des structures infinies, cependant les ligands monotopiques ou endo-dentés ont tendance à créer des structures finies et ce en absence d'un second ligand fonctionnel.⁸⁸⁻⁹¹ La Figure 14 illustre quelques exemples de ligands

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

organiques mono et polytopiques généralement rencontrés dans la synthèse de complexes de coordination.

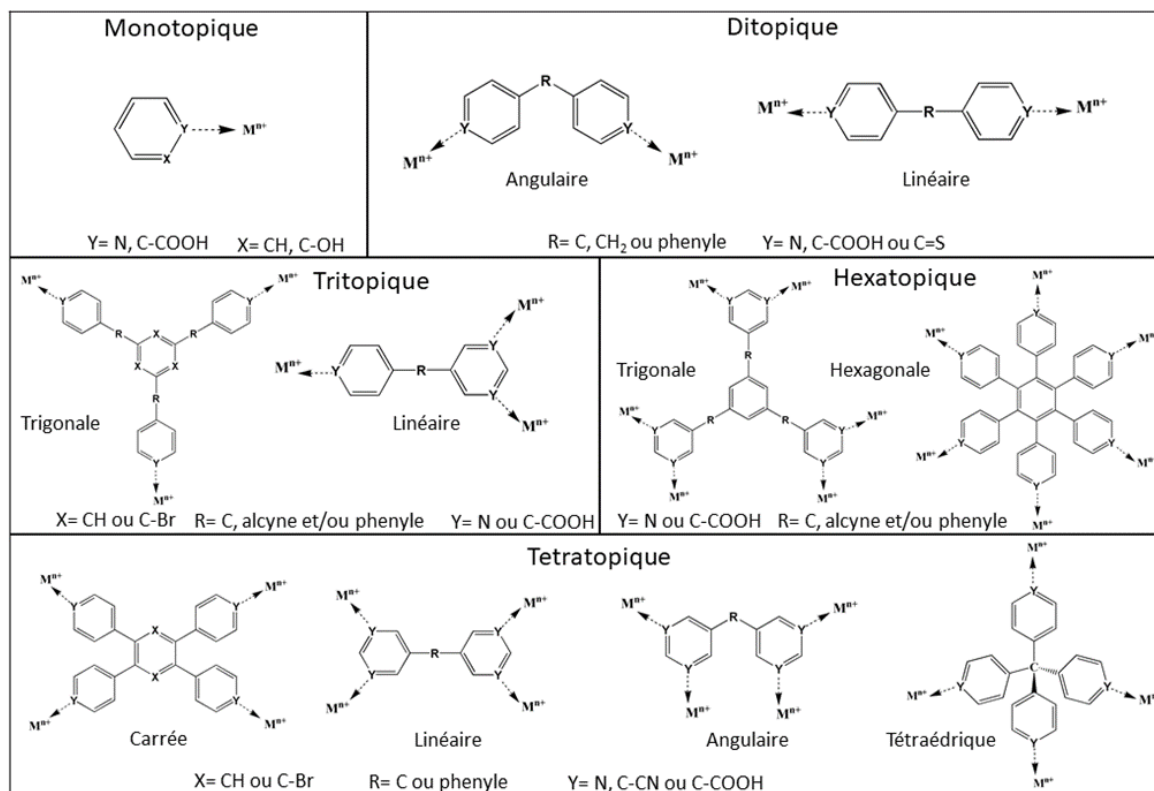
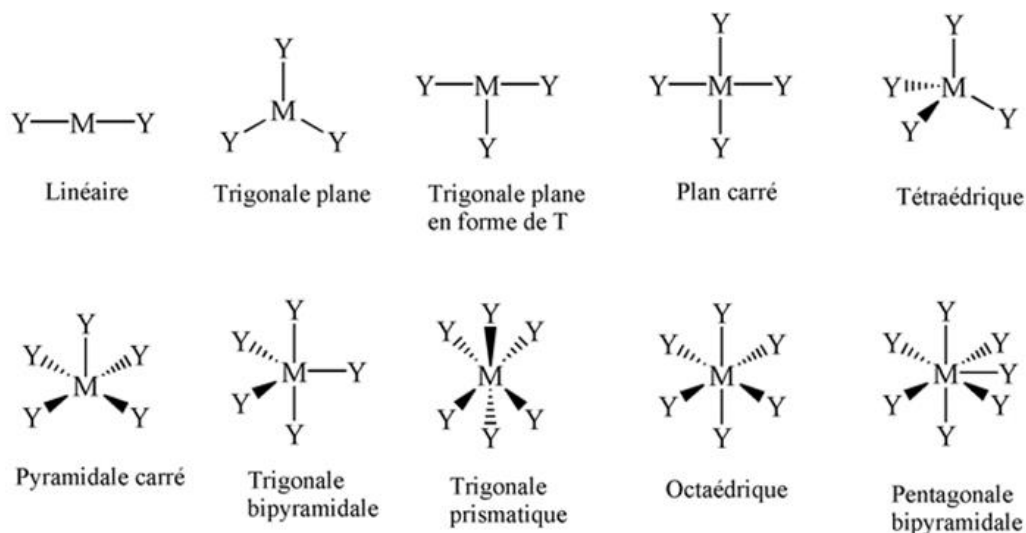


Figure 14. Exemples de formes de ligands mono et polytopiques pour la construction des liaisons de coordination avec des cations métalliques M^{n+} .

Au moment de la formation des complexes de coordination, différentes géométries sont possibles autour de l'ion métallique, et ce selon la nature de l'élément utilisé, sa valence ainsi que son mode de coordination propre avec le et/ou les hétéroatomes.⁹² Tel qu'illustré dans la Figure 15A, ceci inclut les géométries: linéaire (MY_2), en forme T ou trigonale plane (MY_3), tétraédrique ou plan carré (MY_4), pyramide carrée ou trigonal bipyramidale (MY_5), octaédrique ou trigonale prismatique (MY_6) ainsi que pentagonale bipyramidale (MY_7).

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

A)



B)

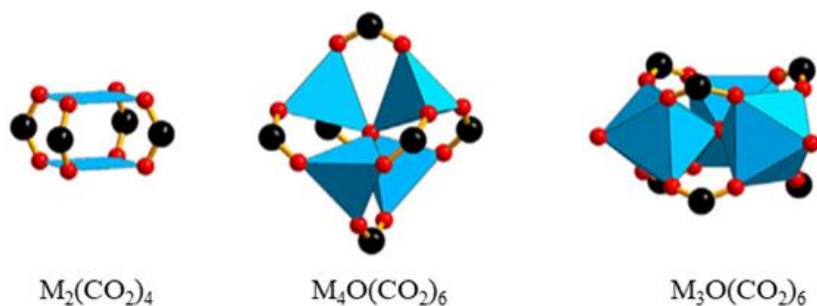


Figure 15. A) Les différentes géométries de coordination d'un ion métallique, M représente l'ion métallique et Y l'hétéroatome, B) exemples de clusters inorganiques. Codes de couleurs : O, rouge; C, noir; environnement de coordination métallique M, bleu.

D'autres blocs de construction moléculaires bien connus qui forment des polymères de coordination cristallins sont les clusters inorganiques ou les SBUs.⁹³ Ces clusters sont formés de au moins deux ions métalliques allant jusqu'à neuf, liés avec des carboxylates polyfonctionnels ou également des atomes d'azote pour former des réseaux étendus de structures organométalliques.⁹⁴ Les unités inorganiques métal-carboxylates les plus souvent rencontrées sont le tetracarboxylate dimétallique $M_2(CO_2)_4$, hexacarboxylate trimétallique $M_3O(CO_2)_6$, hexacarboxylate tetramétallique $M_4O(CO_2)_6$ tels que représentés dans la Figure 15B.

III.3.3. Les macrocycles dans la chimie de coordination

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

Les macromolécules représentent une structure cyclique ayant au moins trois sites donneurs de paires d'électrons (X), généralement des atomes de soufre, d'azote ou d'oxygène.^{95,96} En effet, les ligands macrocycliques sont essentiellement polydentés, pré-organisés pour former des liaisons covalentes de coordination avec un ion métallique qui serait encagé au cœur du macrocycle. La Figure 16 illustre quelques exemples de macrocycles qui ont été conçus pour la construction de composés de coordination.

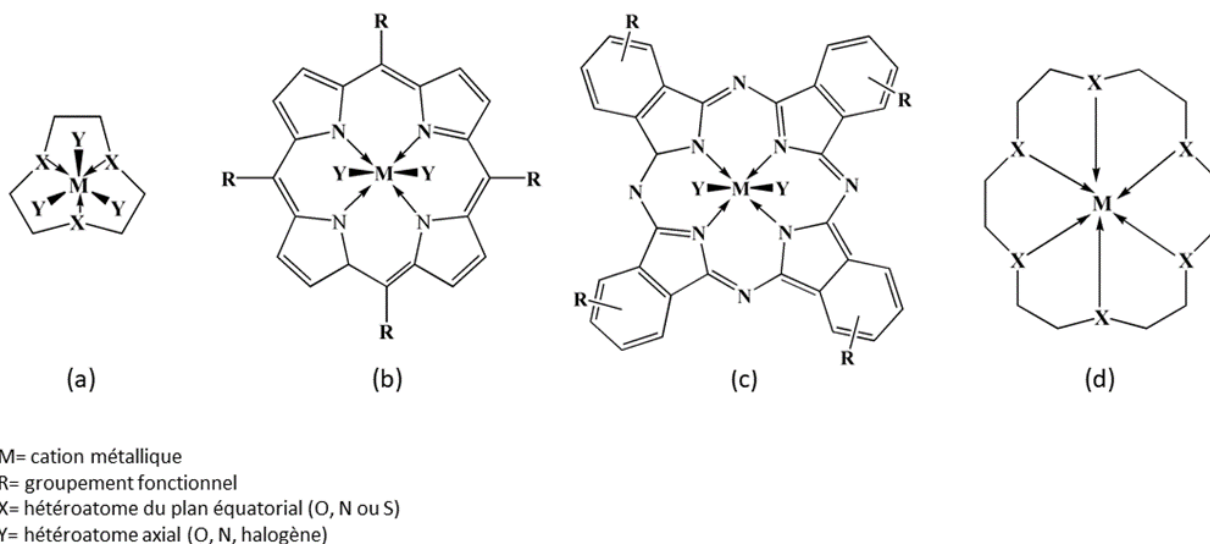


Figure 16. Quelques exemples de ligands macrocycliques conçus pour le design de complexes de coordination. a) 1,4,7-cyclononane, b) porphyrine, c) phtalocyanine d) crown.

Ce type de molécules ont une affinité particulière avec certains ions métalliques de transition ($M^{n+} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Rh}, \text{Ru}, \text{Au}, \text{Ag}, \text{Mn}, \text{Pt}$), dont les hétéroatomes du macrocycle forment un plan équatorial avec le métal central, cependant les hétéroatomes en positions axiales appartiennent à un second lieu.⁹⁷⁻⁹⁹

De ce fait, la chimie macrocyclique des ions métalliques constitue un domaine en plein essor dont le progrès a montré son efficacité dans plusieurs domaines de recherche principalement en chimie inorganique et spécialement pour la modulation des propriétés thermiques, catalytiques, biologiques et pharmacologiques de médicaments connus.^{100,101}

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

III.4. Les solides poreux cristallins : une nouvelle génération des matériaux fonctionnels

III.4.1. Une variété de solides moléculaires à réseaux poreux

Le concept d'élaboration de structures cristallines poreuses fait appel à un assemblage moléculaire pour construire des architectures ayant des propriétés physiques recherchées dans des domaines aussi variés que la catalyse, le stockage et séparation des molécules d'intérêt, magnétisme, bio médecine, etc.¹⁰²⁻¹⁰⁵ Les solides poreux sont caractérisés par leur surface spécifique pouvant excéder la surface d'un terrain de football ainsi que leurs différentes tailles des pores, allant de micropores ($< 20 \text{ \AA}$) à mésopores (entre 20 et 500 \AA), jusqu'à macropores ($> 500 \text{ \AA}$).

Une ancienne génération de matériaux poreux industriels les plus fréquemment utilisés ayant une composition totalement organique sont les charbons actifs amorphes (produits à partir de matière carbonée). Ces derniers ont été largement étudiés pour le stockage du dihydrogène et d'autres gaz dont la performance était loin des attentes puisqu'aucun matériau à base de carbone n'a prouvé une efficacité d'adsorption expérimentale dépassant 0,8 % en poids.^{106,107}

Les matériaux purement inorganiques ont connu aussi une application industrielle à grande échelle tels que les zéolites.¹⁰⁸ Ces polymères inorganiques microporeux décrivent une architecture dont les unités secondaires de construction sont formées d'entités tétraédriques SiO_4 , PO_4 , AsO_4 , SO_4 , associées à des cations métalliques en coordination quatre, cinq ou six. Ce type de solides cristallins sont utilisés comme échangeurs de cations, catalyseurs et adsorbants sélectifs que l'on peut retrouver dans la vie courante notamment comme absorbants d'humidité ou désodorisants de maison et des animaux de compagnie.¹⁰⁹ Bien que les zéolites présentent des avantages en termes de coût, stabilité et capacité d'adsorption volumique, ils souffrent d'une faible diversité structurale (taille et géométrie des pores) ce qui restreint la pénétration de molécules stériquement exigeantes vers leurs systèmes de canaux et vers des sites actifs.¹¹⁰

Les Metal-Organic Frameworks (acronyme: MOFs), appelés les réseaux métallo-organiques ou également les polymères de coordination poreux (PCPs), forment une jeune

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

classe de solides hybrides dont les entités inorganiques formées d'ions ou des oxo-clusters métalliques sont associés à des ligands organiques.¹¹¹ Ceci fait qu'un nombre quasi-infini de structures de PCs peut être obtenu, et ce en tirant profit de la richesse de chimie organique pour la conception de nouvelles molécules et de nouvelles possibilités de fonctionnalisations permettant ainsi la modulation des propriétés du matériau désiré.¹¹²

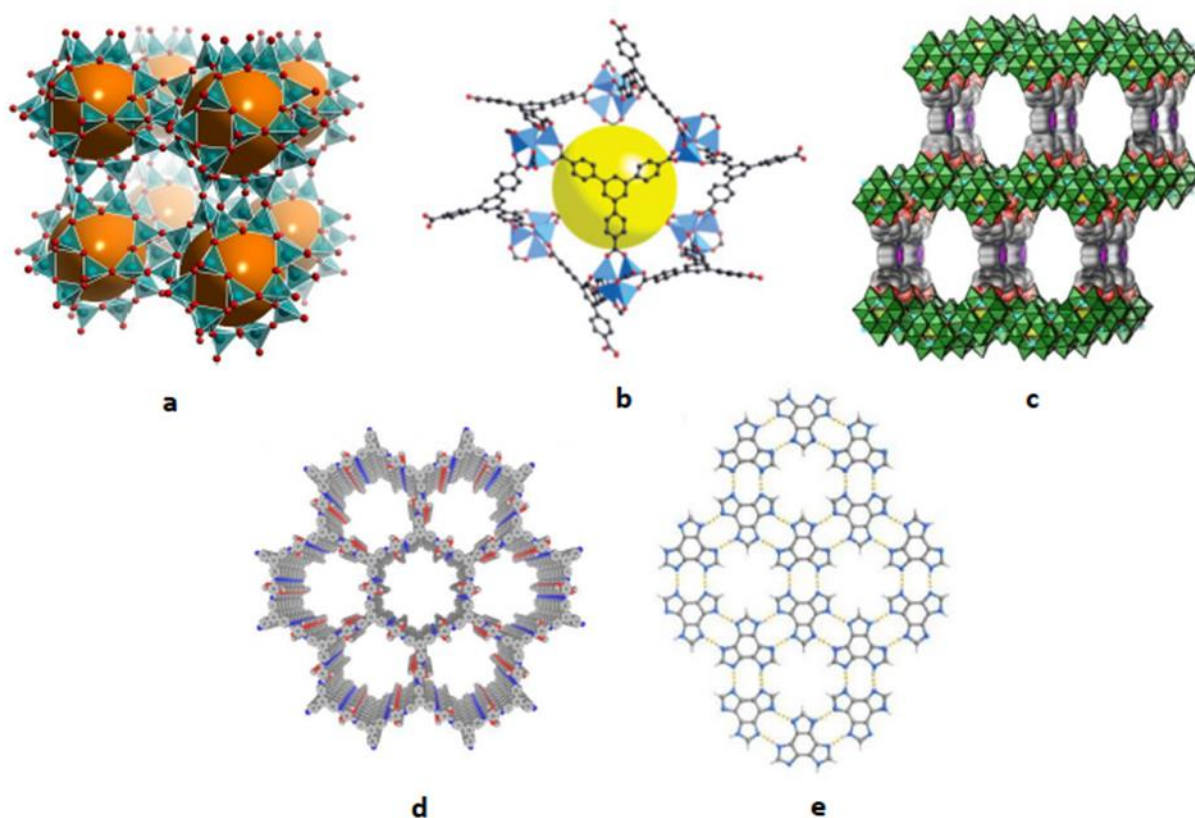


Figure 17. Les différents types de matériaux poreux. a) Zéolite b) Metal-Organic Framework ou polymère de coordination poreux c) Polyoxometalate based Metal-Organic Framework d) Covalent Organic Framework e) Hydrogen-bonded Organic Framework.

Depuis la construction du premier PC il y a plus de 20 ans, il existe de nos jours plus de 70,000 différentes structures fabriquées avec une variété d'ions métalliques et de ligands organiques.¹¹³ Une première initiative de commercialisation des MOFs était en 2016 pour le produit TruPick qui consiste à limiter le mûrissement des fruits en stockant et libérant immédiatement la 1-méthylcyclopropène (1-MCP) dans l'air, une molécule qui agit comme inhibiteur de l'éthylène, celle-ci est naturellement libérée pour favoriser le mûrissement.¹¹⁴ En fin 2016 aussi, un autre produit MOF a été commercialisé, utilisé dans

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

un système de cylindre nommé ION-X, et ce pour le stockage de gaz industriels toxiques tels que la phosphine, le trihydrure d'arsenic ou le trifluorure de bore.¹¹⁵

Une autre classe de matériaux poreux en pleine croissance sont les Covalent-organic Frameworks COFs,¹¹⁶ les Hydrogen-bonded Organic-Framework HOFs,¹¹⁷ et les Polyoxometalates based Metal-Organic Frameworks POMOFs (Figure 17).¹¹⁸ Ces derniers forment des composés hybrides dont les unités de construction sont formées d'une variété de types de clusters inorganiques négativement chargés (exemple: Keggin, Dawson, Anderson etc.) équilibrés par des charges cationiques (ions ou ligands) pour s'autoassembler en structures multidimensionnelles. Quant aux COFs, ce sont des matériaux dont la structure est composée uniquement d'éléments légers (H, B, C, N, et O), mais ils sont entièrement composés de liaisons covalentes où les pores sont formés en reliant de manière covalente plusieurs groupes entre eux de manière cyclique. En revanche, les HOFs décrivent un type de matériaux poreux dont les molécules organiques constitutives sont assemblées essentiellement par des fortes liaisons hydrogène.

III.4.2. Les polymères de coordination (PCs) multidimensionnels

III.4.2.1. Architectures moléculaires

Dans la synthèse des matériaux à réseaux métallo-organiques, une infinité de choix de ligands fonctionnels (carboxylates, imidazolates, pyrazolates ou bis(pyrazolates, macrocycliques)) est conçue pour relier des briques inorganiques contenant un simple ou un amas d'ions métalliques.^{119,120} Les entités inorganiques peuvent être formées de différents types de cations du tableau périodique des éléments notamment les alcalins (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+),^{121,122} les alcalineux terreux (Be^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}),^{123,124} les lanthanides ($\text{Ce}^{3+/4+}$, Nd^{3+} , $\text{Sm}^{2+/3+}$, Er^{3+} , etc.),¹²⁵ les actinides (Th^{4+} , $\text{U}^{4+/5+}$),¹²⁶ les ions métalliques pauvres (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Sn^{4+} , etc.)^{127,128} ainsi que les ions métalliques de transition ($\text{Fe}^{2+/3+}$, Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zr^{4+} , etc.).^{129,130} Les unités principales de construction, organique et inorganique, sont assemblées par des liaisons de coordination pour former des réseaux infinis de structures 1D, 2D ou 3D (Figure 18). En raison de l'environnement de coordination des ions métalliques (plan carré, prismatique, octaédrique, etc.), de la flexibilité *versus* la rigidité des ligands ainsi que la directionnalité

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

des groupes fonctionnels sur les lieurs organiques, la structure ordonnée peut s'adapter à différents arrangements structuraux. Ces arrangements peuvent former des chaînes linéaires ou en zigzag, des structures en échelle, carrés ou rhombiques, des formes en murs de brique, en nid d'abeille ou également de type diamant, etc. Les composés à structures 2D ou 3D sont généralement classés en fonction de la nature de la structure chimique de leur squelette organique, qu'elle soit rigide ou flexible, poreuse ou compacte, interpénétrée ou non interpénétrée.

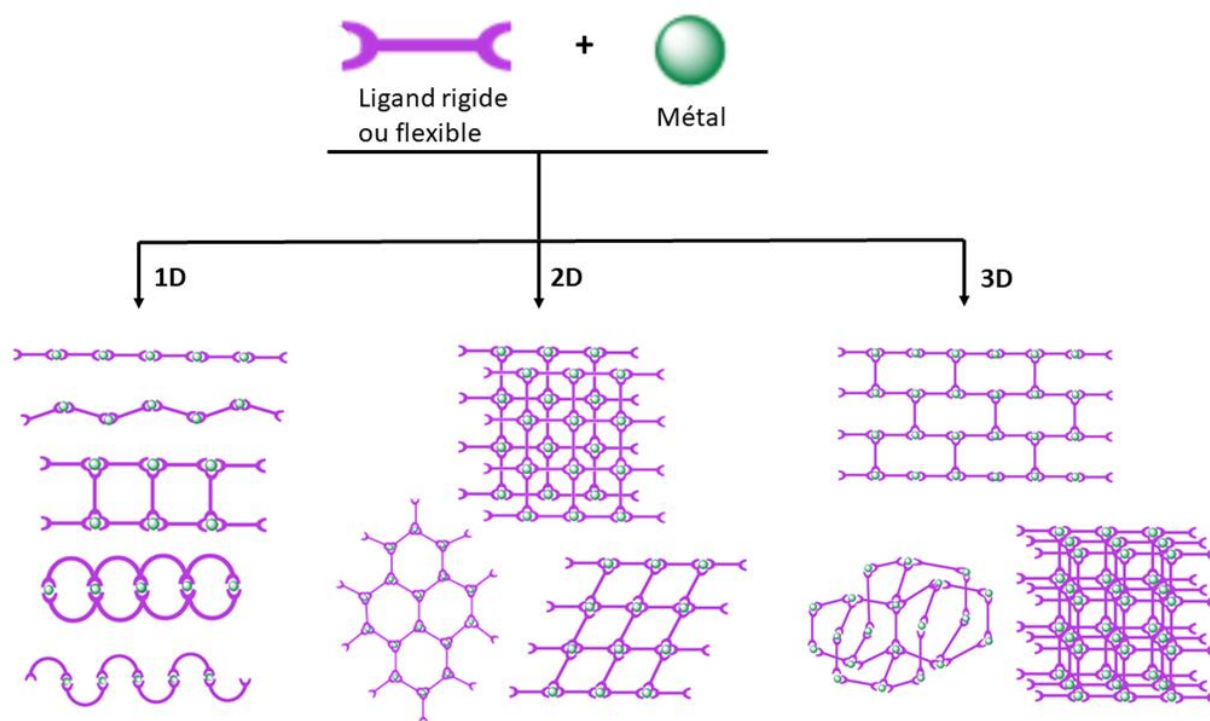


Figure 18. Les différents arrangements structuraux des polymères de coordination mono, bi ou tridimensionnels à partir des ligands organiques et des connecteurs métalliques.

Bien que le processus de la coordination des ligands organiques avec des ions métalliques semble facile à réaliser, l'obtention de la structure préférée n'est pas aussi évidente. En effet, en dépit de l'imprévision des arrangements structuraux, les paramètres de composition en termes de choix et de quantité de solvants, de pH, de la nature du groupement fonctionnel et la concentration en composition moléculaire, ainsi que les paramètres opératoires en temps de réaction, température et pression, ont un impact sur le type du PC synthétisé. De même, la méthode de synthèse adoptée joue un rôle clé sur la

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

manière dont se fait l'autoassemblage moléculaire, la taille et la morphologie, la quantité ainsi que la qualité des cristaux formés.¹³¹⁻¹³³

III.4.2.2. Méthodes de synthèse

Il existe différentes voies de synthèse des PCs (Figure 19).¹³⁴ La technique de synthèse la plus populaire est celle par chauffage électrique conventionnel qui utilise des conditions solvothermale, hydrothermale et/ou solvo/hydrothermale.^{135,136} Typiquement, les réactifs de départ (sels métalliques et ligands organiques) sont dissous dans des purs solvants organiques et/ou aqueux qui seront ensuite placés à l'étuve dans un autoclave ou un flacon à scintillation. Les solvants couramment utilisés comprennent les solvants aprotiques polaires notamment le N,N-diméthylformamide (DMF), N,N-diméthylacetamide (DMA), diméthylsulfoxyde (DMSO), N,N-diéthylformamide (DEF), pyridine (C₅H₅N) et acétonitrile (CH₃CN). En effet, ces solvants se décomposent à haute température pour générer lentement une base amine, dont le rôle sera de déprotoner le ligand et générer des clusters métallo-organiques. De même, l'ajout de solvants polaires protiques aux précédents solvants cités notamment le méthanol (CH₃OH), l'eau (H₂O), l'acide formique (HCOOH) et l'acide acétique (CH₃CO), pourront favoriser et accélérer davantage le processus de nucléation et d'autoassemblage des PCs.¹³⁷ La température de synthèse est généralement entre 70 et 220 °C, et le temps de cristallisation varie de quelques heures à quelques jours. Une fois la réaction achevée, le mélange est laissé refroidir graduellement jusqu'à la température ambiante.

Une deuxième méthode de synthèse des PCs ne nécessitant aucune source d'énergie externe est celle de l'évaporation lente à la température ambiante.¹³⁸ En effet, la perte progressive de solvant à l'air libre entraîne une augmentation de la concentration de la solution jusqu'à ce qu'elle devienne sursaturée et qu'une nucléation se produise et se transforme en cristaux. Un contrôle de la vitesse d'évaporation sera nécessaire dans cette méthode de synthèse, car une précipitation sera favorisée au détriment de la cristallisation si la limite de solubilité est trop rapidement atteinte.

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

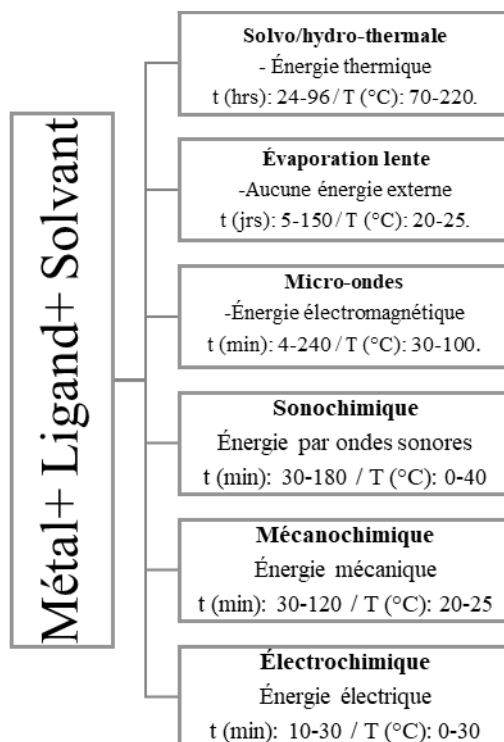


Figure 19. Les différentes voies de préparation des PCs.

Généralement, trois différentes alternatives sont conçues pour la cristallisation par évaporation lente notamment i) l'évaporation d'une solution saturée contenant un seul ou un mix de solvants ii) l'évaporation à partir d'une diffusion lente liquide-liquide (couche par couche) et iii) l'évaporation à partir d'une diffusion lente vapeur-liquide.^{139,140} Dans la première alternative, habituellement le ligand et le sel métallique sont dissous séparément dans deux solvants différents complètement miscibles. Les deux solutions préparées sont ensuite mélangées pour former un mélange limpide et homogène. Dans le cas où un précipité se forme au moment de la combinaison des deux solutions, dû à un manque de solubilité, une agitation à haute température pendant quelque temps est nécessaire afin de séparer les produits de la réaction. L'agitation est suivie d'une filtration puis évaporation lente du filtrat à l'air ambiant. Dans certaines réactions chimiques, un ajustement du pH du mélange sera nécessaire pour favoriser la cristallisation et éviter ainsi la précipitation des produits. La deuxième alternative est très similaire à la première, mais au lieu de mélanger les solutions instantanément, souvent la solution contenant le solvant avec la plus faible masse volumique (exemple : MeOH; $\rho = 792 \text{ Kg/m}^3$) est délicatement ajouté au-dessus de la solution contenant le premier solvant dont la masse volumique est plus grande (exemple:

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

H₂O; $\rho = 997 \text{ Kg/m}^3$) et ce, afin de former deux couches claires et distinctes. Ainsi, au fur et à mesure de la diffusion et l'homogénéité des deux solutions, la solubilité du produit diminue de plus en plus forçant le produit à cristalliser, si toutes les conditions le favorisent.

Contrairement aux alternatives i) et ii) dont la cristallisation se déroule dans un même récipient, deux contenants différents sont utilisés pour la méthode de diffusion vapeur-liquide. En effet, un premier petit flacon incluant une solution concentrée de composé est placé dans un plus grand récipient contenant un solvant à plus haute pression de vapeur que le premier (exemple : DCM vs DMF). L'évaporation du solvant plus volatil va au fur et à mesure diffuser dans la solution principale ce qui va réduire la solubilité du composé, étant moins soluble dans le solvant invité, et générer ainsi le processus de cristallisation. Dans chacune de ces trois alternatives, la combinaison de solvant consiste le plus souvent à choisir des molécules non seulement miscibles, mais aussi ayant un écart en points d'ébullition. Cela permet d'accélérer le processus d'évaporation et de cristallisation au fur et à mesure que le rapport des solvants, $\frac{\text{haut point d'ébullition}}{\text{bas point d'ébullition}}$, diminue. Les inconvénients majeurs de cette technique de synthèse par évaporation lente c'est qu'elle est plus chronophage que la technique solvo/hydrothermale, variant de quelques jours à plusieurs semaines de réaction, en plus d'un faible rendement.

Ces deux techniques de synthèse précédemment décrites ont été adoptées pour des tentatives de construction de nouveaux PCs dans le cadre de ce travail de recherche. Cependant d'autres techniques plus avancées existent dans la littérature qui ont été appliquées comme solutions de rechange, faisant intervenir des énergies électrique, magnétique, électromagnétique ou par ondes sonores à hautes fréquences.^{134,141} Bien que ces techniques présentent certains inconvénients tels que la complexité des équipements, des cristaux de taille nanométrique souvent non exploitables par DRX sur monocristal, la limitation à certaines combinaisons ou la possibilité de formation des phases impures, elles ont montré une meilleure efficacité énergétique et une réduction considérable en temps de synthèse variant de quelques minutes à quelques heures de réaction. Certains matériaux multifonctionnels de PCs connus par leurs remarquables propriétés et applications ont été élaborés en utilisant ces différentes méthodes, notamment le MOF-5, le HKUST-1 et UIO-66., etc.¹⁴²⁻¹⁴⁴ Ces différentes voies de préparation incluent:

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

- La synthèse chimique assistée par ultrasons (sonochimie), où les molécules subissent une modification chimique due à l'application d'un rayonnement ultrasonore intensif entre 20 KHz et 10 MHz.
- La synthèse chimique par micro-ondes, basée sur l'interaction entre les ondes électromagnétiques et les charges électriques.
- La synthèse par mécano-chimie se déroulant dans un broyeur à billes, à l'état solide et ne nécessitant aucune ou une très faible quantité de solvant.
- La synthèse par électrochimie qui utilise la dissolution anodique afin de fournir les ions métalliques, dans des mélanges de synthèse contenant des lieurs organiques et des électrolytes.

III.4.2.3. Design des polymères de coordination poreux et leurs applications pour l'adsorption, stockage et séparation de gaz

Il a déjà été convenu qu'il n'est pas toujours facile de prédire une structure cristalline, cependant les PCs ont prouvé l'avantage d'être contrôlables structurellement dans une certaine mesure par le choix judicieux des blocs de construction moléculaires.^{145,146} Cet avantage offre une opportunité d'obtenir des matériaux poreux cibles avec des structures prédéterminées et des propriétés adaptées en termes de taille des pores, leurs formes ainsi que leurs fonctionnalités chimiques. En effet, un contrôle précis de la taille des pores et de l'environnement de la structure métallo-organique est une condition nécessaire pour obtenir des performances élevées d'adsorption et de séparation de gaz, dont les modifications et optimisations structurales ont montré leurs attributs dans les applications de celles-ci.^{147,148}

❖ *Les structures organométalliques isoréticulaires*

Une première conception structurale a commencé avec une stratégie basée sur la construction d'une série de structures isoréticulaires des PCPs (acronyme : IRMOFs). Elle repose essentiellement sur la modulation systématique de la taille et la forme des pores, soit en modifiant la nature des groupements fonctionnels décorant la surface des pores ou en ajustant leurs métriques, et ce avec maintien du prototype structurel (type de connectivité et topologie).¹⁴⁹ En effet, au début des années 2000, Yaghi et coworkers ont

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

été les pionniers du principe d'isoréticularité avec la synthèse du MOF-5 (Figure 20).¹⁵⁰ Le MOF-5 cristallise dans le système cubique de groupe d'espace Fm-3m et la structure décrit un réseau métallo-organique poreux 3D construit à partir du ligand ditopique 1,4-benzenedicarboxylate (R_1 -BDC, $R_1=H$) coordonné à des entités cationiques d'oxo-clusters de zinc $Zn_4O(CH_3COO)_4$.

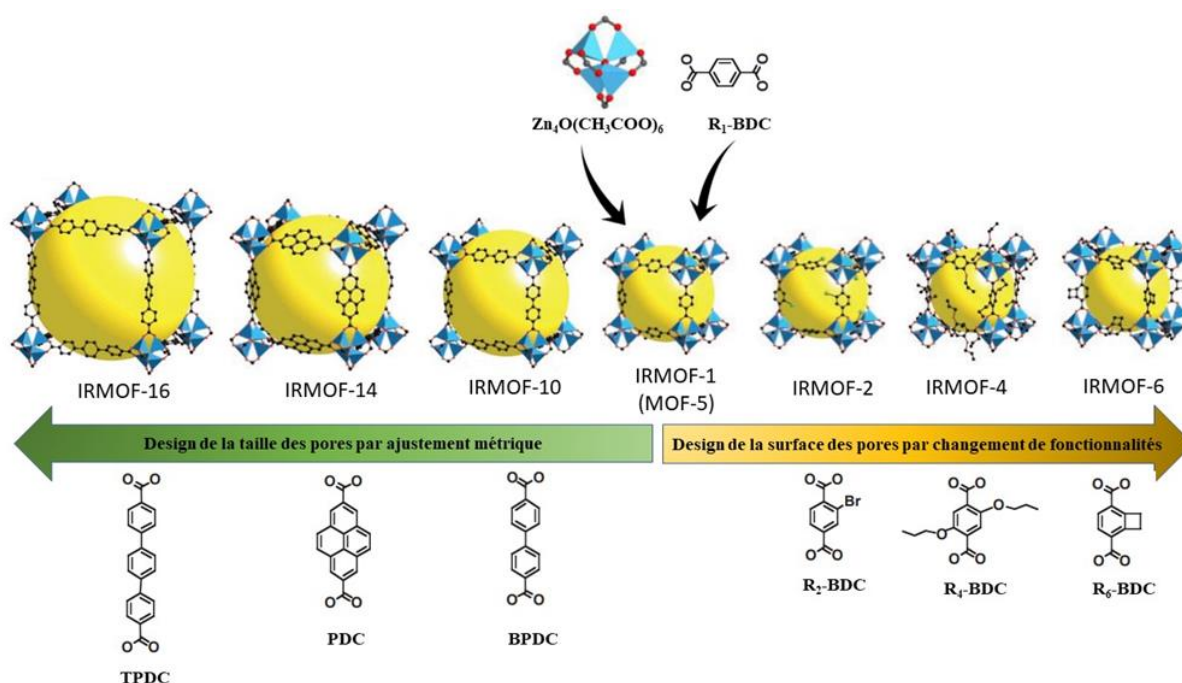


Figure 20. Quelques exemples de la série des ligands ditopiques utilisés pour illustrer la formation de la série des réseaux isoréticulaires à MOF-5. Les sphères jaunes représentent les plus grandes sphères de VDW dans les cavités des structures cubiques.¹⁵⁰

Lorsque les oxo-clusters de zinc sont assemblés avec des dérivés du ligand BDC, cela a conduit à une série de 16 réseaux métallo-organiques isoréticulaires. L'utilisation de chacune des fonctionnalisations chimiques R -BDC ($R = o$ -Br-, NH_2 -, OC_3H_7 -, OC_5H_{11} -, C_2H_4 -, C_4H_4 -) ainsi que les ligands avec des plus longues entretoises moléculaires de groupements phényles notamment 2,6-NDC, BPDC, HPDC, PDC et TPDC ont donné IRMOF-2 à IRMOF-16 et ce, y compris les structures interpénétrées de BPDC, HPDC, PDC et TPDC. Les diamètres des pores ont varié progressivement de 3,8 à 28,8 Å, toutefois, la fonctionnalité et la taille des pores ont été modifiées sans changement de la topologie cubique adoptée par le prototype IRMOF-1. La Figure 20 illustre quelques exemples des IRMOFs non-interpénétrés tels que représentés par Yaghi et al. Ces différents

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

composés ultra poreux ont été initialement conçus pour des applications de stockage de CH₄, toutefois, d'autres applications pour l'adsorption de H₂, CO₂ et N₂ ainsi que la séparation de CO₂/N₂, CO₂/H₂ ont été largement exploitées et nettement améliorées.¹⁵¹⁻¹⁵³ D'autres exemples réussis utilisant la stratégie d'expansion isoréticulaire pour l'adsorption et séparation de gaz ont été amplement explorés dans la littérature, notamment la série isoréticulaire du MOF-177, DUT-48, NU-1100, MFM-180 et autres.¹⁵⁴⁻¹⁵⁶

D'autre part, l'expansion du lieu avec des unités alcynes plutôt que seulement par des unités phényles a conduit à une augmentation encore plus élevée de la surface et du volume total des pores. Deux exemples caractéristiques qui ont détenu le record mondial à partir de l'année 2012 sont NU-109 et NU-110, dont les porosités des composés activés ont été examinées par adsorption du gaz N₂ à 77K.¹⁵⁷ Les surfaces spécifiques expérimentales ont atteint respectivement 7010 m²/g et 7140 m²/g et des volumes de pores de 3,75 cm³/g et 4,4 cm³/g, respectivement, tels que rapportés par O. Farha et coworkers. Ces deux PCPs, NU-109 et NU-110, cristallisent dans le système cubique de groupe d'espace Fm-3m. Leurs architectures respectives décrivent des réseaux ultras poreux 3D (Figure 21) construits respectivement à partir des deux ligands hexatopiques 1,3,5-tris[(1,3-carboxylic acid-5-(4-(ethynyl)phenyl))butadiynyl]-benzene (L₁) et 1,3,5-tris[((1,3-carboxylic acid-5-(4-(ethynyl)phenyl))ethynyl)phenyl]-benzene (L₂), coordonnés à des entités cationiques d'oxo-clusters de cuivre pour donner la formule structurale [Cu₃(X)(H₂O)₃]_n (X= L₁ ou L₂). Malgré l'extraordinaire porosité de ces deux PCPs, leurs comportements pour l'adsorption, stockage et de séparation de gaz (CO₂, H₂, CH₄ et autres) n'ont pas encore été exploités dans la littérature.

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

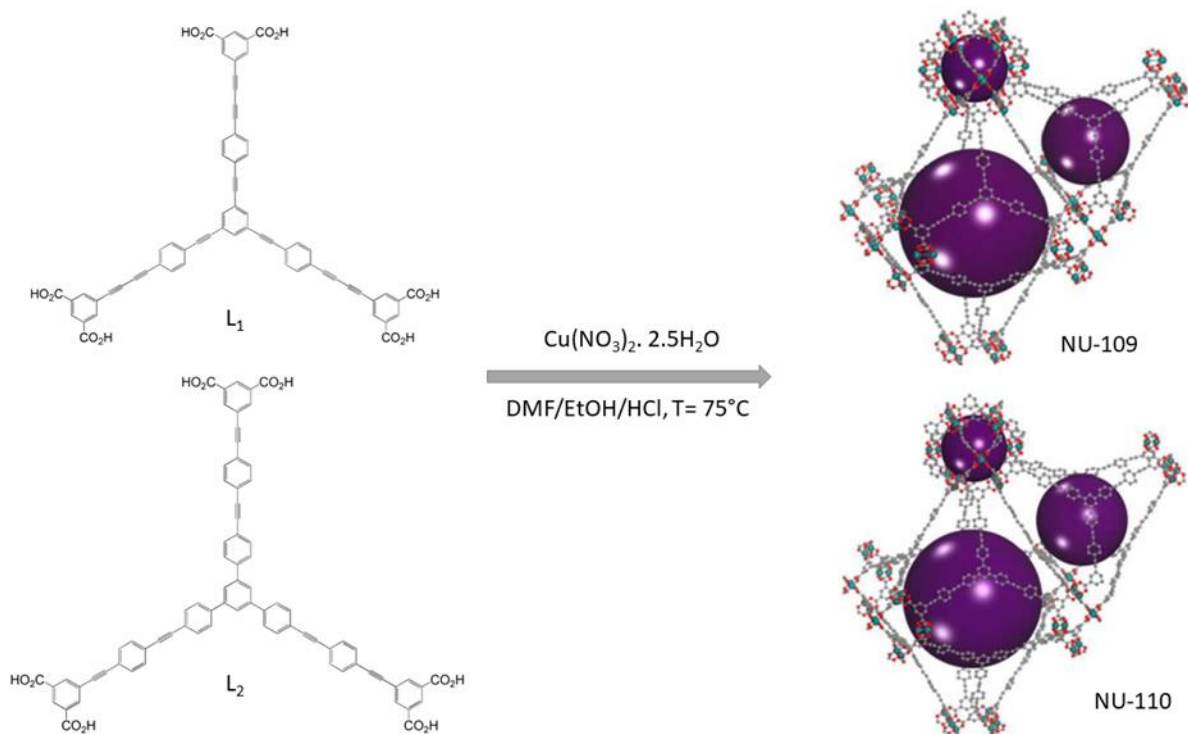


Figure 21. La synthèse solvothermale des NU-109 et NU-110 et représentation 3D de leurs structures cristallines montrant le mode de coordination ainsi que leurs différents types de pores.¹⁵⁷

Bien que les PCPs stables avec de grandes tailles de pores sont très recherchés pour l'incorporation de molécules d'intérêt, l'introduction des ligands étendus entraîne, dans la grande majorité des cas, un matériau poreux qui s'effondre rapidement lors de l'évacuation du solvant de réaction ou qui possède de charpentes interpénétrées atténuant la porosité recherchée. Par conséquent, l'un des aspects les plus difficiles serait l'amélioration de la stabilité chimique et thermique des structures organométalliques poreuses, en particulier en l'absence de molécules invitées.

❖ *Les structures organométalliques rigides ou flexibles*

Les PCPs exposent des comportements différents face aux molécules invitées. Au moment de la synthèse, des molécules de solvant de réaction sont générées de façon usuelle dans les charpentes d'un réseau poreux. Parmi les quelques milliers de réseaux poreux de PCPs synthétisés de la littérature, énumérables sont ceux qui décrivent une stabilité mécanique et robustesse à l'égard de l'élimination des solvants afin de maintenir une

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

porosité permanente.¹⁵⁸ La porosité d'un PC est définie comme la capacité à garder la structure poreuse sans molécules invitées dans les pores. Cela signifie que lorsque toutes les molécules invitées de solvant sont éliminées sous vide, la structure ne s'effondre pas, entraînant ainsi une surface hautement accessible pour d'autres molécules d'intérêt.

Dans ce cadre, afin de différencier les PCPs selon leurs propriétés structurales, S. Kitagawa les a classés en trois catégories, de 1^{ère}, 2^{ème} et 3^{ème} génération.^{159,160} Les composés de 1^{ère} génération décrivent des composés microporeux mais ne sont pas assez stables, leurs charpentes hybrides délimitant leurs réseaux de pores subissent un effondrement irréversible lors de l'élimination des molécules invitées. Ainsi, l'état cristallin initial se transforme en état amorphe, cependant, dans certains cas un phénomène de réversibilité est observé lors d'une nouvelle adsorption des molécules invitées. La 2^{ème} génération décrit des structures poreuses stables et robustes à porosité permanente, qui conservent leur état cristallin initial après l'élimination des molécules de solvant de réaction ou l'adsorption/désorption des molécules d'intérêt. Par conséquent, les matériaux de 2^{ème} génération sont étroitement liés aux zéolithes en termes de leurs fonctions poreuses.

D'autre part, les PCPs de 3^{ème} génération décrivent des structures flexibles et dynamiques, qui répondent aux stimuli externes et modifient la taille de leurs charpentes de manière totalement réversible. Cela veut dire que ces matériaux peuvent se déformer plastiquement en fermant leurs pores et en perdant du volume à des pressions élevées, ou au contraire ouvrant leurs pores et gagnant en volume. Ils ont également la capacité de se comporter comme une éponge, en séparant les substances chimiques les unes des autres, en les absorbant dans leurs pores et en les libérant à nouveau sous pression. Ce caractère flexible et dynamique n'est pas connu dans d'autres matériaux poreux de zéolithes, qui se caractérisent par une flexibilité de structure relativement limitée avec une stabilité thermique élevée. Cela fait que les PCPs flexibles représentent une classe de matériaux tout à fait unique avec un énorme potentiel particulièrement pour des applications d'adsorption et de séparation de gaz.¹⁶¹

À ce jour, seulement quelques PCPs flexibles ont été identifiés dans la littérature. Le premier PCP qui a probablement révolutionné la 3^{ème} génération est le MIL-53, synthétisé pour la première fois par G. Férey et coworkers en 2002 et a été largement utilisé

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

pour l'adsorption et de séparation de gaz en raison de sa flexibilité remarquable et de sa structure poreuse.¹⁶² Le MIL-53 initialement synthétisé cristallise dans le système orthorhombique de groupe d'espace Pnam. La structure peut être synthétisée avec divers ions métalliques M(III) (M= Al, Cr, Fe, Ga, In, V) pour donner la composition moléculaire $[M(OH)(BDC)]_n$.¹⁶³⁻¹⁶⁶ Le réseau cristallin décrit une structure 3D constituée d'octaèdres d'ions métallique $MO_4(OH)_2$ coordonnés à des ions téréphtalate (1,4-BDC) créant ainsi un système de canaux rhombiques 1D (Figure 22a).

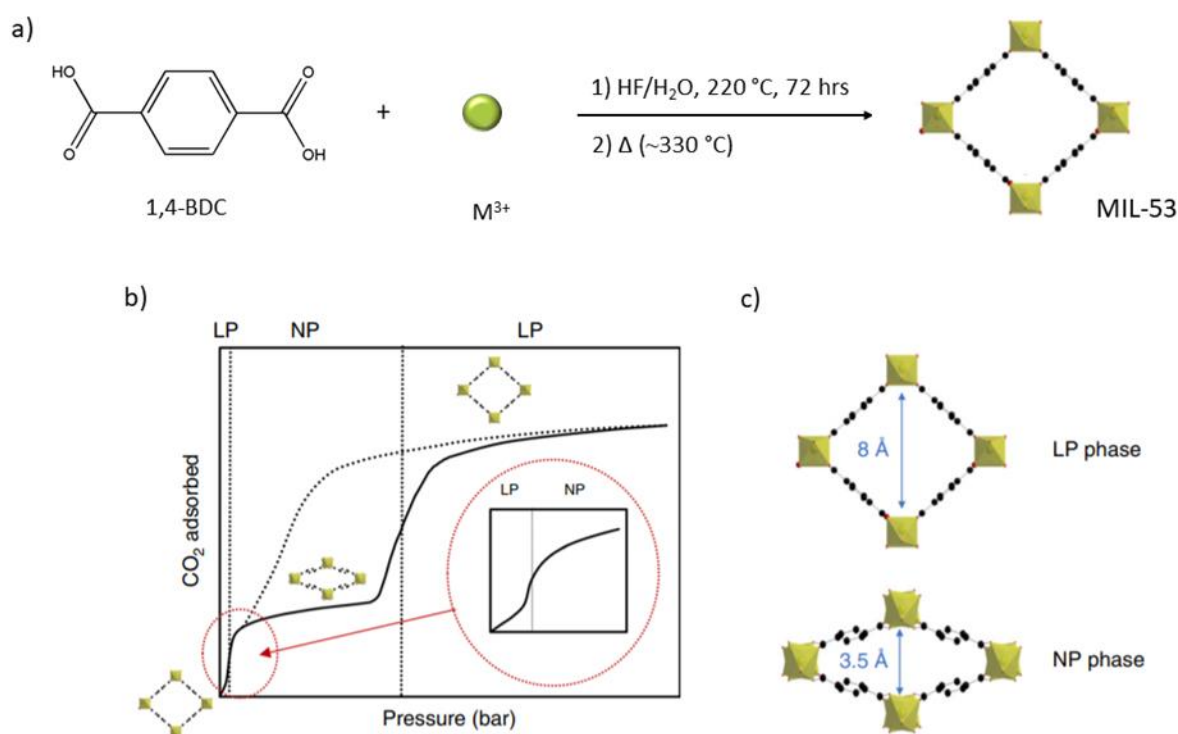


Figure 22. a) La synthèse hydrothermale du MIL-53, b) isotherme d'adsorption-désorption du CO₂ montrant la flexibilité structurale (large pores LP, narrow pores NP) en fonction de l'augmentation de la pression (adsorption, trait plein; désorption, trait discontinu), c) évolution de l'ouverture de la taille des pores entre les phases LP et NP du MIL-53.¹⁶⁷

L'activation thermique du MIL-53 donne lieu à une structure à pores ouverts décrivant une expansion légère des paramètres de maille ainsi que du volume. Cependant, lors de l'hydratation des pores ou l'adsorption de molécules d'intérêt telles que le CO₂, CH₄ et autres, le volume de maille diminue fortement par rapport à la structure déshydratée, engendrant une phase à pores plus étroits, et ce suivant une contraction anisotrope selon

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

l'axe *b*. Les structures activées et réhydratée du MIL-53 cristallisant dans différents groupes d'espace, qui sont respectivement Pmcm du système orthorhombique et C2/c du système monoclinique. Les mesures d'adsorption de N₂ sur les MIL-53(Al, Cr, V) activées montrent des isothermes de type I indiquant leurs microporosités ainsi qu'une surface spécifique de 1100 m²/g. Cependant, les mesures d'adsorption des molécules de CO₂ illustrent une isotherme de type VI, en deux étapes distinctes.¹⁶⁷ Cela a été expliqué essentiellement par les changements observés au niveau de la porosité, associés à la transition structurelle entre la forme large et étroite, ainsi que la présence des interactions électrostatiques entre les molécules au sein du réseau cristallin. En effet, tel qu'illustré dans la Figure 22b, à température ambiante et en absence de molécules invitées, la structure à pores ouverts est la phase la plus stable. Une légère augmentation de la pression (< 5 bars) induit un rétrécissement des pores conduisant à une structure à pores étroits (narrow pores; NP), tandis que l'augmentation de la pression de CO₂ (à l'alentour de 15 bars) rouvre la structure dans sa forme de pores ouverts (larges pores; LP). Lors de la désorption, le CO₂ est évacué des pores en une seule étape et la transition structurelle montre une hystérésis vers la structure non poreuse.

Comparé au MIL-53 qui décrit un comportement structurel plutôt atypique de transition respiratoire (respiration inverse), puisque le cadre se contracte lors de l'adsorption, de nombreux autres solides poreux flexibles présentent le comportement normal en montrant une contraction du réseau cristallin lors de la désorption puis une expansion lors de l'adsorption des molécules invitées. Le matériau le plus représentatif est le MIL-88 dont la structure cristalline est basée sur un trimère d'ions métalliques M(III) M₃O(H₂O)₂X⁶⁺ (M= Fe, Cr; X= F⁻, OH⁻) qui se compose de trois tétraèdres tronqués reliés entre eux par des acides dicarboxyliques: fumarate (MIL-88A), 1,4-BDC (MIL-88B), 2,6-NDC (MIL-88C) ou 4,4'-BPDC (MIL-88D).^{168,169} À partir de la structure activée du MIL-88-A,B,C,D et lors de l'adsorption de molécules de solvants, les changements dans les paramètres de maille ainsi que le volume se révèlent être fortement dépendants du type des molécules incluses dans les pores ainsi que de la nature du ligand organique (Figure 23).

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

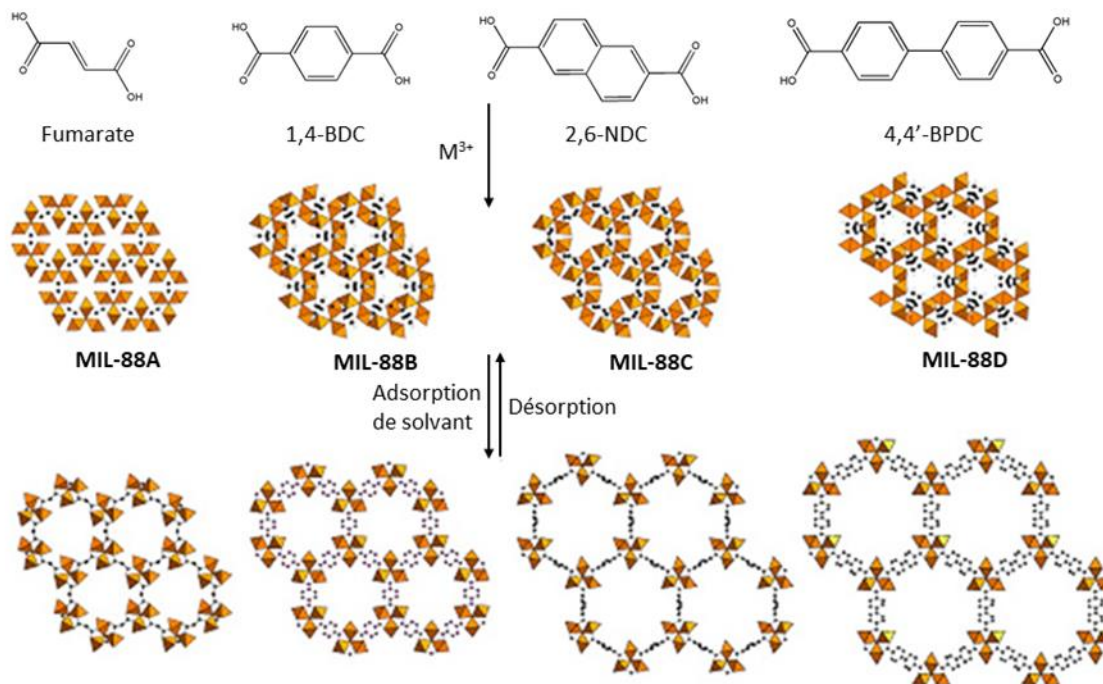


Figure 23. Les quatre différentes structures du MIL-88-A,B,C,D avec les ligands correspondants montrant le comportement respiratoire lors de l'adsorption et désorption des molécules de solvant.¹⁶⁹

De ce fait, les auteurs ont décrit une respiration anisotrope du réseau cristallin selon l'axe a qui a révélé une augmentation du volume de la maille sans précédent, et ce de 1,85 à 3,3 fois supérieurs par rapport aux MIL-88-A,B,C,D activés. Selon la littérature, aucun progrès réel n'a été réalisé pour étudier le comportement d'adsorption, stockage ou adsorption de gaz pour ce type de matériaux MIL-88. Néanmoins, des études en simulations GCMC pour l'adsorption et le stockage d'hydrogène ont récemment été exécutées par D.N. Son et coworkers.¹⁷⁰ Les calculs théoriques ont montré des résultats comparables aux meilleurs PCPs pour le stockage d'hydrogène à ce jour, où le MIL-88A a présenté une capacité gravimétrique absolue atteignant 5,15% en poids à 77K, alors que les MIL-88D a montré une absorption volumétrique absolue de 50,6 g/L à 77K. La surface spécifique (m^2/g) ainsi que les volumes (cm^3/g) tels que calculés pour MIL-88A,B,C,D sont respectivement 1057,04 et 0,52, 535,43 et 0,44, 21.45 et 0,19 et 1199,82 et 0,58.

D'une manière similaire, S. Kaskel et coworkers ont étudié en 2017 une nouvelle structure poreuse, stable et flexible nommée DUT-98.^{171,172} La structure cristallise dans le

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

système tétragonal du groupe d'espace P4/n et le réseau 3D est constitué à partir d'entités inorganiques d'oxo-clusters de Zr interconnectés par des ligands tritopiques CPCDC (CPCDC= (9-(4-carboxyphenyl)-9H-carbazole-3,6-dicarboxylate), créant ainsi des canaux 1D d'un diamètre de 9,7 Å. Après évacuation des molécules de solvants des pores, la structure poreuse se contracte presque complètement réduisant le volume de pores accessibles aux molécules invitées de 98% (Figure 24). Néanmoins, des réponses sélectives et distinctes vis-à-vis de divers gaz et solvants d'intérêt ont stimulé des transformations structurelles réversibles. Par conséquent, DUT-98 montre une adsorption d'eau très minimale, mais une sélectivité élevée pour l'ouverture des pores avec des gaz et des vapeurs spécifiques notamment le N₂, CO₂, n-butane et les alcools, et ce à une pression caractéristique entraînant de multiples étapes dans l'isotherme d'adsorption et un comportement hystérétique lors de la désorption.

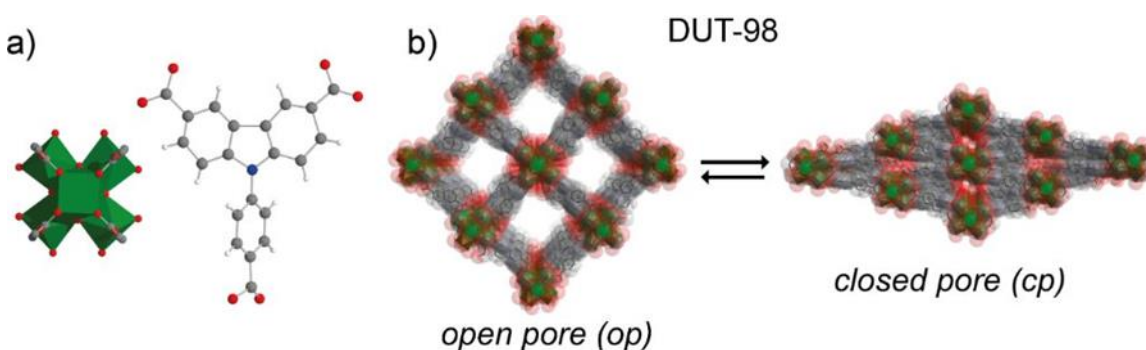


Figure 24. a) l'entité inorganique d'oxo-cluster de Zr et le ligand tritopique CPCDC b) transformation réversible de la structure cristalline du DUT-98, à pores ouverts (open pores; op) et à pores fermés (closed pores; cp).¹⁷²

Par conséquent, de nombreux PCPs flexibles présentent un comportement réactif spécifiquement pour des molécules invitées distinctes, alors que d'autres invités ne déclenchent aucunement une réponse structurelle. Cette spécificité émet un grand avantage pour les matériaux poreux et une propriété très favorable des PCPs pour diverses applications.

❖ *Les structures organométalliques multivariées*

Une caractéristique structurale de PCs qui a été énormément reconnue pour le contrôle et la modulation de tamis moléculaire, consiste à la conception de réseaux

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

multivariés engageant simultanément différents composants au sein des structures métallo-organiques (Figure 25).^{173,174}

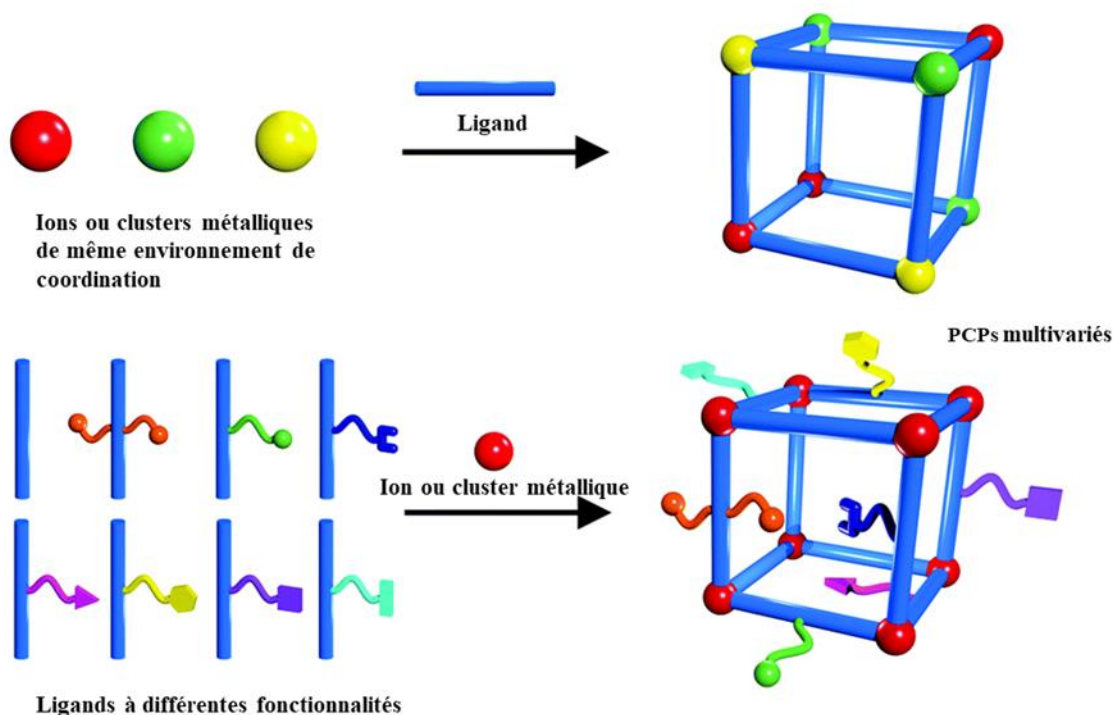


Figure 25. Représentation schématique de la construction de polymères de coordinations poreux à partir d'ions métalliques mixtes (haut) et à partir de mix de ligands (fonctionnalisés ou non) conduisant à des structures multivariées de PCPs.¹⁷⁵

En effet, cette stratégie de synthèse de PCPs multivariés peut être adoptée facilement suivant une ou plusieurs étapes pré synthétiques à l'aide de méthodes traditionnelles de synthèse directe (*de novo*). Cependant, la modification post synthétique a montré également sa fiabilité pour modifier structurellement une structure de PC conventionnel, et ce afin de produire des matériaux poreux avec un riche éventail de propriétés et d'applications.^{175,176}

Il existe de nombreux types de modifications post-synthétiques incluant: la fonctionnalisation covalente, la modification de liaison covalente, la fonctionnalisation de surface, la métallation, l'échange total ou partiel d'ion métallique ou ligand organique, la modification dative, la déprotection, la polymérisation et également la modification du cluster oxo-métallique. De ce fait, il se trouve une variété de façons dont un PC peut être

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

modifié post-synthétiquement, et chacune de ces formes de modification a la capacité de modifier des propriétés physique et chimique du réseau cristallin. Dans le domaine d'adsorption, stockage et de séparation de gaz, le volume des pores, la surface spécifique du matériau poreux, le comportement respiratoire et en particulier la pression à laquelle le matériau poreux gonfle peuvent être ajustés. De même, la stabilité et l'affinité vis-à-vis des molécules cibles peuvent être largement améliorées grâce aux différentes fonctionnalités intégrées.

Dans ce contexte, une multitude de travaux publiés par des chercheurs qui ont révélé leurs secrets de synthèse chimique. Ils ont manifesté une quête permanente d'un matériau poreux avec une stabilité chimique et structurelle sans précédent afin de mieux façonner stratégiquement les relations structure-propriétés des PCPs. Pour donner un simple exemple récent, tel que divulgué par Mousavi et coworkers, le greffage post-synthétique du NH₂-UIO-66(Zr) par du méthacrylate de glycidyle (GMA) a nettement amélioré la sélectivité CO₂/N₂.¹⁷⁷ NH₂-UIO-66(Zr) est un matériau poreux (S_{BET}= 1105 m²/g; V_p= 0.56 cm³/g), bien populaire connu par sa haute stabilité mécanique, chimique et thermique, synthétisée à partir de cations Zr⁴⁺ et du ligand BDC incorporant une fonction amine. Bien que le volume total des pores ainsi que la surface spécifique aient diminué dans GMA-UIO-66(Zr), la présence de différents groupements fonctionnels polaires dans la molécule GMA notamment la fonction hydroxyle, ester et amine ont pu améliorer l'affinité de la surface des pores aux molécules de CO₂. Un autre exemple mené par Hill et coworkers décrit la transmétallation post-synthétique des ions Ti⁴⁺ dans le réseau UIO-66(Zr) pour des applications en séparation de gaz.¹⁷⁸ Les auteurs ont montré que le Ti_x-UIO-66 (x=5% en poids) a conduit à une augmentation drastique de la perméabilité au CO₂ dans des membranes de polymère à porosité intrinsèque (PIM-1) par rapport à une membrane UIO-66(Zr)/PIM-1 (Figure 26).

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

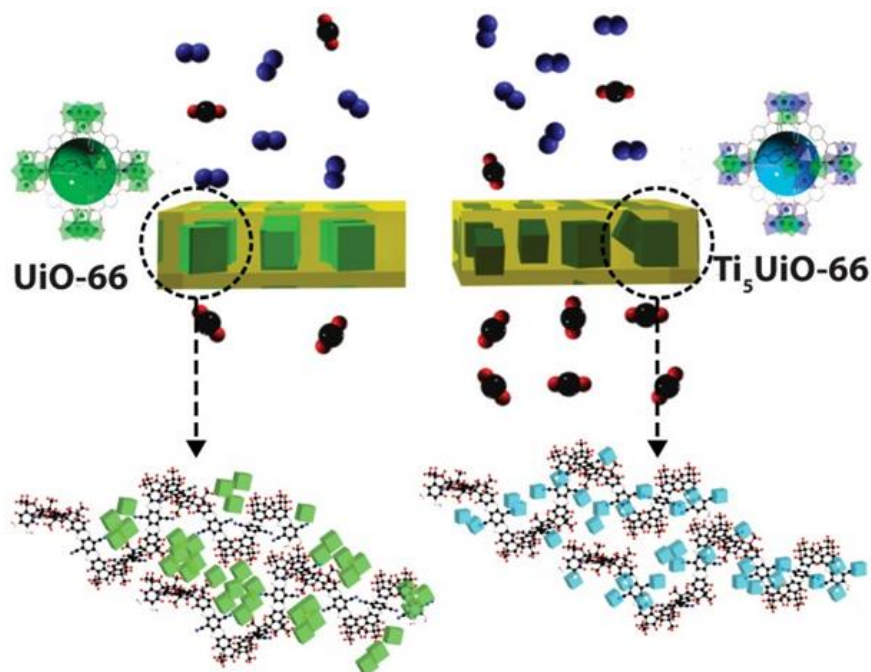


Figure 26. Représentation montrant l'augmentation de la perméabilité au CO₂ de la membrane mixte Ti₅UiO-66/PIM-1 par rapport à une membrane UiO-66/PIM-1 après l'échange cationique optimal des Zr⁴⁺ par Ti⁴⁺.¹⁷⁸

La conception ainsi que la construction rationnelle de PCPs à ligands mixtes ont montré que les molécules organiques contenant des donneurs de carboxylates et/ou d'azote représentent les blocs de construction les plus fiables et les plus typiques qui peuvent être utilisés conjointement pour synthétiser un large éventail de réseaux de coordination multivariés.¹⁷⁹ Aujourd'hui, il existe plusieurs variétés de structures poreuses 3D construites à partir de lieurs mixtes, cependant prédire ou contrôler la possibilité ou l'étendue de l'interpénétration moléculaire dans ce type de structures reste une tâche difficile. L'une des méthodes les plus fascinantes pour contrôler l'interpénétration est l'échange de lieur par la modification post-synthétique (PSLE). En guise d'exemple, T. Hupp et coworkers ont initialement synthétisé trois structures, une non-interpéntrée et deux doublement-interpéntrées formulées SALEM-3 et SALEM-4.¹⁸⁰ Ces trois structures ont été construites en utilisant des entités inorganiques d'oxo-cluster de zinc et 1,2,4,5-tétrakis(4-carboxyphényl)benzène (H₄TCPB) avec respectivement les ligands meso-1,2-di(4-pyridyl)-1,2-ethanediol (H₂DPED), 4,4'-bipyridine (BPY) et 4,4'-azobis(pyridine) (ABPY). L'échange post-synthétique de lieur DPED, à partir de la structure non-

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

interpénétrée, par les lieurs BPY et ABPY a produit respectivement leurs analogues SALEM-3 et SALEM-4 non-interpénétrées tel qu'illustré dans la Figure 27.

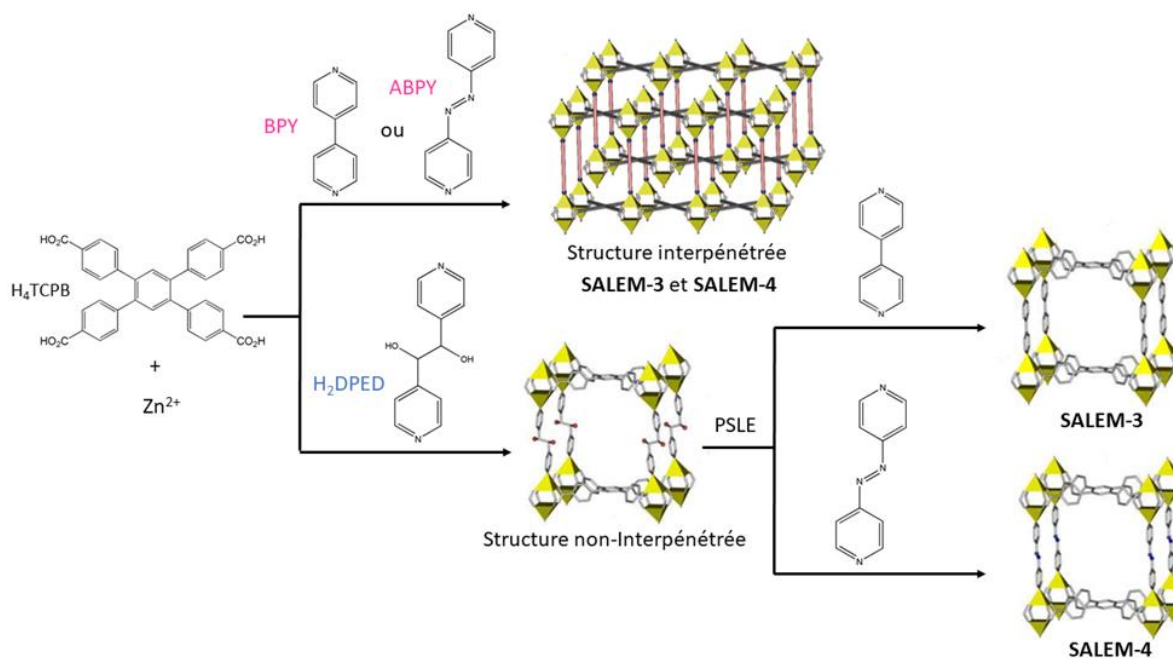


Figure 27. Illustration schématique pour la construction des structures interpénétrées et non-interpénétrées du SALEM-3 et SALEM-4 suivant la méthode post-synthétique d'échange de ligand.¹⁸⁰

Divers exemples qui existent dans la littérature décrivant des structures hautement poreuses et robustes de PCPs à ligands mixtes notamment UMCM-1, UMCM-2, DUT-6 et MOF-210 parmi d'autres.¹⁸¹⁻¹⁸³ Ces matériaux ont la composition générale $[Zn_4O(L)]_3(B)_4$, formée essentiellement d'oxo-cluster de zinc coordonnés par des ligands ayant des fonctions carboxyliques et ce, à partir d'un lieu tritopique (B) et ditopique pontant (L). Les isothermes d'adsorption de N_2 révèlent leur caractère hautement poreux avec des surfaces spécifiques atteignant 3480, 5200, 4460 et 6240 m^2/g pour respectivement UMCM-1, UMCM-2, DUT-6 et MOF-210. Les grandes tailles de pores de ces PCPs ainsi que leurs surfaces spécifiques élevées ont conduit à des remarquables capacités d'adsorption de gaz notamment pour les molécules de CO_2 , CH_4 et H_2 .

Suivant la même démarche, un nouveau PCPs nommé DUT-60 a été étudié dont la porosité dépasse toutes celles déjà rapportées.¹⁸⁴ En effet, avant de procéder à la synthèse

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

du DUT-60., S. Kaskel et coworkers ont d'abord mis en place une approche numérique afin d'investiguer «*in silico*» le concept de la réticulation secondaire par l'introduction des ligands auxiliaires. Cela a été employé en tant qu'un concept alternatif afin d'interconnecter les différents types de pores au sein du réseau cristallin pour éviter l'interpénétration. Par conséquent, un nouveau réseau mésoporeux non interpénétré a été synthétisé avec succès et caractérisé, montrant une stabilité mécanique élevée avec une porosité exceptionnelle accessible aux molécules de gaz (Figure 28).

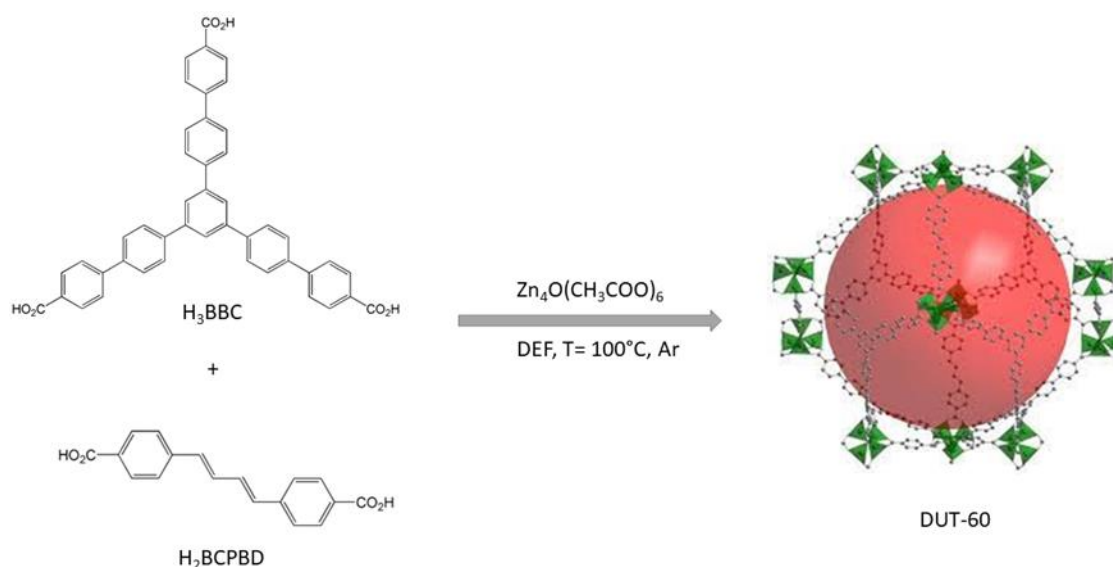


Figure 28. La synthèse solvothermale sous atmosphère d'argon du PCP ayant la plus haute surface spécifique DUT-60 et représentation 3D de la structure cristalline montrant le mode de coordination ainsi que la surface des pores.¹⁸⁴

La structure cristalline du DUT-60 cristallise dans le système cubique du groupe d'espace Pm-3m et a été construite à partir des ligands tritopique 1,3,5-tris(4'- carboxy[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzene (H₃BBC) et ditopique 1,4-bis-p-carboxyphenylbuta-1,3-diene (H₂BCPBD) coordonnées à des entités cationiques d'oxo-clusters de zinc Zn₄O⁶⁺ pour donner la formule structurale Zn₄O(BBC)_{4/3}(BCPBD). La surface spécifique ainsi que le volume de pore ont atteint respectivement 7839 m²/g et 5,02 cm³/g dépassant ainsi le détenteur du record mondial NU-110 tel que rapporté par O. Farha et coworkers en 2012.

IV. Objectifs et organisation générale de la thèse

IV.1. Objectifs

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

Dans le cadre de cette thèse, on s'intéresse à la conception de nouveaux matériaux de PCPs utilisant un mélange de ligands. L'objectif était d'appliquer l'importance de l'ingénierie des matériaux afin de moduler l'architecture moléculaire pour des propriétés et applications ciblées notamment en adsorption et séparation de molécules de CO₂ à partir d'un mélange gazeux. Ainsi, nous proposons d'utiliser la molécule macrocyclique 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane ou également connue sous le nom de « cyclam ». Notre motivation pour le choix de ce ligand repose essentiellement sur (i) sa grande affinité avec certains ions métalliques de transition divalents (M²⁺) notamment le cuivre, zinc et nickel grâce aux atomes N donneurs se trouvant dans le plan équatorial (ii) l'effet Jahn-Teller actif dans les complexes de Cu(cyclam) permettant de former des structures de PC pluridimensionnelles, (iii) une coordination facile et prévisible avec les atomes d'oxygène des seconds lieux suivant les positions axiales de part et d'autre de la cavité macrocyclique, (iv) sa tendance marquée à former des structures microporeuses et thermiquement stables. En outre, nous avons choisi une série de ligands aromatiques tetracarboxyliques en tant que seconds lieux. La présence de plusieurs groupes fonctionnels, la polyvalence du nombre de modes de coordination avec les unités de construction secondaires ainsi que la modification systématique de la taille des ligands tetratopiques seraient susceptibles de construire des matériaux à charpentes ouvertes pour encapsuler et séparer des molécules de gaz.

IV.2. Organisation générale de la thèse

L'organisation de la thèse est présentée comme suit :

- Le chapitre I inclut l'introduction du contexte de la thèse et l'état de l'art dans le domaine des matériaux poreux pour des applications liées à la transition énergétique (plus spécifiquement l'adsorption, le stockage et la séparation de gaz).
- Le chapitre II décrit un aperçu sur les PCPs avec un intérêt particulier sur ce type de matériaux à base des ligands tétraazamacrocycliques. Dans un deuxième temps, les différentes techniques de caractérisation structurale et des propriétés d'adsorption de gaz usuellement utilisés pour la caractérisation des polymères de coordination sont passées en revue.

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

- Le premier article (chapitre III) présente la synthèse, l'étude structurale et la caractérisation physico-chimiques d'un nouveau polymère de coordination 3D à base de complexes Cu(cyclam) et ligand acide 1,2,4,5 benzenetetracarboxylique. Ce travail a été publié dans le journal Transition Metal Chemistry.

[Dissem, N., Prabhjyot, K., Rana, L. K., Thierry, M. Duong, A. Synthesis, characterization and Hirshfeld surface analysis of a mixed-ligand copper (II) coordination polymer from 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane and pyromellitic dianhydride. *Trans. Met. Chem.*, **2021**, 46, 283–290.]

- Dans le deuxième article (chapitre IV), la synthèse et la caractérisation de deux composés isostructuraux de PCs ayant des structures microporeuses 2D sont illustrées. Ces deux composés contiennent, respectivement, des ions métalliques de cuivre et de zinc dans un système de mélange de ligands notamment le cyclam et le ligand 1,2,4,5- tétrakis (4-carboxyphényl)benzène. Les composés synthétisés présentent des canaux permettant d'accueillir des petites molécules gazeuses. Les propriétés d'adsorption de gaz ont été mesurées et la propension de ces matériaux à adsorber sélectivement des gaz a également été explorée, notamment des mélanges CO₂/CH₄ et CO₂/N₂. Ce travail a été publié dans le journal Dalton Transaction.

[Dissem, N., Essalhi, M., Ferhi, N., Abidi, A., Maris, T. Duong, A. Flexible and porous 2D layered structures based on mixed-linker metal–organic frameworks for gas sorption studies. *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 8727-8735.]

- Dans le troisième article (chapitre V), de nouveaux PCs à couches 2D intercalées sont présentés. Il s'agit de la synthèse et la caractérisation des PCs formés à partir des complexes M(cyclam) des ions métalliques de transition, principalement Ni(II) et Zn(II) et des ligands tétradentates d'acides carboxyliques, notamment l'acide biphenyle tetracarboxylique (H₄BPTC) et le terphényle tetracarboxylique (H₄TPTC). Ce travail a été publié dans le journal « Journal of Molecular Structure »

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

[Dissem, N., Ferhi, N., Maris, T., Duong, A. Design, structural characterization and Hirshfeld surface analysis of Ni(II) and Zn(II) coordination polymers using mixed linker synthetic strategy based on tetratopic and macrocyclic N-donor ligands. *J. Mol. Struct.*, **2022**,1254, 132317. (IF: 3.196).]

- Les conclusions et futures perspectives sont présentées dans chapitre VI.

V. Références bibliographiques

- (1) Ball, D. T. Measurement of Pre-Industrial CO₂ Levels. **2008**, 8.
- (2) Atmospheric Concentrations of Greenhouse Gases. *Greenh. Gases* **2016**, 13.
- (3) Lelieveld, J.; Klingmüller, K.; Pozzer, A.; Burnett, R. T.; Haines, A.; Ramanathan, V. Effects of Fossil Fuel and Total Anthropogenic Emission Removal on Public Health and Climate. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2019**, *116* (15), 7192–7197. <https://doi.org/10.1073/pnas.1819989116>.
- (4) MacCracken, M. C. Global Warming: A Science Overview. In *Global Warming and Energy Policy*; Kursunoglu, B. N., Mintz, S. L., Perlmutter, A., Eds.; Springer US: Boston, MA, 2001; pp 151–159. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-1323-0_11.
- (5) Clark, G.; Jacks, D. Coal and the Industrial Revolution, 1700-1869. *Eur. Rev. Econ. Hist.* **2007**, *11* (1), 39–72. <https://doi.org/10.1017/S1361491606001870>.
- (6) Wrigley, E. A. Energy and the English Industrial Revolution. *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **2013**, *371* (1986), 20110568. <https://doi.org/10.1098/rsta.2011.0568>.
- (7) Fernihough, A.; O'Rourke, K. H. Coal and the European Industrial Revolution. *Econ. J.* **2021**, *131* (635), 1135–1149. <https://doi.org/10.1093/ej/ueaa117>.
- (8) Martins, F.; Felgueiras, C.; Smitkova, M.; Caetano, N. Analysis of Fossil Fuel Energy Consumption and Environmental Impacts in European Countries. *Energies* **2019**, *12* (6), 964. <https://doi.org/10.3390/en12060964>.
- (9) Covert, T.; Greenstone, M.; Knittel, C. R. Will We Ever Stop Using Fossil Fuels? *J. Econ. Perspect.* **2016**, *30* (1), 117–138. <https://doi.org/10.1257/jep.30.1.117>.

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

- (10) Brkić, D. *Are Fossil Fuels The Main Cause of Today's Global Warming?*; preprint; Open Science Framework, 2017. <https://doi.org/10.31219/osf.io/mxek7>.
- (11) The Past, Present and Future of Climate Change. *The Economist*. September 21, 2019.
- (12) Kweku, D.; Bismark, O.; Maxwell, A.; Desmond, K.; Danso, K.; Oti-Mensah, E.; Quachie, A.; Adormaa, B. Greenhouse Effect: Greenhouse Gases and Their Impact on Global Warming. *J. Sci. Res. Rep.* **2018**, *17* (6), 1–9. <https://doi.org/10.9734/JSRR/2017/39630>.
- (13) Yue, X.-L.; Gao, Q.-X. Contributions of Natural Systems and Human Activity to Greenhouse Gas Emissions. *Adv. Clim. Change Res.* **2018**, *9* (4), 243–252. <https://doi.org/10.1016/j.accre.2018.12.003>.
- (14) US Department of Commerce, N. Global Monitoring Laboratory - Carbon Cycle Greenhouse Gases <https://gml.noaa.gov/ccgg/trends/global.html#global>.
- (15) 4. How do we expect climate to evolve in the future? | Australian Academy of Science <https://www.science.org.au/learning/general-audience/science-climate-change/4-how-do-we-expect-climate-change-to-evolve>.
- (16) Lindgren, E. *The New Environmental Context for Disease Transmission: With Case Studies on Climate Change and Tick-Borne Encephalitis*, Univ., Stockholm, 2000.
- (17) US EPA, O. Global Greenhouse Gas Emissions Data <https://www.epa.gov/ghgemissions/global-greenhouse-gas-emissions-data>.
- (18) Lawrence, D.; Vandecar, K. Effects of Tropical Deforestation on Climate and Agriculture. *Nat. Clim. Change* **2015**, *5* (1), 27–36. <https://doi.org/10.1038/nclimate2430>.
- (19) Lynch, J.; Cain, M.; Frame, D.; Pierrehumbert, R. Agriculture's Contribution to Climate Change and Role in Mitigation Is Distinct From Predominantly Fossil CO₂-Emitting Sectors. *Front. Sustain. Food Syst.* **2021**, *4*, 300. <https://doi.org/10.3389/fsufs.2020.518039>.
- (20) Purohit, P.; Höglund-Isaksson, L.; Dulac, J.; Shah, N.; Wei, M.; Rafaj, P.; Schöpp, W. Electricity Savings and Greenhouse Gas Emission Reductions from Global

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

- Phase-down of Hydrofluorocarbons. *Atmospheric Chem. Phys.* **2020**, *20* (19), 11305–11327. <https://doi.org/10.5194/acp-20-11305-2020>.
- (21) Geffen, C. A.; Dooley, J. J.; Kim, S. H. Global Climate Change and the Transportation Sector: An Update on Issues and Mitigation Options. 11.
- (22) Ojeaga, P. I. Climate Change, Industrial Activity and Economic Growth: A Cross Regional Analysis. 12.
- (23) Avgerinou, M.; Bertoldi, P.; Castellazzi, L. Trends in Data Centre Energy Consumption under the European Code of Conduct for Data Centre Energy Efficiency. *Energies* **2017**, *10* (10), 1470. <https://doi.org/10.3390/en10101470>.
- (24) Covid-19 : une « opportunité manquée » pour la transition énergétique selon DNV | Connaissances des énergies <https://www.connaissancedesenergies.org/covid-19-une-opportunite-manquee-pour-la-transition-energetique-selon-dnv-210903>.
- (25) Renewable Energy and Energy Efficiency in Developing Countries: Contributions to Reducing Global Emissions. https://doi.org/10.1163/9789004322714_cclc_2017-0252-002.
- (26) Singh, N.; Nyuur, R.; Richmond, B. Renewable Energy Development as a Driver of Economic Growth: Evidence from Multivariate Panel Data Analysis. *Sustainability* **2019**, *11* (8), 2418. <https://doi.org/10.3390/su11082418>.
- (27) Li, H.; Mehmood, D.; Thorin, E.; Yu, Z. Biomethane Production Via Anaerobic Digestion and Biomass Gasification. *Energy Procedia* **2017**, *105*, 1172–1177. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.490>.
- (28) Prajwal Manohar; Rao, P.; Pruthvirajsinh Pravinsinh Jhala; Pruthvirajsinh Jhala. Green Hydrogen-Energy Source of the Future An Analysis of the Technology Scenario. **2021**. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.29947.64807>.
- (29) Martino, M.; Ruocco, C.; Meloni, E.; Pullumbi, P.; Palma, V. Main Hydrogen Production Processes: An Overview. *Catalysts* **2021**, *11* (5), 547. <https://doi.org/10.3390/catal11050547>.
- (30) Manoharan, Y.; Hosseini, S. E.; Butler, B.; Alzahrani, H.; Senior, B. T. F.; Ashuri, T.; Krohn, J. Hydrogen Fuel Cell Vehicles; Current Status and Future Prospect. *Appl. Sci.* **2019**, *9* (11), 2296. <https://doi.org/10.3390/app9112296>.

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

- (31) Bethoux, O. Hydrogen Fuel Cell Road Vehicles: State of the Art and Perspectives. *Energies* **2020**, *13* (21), 5843. <https://doi.org/10.3390/en13215843>.
- (32) Grubler, A.; Wilson, C.; Bento, N.; Boza-Kiss, B.; Krey, V.; McCollum, D. L.; Rao, N. D.; Riahi, K.; Rogelj, J.; De Stercke, S.; Cullen, J.; Frank, S.; Fricko, O.; Guo, F.; Gidden, M.; Havlík, P.; Huppmann, D.; Kiesewetter, G.; Rafaj, P.; Schoepp, W.; Valin, H. A Low Energy Demand Scenario for Meeting the 1.5 °C Target and Sustainable Development Goals without Negative Emission Technologies. *Nat. Energy* **2018**, *3* (6), 515–527. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0172-6>.
- (33) Carbon Dioxide Capture and Storage: A Route to Net Zero for Power and Industry. *Clim. CHANGE* **13**.
- (34) Herzog, H.; Golomb, D. Carbon Capture and Storage from Fossil Fuel Use. In *Encyclopedia of Energy*; Elsevier, 2004; pp 277–287. <https://doi.org/10.1016/B0-12-176480-X/00422-8>.
- (35) Shreyash, N.; Sonker, M.; Bajpai, S.; Tiwary, S. K.; Khan, M. A.; Raj, S.; Sharma, T.; Biswas, S. The Review of Carbon Capture-Storage Technologies and Developing Fuel Cells for Enhancing Utilization. *Energies* **2021**, *14* (16), 4978. <https://doi.org/10.3390/en14164978>.
- (36) Basic Research Needs for Carbon Capture: Beyond 2020: Report of the Basic Energy Sciences Workshop for Carbon Capture: Beyond 2020. 196.
- (37) Hasan, S.; Abbas, A. J.; Nasr, G. G. Improving the Carbon Capture Efficiency for Gas Power Plants through Amine-Based Absorbents. *Sustainability* **2020**, *13* (1), 72. <https://doi.org/10.3390/su13010072>.
- (38) Vega, F.; Cano, M.; Camino, S.; Fernández, L. M. G.; Portillo, E.; Navarrete, B. Solvents for Carbon Dioxide Capture. In *Carbon Dioxide Chemistry, Capture and Oil Recovery*; Karamé, I., Shaya, J., Srour, H., Eds.; InTech, 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.71443>.
- (39) McQueen, N.; Gomes, K. V.; McCormick, C.; Blumanthal, K.; Pisciotta, M.; Wilcox, J. A Review of Direct Air Capture (DAC): Scaling up Commercial Technologies and Innovating for the Future. *Prog. Energy* **2021**, *3* (3), 032001. <https://doi.org/10.1088/2516-1083/abf1ce>.

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

- (40) Rubin, E. S.; Davison, J. E.; Herzog, H. J. The Cost of CO₂ Capture and Storage. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2015**, *40*, 378–400. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2015.05.018>.
- (41) Han, Y.; Yang, Y.; Ho, W. S. W. Recent Progress in the Engineering of Polymeric Membranes for CO₂ Capture from Flue Gas. *Membranes* **2020**, *10* (11), 365. <https://doi.org/10.3390/membranes10110365>.
- (42) Mantripragada, H. C.; Rubin, E. S. Chemical Looping for Pre-Combustion CO₂ Capture — Performance and Cost Analysis. *Energy Procedia* **2013**, *37*, 618–625. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2013.05.149>.
- (43) Younas, M.; Rezakazemi, M.; Daud, M.; Wazir, M. B.; Ahmad, S.; Ullah, N.; Inamuddin; Ramakrishna, S. Recent Progress and Remaining Challenges in Post-Combustion CO₂ Capture Using Metal-Organic Frameworks (MOFs). *Prog. Energy Combust. Sci.* **2020**, *80*, 100849. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100849>.
- (44) Elhenawy, S. E. M.; Khraisheh, M.; AlMomani, F.; Walker, G. Metal-Organic Frameworks as a Platform for CO₂ Capture and Chemical Processes: Adsorption, Membrane Separation, Catalytic-Conversion, and Electrochemical Reduction of CO₂. *Catalysts* **2020**, *10* (11), 1293. <https://doi.org/10.3390/catal10111293>.
- (45) Dshemuchadse, J. Soft Matter Crystallography -- Complex, Diverse, and New Crystal Structures in Condensed Materials on the Mesoscale. *ArXiv211207083 Cond-Mat* **2021**. <https://doi.org/10.1063/5.0072017>.
- (46) Bigg, E. K. The Formation of Atmospheric Ice Crystals by the Freezing of Droplets. *Q. J. R. Meteorol. Soc.* **1953**, *79* (342), 510–519. <https://doi.org/10.1002/qj.49707934207>.
- (47) Bailey, M.; Hallett, J. Growth Rates and Habits of Ice Crystals between -20 °C and -70 °C. *J. Atmospheric Sci.* **2004**, *61*, 31.
- (48) Lewis, A.; Seckler, M.; Kramer, H.; Rosmalen, G. V. Industrial Crystallization: Fundamentals and Applications; 2015. <https://doi.org/10.1017/cbo9781107280427>.
- (49) Thermodynamics, Crystallization Methods and Supersaturation. In *Industrial Crystallization: Fundamentals and Applications*; Lewis, A., van Rosmalen, G.,

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

- Kramer, H., Seckler, M., Eds.; Cambridge University Press: Cambridge, 2015; pp 1–25. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107280427.002>.
- (50) van der Heijden, A.; ter Horst, J.; Kendrick, J.; Kim, K.-J.; Kröber, H.; Simon, F.; Teipel, U. Crystallization. In *Energetic Materials*; John Wiley & Sons, Ltd, 2004; pp 53–157. <https://doi.org/10.1002/3527603921.ch3>.
- (51) Yoreo, J. J. D. 3 Principles of Crystal Nucleation and Growth. 37.
- (52) Sun, C.; Xue, D. Crystallization: A Phase Transition Process Driving by Chemical Potential Decrease. *J. Cryst. Growth* **2017**, *470*, 27–32. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2017.04.009>.
- (53) Vyazovkin, S. Activation Energies and Temperature Dependencies of the Rates of Crystallization and Melting of Polymers. *Polymers* **2020**, *12* (5), 1070. <https://doi.org/10.3390/polym12051070>.
- (54) Govada, L.; Chayen, N. E. Choosing the Method of Crystallization to Obtain Optimal Results. *Crystals* **2019**, *9* (2), 106. <https://doi.org/10.3390/cryst9020106>.
- (55) Coulier, A. *Multiscale Modeling in Systems Biology: Methods and Perspectives*; Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology; Acta Universitatis Upsaliensis, 2021; Vol. 2051. <https://doi.org/10.33063/diva-442412>.
- (56) Bettermann, P.; Liebau, F. The Transformation of Amorphous Silica to Crystalline Silica under Hydrothermal Conditions. *Contrib. Mineral. Petrol.* **1975**, *53* (1), 25–36. <https://doi.org/10.1007/BF00402452>.
- (57) Nangia, A. K.; Desiraju, G. R. Crystal Engineering: An Outlook for the Future. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (13), 4100–4107. <https://doi.org/10.1002/anie.201811313>.
- (58) Desiraju, G. R. Crystal Engineering: A Holistic View. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46* (44), 8342–8356. <https://doi.org/10.1002/anie.200700534>.
- (59) Nangia, A.; Desiraju, G. Some Current Challenges in Crystal Engineering; 2011; pp 1–21. https://doi.org/10.1007/978-94-011-5280-8_1.
- (60) Wicker, J. G. P.; Cooper, R. I. Will It Crystallise? Predicting Crystallinity of Molecular Materials. *CrystEngComm* **2015**, *17* (9), 1927–1934. <https://doi.org/10.1039/C4CE01912A>.

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

- (61) Reddy, D. S.; Craig, D. C.; Desiraju, G. R. Supramolecular Synthons in Crystal Engineering. 4. Structure Simplification and Synthon Interchangeability in Some Organic Diamondoid Solids¹. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (17), 4090–4093. <https://doi.org/10.1021/ja953373m>.
- (62) Tzeng, B.-C.; Huang, Y.-C.; Chen, B.-S.; Wu, W.-M.; Lee, S.-Y.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M. Crystal-Engineering Studies of Coordination Polymers and a Molecular-Looped Complex Containing Dipyridyl-Amide Ligands. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (1), 186–195. <https://doi.org/10.1021/ic061528t>.
- (63) Wang, L.-C.; Zheng, Q.-Y. Hydrogen Bonding in Supramolecular Crystal Engineering; 2015; Vol. 87, pp 69–113. https://doi.org/10.1007/978-3-662-45756-6_3.
- (64) Hosseini, M. W. Molecular Tectonics: From Simple Tectons to Complex Molecular Networks. *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38* (4), 313–323. <https://doi.org/10.1021/ar0401799>.
- (65) Rajak, S.; Mohan, M.; A. Tremblay, A.; Maris, T.; Leal do Santos, S.; Venancio, E. C.; Ferreira Santos, S.; Duong, A. Programmed Molecular Construction: Driving the Self-Assembly by Coordination and Hydrogen Bonds Using 6-(Pyridin-2-Yl)-1,3,5-Triazine-2,4-Diamine with M(NO₃)₂ Salts. *ACS Omega* **2019**, *4* (2), 2708–2718. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03517>.
- (66) Rajak, S.; Chair, K.; Rana, L. K.; Kaur, P.; Maris, T.; Duong, A. Amidine/Amidinate Cobalt Complexes: One-Pot Synthesis, Mechanism, and Photocatalytic Application for Hydrogen Production. *Inorg. Chem.* **2020**, *59* (20), 14910–14919. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c01495>.
- (67) Rajak, S.; Schott, O.; Kaur, P.; Maris, T.; Hanan, G. S.; Duong, A. Synthesis, Crystal Structure, Characterization of Pyrazine Diaminotriazine Based Complexes and Their Systematic Comparative Study with Pyridyl Diaminotriazine Based Complexes for Light-Driven Hydrogen Production. *Polyhedron* **2020**, *180*, 114412. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2020.114412>.
- (68) Duong, A.; Maris, T.; Wuest, J. D. Engineering Homologous Molecular Organization in 2D and 3D. Cocrystallization of Aminoazines and

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

- Alkanecarboxylic Acids. *CrystEngComm* **2011**, *13* (18), 5571. <https://doi.org/10.1039/c1ce05445g>.
- (69) Duong, A.; Dubois, M.-A.; Maris, T.; Métivaud, V.; Yi, J.-H.; Nanci, A.; Rochefort, A.; Wuest, J. D. Engineering Homologous Molecular Organization in 2D and 3D. CocrySTALLIZATION of Pyridyl-Substituted Diaminotriazines with Alkanecarboxylic Acids. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (26), 12908–12919. <https://doi.org/10.1021/jp201119g>.
- (70) Duong, A.; Maris, T.; Wuest, J. D. Structural Similarity of Hydrogen-Bonded Networks in Crystals of Isomeric Pyridyl-Substituted Diaminotriazines. *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11* (1), 287–294. <https://doi.org/10.1021/cg101290r>.
- (71) Rajak, S.; Schott, O.; Kaur, P.; Maris, T.; Hanan, G. S.; Duong, A. Mimicking 2,2':6',2'':6'',2'''-Quaterpyridine Complexes for the Light-Driven Hydrogen Evolution Reaction: Synthesis, Structural, Thermal and Physicochemical Characterizations. *RSC Adv.* **2019**, *9* (48), 28153–28164. <https://doi.org/10.1039/C9RA04303A>.
- (72) Duong, A.; Rajak, S.; Tremblay, A. A.; Maris, T.; Wuest, J. D. Molecular Organization in Crystals of Bis(Diaminotriazinyl)-Substituted Derivatives of Benzene, Pyridine, and Pyrazine. *Cryst. Growth Des.* **2019**, *19* (2), 1299–1307. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01694>.
- (73) Herschlag, D.; Pinney, M. M. Hydrogen Bonds: Simple after All? *Biochemistry* **2018**, *57* (24), 3338–3352. <https://doi.org/10.1021/acs.biochem.8b00217>.
- (74) Legrand, Y.-M.; Michau, M.; Lee, A. van der; Barboiu, M. Homomeric and Heteromeric Self-Assembly of Hybrid Ureido–Imidazole Compounds. *CrystEngComm* **2008**, *10* (5), 490–492. <https://doi.org/10.1039/B717015G>.
- (75) Hayes, W.; Greenland, B. W. Donor–Acceptor π – π Stacking Interactions: From Small Molecule Complexes to Healable Supramolecular Polymer Networks. In *Supramolecular Polymer Networks and Gels*; Seiffert, S., Ed.; Advances in Polymer Science; Springer International Publishing: Cham, 2015; pp 143–166. https://doi.org/10.1007/978-3-319-15404-6_4.

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

- (76) Gilday, L. C.; Robinson, S. W.; Barendt, T. A.; Langton, M. J.; Mullaney, B. R.; Beer, P. D. Halogen Bonding in Supramolecular Chemistry. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (15), 7118–7195. <https://doi.org/10.1021/cr500674c>.
- (77) Fan, D.; Afzaal, M.; Mallik, M. A.; Nguyen, C. Q.; O'Brien, P.; Thomas, P. J. Using Coordination Chemistry to Develop New Routes to Semiconductor and Other Materials. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251* (13), 1878–1888. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2007.03.021>.
- (78) Frenking, G. Dative Bonds in Main-Group Compounds: A Case for More Arrows! *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53* (24), 6040–6046. <https://doi.org/10.1002/anie.201311022>.
- (79) González Mantero, D.; Neels, A.; Stoeckli-Evans, H. Novel 3D, 2D, and 0D First-Row Coordination Compounds with 4,4'-Bipyridine-*N,N'*-Dioxide Incorporating Sulfur-Containing Anions. *Inorg. Chem.* **2006**, *45* (8), 3287–3294. <https://doi.org/10.1021/ic051934x>.
- (80) Lobana, T. S.; Hundal, G. Metal–Selenium Interactions: Synthesis and Crystal Structure of an Unusual Coordination Polymer [Tetraiodo-Bis{1,2-Bis(Diphenylselenophosphinyl)Ethane}tetracopper(I)]_n. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, No. 10, 2203–2206. <https://doi.org/10.1039/B201871N>.
- (81) Baranov, A.; Rakhmanova, M.; Samsonenko, D.; Malysheva, S.; Belogorlova, N.; Bagryanskaya, I.; Fedin, V.; Artem'ev, A. Silver(I) and Gold(I) Complexes with Tris[2-(2-Pyridyl)Ethyl]Phosphine. *Inorganica Chim. Acta* **2019**, *494*, 78–83. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2019.05.015>.
- (82) Wriedt, M.; Zhou, H.-C. “Joe.” Systematic Investigations on Magneto-Structural Correlations of Copper(II) Coordination Polymers Based on Organic Ligands with Mixed Carboxylic and Nitrogen-Based Moieties. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (14), 4207–4216. <https://doi.org/10.1039/C2DT11965J>.
- (83) Beards, M.; Turner, D. Coordination Polymers Containing a Glycine-Derived Trimellitic Acid Imide. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2020**, *833*, 012062. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/833/1/012062>.
- (84) Horwitz, N. E.; Xie, J.; Filatov, A. S.; Papoular, R. J.; Shepard, W. E.; Zee, D. Z.; Grahn, M. P.; Gilder, C.; Anderson, J. S. Redox-Active 1D Coordination Polymers

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

- of Iron–Sulfur Clusters. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**.
<https://doi.org/10.1021/jacs.8b12339>.
- (85) Dojer, B.; Pevec, A.; Belaj, F.; Kristl, M. Two New Zinc(II) Acetates with 3-and 4-Aminopyridine: Syntheses and Structural Properties. *Acta Chim. Slov.* **2015**, *62*, 312–318. <https://doi.org/10.17344/acsi.2014.1111>.
- (86) Lin, R.; Li, A.; Lu, L.; Cao, Y. Preparation of Bulk Sodium Carboxymethyl Cellulose Aerogels with Tunable Morphology. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *118*, 126–132. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.10.075>.
- (87) Sharmin, E.; Zafar, F. Introductory Chapter: Metal Organic Frameworks (MOFs). In *Metal-Organic Frameworks*; Zafar, F., Sharmin, E., Eds.; InTech, 2016. <https://doi.org/10.5772/64797>.
- (88) Manfroni, G.; Prescimone, A.; Constable, E.; Housecroft, C. Stars and Stripes: Hexatopic Tris(3,2':6',3''-Terpyridine) Ligands That Unexpectedly Form One-Dimensional Coordination Polymers. *CrystEngComm* **2022**, *24* (3), 491–503. <https://doi.org/10.1039/D1CE01531A>.
- (89) Wojaczyńska, E.; Skarżewski, J.; Sidorowicz, Ł.; Wieczorek, R.; Wojaczyński, J. Zinc Complexes Formed by 2,2'-Bipyridine and 1,10-Phenanthroline Moieties Combined with 2-Azanorbornane: Modular Chiral Catalysts for Aldol Reactions. *New J. Chem.* **2016**, *40* (11), 9795–9805. <https://doi.org/10.1039/C6NJ02251K>.
- (90) Yam, V. W.-W.; Chan, A. K.-W.; Hong, E. Y.-H. Charge-Transfer Processes in Metal Complexes Enable Luminescence and Memory Functions. *Nat. Rev. Chem.* **2020**, *4* (10), 528–541. <https://doi.org/10.1038/s41570-020-0199-7>.
- (91) Pinto, C. B.; Dos Santos, L. H. R.; Rodrigues, B. L. Understanding Metal–Ligand Interactions in Coordination Polymers Using Hirshfeld Surface Analysis. *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* **2019**, *75* (6), 707–716. <https://doi.org/10.1107/S2053229619005874>.
- (92) Erkey, C. Chapter 1 - Introduction to Coordination Compounds. In *Supercritical Fluid Science and Technology*; Erkey, C., Ed.; Supercritical Fluids and Organometallic Compounds; Elsevier, 2011; Vol. 1, pp 1–10. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045329-3.00001-9>.

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

- (93) Tranchemontagne, D. J.; Mendoza-Cortés, J. L.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Secondary Building Units, Nets and Bonding in the Chemistry of Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (5), 1257–1283. <https://doi.org/10.1039/B817735J>.
- (94) Schoedel, A. Chapter 2 - Secondary Building Units of MOFs. In *Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications*; Mozafari, M., Ed.; Woodhead Publishing, 2020; pp 11–44. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816984-1.00003-2>.
- (95) Grant, G. J.; Botros, M. E.; Hassler, J. S.; Janzen, D. E.; Grapperhaus, C. A.; O’Toole, M. G.; VanDerveer, D. G. Hg(II) and Cd(II) Complexes with Mixed Donor Macrocyclic Thioethers: The Oxophobicity of Mercury(II). *Polyhedron* **2008**, *27* (14), 3097–3104. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2008.07.005>.
- (96) Malthus, S. J.; Wilson, R. K.; Aggarwal, A. V.; Cameron, S. A.; Larsen, D. S.; Brooker, S. Carbazole-Based N4-Donor Schiff Base Macrocycles: Obtained Metal Free and as Cu(II) and Ni(II) Complexes. *Dalton Trans.* **2017**, *46* (10), 3141–3149. <https://doi.org/10.1039/C6DT04598G>.
- (97) Fenton, R. R.; Gauci, R.; Junk, P. C.; Lindoy, L. F.; Luckay, R. C.; Meehan, G. V.; Price, J. R.; Turner, P.; Wei, G. Macrocyclic Ligand Design. Structure–Function Relationships Involving the Interaction of Pyridinyl-Containing, Mixed Oxygen–Nitrogen Donor Macrocycles with Cobalt(II), Nickel(II), Copper(II), Zinc(II), Cadmium(II), Silver(I) and Lead(II). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, No. 10, 2185–2193. <https://doi.org/10.1039/B201195F>.
- (98) Mishra, E.; Worlinsky, J. L.; Gilbert, T. M.; Brückner, C.; Ryzhov, V. Axial Imidazole Binding Strengths in Porphyrinoid Cobalt(III) Complexes as Studied by Tandem Mass Spectrometry. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2012**, *23* (6), 1135–1146. <https://doi.org/10.1007/s13361-011-0330-6>.
- (99) Pike, S.; Weller, A. Organometallic Synthesis, Reactivity and Catalysis in the Solid State Using Well-Defined Single-Site Species. *Philos. Transact. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2015**, *373*. <https://doi.org/10.1098/rsta.2014.0187>.

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

- (100) Mewis, R. E.; Archibald, S. J. Biomedical Applications of Macrocyclic Ligand Complexes. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254* (15–16), 1686–1712. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.02.025>.
- (101) Kamboj, M.; Singh, D. MACROCYCLIC COMPLEXES: POTENT MOLECULES AGAINST DRUG RESISTANT MICROBES <https://www.semanticscholar.org/paper/MACROCYCLIC-COMPLEXES%3A-POTENT-MOLECULES-AGAINST-Kamboj-Singh/5e94157a15815700fded35997f24e273bc9b0b9f>.
- (102) Espallargas, G. M.; Coronado, E. Magnetic Functionalities in MOFs: From the Framework to the Pore. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (2), 533–557. <https://doi.org/10.1039/C7CS00653E>.
- (103) Jiao, J.; Gong, W.; Wu, X.; Yang, S.; Cui, Y. Multivariate Crystalline Porous Materials: Synthesis, Property and Potential Application. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *385*, 174–190. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.01.016>.
- (104) Wu, J.; Xu, F.; Li, S.; Ma, P.; Zhang, X.; Liu, Q.; Fu, R.; Wu, D. Porous Polymers as Multifunctional Material Platforms toward Task-Specific Applications. *Adv. Mater.* **2019**, *31* (4), 1802922. <https://doi.org/10.1002/adma.201802922>.
- (105) Zhou, J.; Wang, B. Emerging Crystalline Porous Materials as a Multifunctional Platform for Electrochemical Energy Storage. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46* (22), 6927–6945. <https://doi.org/10.1039/C7CS00283A>.
- (106) Broom, D. P. Potential Storage Materials. In *Hydrogen Storage Materials: The Characterisation of Their Storage Properties*; Broom, D. P., Ed.; Green Energy and Technology; Springer: London, 2011; pp 19–59. https://doi.org/10.1007/978-0-85729-221-6_2.
- (107) Froudakis, G. Hydrogen Storage in Nanotubes & Nanostructures. *Mater. Today* **2011**, *14*, 324–328. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70162-6](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70162-6).
- (108) Li, Y.; Li, L.; Yu, J. Applications of Zeolites in Sustainable Chemistry. *Chem* **2017**, *3* (6), 928–949. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2017.10.009>.
- (109) Indarto, A.; Putra, I. A.; Riyano; Noersalim, S.; Hartanto, Y.; Handojo, L. Zeolites as Adsorbent Materials for Decolorization of Crude Terpeneol. *IOP Conf. Ser.*

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

- Mater. Sci. Eng.* **2019**, *599* (1), 012021. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/599/1/012021>.
- (110) Přeč, J.; Pizarro, P.; Serrano, D. P.; Čejka, J. From 3D to 2D Zeolite Catalytic Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (22), 8263–8306. <https://doi.org/10.1039/C8CS00370J>.
- (111) Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks. *Science* **2013**, *341* (6149), 1230444. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>.
- (112) Rungtaweeveranit, B.; Diercks, C. S.; Kalmutzki, M. J.; Yaghi, O. M. Spiers Memorial Lecture: *Faraday Discuss.* **2017**, *201* (0), 9–45. <https://doi.org/10.1039/C7FD00160F>.
- (113) Miguel-Casañ, E.; Andres-Garcia, E.; Calbo, J.; Giménez-Marqués, M.; Mínguez Espallargas, G. Selective CO₂ Sorption Using Compartmentalized Coordination Polymers with Discrete Voids**. *Chem. – Eur. J.* **2021**, *27* (14), 4653–4659. <https://doi.org/10.1002/chem.202004845>.
- (114) Frameworks for Commercial Success. *Nat. Chem.* **2016**, *8* (11), 987–987. <https://doi.org/10.1038/nchem.2661>.
- (115) Arnó, J.; Farha, O. K.; Morris, W.; Siu, P. W.; Tom, G. M.; Weston, M. H.; Fuller, P. E. ION-X Dopant Gas Delivery System Performance Characterization at Axcelis. In *2018 22nd International Conference on Ion Implantation Technology (IIT)*; 2018; pp 227–230. <https://doi.org/10.1109/IIT.2018.8807983>.
- (116) Dong, D.; Zhang, H.; Zhou, B.; Sun, Y.; Zhang, H.; Cao, M.; Li, J.; Zhou, H.; Qian, H.; Lin, Z.; Chen, H. Porous Covalent Organic Frameworks for High Transference Number Polymer-Based Electrolytes. *Chem. Commun.* **2019**, *55* (10), 1458–1461. <https://doi.org/10.1039/C8CC08725C>.
- (117) Lin, R.-B.; He, Y.; Li, P.; Wang, H.; Zhou, W.; Chen, B. Multifunctional Porous Hydrogen-Bonded Organic Framework Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48* (5), 1362–1389. <https://doi.org/10.1039/C8CS00155C>.
- (118) Du, D.-Y.; Qin, J.-S.; Li, S.-L.; Su, Z.-M.; Lan, Y.-Q. Recent Advances in Porous Polyoxometalate-Based Metal–Organic Framework Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (13), 4615–4632. <https://doi.org/10.1039/C3CS60404G>.

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

- (119) Chen, S.-S.; Li, J.-L.; Li, W.-D.; Guo, X.-Z.; Zhao, Y. Four New Transition Metal Coordination Polymers Based on Mixed 4-Imidazole and Carboxylate–Sulfonate Ligands: Syntheses, Structures, and Properties. *J. Solid State Chem.* **2019**, *277*, 510–518. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2019.07.008>.
- (120) Vismara, R.; Tuci, G.; Mosca, N.; Domasevitch, K.; Di Nicola, C.; Pettinari, C.; Giambastiani, G.; Galli, S.; Rossin, A. Amino-Decorated Bis(Pyrazolate) Metal-Organic Frameworks for Carbon Dioxide Capture and Its Green Conversion into Cyclic Carbonates. *Inorg. Chem. Front.* **2018**, *6*. <https://doi.org/10.1039/C8QI00997J>.
- (121) Gou, L.; Zhang, H.-X.; Fan, X.-Y.; Li, D.-L. Lithium Based Coordination Polymer as Anode for Li-Ion Battery. *Inorganica Chim. Acta* **2013**, *394*, 10–14. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2012.07.024>.
- (122) Moghadam, Z.; Akhbari, K.; White, J.; Phuruangrat, A. A New Potassium-Based Coordination Polymer with Hydrogen Bonding and Zigzag Metallophilic Interactions. *Appl. Organomet. Chem.* **2018**, *32* (12), e4613. <https://doi.org/10.1002/aoc.4613>.
- (123) Sun, Y.; Sun, Y.; Zheng, H.; Wang, H.; Han, Y.; Yang, Y.; Wang, L. Four Calcium(II) Coordination Polymers Based on 2,5-Dibromoterephthalic Acid and Different N-Donor Organic Species: Syntheses, Structures, Topologies, and Luminescence Properties. *CrystEngComm* **2016**, *18* (44), 8664–8671. <https://doi.org/10.1039/C6CE01709F>.
- (124) Song, C.; Wang, G.-Y.; Wang, Y.-L.; Kong, D.-M.; Wang, Y.-J.; Li, Y.; Ruan, W.-J. A Barium Based Coordination Polymer for the Activity Assay of Deoxyribonuclease I. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (76), 11177–11180. <https://doi.org/10.1039/C4CC04272G>.
- (125) Abdallah, A.; Freslon, S.; Fan, X.; Rojo, A.; Daiguebonne, C.; Suffren, Y.; Bernot, K.; Calvez, G.; Roisnel, T.; Guillou, O. Lanthanide-Based Coordination Polymers With 1,4-Carboxyphenylboronic Ligand: Multiemissive Compounds for Multisensitive Luminescent Thermometric Probes. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (1), 462–475. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b02681>.

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

- (126) Martin, N. P.; März, J.; Volkringer, C.; Henry, N.; Hennig, C.; Ikeda-Ohno, A.; Loiseau, T. Synthesis of Coordination Polymers of Tetravalent Actinides (Uranium and Neptunium) with a Phthalate or Mellitate Ligand in an Aqueous Medium. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (5), 2902–2913. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.6b02962>.
- (127) Simões, A. B.; Figueira, F.; Mendes, R. F.; Barbosa, J. S.; Rocha, J.; Paz, F. A. A. One-Dimensional Ladder Gallium Coordination Polymer. *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **2019**, *75* (Pt 11), 1607–1612. <https://doi.org/10.1107/S2056989019013446>.
- (128) Davidson, G. J. E.; Lane, L. A.; Raithby, P. R.; Warren, J. E.; Robinson, C. V.; Sanders, J. K. M. Coordination Polymers Based on Aluminum(III) Porphyrins. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (19), 8721–8726. <https://doi.org/10.1021/ic800587y>.
- (129) Resines-Urien, E.; Burzurí, E.; Fernandez-Bartolome, E.; García-Tuñón, M. Á. G.; Presa, P. de la; Poloni, R.; Teat, S. J.; Costa, J. S. A Switchable Iron-Based Coordination Polymer toward Reversible Acetonitrile Electro-Optical Readout. *Chem. Sci.* **2019**, *10* (27), 6612–6616. <https://doi.org/10.1039/C9SC02522G>.
- (130) Panahi, P.; Nouruzi, N.; Doustkhah, E.; Mohtasham, H.; Ahadi, A.; Ghiasi-Moaser, A.; Rostamnia, S.; Mahmoudi, G.; Khataee, A. Zirconium Based Porous Coordination Polymer (PCP) Bearing Organocatalytic Ligand: A Promising Dual Catalytic Center for Ultrasonic Heterocycle Synthesis. *Ultrason. Sonochem.* **2019**, *58*, 104653. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104653>.
- (131) McKinsty, C.; Cussen, E. J.; Fletcher, A. J.; Patwardhan, S. V.; Sefcik, J. Effect of Synthesis Conditions on Formation Pathways of Metal Organic Framework (MOF-5) Crystals. *Cryst. Growth Des.* **2013**, *13* (12), 5481–5486. <https://doi.org/10.1021/cg4014619>.
- (132) Han, Y.; Yang, H.; Guo, X. Synthesis Methods and Crystallization of MOFs; 2020. <https://doi.org/10.5772/intechopen.90435>.
- (133) Seetharaj, R.; Vandana, P. V.; Arya, P.; Mathew, S. Dependence of Solvents, PH, Molar Ratio and Temperature in Tuning Metal Organic Framework Architecture. *Arab. J. Chem.* **2019**, *12* (3), 295–315. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.01.003>.

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

- (134) Raptopoulou, C. P. Metal-Organic Frameworks: Synthetic Methods and Potential Applications. *Materials* **2021**, *14* (2), 310. <https://doi.org/10.3390/ma14020310>.
- (135) Chen, W.; Du, L.; Wu, C. Chapter 7 - Hydrothermal Synthesis of MOFs. In *Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications*; Mozafari, M., Ed.; Woodhead Publishing, 2020; pp 141–157. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816984-1.00009-3>.
- (136) Bej, S.; Mandal, S.; Mondal, A.; Pal, T. K.; Banerjee, P. Solvothermal Synthesis of High-Performance D10-MOFs with Hydrogel Membranes @ “Turn-On” Monitoring of Formaldehyde in Solution and Vapor Phase. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (21), 25153–25163. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c05998>.
- (137) Moi, R.; Maity, K.; Biradha, K. Binary Solvent System Composed of Polar Protic and Polar Aprotic Solvents for Controlling the Dimensionality of MOFs in the Solvothermal Synthesis. *Cryst. Growth Des.* **2022**, *22* (2), 1276–1282. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c01245>.
- (138) Hungerford, J.; Walton, K. S. Room-Temperature Synthesis of Metal–Organic Framework Isomers in the Tetragonal and Kagome Crystal Structure. *Inorg. Chem.* **2019**, *58* (12), 7690–7697. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03202>.
- (139) Howarth, A. J.; Peters, A. W.; Vermeulen, N. A.; Wang, T. C.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Best Practices for the Synthesis, Activation, and Characterization of Metal–Organic Frameworks. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (1), 26–39. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02626>.
- (140) Wen, M. J.; Jackson, M. T.; Garner, C. M. A Quantitative Study of Vapor Diffusions for Crystallizations: Rates and Solvent Parameter Changes. *Dalton Trans.* **2019**, *48* (30), 11575–11582. <https://doi.org/10.1039/C8DT01891J>.
- (141) Lee, Y.-R.; Kim, J.; Ahn, W.-S. Synthesis of Metal-Organic Frameworks: A Mini Review. *Korean J. Chem. Eng.* **2013**, *30* (9), 1667–1680. <https://doi.org/10.1007/s11814-013-0140-6>.
- (142) Lv, D.; Chen, Y.; Li, Y.; Shi, R.; Wu, H.; Sun, X.; Xiao, J.; Xi, H.; Xia, Q.; Li, Z. Efficient Mechanochemical Synthesis of MOF-5 for Linear Alkanes Adsorption. *J. Chem. Eng. Data* **2017**, *62* (7), 2030–2036. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00049>.

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

- (143) Lee, J. E.; Kim, D. Y.; Lee, H.-K.; Park, H. J.; Ma, A.; Choi, S.-Y.; Lee, D.-S. Sonochemical Synthesis of HKUST-1-Based CuO Decorated with Pt Nanoparticles for Formaldehyde Gas-Sensor Applications. *Sens. Actuators B Chem.* **2019**, *292*, 289–296. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.04.062>.
- (144) Facile Synthesis of UiO-66(Zr) Using a Microwave-Assisted Continuous Tubular Reactor and Its Application for Toluene Adsorption | Crystal Growth & Design <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.cgd.9b00170>.
- (145) Feng, L.; Wang, K.-Y.; Powell, J.; Zhou, H.-C. Controllable Synthesis of Metal-Organic Frameworks and Their Hierarchical Assemblies. *Matter* **2019**, *1* (4), 801–824. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2019.08.022>.
- (146) Frem, R.; Arroyos, G.; Lucena, G.; Barbosa, J.; Favaro, M.; Coura, M.; Alves, R. The Amazing Chemistry of Metal-Organic Frameworks. In *Recent Advances in Complex Functional Materials: From Design to Application*; 2017; pp 339–369. https://doi.org/10.1007/978-3-319-53898-3_14.
- (147) Choi, S.; Watanabe, T.; Bae, T.-H.; Sholl, D. S.; Jones, C. W. Modification of the Mg/DOBDC MOF with Amines to Enhance CO₂ Adsorption from Ultradilute Gases. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (9), 1136–1141. <https://doi.org/10.1021/jz300328j>.
- (148) Lestari, W.; Ni'maturrohmah, D.; Putra, R.; Suwarno, H.; Arrozi, U. S. Enhanced Hydrogen Sorption Properties over Mg²⁺ Modified Solvothermal Synthesized HKUST-1 (Mg²⁺/HKUST-1). *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2019**. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/509/1/012152>.
- (149) Liu, J.; Lukose, B.; Shekhah, O.; Arslan, H. K.; Weidler, P.; Gliemann, H.; Bräse, S.; Grosjean, S.; Godt, A.; Feng, X.; Müllen, K.; Magdau, I.-B.; Heine, T.; Wöll, C. A Novel Series of Isoreticular Metal Organic Frameworks: Realizing Metastable Structures by Liquid Phase Epitaxy. *Sci. Rep.* **2012**, *2* (1), 921. <https://doi.org/10.1038/srep00921>.
- (150) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science* **2002**, *295* (5554), 469–472. <https://doi.org/10.1126/science.1067208>.

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

- (151) Kukulka, W.; Cendrowski, K.; Michalkiewicz, B.; Mijowska, E. MOF-5 Derived Carbon as Material for CO₂ Absorption. *RSC Adv.* **2019**, *9* (32), 18527–18537. <https://doi.org/10.1039/C9RA01786K>.
- (152) Saha, D.; Deng, S.; Yang, Z. Hydrogen Adsorption on Metal-Organic Framework (MOF-5) Synthesized by DMF Approach. *J. Porous Mater.* **2009**, *16* (2), 141–149. <https://doi.org/10.1007/s10934-007-9178-3>.
- (153) Li, J.; Yang, J.; Li, L.; Li, J. Separation of CO₂/CH₄ and CH₄/N₂ Mixtures Using MOF-5 and Cu₃(BTC)₂. *J. Energy Chem.* **2014**, *23* (4), 453–460. [https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(14\)60171-6](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(14)60171-6).
- (154) Perera, I.; Hettiarachchi, C.; Ranatunga, U. Metal–Organic Frameworks in Dye-Sensitized Solar Cells; 2019; pp 175–219. https://doi.org/10.1007/978-981-13-3302-6_7.
- (155) Maldonado, R. R.; Zhang, X.; Hanna, S.; Gong, X.; Gianneschi, N. C.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Squeezing the Box: Isoreticular Contraction of Pyrene-Based Linker in a Zr-Based Metal–Organic Framework for Xe/Kr Separation. *Dalton Trans.* **2020**, *49* (20), 6553–6556. <https://doi.org/10.1039/D0DT00546K>.
- (156) Moreau, F.; Kolokolov, D. I.; Stepanov, A. G.; Easun, T. L.; Dailly, A.; Lewis, W.; Blake, A. J.; Nowell, H.; Lennox, M. J.; Besley, E.; Yang, S.; Schröder, M. Tailoring Porosity and Rotational Dynamics in a Series of Octacarboxylate Metal-Organic Frameworks. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2017**, *114* (12), 3056–3061. <https://doi.org/10.1073/pnas.1615172114>.
- (157) Farha, O. K.; Eryazici, I.; Jeong, N. C.; Hauser, B. G.; Wilmer, C. E.; Sarjeant, A. A.; Snurr, R. Q.; Nguyen, S. T.; Yazaydin, A. Ö.; Hupp, J. T. Metal–Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit? *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (36), 15016–15021. <https://doi.org/10.1021/ja3055639>.
- (158) Bosch, M.; Zhang, M.; Zhou, H.-C. Increasing the Stability of Metal-Organic Frameworks. *Adv. Chem.* **2014**, *2014*, e182327. <https://doi.org/10.1155/2014/182327>.
- (159) Horike, S.; Shimomura, S.; Kitagawa, S. Soft Porous Crystals. *Nat. Chem.* **2009**, *1* (9), 695–704. <https://doi.org/10.1038/nchem.444>.

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

- (160) Lee, J. H.; Jeoung, S.; Chung, Y. G.; Moon, H. R. Elucidation of Flexible Metal-Organic Frameworks: Research Progresses and Recent Developments. *Coord. Chem. Rev.* **2019**, *389*, 161–188. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.03.008>.
- (161) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. Functional Porous Coordination Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (18), 2334–2375. <https://doi.org/10.1002/anie.200300610>.
- (162) Serre, C.; Millange, F.; Thouvenot, C.; Noguès, M.; Marsolier, G.; Louër, D.; Férey, G. Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH}) \cdot \{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\} \cdot \{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}\}_x \cdot \text{H}_2\text{O}_y$. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (45), 13519–13526. <https://doi.org/10.1021/ja0276974>.
- (163) Loiseau, T.; Serre, C.; Huguenard, C.; Fink, G.; Taulelle, F.; Henry, M.; Bataille, T.; Férey, G. A Rationale for the Large Breathing of the Porous Aluminum Terephthalate (MIL-53) Upon Hydration. *Chem. - Eur. J.* **2004**, *10* (6), 1373–1382. <https://doi.org/10.1002/chem.200305413>.
- (164) Yang, S.; Li, X.; Zeng, G.; Cheng, M.; Huang, D.; Liu, Y.; Zhou, C.; Xiong, W.; Yang, Y.; Wang, W.; Zhang, G. Materials Institute Lavoisier (MIL) Based Materials for Photocatalytic Applications. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *438*, 213874. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213874>.
- (165) Wu, L.; Chaplais, G.; Xue, M.; Qiu, S.; Patarin, J.; Simon-Masseron, A.; Chen, H. New Functionalized MIL-53(In) Solids: Syntheses, Characterization, Sorption, and Structural Flexibility. *RSC Adv.* **2019**, *9* (4), 1918–1928. <https://doi.org/10.1039/C8RA08522F>.
- (166) Hamon, L.; Serre, C.; Devic, T.; Loiseau, T.; Millange, F.; Férey, G.; Weireld, G. D. Comparative Study of Hydrogen Sulfide Adsorption in the MIL-53(Al, Cr, Fe), MIL-47(V), MIL-100(Cr), and MIL-101(Cr) Metal–Organic Frameworks at Room Temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (25), 8775–8777. <https://doi.org/10.1021/ja901587t>.
- (167) Chanut, N.; Ghoufi, A.; Coulet, M.-V.; Bourrelly, S.; Kuchta, B.; Maurin, G.; Llewellyn, P. L. Tailoring the Separation Properties of Flexible Metal-Organic

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

- Frameworks Using Mechanical Pressure. *Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 1216. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15036-y>.
- (168) Serre, C.; Mellot-Draznieks, C.; Surblé, S.; Audebrand, N.; Filinchuk, Y.; Férey, G. Role of Solvent-Host Interactions That Lead to Very Large Swelling of Hybrid Frameworks. *Science* **2007**, *315* (5820), 1828–1831. <https://doi.org/10.1126/science.1137975>.
- (169) Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Surblé, S.; Audebrand, N.; Férey, G. Very Large Swelling in Hybrid Frameworks: A Combined Computational and Powder Diffraction Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (46), 16273–16278. <https://doi.org/10.1021/ja054900x>.
- (170) Xuan Huynh, N. T.; Chihai, V.; Son, D. N. Hydrogen Storage in MIL-88 Series. *J. Mater. Sci.* **2019**, *54* (5), 3994–4010. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-3140-4>.
- (171) Krause, S.; Bon, V.; Du, H.; Dunin-Borkowski, R. E.; Stoeck, U.; Senkovska, I.; Kaskel, S. The Impact of Crystal Size and Temperature on the Adsorption-Induced Flexibility of the Zr-Based Metal–Organic Framework DUT-98. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2019**, *10* (1), 1737–1744. <https://doi.org/10.3762/bjnano.10.169>.
- (172) Krause, S.; Bon, V.; Stoeck, U.; Senkovska, I.; Töbrens, D. M.; Wallacher, D.; Kaskel, S. A Stimuli-Responsive Zirconium Metal–Organic Framework Based on Supramolecular Design. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (36), 10676–10680. <https://doi.org/10.1002/anie.201702357>.
- (173) Abednatanzi, S.; Gohari Derakhshandeh, P.; Depauw, H.; Coudert, F.-X.; Vrielinck, H.; Van Der Voort, P.; Leus, K. Mixed-Metal Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2019**, *48* (9), 2535–2565. <https://doi.org/10.1039/C8CS00337H>.
- (174) Lu, W.; Wei, Z.; Gu, Z.-Y.; Liu, T.-F.; Park, J.; Park, J.; Tian, J.; Zhang, M.; Zhang, Q.; Gentle III, T.; Bosch, M.; Zhou, H.-C. Tuning the Structure and Function of Metal–Organic Frameworks via Linker Design. *Chem Soc Rev* **2014**, *43* (16), 5561–5593. <https://doi.org/10.1039/C4CS00003J>.

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

- (175) Schneemann, A.; Bon, V.; Schwedler, I.; Senkovska, I.; Kaskel, S.; A. Fischer, R. Flexible Metal–Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (16), 6062–6096. <https://doi.org/10.1039/C4CS00101J>.
- (176) Mandal, S.; Natarajan, S.; Mani, P.; Pankajakshan, A. Post-Synthetic Modification of Metal–Organic Frameworks Toward Applications. *Adv. Funct. Mater.* **2021**, *31* (4), 2006291. <https://doi.org/10.1002/adfm.202006291>.
- (177) Molavi, H.; Eskandari, A.; Shojaei, A.; Mousavi, S. A. Enhancing CO₂/N₂ Adsorption Selectivity via Post-Synthetic Modification of NH₂-UiO-66(Zr). *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, *257*, 193–201. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.08.043>.
- (178) Smith, S. J. D.; Ladewig, B. P.; Hill, A. J.; Lau, C. H.; Hill, M. R. Post-Synthetic Ti Exchanged UiO-66 Metal-Organic Frameworks That Deliver Exceptional Gas Permeability in Mixed Matrix Membranes. *Sci. Rep.* **2015**, *5* (1), 7823. <https://doi.org/10.1038/srep07823>.
- (179) Pullen, S.; Clever, G. H. Mixed-Ligand Metal–Organic Frameworks and Heteroleptic Coordination Cages as Multifunctional Scaffolds—A Comparison. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51* (12), 3052–3064. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00415>.
- (180) Islamoglu, T.; Goswami, S.; Li, Z.; Howarth, A. J.; Farha, O.; Hupp, J. Postsynthetic Tuning of Metal-Organic Frameworks for Targeted Applications. *Acc. Chem. Res.* **2017**. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00577>.
- (181) Ullah, S.; Bustam, M. A.; Assiri, M. A.; Al-Sehemi, A. G.; Gonfa, G.; Mukhtar, A.; Abdul Kareem, F. A.; Ayoub, M.; Saqib, S.; Mellon, N. B. Synthesis and Characterization of Mesoporous MOF UMCM-1 for CO₂/CH₄ Adsorption; an Experimental, Isotherm Modeling and Thermodynamic Study. *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, *294*, 109844. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2019.109844>.
- (182) Allendorf, M.; Doty, F.; Feng, P. Designer Colors for Radiation Detection. *SPIE Newsroom* **2012**. <https://doi.org/10.1117/2.1201209.004465>.
- (183) Nadeem, M.; Thornton, A.; Hill, M.; Stride, J. A Flexible Copper Based Microporous Metal–Organic Framework Displaying Selective Adsorption of

Chapitre I. Introduction: contexte de la thèse et état de l'art

Hydrogen over Nitrogen. *Dalton Trans. Camb. Engl.* 2003 **2011**, 40, 3398–3401.
<https://doi.org/10.1039/c0dt01531h>.

- (184) Hönicke, I. M.; Senkowska, I.; Bon, V.; Baburin, I. A.; Bönisch, N.; Raschke, S.; Evans, J. D.; Kaskel, S. Balancing Mechanical Stability and Ultrahigh Porosity in Crystalline Framework Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, 57 (42), 13780–13783. <https://doi.org/10.1002/anie.201808240>.

Chapitre II.

Aperçu sur les tetraazamacrocycles et méthodologie

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

I. Introduction

Dans le chapitre 1, le contexte général de la thèse a été présenté en évoquant les principales causes et conséquences du réchauffement climatique, ainsi que les différentes alternatives pour transiter vers l'utilisation d'énergies non fossiles. Parmi les solutions proposées, la synthèse de matériaux fonctionnels à charpentes métallo-organiques ou polymères de coordination poreux (PCPs). Ces derniers peuvent servir à développer de nouvelles technologies énergétiques non dépendantes des ressources fossiles, celles qui font l'objet d'investigations majeures dans le domaine des sciences de l'énergie et des matériaux. Les PCPs sont potentiellement utiles pour réduire les gaz à effet de serre et peuvent être utilisés pour développer des technologies nouvelles (systèmes de stockage d'hydrogène et électrique, etc.). Les propriétés de ces matériaux proviennent principalement de leur grande diversité structurale et des groupes fonctionnels qui ont été judicieusement intégrés. Un aperçu des principales caractéristiques de ce type de matériaux fonctionnels dans le domaine de capture et séparation de molécules de gaz sous forme d'une mini revue de la littérature est présentée ci-dessus. Les résultats reportés démontrent la fiabilité et efficacité de plusieurs de ces composés pour un futur prometteur en ingénierie des matériaux.

Les objectifs des travaux de cette thèse reposent sur l'utilisation de l'ingénierie cristalline pour la préparation et la caractérisation structurale de nouveaux matériaux de PCPs synthétisés à partir d'un mélange de ligands, principalement de complexes formés de molécules tétraazamacrocycliques et de ligands tetratopiques d'acides carboxyliques dont les exemples de structures sont montrés plus loin. Ce présent chapitre inclura un court aperçu sur les tétraazamacrocycles et leurs principales caractéristiques, propriétés et applications. Ensuite, nous allons aborder notre méthodologie pour la conception de nouvelles structures cristallines et les techniques utilisées pour caractériser les matériaux synthétisés. Les matériaux microporeux élaborés seront étudiés, par méthodes théoriques et expérimentales, pour des applications en adsorption/séparation de molécules de gaz.

II. Les tétraazamacrocycles

II.1. Généralités

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

Les molécules des amines cycliques, également connues sous le nom des polyazamacrocycles ont été initialement découverts en 1937 par J. Van Alphen, lorsque des chaînes linéaires de groupes diméthylène et triméthylène séparés par des atomes d'azote ont été synthétisées puis transformées, à haut point d'ébullition, en des chaînes cycliques.¹ En 1960, le premier exemple de complexe obtenu par coordination d'ion métallique de transition et de polyazamacrocycle a été rapporté par N. F. Curtis, et depuis lors, une croissance exponentielle en nombre de publications investiguant le domaine de la chimie de coordination des polyazamacrocycles et leurs applications ont vu le jour.²⁻⁴

Parmi les polyazamacrocycles, les tétraazamacrocycles (TAMs) ont suscité un large intérêt pendant ces dernières décennies. Ce sont des ligands macrocycliques tétradentates comportant quatre amines secondaires ($-R_1R_2NH$) dont les atomes d'azote sont donneurs d'électrons suivant un plan équatorial (Figure 29).^{5,6}

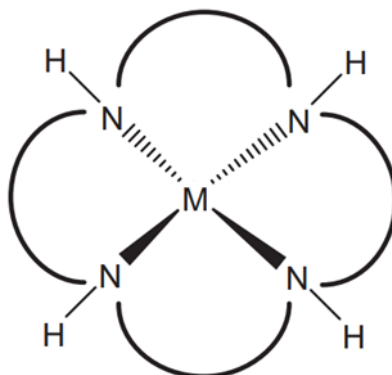


Figure 29. Représentation schématique simplifiée d'un complexe de tétraazamacrocycle $[M(TAM)]^{n+}$.

Du point de vue de la stabilité thermodynamique, bien que les ligands polydentés (aliphatiques ou aromatiques) sont connus pour leur capacité à former des complexes plus stables que les espèces monodentées, en raison d'un gain d'entropie de l'effet chélate, les TAMs ont montré une rigidité accrue conduisant à une contribution entropique supplémentaire.^{7,8} Ceci résulte en des capacités de liaison fortes dues à l'effet macrocyclique, en plus des facteurs électroniques.

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

Dans ce contexte, deux tétraamines cycliques ont joué un rôle clé dans le domaine de la chimie des TAMs qui sont les cycles à 12 et 14 chaînons appelés respectivement cyclen (1,4,7,10-tétraazacyclododécane) et cyclam (1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane) tels qu'illustrés dans la Figure 30A. Ces ligands macrocycliques forment des complexes avec un bon nombre d'ions métalliques et une affinité particulière avec certains ions métalliques divalents du bloc d notamment: Fe, Cu, Co, Ni, Zn.⁹⁻¹¹ Plusieurs travaux ont aussi montré que ces macrocycles peuvent être fonctionnalisées afin de moduler l'affinité des TAMs envers d'autres ions métalliques du bloc d tels que le Zr, Rh, Ru, Cr, etc.¹²⁻¹⁴

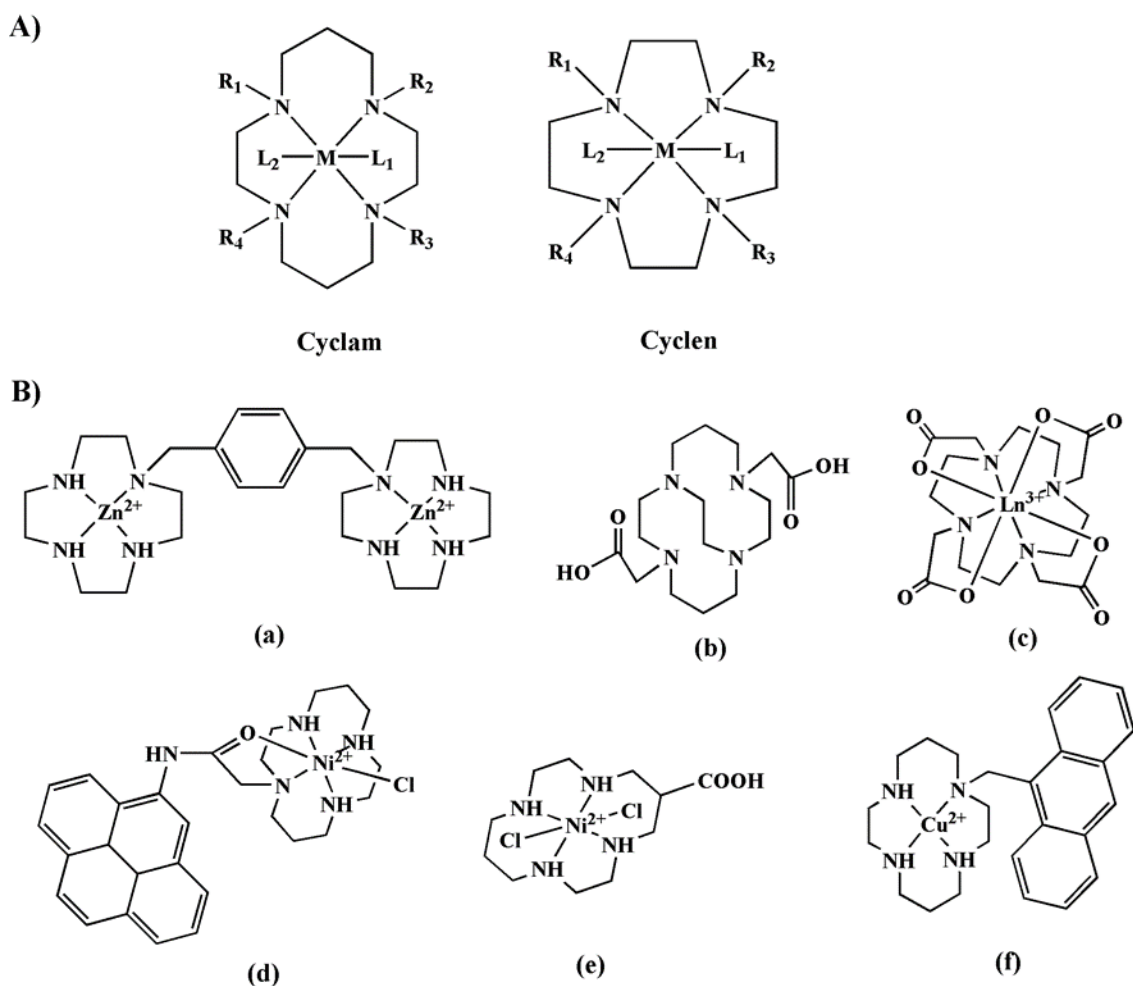


Figure 30. A) Représentation des structures moléculaires des complexes macrocycliques cyclam et cyclen ($R = H$ et/ou groupement fonctionnel N-substitué, L_1/L_2 ligands de pontage). B) Quelques exemples de dérivés de complexes de cyclam et cyclen pour des applications a, b et c) médicale; d et e) catalyse (réduction de CO_2) et f) détection moléculaire.

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

De même, les dérivés de TAMs ont pu être adaptés à la coordination des ions métalliques alcalins et alcalineux-terreux (Li, Na, K, Ca etc.), ainsi que des lanthanides et des actinides (Nd, Eu, Gd, U, etc.) pour former des liaisons de coordination pouvant aller jusqu'à neuf.¹⁵⁻¹⁸ En outre, l'environnement de coordination tetratopique des macrocycles peut former des complexes penta ou hexacoordinés en se liant à des hétéroatomes de ligands pontants. Cela donne la possibilité de former des structures moléculaires cibles avec certains groupements fonctionnels de molécules coordonnées.¹⁹

De ce fait, une myriade de complexes cyclam et cyclen et leurs dérivés respectifs existent dans la littérature. En se limitant à quelques exemples, la Figure 30B montre des molécules de cyclam et/ou cyclen, coordonnés et/ou structurellement modifiés (N- ou C-substitués) qui ont servi à moduler leurs propriétés. Ceci offre des caractéristiques et des propriétés modulées pour les différentes applications recherchées englobant la médecine notamment en imagerie par résonance magnétique (IRM), en imagerie optique ou en radiothérapie,^{15,20,21} la détection moléculaire,^{22,23} les imitations d'enzymes,^{24,25} la catalyse tels que les réactions d'oxydation, peroxydation ou de réduction (O₂, CO₂, H₂O₂, etc.),^{26,27} et autres applications.

II.2. Cyclen et cyclam: leurs différents isomères conformationnels

Les complexes formés à partir du cyclam et/ou cyclen présentent une chimie riche. En effet, suivant l'environnement de coordination autour du cation métallique tels que le nombre de lien formé avec les ligands, la nature du métal et son degré d'oxydation ainsi que les groupements fonctionnels, une variété d'isomères conformationnels de complexes M(cyclam) et M(cyclen) peut être formée.

En se basant sur des articles et des revues de la littérature dont les études ont été menées et investiguées suivant des approches théoriques et expérimentales, il a été montré que les complexes M(cyclam) adoptent différents types de configurations géométriques, «*cis*» ou «*trans*». Ceci a également été appliqué au cyclam non coordonné au métal et N ou C-substitué. Ces formes de configuration géométriques ont aussi été étendus au cyclen, bien que ce dernier adopte formellement la configuration *cis*.²⁸⁻³⁰ La configuration *cis* qu'on peut trouver soit dans les ligands et/ou complexes cyclam et cyclen peut générer

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

trois isomères conformationnels qui diffèrent par les orientations des hydrogènes attachés aux atomes d'azote latéraux des molécules macrocycliques. Pour plus de précision, ces trois isomères conformationnels *cis* décrivent deux modes symétriques *syn-syn* et *anti-anti* où les atomes d'hydrogène sont orientés dans une même direction. Le troisième adopte un mode moins symétrique *syn-anti* où les atomes d'hydrogène sont orientés dans deux directions opposées, telles que représentées dans la Figure 31.

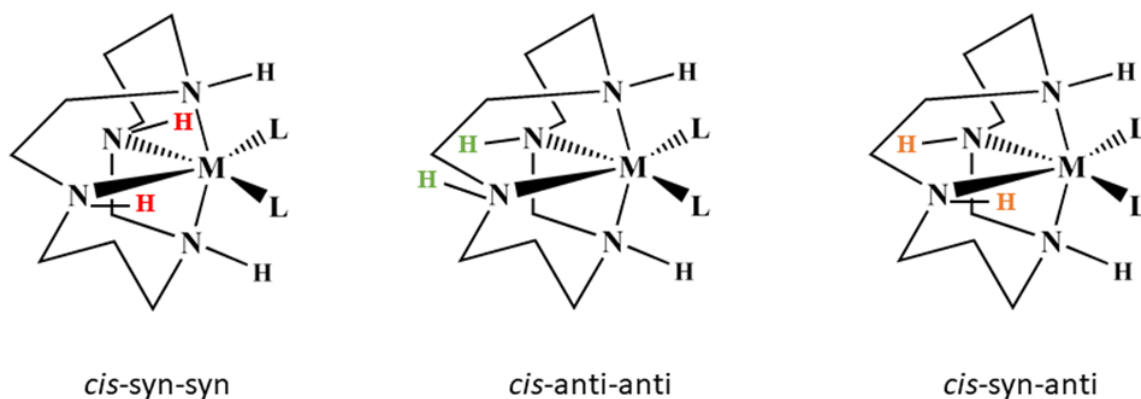


Figure 31. Les trois isomères conformationnels de configuration *cis* trouvés dans les complexes M(cyclam) et M(cyclen).

Par conséquent, dans le mode de configuration *cis* des complexes M(cyclam) et M(cyclen), les trois conformères adoptent clairement la forme pliée (encore appelée papillon) avec deux positions *cis* vacantes ce qui permet ainsi de construire essentiellement des complexes simples de coordination (0D). Les entités de construction dans ces derniers peuvent s'étendre pour former des réseaux supramoléculaires principalement *via* des liaisons hydrogène à partir des groupements donneurs N-H.³¹⁻³³

De son côté et en raison de sa plus large cavité, sa haute flexibilité, en plus de la chiralité des centres NH secondaires, le cyclam a connu une attention particulière pour la synthèse de certains types de complexes de coordination et ce grâce aux différents isomères de conformation «*trans*» qu'il peut adopter. De plus, les isomères *trans*-cyclam sont généralement plus stables que les isomères *cis*-cyclam, minimisant ainsi la déformation du cycle dans le macrocycle.^{34,35}

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

En s'appuyant sur la direction de la liaison N-H du plan équatorial comportant les quatre atomes d'azote, cinq isomères *trans*-cyclam conformationnels sont conceptuellement possibles. Ces cinq formes de *trans*-cyclam communément notées I-V ou encore par la chiralité des quatre atomes d'azote selon la nomenclature (R,S) sont représentées dans la Figure 32.

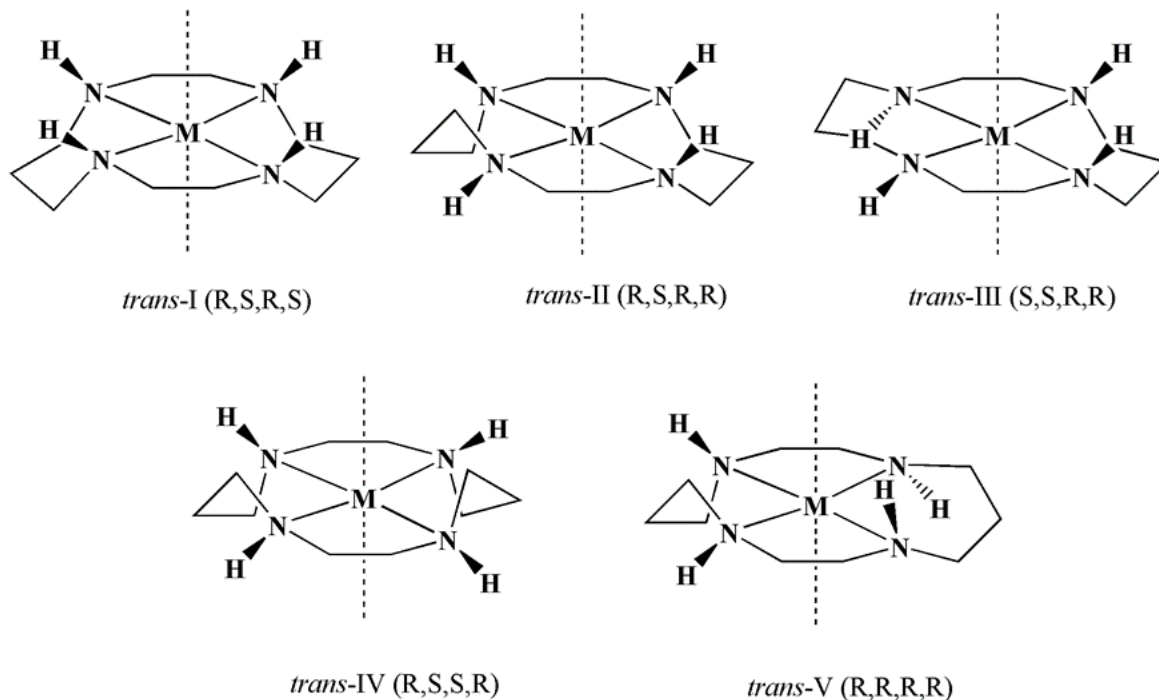


Figure 32. Les cinq isomères conformationnels de configuration *trans* dans les complexes M(cyclam).

L'ensemble de coordination avec les quatre atomes N du plan équatorial de ces isomères *trans*-cyclam laisse deux positions *trans*-axiales vacantes disponibles pour l'interaction de l'ion métallique central avec des ligands de pontage, permettant donc de réaliser une binodalité linéaire. Dans ce cadre, il a été investigué que parmi les cinq configurations *trans* possibles, les isomères *trans*-I, *trans*-III et *trans*-IV sont les plus favorisés, et la configuration la plus stable thermodynamiquement a été attribuée au *trans*-III dans lequel les N-H pointent deux à deux au-dessus et en-dessous du plan carré de la géométrie de coordination du métal MN_4 (Figure 32). De même, dans les complexes formés, les liaisons N-H peuvent être engagées dans des liaisons hydrogène avec des atomes ou molécules adjacentes.

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

II.3. Les complexes M(cyclam) dans les polymères de coordination

Compte tenu de la haute stabilité de l'isomère *trans*-III de complexe M(cyclam) ainsi que les positions axiales vacantes permettant de coordiner des hétéroatomes des ligands pontants, celui-ci a été utilisé avec divers ions métalliques de transition pour construire des polymères de coordination (PCs) ayant structures étendues multidimensionnelles. En revanche, les trois isomères conformationnels de configuration *cis*-cyclam n'ont pas été observés dans ce type de composés.³⁶ Pour construire les réseaux infinis métallo-organiques, les complexes M(cyclam) ont été le plus souvent introduits en utilisant un mix de ligands avec des fonctions polycarboxylates, et même dans les composés de polyoxométallates (POMs) hybrides où les positions *trans*-axiales de complexes M(cyclam) sont coordinés aux atomes d'oxygène terminaux des clusters polyanioniques.³⁷ Lors de la complexation du métal dans les macrocycles *trans*-cyclam, ces derniers peuvent adopter différentes géométries notamment plan carré, pyramidal carré ou également octaédrique tels qu'illustrés dans la Figure 33.³⁸

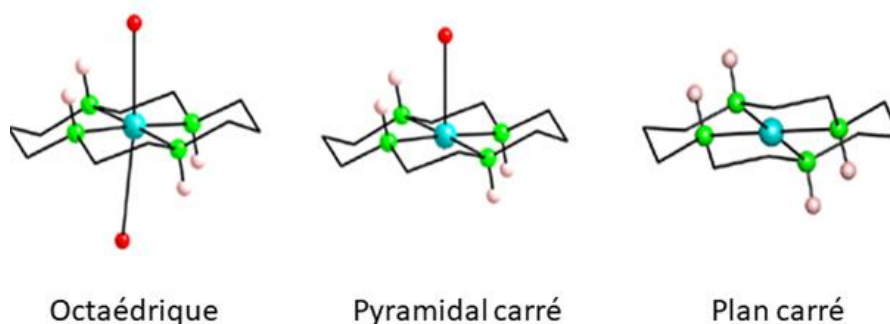


Figure 33. Les différents environnements de coordination de l'isomère stable *trans*-III dans les complexes de coordination M(cyclam). Ion métallique: cyan, azote: vert, oxygène: rouge et hydrogène: blanc.

Une particularité des complexes octaédriques des *trans*-cyclam consiste à la possibilité de formation d'un environnement de coordination octaédrique déformé pour donner suite à un effet Jahn-Teller (JT).³⁹ Ceci se traduit par une distorsion par allongement des liaisons M-L en position axiale due à l'effet de dégénérescence des orbitales moléculaires (Figure 34). Cet effet de distorsion JT dans les complexes *trans*-cyclam est

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

souvent significativement important dans les complexes de Cu(II) (la configuration électronique en d^9), dont l'écart de la distorsion suivant les atomes axiaux par rapport au plan CuN_4 peut atteindre $0,8 \text{ \AA}$ (liaison $Cu-L \sim 2,8 \text{ \AA}$, $Cu-N \sim 2 \text{ \AA}$).⁴⁰

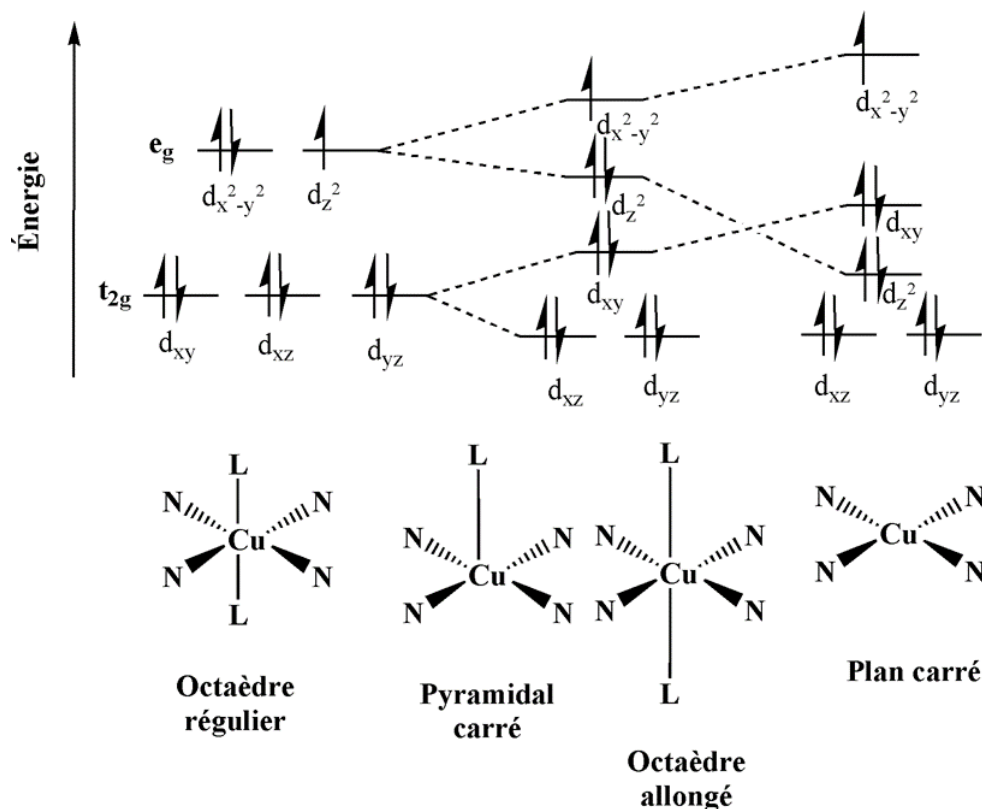


Figure 34. Représentation de l'effet de dégénérescence des orbitales moléculaires dans les différentes géométries des complexes Cu(cyclam) expliquant l'effet Jahn-Teller.

Les polymères de coordination synthétisés à partir du M(cyclam) sont le plus souvent robustes et stables notamment face au traitement à haute température. Ce qui permet de faire par exemple un traitement thermique post-synthétique sans que la structure du PC ne s'effondre. De plus, les géométries pyramidal carré et plan carré formées lors de l'arrangement structural peuvent se réarranger avec les seconds groupements fonctionnels afin d'adopter un environnement de coordination octaédrique, conduisant à une transformation de phase cristalline (de monocristal en monocristal). Ce caractère stable et flexible de ces complexes macrocycliques permet de moduler et réajuster les propriétés de matériaux selon les applications ciblées.^{41,42}

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

Dans ce contexte, des ligands multitopiques fonctionnalisés de groupements acides carboxyliques ont été combinés avec des M(cyclam) et ses dérivés pour la conception de PCs (Figure 35 et tableau 1).

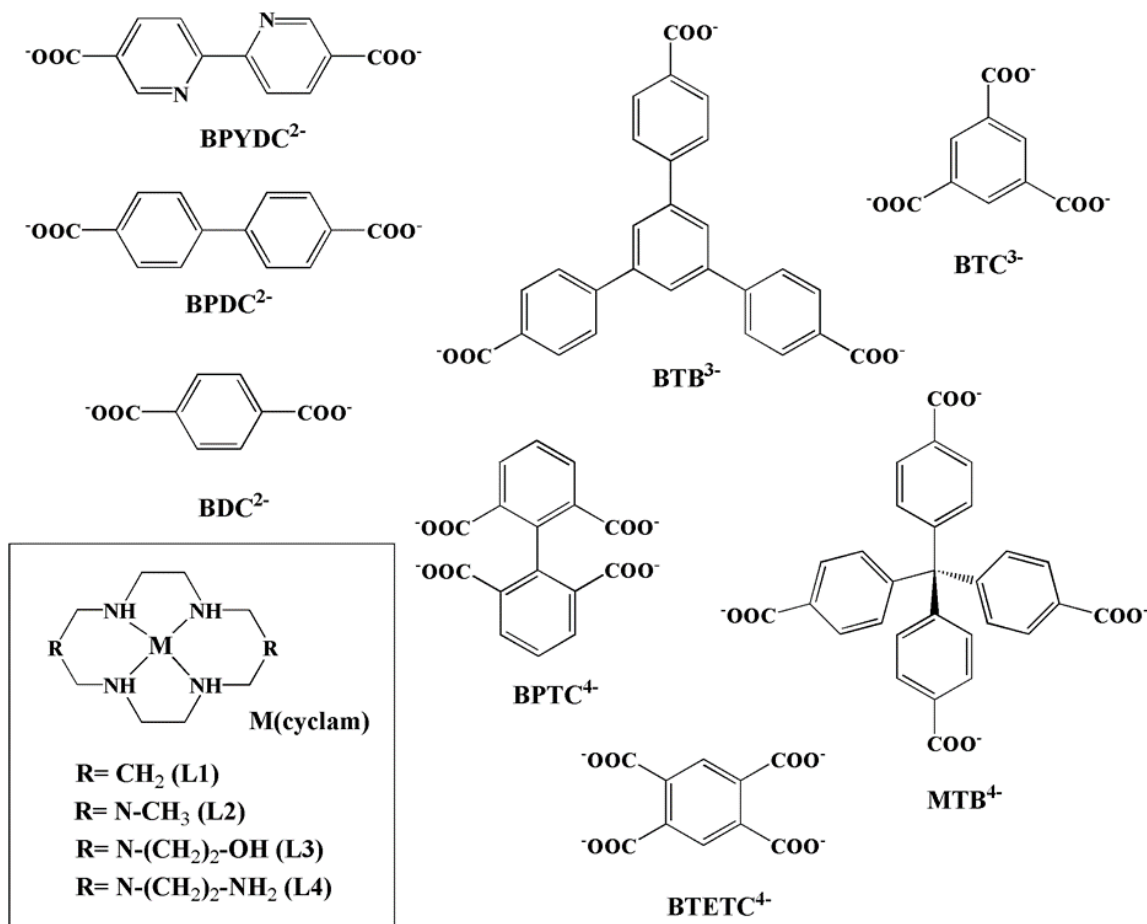


Figure 35. Exemples de ligands polycarboxylates et tétraazamacrocycles M(cyclam) utilisés dans la littérature avec des ions métalliques de transition pour la préparation de polymères de coordination.

Certaines combinaisons M(cyclam) et ligands polycarboxylates ont donnée des structures 1D non poreuses et d'autres microporeuses 2D ou 3D qui ont été utilisées pour l'adsorption et la séparation de molécules d'intérêt. Des propriétés d'activité rédox ont également été investigués avec ces matériaux microporeux pour produire des particules de taille nanométrique notamment de palladium, d'or et d'argent, et ce grâce aux propriétés oxydo-réductrices exceptionnelles des complexes macrocycliques et particulièrement le {Ni(cyclam)}²⁺.^{43,44} Le tableau 1 regroupe quelques exemples de structures rapportées

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

dans la littérature. Les résultats des propriétés d'adsorption de gaz pour les composés microporeux ont été aussi visualisés.

En effet, les structures cristallines obtenues dépendaient fortement des conditions de synthèse telles que la méthode utilisée (hydrothermale, hydro/solvothermale, solvothermale ou par évaporation lente à température ambiante), le choix des produits de départ (composition chimique et nombre de moles), le solvant ainsi que la température de réaction, etc.

Tableau 1. Récapitulatif de certains polymères de coordination de la littérature utilisant des ligands polycarboxylates avec le tétraazamacrocycle cyclam et certains de ses dérivés.

Composé	Dimension/ diamètres de pores	Isotherme	Surface spécifique (m ² /g)	Adsorbant	Réf.
[NiL1(BPYDC)].5H ₂ O (Microporeux: Architecture en tresse triple)	Chaines 1D => PC-3D (10 Å ²)	Type-I	817	H ₂ , N ₂ (77K)	45
[(NiL2) ₃ (BPDC) ₃].2 C ₅ H ₅ N.6H ₂ O (Microporeux)	Chaines 1D => PC-3D (9,7 Å ²)	Type -I	691	N ₂ (77K)	46,47
[(NiL4)(BPDC)].3H ₂ O (Microporeux)	Chaines 1D => PC-3D (1,59 Å ²)	Type-II	ND	CO ₂ (298K, 1 bar)	48
[(Ni ₂ (L1) ₂ (BDC)(H ₂ O) ₂]. (ClO ₄) ₂ (Non-poreux)	Complexe-0D => SS- 3D	NA	NA	NA	49
[Ni(L3) ₃ (BTC) ₂].18H ₂ O (Microporeux: Architecture en briques)	Couches 2D (6,7 x 13 Å ²)	ND	ND	ND	50
[Ni(L3) ₃ (BTC) ₂].14H ₂ O .2C ₂ H ₅ N (Microporeux: Architecture en nid d'abeille)	Couches 2D (11,4 Å ²)	ND	ND	ND	

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

[Ni(L3)(BDC)].4H₂O (Non-poreux)	Chaines 1D => PC-3D	NA	NA	NA	51
[Ni(L1)(H₂O)₂][BTC]₂.24 H₂O (Microporeux: Architecture en dentelle florale)	Complexe-0D => SS-3D (10,9 Å ²)	NS	21,2	N ₂ D-glucose,	52,53
[Ni(L2)]₃[BTC]₂.18H₂O (Microporeux: Architecture en briques)	Couche 2D => PC-3D (12,5 x 6,76 Å ²)	Type-II ou Type-V (*)	ND	PhOH MeOH THB	
[Ni(L1)(BTETC)].2H₂O [Cu(L1)(BTETC)].H₂O (Non-poreux)	Chaines-1D	NA	NA	NA	54
[Ni(L1)(BTETC)].2DMF (Non-poreux)	Chaines-1D	NA	NA	NA	55
[Zn(L1)(BTETC)].2H₂O (Non-poreux)	Chaines-1D	NA	NA	NA	56
[Ni(L1)]₃[BTETC].[ClO₄]₂.3H₂O (Microporeux: Architecture en feuillets)	Couches-2D	ND	ND	ND	57
[Ni(L1)]₃(BTB)₂.6H₂O (Non-poreux: Couches entrelacées)	Couches-2D	NA	NA	NA	58
[Ni(L1)]₂(BPTC)].2H₂O (Non-poreux: Architecture en feuillets)	Couches 2D	ND	ND	ND	43
[Ni(L1)]₂(MTB)].8H₂O (Microporeux: Architecture en diamant interpénétrée)	PC-3D (13,36 Å ²) (2,05 Å ²)	Type-I	141,2	CO ₂ /N ₂ CO ₂ /CH ₄ H ₂ /N ₂ H ₂ /CH ₄ (195K, 1 atm)	59

NA:non-applicable; NS:non-spécifiée; ND:non-déterminée, SS: structure supramoléculaire, (*) isotherme d'adsorption qui dépend du type de l'adsorbant.

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

III. Conception de nouveaux polymères de coordination et études expérimentales

III.1. Méthodologie

Les polymères de coordination poreux (PCPs) ont passionné plusieurs domaines de recherche en raison de leurs applications potentielles telles que la catalyse et l'adsorption et la séparation de molécules d'intérêt. Ils peuvent être conçus et assemblés par des voies de synthèse modulaires pour générer des cavités ou des canaux de différentes tailles et de formes grâce au choix approprié des entités organique et inorganique (blocs de construction). Le mode de connectivité entre ces blocs de construction, le nombre et la nature des groupes fonctionnels dans les molécules choisies ainsi que les conditions de réactions sont les paramètres importants qui déterminent l'architecture finale des PCPs. Dans la plupart des réseaux métallo-organiques poreux de la littérature, conçus à partir d'un seul ligand ou avec un mix de ligands, leurs réseaux sont souvent peu robustes aux stimuli externes. Ils s'effondrent rapidement lorsque les molécules invitées occupant les pores sont éliminées, ce qui limite leurs utilisations.

Tenant compte de ce problème de synthèse de matériaux poreux thermiquement instables, nous avons adopté une méthodologie de synthèse non seulement à partir d'un choix réfléchi et ciblé d'une certaine combinaison de ligands, mais également en considérant certains facteurs importants tels que la variation des conditions de réactions telles que le choix des solvants, la température de synthèse, la concentration, etc. En employant la stratégie de l'ingénierie cristalline, nous avons visé à concevoir des structures avec des topologies de réseaux spécifiques, à savoir des matériaux construits sur la base de ligands macrocycliques tetradentés avec des ions métalliques de transition (principalement Ni(II), Cu(II) et Zn(II)) mélangé à des ligands carboxylates aromatiques, bien différents de ceux déjà rapportés. Le but principal de la stratégie adoptée comporte le design d'une nouvelle série de matériaux, poreux et robustes, permettant de présenter des propriétés modulées grâce aux divers groupes fonctionnels et principalement pour les utiliser en adsorption et séparation de gaz.

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

Tel que déjà décrit précédemment, les TAMs possèdent quatre atomes donneurs d'électrons ce qui leur permet de se coordonner fortement aux atomes métalliques centraux. Pour ce faire, nous avons choisi le cyclam comme ligand macrocyclique donneur N, étant donné que cette macromolécule a la capacité de former des structures polymériques de coordination en se liant à des atomes axiaux des fonctions carboxylates de part et d'autre du macrocycle. Par conséquent et dans le cadre de ce travail, nous avons sélectionné des ligands aromatiques **1-4** comportant quatre groupes d'acide tetracarboxylique divergents pour produire des réseaux robustes de PCs, à savoir le dianhydride pyromellitique (PMDA) (**1**), le 1,2,4,5-tétrakis(4-carboxyphényl)benzène (H₄TCPB) (**2**), le biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylique (H₄BPTC) (**3**) et le [1,1':4',1''-terphényl]-3,3'',5,5''-tétracarboxylique (H₄TPTC) (**4**), tels que représentés dans la Figure 36.

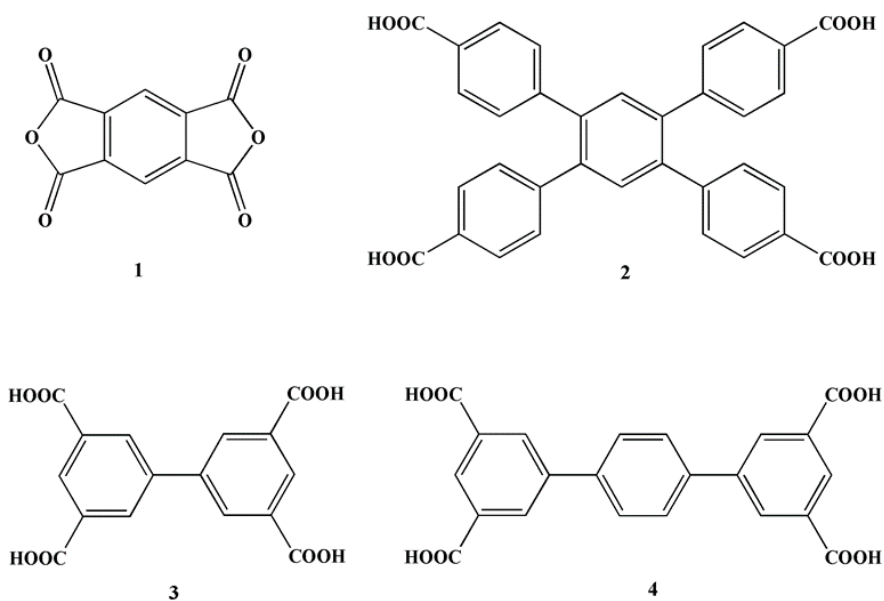


Figure 36. Les ligands tetracarboxyliques proposés dans ce présent travail en combinaison avec le cyclam. 1) dianhydride pyromellitique (PMDA) 2) 1,2,4,5-tétrakis(4-carboxyphényl)benzène (H₄TCPB) 3) Biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylique (H₄BPTC) 4) [1,1':4',1''-terphényl]-3,3'',5,5''-tétracarboxylique (H₄TPTC).

En se basant sur les caractéristiques des ligands choisis, nous avons estimé que ces différentes combinaisons donneraient des structures contenant des pores relativement larges et que la connectivité à quatre points produirait des structures exceptionnellement stables même lorsque les molécules invitées sont éliminées des réseaux. Suivant cette

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

stratégie, nous avons créé sept nouveaux matériaux robustes **I-VII**, contenant les ligands carboxylates tetratoques **1-4** coordonnés au M(cyclam) dont leurs compositions moléculaires respectives sont les suivantes (Figure 37) :

- $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{BTCA})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{cyclam})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ (**I**)
- $[\text{M}(\text{cyclam})(\text{TCPB})(\text{DMF})_2]_n$; M= Cu(II) (**II**), Zn(II) (**III**)
- $[(\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{BPTC}))_n]$ (**IV**)
- $[\text{Ni}_2(\text{cyclam})_2(\text{BPTC})_n]$ (**V**)
- $[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{TPTC})_n]$ (**VI**)
- $[(\text{Zn}(\text{cyclam}))_{1.5}(\text{TPTC})_{0.5}(\text{H}_2\text{TPTC})_{0.5}]_n\cdot(\text{H}_2\text{O})$ (**VII**)

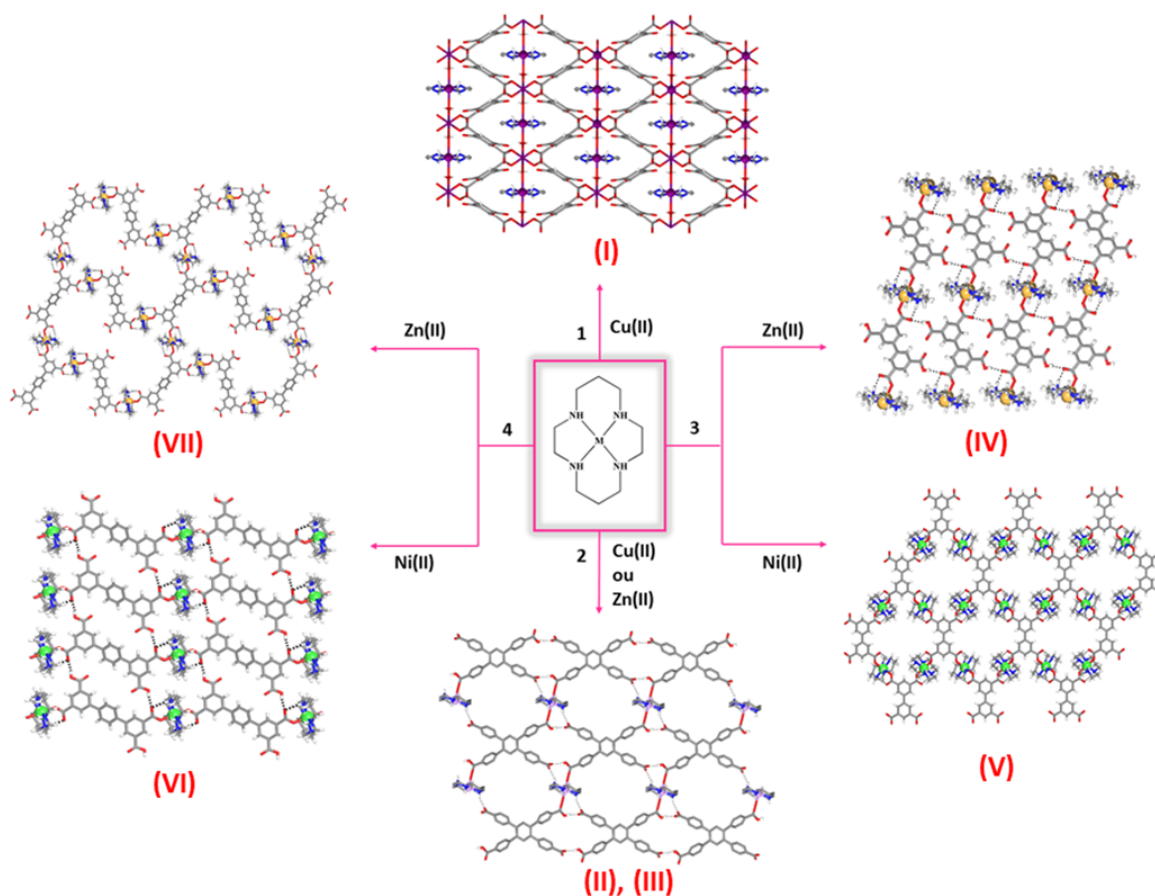


Figure 37. Les sept polymères de coordination synthétisés dans ce présent travail en utilisant un mix de ligands (cyclam et les ligands tetracarboxylates **1-4**) et des ions métalliques de transition tel que Zn(II), Ni(II) et Cu(II). Les molécules de solvant inclus dans les réseaux ont été omises pour plus de clarté.

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

Parmi ces sept PCs synthétisés, deux composés isostructuraux (**II** et **III**), formant des couches 2D ont des architectures poreuses permettant l'étude de leurs propriétés d'adsorption de gaz. Des dérivés de ces deux composés isostructuraux ont été obtenus en effectuant le changement de solvant et en évacuant complètement les solvants des micropores sans destruction des réseaux cristallins. Les composés **II** et **III** ont été nommés IRH-4 et IRH-5, respectivement, dans notre manuscrit publié (chapitre 4).

Le composé **I** décrit quant à lui un réseau 3D non poreux dont les pores en forme losange sont malheureusement obstrués par des M(cyclam). Les composés **IV-VII** forment des PCs 2D obtenues par des liaisons de coordination et de liaisons hydrogène. Là encore, les couches 2D empilées de manière décalée ne permettent pas d'avoir des canaux.

III.2. Méthodes de caractérisations physico-chimiques

Afin de confirmer l'identité et la pureté cristalline des composés synthétisés, plusieurs techniques de caractérisation structurale ont été utilisées. Ces techniques sont essentielles et représentent des analyses préliminaires pour la compréhension et l'évaluation des caractéristiques et propriétés de chaque type de matériau élaboré. Elles sont (i) la spectroscopie infrarouge qui consiste à déterminer la présence des principaux groupes fonctionnels ou prédéterminer leur mode de coordination, (ii) la diffraction des rayons X sur monocristaux (DRX) qui permet de déterminer précisément l'arrangement de nos matériaux à l'échelle atomique, (iii) la diffraction des rayons X sur poudre (PXR), nous permet de démontrer que tous les cristaux ont la même structure que le monocristal étudié par DRX. Une comparaison entre les spectres simulé et expérimental permet de connaître l'homogénéité et la pureté de phase du matériau, (iv) l'analyse thermogravimétrique nous sert à déterminer non seulement la stabilité thermique des composés, mais également la marge de température exacte et idéale pour évacuer les solvants de réaction inclus dans les structures poreuses. De plus amples détails sur ces techniques de caractérisation ainsi que les différents modes opératoires adoptés pour étudier nos matériaux sont répertoriés ci-dessous.

III.2.1. Spectroscopie infrarouge

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été employée dans le cadre de ce travail pour initialement caractériser les matériaux synthétisés. Cette technique est un outil puissant pour déterminer les énergies vibrationnelles des liaisons présentes à l'intérieur de l'échantillon. Le spectre déterminé est une empreinte digitale propre à chaque composé. En effet, ces énergies vibrationnelles permettent de tirer des conclusions sur les types de liaisons ainsi que la nature des espèces présentes dans l'échantillon. Généralement, la comparaison avec les calculs théoriques aide à l'identification des sites de liaison privilégiés.

Les échantillons **I** à **VII** ont été analysés sur un spectromètre de type Nicolet iS10 Smart FTIR dans la région du spectre entre 600-4000 cm^{-1} . Les spectres de bruit de fond ont été enregistrés avant de placer les échantillons dans le porte-granulés pour les mesures. Quelques cristaux ont été suffisants afin d'enregistrer le spectre d'absorption pour chaque échantillon.

III.2.2. Analyse thermogravimétrique

La thermogravimétrie ou l'analyse thermogravimétrique (ATG) met en évidence la perte de masse au cours du chauffage de l'échantillon et ceci par le départ des molécules de solvant (H_2O , DMF, DMSO, etc.) en premier lieu, puis la destruction et combustion des molécules organiques et inorganiques à plus hautes températures pour former un résidu final souvent formé d'oxydes métalliques. Il est possible de corréliser les pertes de masse d'un échantillon aux effets thermiques correspondants en utilisant la technique de couplage ATG-ATD. En effet, l'ATD est une analyse thermique différentielle qui consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon et un corps témoin inerte (dénué d'effets thermiques dans le domaine de température étudié) ce qui permet de mettre en évidence les phénomènes exothermiques et endothermiques qui se produisent pour le composé étudié.

La technique de couplage ATG-ATD a été utilisée pour le composé **I** à l'aide d'un système d'analyse thermique simultanée (STA) Setaram, modèle Labsys Evo STA. L'échantillon a été chargé dans un bac Al_2O_3 et chauffé de manière isochronique de 30-600 $^\circ\text{C}$ sous un flux de N_2 avec une vitesse de chauffage de 5 $^\circ\text{C}/\text{min}$. De simples analyses

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

ATG ont été enregistrées pour les composés **II** à **VII**, à l'aide d'un appareil de type Diamond Pyris 6000 ATG-ATD de Perkin-Elmer. Les mesures ont été effectuées de 30 à 600 °C sous un flux de N₂ avec une vitesse de chauffage de 5 °C/min.

Quelques milligrammes (de 2 à 5 mg) d'échantillon ont été collectés pour effectuer les mesures.

III.2.3. Diffraction des rayons X sur monocristaux et poudre

La diffraction des rayons X sur monocristaux (DRX) a été effectuée afin de déterminer avec précision l'arrangement moléculaire dans chaque composé cristallin synthétisé. Le cristal est d'abord monté dans un goniomètre du diffractomètre à rayons X qui se met à tourner progressivement. Lorsque le faisceau incident de rayons monochromatiques interagit avec l'échantillon, les électrons des atomes constitutifs seront excités par les rayons X. Ces derniers se diffractent dans des directions suivant différents angles et intensités pour produire un cliché sous forme d'une image 3D qui représente la densité d'électrons et reflète les positions moyennes des atomes dans le cristal. Les données fournies à partir de la qualité et l'intensité des rayons diffractés procurent des informations nécessaires et détaillées sur le réseau interne des substances cristallines, y compris le type du réseau cristallin, le groupe d'espace, le volume de la maille élémentaire ainsi que les angles et distances. Procéder à l'affinement de la structure cristalline est nécessaire afin de mieux raffiner et interpréter les données générées à partir de l'analyse des rayons X. Une mauvaise résolution ou affinement des structures engendre des alertes sérieuses, qui devraient soit être fixées ou justifiées au moment de la publication des structures dans les bases de données. Le fichier CIF est généré depuis les données structurales résultant de l'analyse monocristalline, à partir duquel le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre (PDRX) calculé peut être produit.

Dans la diffraction des rayons X sur poudre, le diagramme de diffraction expérimental est obtenu à partir d'une poudre du matériau, plutôt qu'un cristal individuel, afin de déterminer la pureté du composé analysé et qu'il s'agissait bien d'une seule phase de matériau. Bien que le diagramme de diffraction obtenu pour le matériau en vrac du solide cristallin ne représente pas nécessairement le matériau global, mais cela permet de

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

générer un spectre de poudre expérimental, à partir duquel les pics de diffraction obtenus peuvent être comparés avec ceux du diagramme calculé.

➤ Méthodes de mesure de la structure (I)

Les données cristallographiques du composé **I** synthétisé ont été recueillies à partir d'un monocristal refroidi à 150 K sur un diffractomètre à géométrie kappa Bruker Venture Metaljet avec un jet métallique utilisant Helios MX Mirror Optics comme monochromateur et un détecteur Bruker Photon 100 CMOS. Le diffractomètre était équipé d'un appareil basse température Oxford Cryostream 700 et utilisait le rayonnement GaK α ($\lambda = 1,34139$ Å). Toutes les données ont été intégrées avec SAINT et une correction d'absorption multi-scan utilisant SADABS-2016/2 a été appliquée. La structure a été résolue par des méthodes doubles en utilisant SHELXT 2014/5 et affinée par des méthodes de moindres carrés à matrice complète contre F² par SHEXL 2018/3. Tous les atomes autres que l'hydrogène ont été raffinés avec des paramètres de déplacement anisotrope. Les atomes d'hydrogène ont été localisés à partir de la carte des différences, puis affinés de manière isotrope sur des positions calculées à l'aide du modèle "riding" avec leurs valeurs U_{iso} contraintes à 1,5 fois U_{eq} de leurs atomes pivots pour les atomes de carbone terminaux sp³ et à 1,2 fois pour tous les autres atomes de carbone.

Les données de PXRD ont été recueillies sur un Bruker D8 Advance équipé d'un détecteur sensible à la position linéaire Lynxeye (Bruker AXS, Madison, WI). Des échantillons purs ont été étalés directement sur la plaquette de silicium d'un porte-échantillon exclusif à faible bruit de fond. Les données ont été recueillies à l'aide d'un balayage couplé continu $\theta/2\theta$ (4-50° et incrément de 0,02°) avec un rayonnement CuK α filtré au Ni.

➤ Méthodes de mesure des structures (II) et (III) et leurs dérivés

La collecte des données pour la détermination des structures monocristallines aux rayons X a été recueillie à 100 K à l'aide d'un diffractomètre Bruker équipé d'un goniomètre fixe, d'un détecteur APEX2 CCD et d'une source à haute brillance Incoatec Microfocus avec rayonnement CuK α ($\lambda = 1,54178$ Å). Les cristaux ont été montés sur une boucle de fibre de nylon et criblés en exposant le cristal aux rayons X pendant une rotation de 360

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

degrés. Une fois qu'un cristal approprié a été criblé, les paramètres initiaux du réseau cellulaire ont été déterminés à partir de 3 ensembles de 180 images, puis la collecte d'un ensemble complet de données a commencé à l'aide de plusieurs analyses ω . La réduction et l'analyse des données ont été effectuées avec la suite de logiciels Bruker AXS : APEX3, SAINT, SADABS et XPREP. La résolution de structure et les améliorations ont été effectuées à l'aide de la suite de logiciels SHELX dans l'interface OLEX2. Les structures ont été affinées à l'aide de moindres carrés à matrice complète sur F^2 , tous les atomes autres que l'hydrogène étant raffinés de manière anisotrope. Les atomes d'hydrogène ont été placés dans les positions calculées à l'aide du modèle "riding" mis en œuvre dans SHELXL. Pour certaines structures, des volumes vides ont été trouvés avec de petites quantités de densité électronique résiduelle qui ont été prises en compte à l'aide de la routine BYPASS mise en œuvre dans PLATON.

Les données de PDRX ont également été recueillies à l'aide d'un diffractomètre Bruker avec la source à haute brillance Incoatec Microfocus à température ambiante. Les échantillons ont été légèrement broyés, puis une petite quantité de poudre a été montée sur une boucle en nylon. La collecte de données impliquait l'acquisition de la géométrie de transmission de quatre sections différentes avec une position angulaire croissante, donnant quatre images 2D différentes qui ont été intégrées et combinées pour produire le modèle final de poudre de diffraction des rayons X. Une valeur unique de la FWHM pour les pics de diffraction a été ajustée afin d'obtenir une meilleure correspondance entre la résolution des motifs expérimentaux et calculés.

➤ Méthodes de mesure des structures (IV-VII)

Les données de diffraction des rayons X sur monocristal pour les composés **IV** et **V** ont été recueillies à l'aide d'un diffractomètre à trois cercles Bruker SMART APEX2 QUAZAR avec un tube à rayons X scellé microfocus utilisant Quazar MX Mirror Optics comme monochromateur et un détecteur Bruker APEX2 CCD. Le diffractomètre était équipé d'un appareil basse température Oxford 700 Cryostream et utilisait un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). Pour le composé **V**, un test avec la routine TWINROTMAT implémentée dans PLATON a révélé que l'échantillon était un jumeau à deux composants. Un fichier de type de réflexion HKLF5 a été généré à l'aide de PLATON et utilisé pour le

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

raffinement final impliquant la contribution des deux composants. Le rapport final de la fraction des composants jumeaux a été affiné à 0,801(6):0,199(6). Les données pour le composé **VI** ont été recueillies à l'aide d'un diffractomètre à géométrie k Bruker Venture Metaljet avec un jet métallique utilisant Helios MX Mirror Optics comme monochromateur et un détecteur Bruker Photon III CMOS. Le diffractomètre était équipé d'un appareil basse température Oxford 700 Cryostream et utilisait un rayonnement $\text{GaK}\alpha$ ($\lambda = 1,34139 \text{ \AA}$). Les données pour le composé **VII** ont été recueillies à l'aide d'un système Xcalibur à double source monté sur un diffractomètre Gemini à l'aide d'un long tube à rayons X scellé à focale fine produisant un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$). Le diffractomètre était équipé d'un monochromateur en graphite, d'un collimateur pour affiner le faisceau de rayons X et d'un détecteur CCD à zone EOS. Toutes les structures ont été résolues par des méthodes duales en utilisant SHELXT et raffinées par des méthodes des moindres carrés à matrice complète contre F^2 par SHELXL. Les cycles de résolution et de raffinement de la structure ont été exécutés dans l'interface utilisateur graphique d'OLEX2. Tous les atomes autres que l'hydrogène ont été raffinés avec des paramètres de déplacement anisotrope. Tous les atomes d'hydrogène ont été raffinés de manière isotrope et placés dans des positions calculées à l'aide des paramètres SHELXL standard. Un modèle "riding" a été utilisé pour les atomes de carbone terminaux sp^3 avec leurs valeurs U_{iso} contraintes à 1,5 fois l' U_{eq} et à 1,2 fois pour tous les autres atomes de carbone.

Tous les PXRD ont été enregistrés avec un système de diffraction des rayons X Rigaku Gemini/Xcalibur (rayonnement $\text{CuK}\alpha$). Des poudres microcristallines de **IV** à **VII** ont été déposées et fixées à une micromonture à boucle de fibre avec de l'huile de paraffine.

III.3. L'analyse de surface de Hirshfeld

L'analyse de Hirshfeld est une analyse de surface 3D qui est basée sur des calculs théoriques réalisés afin de mieux comprendre les caractéristiques de surface et les différentes régions de contact des interactions existantes entre les molécules voisines responsables de la cohésion moléculaire au sein du réseau cristallin. Afin d'interpréter, comparer la nature, le type et la contribution en pourcentage des différentes interactions intermoléculaires, l'analyse de surface 3D de Hirshfeld est souvent couplée avec des tracés d'empreintes digitales 2D.⁶⁰ Ceci permet d'acquérir une compréhension précise et

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

approfondie basée sur l'analyse et la comparaison des différentes structures cristallines moléculaires via l'identification de tous les contacts étroits.

Les calculs théoriques pour la surface de Hirshfeld ainsi que les tracés d'empreintes digitales 2D associés dans le cadre de ce travail ont été effectués en utilisant le logiciel gratuit Crystal Explorer. Les fichiers CIF résultant de l'analyse monocristalline de diffraction des rayons X ont été utilisés pour procéder aux différentes mesures de surface.

III.4. Propriétés d'adsorption sur les matériaux polymères microporeux

Par définition, l'adsorption est un phénomène de surface par lequel les atomes ou les molécules d'un fluide (adsorbats) se fixent sur la surface d'un solide poreux (adsorbant). Généralement, le phénomène d'adsorption peut se dérouler entre différents types de molécules notamment entre un gaz et un solide, un gaz et un liquide, un solide et un liquide ou même entre deux liquides.^{61,62} Dans le cas de notre étude, il s'agit de la fixation des molécules de gaz sur la surface d'un solide (des monocristaux) dont la quantité adsorbée dépend généralement de la surface accessible ainsi que des conditions de pression (P) et de température (T). En effet, les solides poreux sont dotés d'une certaine surface spécifique (m^2/g), qui n'apparaît pas à l'extérieur des grains ou particules du matériau, mais est due à une porosité constituée par un très grand nombre de pores de très petite taille.

Selon la nature des interactions adsorbat-adsorbant, il existe deux types de processus d'adsorption notamment l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption.⁶³ Ces deux types d'adsorption se distinguent essentiellement par l'énergie de liaison qui se produit entre le solide et la substance adsorbée.

III.4.1. L'adsorption chimique ou chimisorption

Durant le processus de chimisorption, il y a formation des liaisons chimiques de fortes intensités (covalentes ou ioniques) entre la surface d'adsorbant et les molécules d'adsorbats. Ces dernières sont retenues sur la surface de l'adsorbant en formant une couche monomoléculaire dont l'énergie de liaison résultante entre la substance adsorbée et l'interface du solide varie entre 30 kJ/mol et 600 kJ/mol, et elle démontre souvent un phénomène irréversible d'adsorption-désorption. En effet, l'adsorption chimique est très

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

exothermique, et les forces d'interaction mises en jeu sont souvent de courte portée et peuvent même modifier ou perturber significativement les structures électroniques de l'adsorbant ou de l'adsorbat.

III.4.2. L'adsorption physique ou physisorption

Le processus de physisorption est exothermique qui génère beaucoup moins d'énergie que la chimisorption (< 20 kJ/mol). En effet, pendant la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, les interactions mises en jeu sont de faible intensité notamment les forces de Van der Waals (VDW) ainsi que les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Typiquement, la structure moléculaire reste intacte lors de l'adsorption physique dans les matériaux poreux solides, et ce phénomène est totalement réversible au moment de la désorption. Évacuer les molécules physisorbées du solide s'effectue soit en diminuant la pression ou en augmentant la température.

Le phénomène de physisorption est généralement sélectif mettant en jeu différents effets qui agissent sur ce processus :

- Effet de tamisage moléculaire: certains composants d'un mélange gazeux sont empêchés d'entrer dans les pores d'un adsorbant tandis que d'autres composants sont autorisés à pénétrer dans les pores où ils sont ensuite adsorbés: la taille des molécules adsorbées ainsi que celle des micropores jouent un rôle important dans ce tamisage moléculaire.
- Effet d'équilibre thermodynamique: l'adsorption préférentielle de certains composants par rapport à d'autres qui se produit à la surface de l'adsorbant, et ce en raison des différentes interactions adsorbat-surface.
- Effet cinétique: certains composants entrent dans les pores et deviennent adsorbés plus rapidement que d'autres composants en raison des différents taux de diffusion.
- Effet de tamisage quantique: certaines molécules légères ont des taux de diffusion différents dans des micropores étroits, ce qui permet de séparer ces molécules.

III.4.3. Les isothermes d'adsorption

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

En physisorption, la capacité d'adsorption des molécules d'adsorbat gazeux dans les pores de l'adsorbant est souvent représentée par des courbes isothermes. Ces courbes illustrent le comportement du matériau en représentant la quantité adsorbée en fonction de la pression en équilibre à une température donnée. Une augmentation de la pression du gaz adsorbé augmente le degré d'adsorption jusqu'à atteindre une valeur limite. Au total, il existe six isothermes d'adsorption (Figure 38) telles que classées par l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).⁶⁴ Suivant la forme de l'isotherme mesurée, le type du matériau peut être déduit qu'il soit non poreux, microporeux, mésoporeux ou macroporeux.

L'isotherme réversible de type I est souvent typique des solides microporeux. L'adsorption se fait en monocouche dont l'interaction entre l'adsorbat et l'adsorbant commence à se produire à des pressions partielles relativement faibles jusqu'à ce que les molécules occupent toute la surface disponible. Dans certains types de matériaux, la faible diversité de la taille des micropores est à l'origine de la saturation atteinte, à une faible pression partielle.

Dans l'isotherme de type II, la forme est presque similaire à celle du type I, sauf qu'il n'y a pas de formation de plateau à pression partielle relative s'approchant de l'unité. Ceci démontre une variation progressive de l'épaisseur de la première monocouche adsorbée pour passer aux multicouches. Ce type d'isotherme est souvent attribué aux composés non poreux ou macroporeux, ou également des matériaux disposant des tailles de pores assorties (micro, méso et macro) sur les surfaces d'adsorption.

L'isotherme de type III est rarement rencontrée, et est souvent attribuée aux adsorbants ayant une capacité faible d'adsorption où les molécules adsorbées interagissent plus entre elles qu'avec la surface du solide. Ceci favorise une adsorption exclusivement en multicouche sans phase intermédiaire monocouche et est caractéristique des solides non poreux ou macroporeux.

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

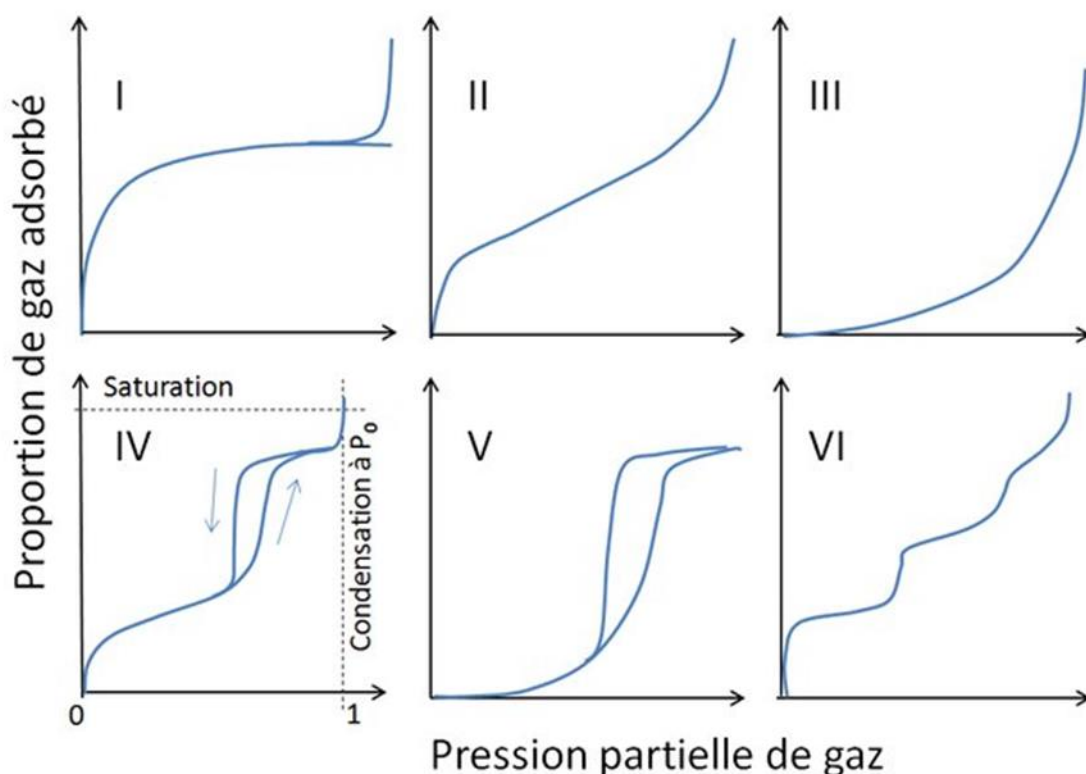


Figure 38. Classification des isothermes d'adsorption-désorption selon l'IUPAC.

Les isothermes IV et V sont caractéristiques des matériaux mésoporeux ou macroporeux, montrant une boucle d'hystérésis entre l'adsorption et la désorption. Celle-ci est caractéristique d'un comportement non réversible dû au phénomène de la condensation capillaire bloquant les pores moyennant une augmentation importante de la quantité adsorbée.

Finalement, l'isotherme de type VI montre une courbe à marches qui correspond à une adsorption sur des surfaces quasi uniformes.

III.4.4. Principe des dispositifs de mesures et méthodes

III.4.4.1. La méthode BET

La théorie de Brunauer-Emmet-Teller (BET) représente une méthode classique mais très importante pour mesurer la surface spécifique des matériaux (en m^2/g) à partir des isothermes d'adsorption, y compris le volume des pores (en cm^3/g) ainsi que la distribution de la taille des pores (en nm).^{65,66} Avant l'analyse, une étape du dégazage est

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

essentielle afin de préconditionner l'échantillon en éliminant les molécules de solvants ou autres impuretés, liées physiquement, de la surface du solide. Ceci est souvent accompli en appliquant une température élevée à l'échantillon laissé sous vide (vacuum) ou moyennant un gaz inerte (He, N₂) circulant en continu.

Afin de procéder aux mesures d'adsorption, la cellule est transférée du port de dégazage vers le port d'analyse (d'adsorption) où la surface de l'échantillon est refroidie en continu avec du gaz cryogénique typiquement avec de l'azote liquide à 77K (Figure 39). Ceci permet de maintenir une basse température afin que l'interaction entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant soit suffisamment forte pour que des quantités mesurables d'adsorption se produisent. Les adsorbats gazeux généralement utilisés pour cette méthode sont le N₂, Ar ou même le CO₂ dont le choix dépend de la surface du matériau et des propriétés de l'échantillon. Avant la mesure de l'isotherme d'adsorption, un essai à blanc est nécessaire moyennant le gaz d'hélium gazeux. Ce gaz ne s'adsorbe pas sur l'échantillon et permet ainsi de calibrer la cellule en calculant le volume de vide.

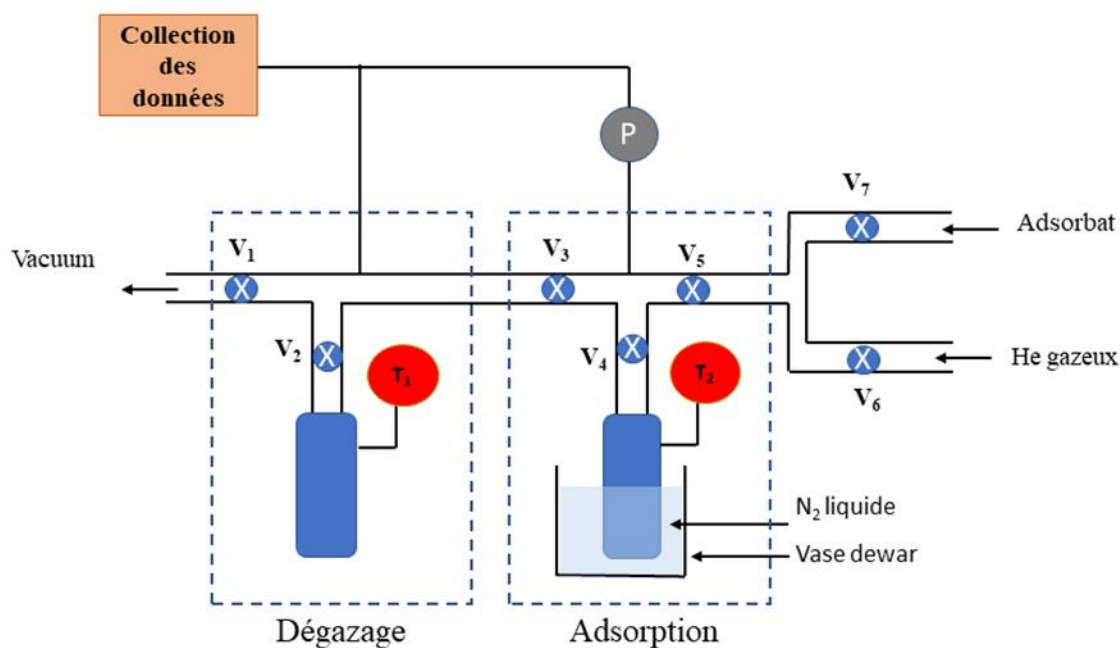


Figure 39. Représentation schématique de l'appareil de BET montrant le port de dégazage et le port d'adsorption pour les mesures des isothermes. V₁-V₇:valves; P: manomètre; T₁ et T₂:thermocouples.

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

Par la suite, une fois le calibrage effectué, l'adsorbat est injecté automatiquement dans la cellule contenant l'échantillon à l'aide d'un piston d'injection. La différence entre la pression mesurée et celle de la cellule vide est corrélée au nombre de moles de gaz adsorbé. Au fur et à mesure que la pression augmente jusqu'à la pression de saturation, plus aucune adsorption ne se produit indépendamment de toute augmentation supplémentaire de la pression. Un modèle d'adsorption multicouche est présumé par la théorie BET, néanmoins, des calculs qui supposent une couche monomoléculaire du gaz utilisé sont appliqués.⁶⁷ Ces calculs sont basés sur l'équation (1) qui utilise les informations de l'isotherme mesurée pour déterminer la surface spécifique du matériau. Les paramètres dans l'équation donnée représentent: (i) le volume total du gaz adsorbé (X) à une pression relative donnée (P/P_0) où P est la pression à l'équilibre et P_0 est la pression de vapeur saturante à une température connue (ii) la capacité d'adsorption en monocouche (X_m) et (iii) la constante C qui dépend de la nature du gaz utilisé et sa valeur est reliée à l'affinité du solide avec les molécules de gaz et donc à la chaleur d'adsorption.

$$\text{Équation (1)} \quad \frac{1}{X \left[\left(\frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{X_m C} + \frac{C-1}{X_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

Dans le cadre de ce travail, afin d'étudier les porosités et les surfaces spécifiques des matériaux, les mesures ont été effectuées moyennant la méthode d'analyse de la surface spécifique de BET en utilisant un système de sorption de gaz automatisé Quantachrome Autosorb ASAP 2020 de Micromeritics. Les matériaux ont été analysés en utilisant le gaz N_2 comme adsorbat à 77K. Environ 100 mg d'échantillons ont été dégazés à 110 °C pendant 12 heures.

III.4.4.2. La méthode d'adsorption volumétrique statique

Les isothermes d'adsorption de gaz purs dans ce présent travail ont été mesurées à l'aide d'un appareil volumétrique statique construit manuellement à l'institut de recherche sur l'hydrogène (IRH). Le principe de cet appareil de mesure est également connu sous le nom de Sievertz qui permet de mesurer les isothermes d'adsorption de différents composants à haute pression sur des matériaux poreux.⁶⁸ Avant de procéder aux mesures d'adsorption, les échantillons ont été activés et pesés puis transvidés dans une cellule

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

d'échantillon bien scellée. Celle-ci a été déposée dans un récipient thermostatique dont la température peut être régulée et contrôlée avec T_2 . Le port d'échantillonnage est également relié à la chambre de référence interconnectée par des valves qui permettent de contrôler le débit du gaz expédié. Ce même processus de mesure a bien été décrit par M. Mohan dans le cadre de son travail de thèse à l'IRH. En effet, au cours de l'expérience, pour calculer la quantité de gaz adsorbée par l'échantillon pour chaque pression donnée, ceci se fait suivant un bilan de matière moyennant un calcul de différence de quantité de gaz entre celle déjà connue dans la chambre de référence (volume entre les points de valves de V_1 , V_2 et V_3) et celle retenue dans la chambre de mesure (volume de référence + le volume supplémentaire entre V_3 et la cellule).

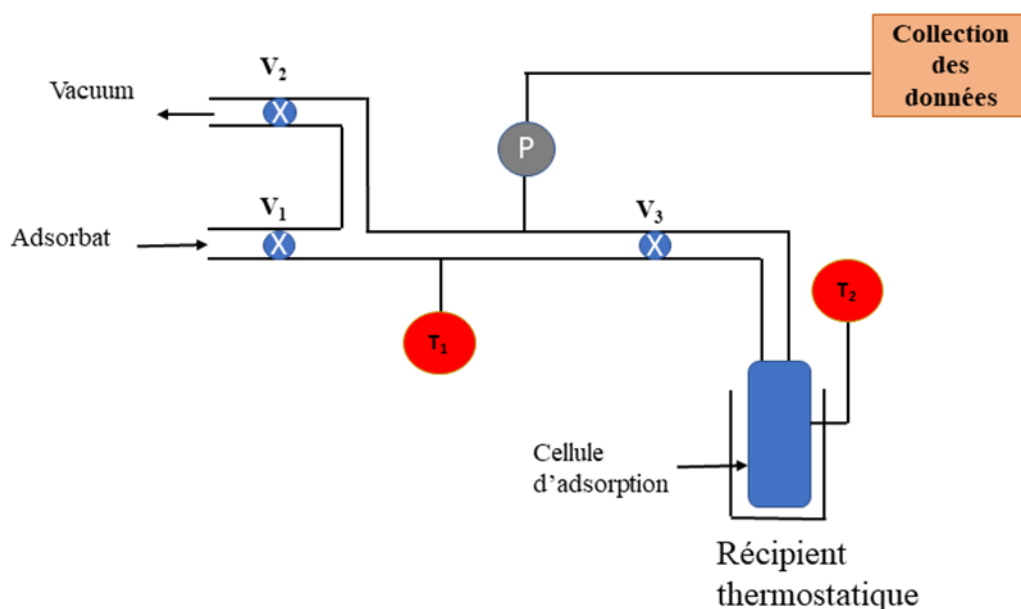


Figure 40. Représentation schématique de l'appareil volumétrique statique. V_1 , V_2 et V_3 :valves; T_1 et T_2 :thermocouples; P: manomètre.

Le système est relié à un collecteur de données pour noter le changement de la température et de pression. Les données recueillies sont affichées sous la forme d'une isotherme qui trace la pression (en KPa) en fonction de la quantité de gaz adsorbé (en mol/Kg). La représentation schématique simplifiée de l'instrument de mesure est élucidée dans la Figure 40.

IV. Références bibliographiques

- (1) Van Alphen, J. On Aliphatic Polyamines IV. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **2010**, *56* (4), 343–350. <https://doi.org/10.1002/recl.19370560405>.
- (2) Curtis, N. F. 855. Transition-Metal Complexes with Aliphatic Schiff Bases. Part I. Nickel(II) Complexes with N-Isopropylidene-Ethylenediamine Schiff Bases. *J. Chem. Soc. Resumed* **1960**, 4409. <https://doi.org/10.1039/jr9600004409>.
- (3) Kimura, E. Evolution of Macrocyclic Polyamines From Molecular Science to Supramolecular Science. *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* **2012**, *59* (0), 26–47. <https://doi.org/10.4019/bjsc.59.26>.
- (4) Lindoy, L. F.; Park, K.-M.; Lee, S. S. Metals, Macrocycles and Molecular Assemblies – Macrocyclic Complexes in Metallo-Supramolecular Chemistry. *Chem Soc Rev* **2013**, *42* (4), 1713–1727. <https://doi.org/10.1039/C2CS35218D>.
- (5) Haddoub, R.; Touil, M.; Raimundo, J.-M.; Siri, O. Unprecedented Tunable Tetraazamacrocycles. *Org. Lett.* **2010**, *12* (12), 2722–2725. <https://doi.org/10.1021/ol100793g>.
- (6) Doro, F. G.; Ferreira, K. Q.; da Rocha, Z. N.; Caramori, G. F.; Gomes, A. J.; Tfouni, E. The Versatile Ruthenium(II/III) Tetraazamacrocyclic Complexes and Their Nitrosyl Derivatives. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *306*, 652–677. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.03.021>.
- (7) Bianchi, A.; Micheloni, M.; Paoletti, P. Thermodynamic Aspects of the Polyazacycloalkane Complexes with Cations and Anions. *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *110* (1), 17–113. [https://doi.org/10.1016/0010-8545\(91\)80023-7](https://doi.org/10.1016/0010-8545(91)80023-7).
- (8) Izatt, R. M.; Pawlak, Krystyna.; Bradshaw, J. S.; Bruening, R. L. Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocyclic Interaction with Cations, Anions, and Neutral Molecules. *Chem. Rev.* **1995**, *95* (7), 2529–2586. <https://doi.org/10.1021/cr00039a010>.
- (9) Thuéry, P.; Harrowfield, J. [Ni(Cyclam)]²⁺ and [Ni(R,S-Me6cyclam)]²⁺ as Linkers or Counterions In Uranyl–Organic Species with Cis- and Trans-1,2-Cyclohexanedicarboxylate Ligands. *Cryst. Growth Des.* **2018**. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b00834>.

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

- (10) Kim, S.-Y.; Jung, I.-S.; Lee, E.; Kim, J.; Sakamoto, S.; Yamaguchi, K.; Kim, K. Macrocycles within Macrocycles: Cyclen, Cyclam, and Their Transition Metal Complexes Encapsulated in Cucurbit[8]Uril. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (11), 2119–2121. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010601\)40:11<2119::AID-ANIE2119>3.0.CO;2-4](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010601)40:11<2119::AID-ANIE2119>3.0.CO;2-4).
- (11) Wilson, K.; Cannon-Smith, D. J.; Burke, B. P.; Birdsong, O. C.; Archibald, S.; Hubin, T. Synthesis and Structural Studies of Two Pyridine-Armed Reinforced Cyclen Chelators and Their Transition Metal Complexes. *Polyhedron* **2016**. <https://doi.org/10.1016/J.POLY.2015.11.014>.
- (12) Alves, L. G.; Martins, A. M. Synthesis and Characterization of New Cyclam-Based Zr(IV) Alkoxido Derivatives. *Reactions* **2021**, *2* (3), 323–332. <https://doi.org/10.3390/reactions2030021>.
- (13) de Souza Góis, R. G.; Boffo, E. F.; Toledo Júnior, J. C.; Andriani, K. F.; Caramori, G. F.; de Jesus Gomes, A.; Doro, F. G. A Ruthenium Nitrosyl Cyclam Complex with Appended Anthracenyl Fluorophore. *Polyhedron* **2019**, *173*, 114117. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.114117>.
- (14) Maples, D. L.; Maples, R. D.; Hoffert, W. A.; Parsell, T. H.; van Asselt, A.; Silversides, J. D.; Archibald, S. J.; Hubin, T. J. Synthesis and Characterization of the Chromium(III) Complexes of Ethylene Cross-Bridged Cyclam and Cyclen Ligands. *Inorganica Chim. Acta* **2009**, *362* (6), 2084–2088. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2008.09.034>.
- (15) Drahoš, B.; Trávníček, Z. Synthesis of a Versatile Building Block Combining Cyclen-Derivative DO3A with a Polyamine via a Rigid Spacer. *Molecules* **2013**, *18* (11), 13940–13956. <https://doi.org/10.3390/molecules181113940>.
- (16) Honda, A.; Kakihara, S.; Ichimura, S.; Tomono, K.; Matsushita, M.; Yamamoto, R.; Kikuta, E.; Tamaki, Y.; Miyamura, K. Halides of Macrocyclic Silver(II) Complexes: Crystal Structures with Hydrogen Bond Network and Reaction Kinetics of the Decomposition. *Inorganica Chim. Acta* **2021**, *524*, 120431. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2021.120431>.

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

- (17) Everett, M.; Jolleys, A.; Levason, W.; Pugh, D.; Reid, G. Unexpected Neutral Aza-Macrocyclic Complexes of Sodium. *Chem. Commun.* **2014**, 50 (44), 5843–5846. <https://doi.org/10.1039/C4CC01407C>.
- (18) Maria, L.; Santos, I.; Sousa, V. R.; Marçalo, J. Uranium(III) Redox Chemistry Assisted by a Hemilabile Bis(Phenolate) Cyclam Ligand: Uranium-Nitrogen Multiple Bond Formation Comprising a Trans- $\{RN=U(VI)=NR\}^{(2+)}$ Complex. *Inorg. Chem.* **2015**. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b01547>.
- (19) Pacanowska, A.; Reczyński, M.; Nowicka, B. Modification of Structure and Magnetic Properties in Coordination Assemblies Based on $[Cu(\text{Cyclam})]^{2+}$ and $[W(\text{CN})_8]^{3-}$. *Crystals* **2019**, 9 (1), 45. <https://doi.org/10.3390/cryst9010045>.
- (20) Delgado, R.; Félix, V.; Lima, L. M. P.; Price, D. W. Metal Complexes of Cyclen and Cyclam Derivatives Useful for Medical Applications: A Discussion Based on Thermodynamic Stability Constants and Structural Data. *Dalton Trans* **2007**, No. 26, 2734–2745. <https://doi.org/10.1039/B704360K>.
- (21) Bao, G. Lanthanide Complexes for Drug Delivery and Therapeutics. *J. Lumin.* **2020**, 228, 117622. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117622>.
- (22) Shinoda, S. Dynamic Cyclen–Metal Complexes for Molecular Sensing and Chirality Signaling. *Chem Soc Rev* **2013**, 42 (4), 1825–1835. <https://doi.org/10.1039/C2CS35295H>.
- (23) Wong, J. K.-H.; Todd, M. H.; Rutledge, P. J. Recent Advances in Macrocyclic Fluorescent Probes for Ion Sensing. *Mol. Basel Switz.* **2017**, 22 (2), E200. <https://doi.org/10.3390/molecules22020200>.
- (24) Kobzar, O. L.; Shevchuk, M. V.; Lyashenko, A. N.; Tanchuk, V. Y.; Romanenko, V. D.; Kobelev, S. M.; Averin, A. D.; Beletskaya, I. P.; Vovk, A. I.; Kukhar, V. P. Phosphonate Derivatives of Tetraazamacrocycles as New Inhibitors of Protein Tyrosine Phosphatases. *Org. Biomol. Chem.* **2015**, 13 (27), 7437–7444. <https://doi.org/10.1039/C5OB00713E>.
- (25) Jahan, Z.; Niazi, M. B. K.; Gul, S.; Sher, F.; Kakar, S. J.; Hägg, M.-B.; Gregersen, Ø. W. Mimic Enzyme Based Cellulose Nanocrystals/PVA Nanocomposite Membranes for Enrichment of Biogas as a Natural Gas Substitute. *J. Polym. Environ.* **2021**, 29 (8), 2598–2608. <https://doi.org/10.1007/s10924-020-02014-0>.

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

- (26) Pugliese, S.; Huan, N. T.; Forte, J.; Grammatico, D.; Zanna, S.; Su, B.-L.; Li, Y.; Fontecave, M. Functionalization of Carbon Nanotubes with Nickel Cyclam for the Electrochemical Reduction of CO₂. *ChemSusChem* **2020**, *13* (23), 6449–6456. <https://doi.org/10.1002/cssc.202002092>.
- (27) Neri, G.; Walsh, J. J.; Wilson, C.; Reynal, A.; Lim, J. Y. C.; Li, X.; White, A. J. P.; Long, N. J.; Durrant, J. R.; Cowan, A. J. A Functionalised Nickel Cyclam Catalyst for CO₂ Reduction: Electrocatalysis, Semiconductor Surface Immobilisation and Light-Driven Electron Transfer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *17* (3), 1562–1566. <https://doi.org/10.1039/C4CP04871G>.
- (28) Meyer, M.; Dahaoui-Gindrey, V.; Lecomte, C.; Guillard, R. Conformations and Coordination Schemes of Carboxylate and Carbamoyl Derivatives of the Tetraazamacrocycles Cyclen and Cyclam, and the Relation to Their Protonation States. *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178–180*, 1313–1405. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(98\)00169-6](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(98)00169-6).
- (29) Cain, A. N.; Carder Freeman, T. N.; Roewe, K. D.; Cockriel, D. L.; Hasley, T. R.; Maples, R. D.; Allbritton, E. M. A.; D’Huys, T.; van Loy, T.; Burke, B. P.; Prior, T. J.; Schols, D.; Archibald, S. J.; Hubin, T. J. Acetate as a Model for Aspartate-Based CXCR4 Chemokine Receptor Binding of Cobalt and Nickel Complexes of Cross-Bridged Tetraazamacrocycles. *Dalton Trans.* **2019**, *48* (8), 2785–2801. <https://doi.org/10.1039/C8DT04728F>.
- (30) Hunter, T. M.; McNae, I. W.; Simpson, D. P.; Smith, A. M.; Moggach, S.; White, F.; Walkinshaw, M. D.; Parsons, S.; Sadler, P. J. Configurations of Nickel–Cyclam Antiviral Complexes and Protein Recognition. *Chem. – Eur. J.* **2007**, *13* (1), 40–50. <https://doi.org/10.1002/chem.200601334>.
- (31) Moon, D.; Choi, J.-H. Crystal Structure of *Cis*-(1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane-κ⁴N)Bis(Thiocyanato-κ¹N)Chromium(III) Bromide from Synchrotron X-Ray Diffraction Data. *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **2021**, *77* (3), 222–225. <https://doi.org/10.1107/S2056989021001055>.
- (32) Moon, D.; Choi, J.-H. Crystal Structure of *Cis*-Di-chlorido-(1,4,8,11-Tetra-aza-cyclo-tetra-decane-K⁴N)Chromium(III) (Oxalato-K² O¹,O²)(1,4,8,11-Tetra-aza-cyclo-tetra-decane-K⁴N)Chromium(III) Bis(Perchlorate) from

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

- Synchrotron Data. *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* **2016**, 72 (Pt 10), 1417–1420. <https://doi.org/10.1107/S2056989016014134>.
- (33) Moon, D.; Choi, J.-H.; Ryoo, K. S.; Hong, Y. P. Cis-(1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane- κ N₄)Bis(Thiocyanato- κ N)Chromium(III) Thiocyanate. *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **2013**, 69 (7), m376–m377.
- (34) Choi, K.-Y. Synthesis and Characterization of Copper(II) Tetraaza Macrocyclic Complex with 2-Benzimidazolepropionate Ligand. *J. Chem. Crystallogr.* **2004**, 34, 603–607. <https://doi.org/10.1023/B:JOCC.0000044087.85135.4b>.
- (35) Galasso, V.; Chuburu, F.; Handel, H.; Baccon, M.; Jones, D. On the Structure and Spectroscopic Properties of the Cis- and Trans-Isomers of Cyclen- and Cyclam-Glyoxal. *J. Mol. Struct. Theochem.* **2002**, 582, 187–193. [https://doi.org/10.1016/S0166-1280\(01\)00781-3](https://doi.org/10.1016/S0166-1280(01)00781-3).
- (36) Stackhouse, C. A.; Ma, S. Azamacrocyclic-Based Metal Organic Frameworks: Design Strategies and Applications. *Polyhedron* **2018**, 145, 154–165. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.01.036>.
- (37) Dissem, N.; Artetxe, B.; San Felices, L.; Lezama, L.; Haddad, A.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M. A Robust Framework Based on Polymeric Octamolybdate Anions and Copper(II) Complexes of Tetradentate N-Donor Ligands. *Crystals* **2018**, 8 (1), 20. <https://doi.org/10.3390/cryst8010020>.
- (38) Martín-Caballero, J.; Artetxe, B.; Reinoso, S.; San Felices, L.; Vitoria, P.; Larrañaga, A.; Vilas, J. L.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M. Thermostructural Behavior in a Series of Lanthanide-Containing Polyoxotungstate Hybrids with Copper(II) Complexes of the Tetraazamacrocyclic Cyclam: A Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation Study. *Inorg. Chem.* **2019**, 58 (7), 4365–4375. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03471>.
- (39) Freitag, R.; Conradie, J. Understanding the Jahn–Teller Effect in Octahedral Transition-Metal Complexes: A Molecular Orbital View of the Mn(β -Diketonato)₃ Complex. *J. Chem. Educ.* **2013**, 90 (12), 1692–1696. <https://doi.org/10.1021/ed400370p>.
- (40) Dissem, N.; Artetxe, B.; San Felices, L.; Beobide, G.; Castillo, O.; Ruiz-Bilbao, E.; Lezama, L.; Vivanco, M. dM.; Haddad, A.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M. Single-

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

- Crystal-to-Single-Crystal Cluster Transformation in a Microporous Molybdoarsenate(V)-Metalorganic Framework. *Inorg. Chem.* **2021**, *60* (19), 14913–14923. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02276>.
- (41) Martín-Caballero, J.; Artetxe, B.; Reinoso, S.; San Felices, L.; Castillo, O.; Beobide, G.; Vilas, J. L.; Gutiérrez-Zorrilla, J. M. Thermally-Triggered Crystal Dynamics and Permanent Porosity in the First Heptatungstate-Metalorganic Three-Dimensional Hybrid Framework. *Chem. – Eur. J.* **2017**, *23* (59), 14962–14974. <https://doi.org/10.1002/chem.201703585>.
- (42) Martín-Caballero, J.; José Wéry, A. S.; Artetxe, B.; Reinoso, S.; San Felices, L.; Luis Vilas, J.; M. Gutiérrez-Zorrilla, J. Sequential Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformations Promoted by Gradual Thermal Dehydration in a Porous Metavanadate Hybrid. *CrystEngComm* **2015**, *17* (46), 8915–8925. <https://doi.org/10.1039/C5CE01076D>.
- (43) Suh, M. P.; Moon, H. R.; Lee, E. Y.; Jang, S. Y. A Redox-Active Two-Dimensional Coordination Polymer: Preparation of Silver and Gold Nanoparticles and Crystal Dynamics on Guest Removal. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (14), 4710–4718.
- (44) Andriichuk, I. L.; Tsymbal, L. V.; Lampeka, Ya. D. Formation of Silver Nanoparticles in the Redox Reaction of Silver(I) Nitrate with Crystalline Macrocyclic Nickel(II) Compounds. *Theor. Exp. Chem.* **2009**, *45* (5), 308. <https://doi.org/10.1007/s11237-009-9098-1>.
- (45) Lee, E. Y.; Suh, M. P. A Robust Porous Material Constructed of Linear Coordination Polymer Chains: Reversible Single-Crystal to Single-Crystal Transformations upon Dehydration and Rehydration. *Angew. Chem.* **2004**, *116* (21), 2858–2861. <https://doi.org/10.1002/ange.200353494>.
- (46) Kim, J. Y.; Jin, M.; Lee, K. J.; Cheon, J. Y.; Joo, S. H.; Kim, J. M.; Moon, H. R. In Situ-Generated Metal Oxide Catalyst during CO Oxidation Reaction Transformed from Redox-Active Metal-Organic Framework-Supported Palladium Nanoparticles. *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7* (1), 461. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-7-461>.
- (47) Moon, H. R.; Kim, J. H.; Suh, M. P. Redox-Active Porous Metal–Organic Framework Producing Silver Nanoparticles from AgI Ions at Room Temperature.

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

- Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (8), 1261–1265.
<https://doi.org/10.1002/anie.200461408>.
- (48) Kim, Y. K.; Hyun, S.; Lee, J. H.; Kim, T. K.; Moon, D.; Moon, H. R. Crystal-Size Effects on Carbon Dioxide Capture of a Covalently Alkylamine-Tethered Metal-Organic Framework Constructed by a One-Step Self-Assembly. *Sci. Rep.* **2016**, *6* (1), 19337. <https://doi.org/10.1038/srep19337>.
- (49) Zakaria, C. M.; Ferguson, G.; Lough, A. J.; Glidewell, C. μ -1,4-Benzenedicarboxylato-Bis[Trans-Aqua(1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane)Nickel(II)] Diperchlorate Forms a Three-Dimensional Hydrogen-Bonded Framework. *Acta Crystallogr. C* **2001**, *57* (6), 683–686. <https://doi.org/10.1107/S0108270101003857>.
- (50) Choi, H. J.; Suh, M. P. Self-Assembly of Molecular Brick Wall and Molecular Honeycomb from Nickel(II) Macrocycle and 1,3,5-Benzenetricarboxylate: Guest-Dependent Host Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120* (41), 10622–10628. <https://doi.org/10.1021/ja980504l>.
- (51) Choi, H. J.; Suh, M. P. Synthesis, Crystal Structure, and Properties of a 3-D Network Assembled by Nickel(II) Macrocyclic Complex and Terephthalato Bridge. *Inorg. Chem.* **1999**, *38* (26), 6309–6312. <https://doi.org/10.1021/ic990664d>.
- (52) Choi, H. J.; Lee, T. S.; Suh, M. P. Selective Binding of Open Frameworks Assembled from Nickel(II) Macrocyclic Complexes with Organic and Inorganic Guests. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2001**, *41* (1), 155–162. <https://doi.org/10.1023/A:1014436406651>.
- (53) Choi, H. J.; Lee, T. S.; Suh, M. P. Self-Assembly of a Molecular Floral Lace with One-Dimensional Channels and Inclusion of Glucose. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*(10),1405–1408.[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3773\(19990517\)38:10<1405::AID-ANIE1405>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3773(19990517)38:10<1405::AID-ANIE1405>3.0.CO;2-H).
- (54) Kim, J. C.; Jo, H.; Lough, A. J.; Cho, J.; Lee, U.; Pyun, S. Y. Polymeric Nickel(II) and Copper(II) Complexes with Btc²⁻ Ions as Bridging Ligands (Btc²⁻=1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic Acid Dianion). *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6* (5), 474–477. [https://doi.org/10.1016/S1387-7003\(03\)00016-9](https://doi.org/10.1016/S1387-7003(03)00016-9).

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

- (55) Kim, J. C.; Kim, J. A.; Kang, Y. C.; Lough, A. J.; Lee, B. M. Synthesis, Characterization and Single Crystal Structures of One-Dimensional Coordination Polymers Formed with $[\text{Ni}(\text{L})]\cdot 2\text{ClO}_4$ and Polycarboxylate Ligands. *Transit. Met. Chem.* **2006**, *31* (6), 829–833. <https://doi.org/10.1007/s11243-006-0080-7>.
- (56) Jo, H.; Lough, A. J.; Kim, J. C. Molecular Interactions of Zinc(II) Cyclams with Polycarboxylate Ligands. *Inorganica Chim. Acta* **2005**, *358* (4), 1274–1278. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2004.10.025>.
- (57) Zakaria, C. M.; Ferguson, G.; Lough, A. J.; Glidewell, C. $[\text{Ni}(\text{Cyclam})(\text{OCOR})_2]$, a Finite Molecular Complex: Hydrogen-Bonded Supramolecular Aggregation in One, Two and Three Dimensions, and Coordination Polymers in One and Two Dimensions. *Acta Crystallogr. B* **2002**, *58* (1), 78–93. <https://doi.org/10.1107/S010876810101850X>.
- (58) D. Lampeka, Y.; V. Tsybmal, L.; V. Barna, A.; L. Shul'ga, Y.; Shova, S.; B. Arion, V. Catenation Control in the Two-Dimensional Coordination Polymers Based on Tritopic Carboxylate Linkers and Azamacrocyclic Nickel(II) Complexes. *Dalton Trans.* **2012**, *41* (14), 4118–4125. <https://doi.org/10.1039/C2DT11980C>.
- (59) Cheon, Y. E.; Suh, M. P. Multifunctional Fourfold Interpenetrating Diamondoid Network: Gas Separation and Fabrication of Palladium Nanoparticles. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14* (13), 3961–3967.
- (60) Spackman, M. A.; Jayatilaka, D. Hirshfeld Surface Analysis. *CrystEngComm* **2009**, *11* (1), 19–32. <https://doi.org/10.1039/B818330A>.
- (61) Sircar, S. A Practical Perspective of Fluid (Gas or Liquid) - Solid Adsorption Equilibrium. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *231*, 115749. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115749>.
- (62) Markin, V. S.; Volkova-Gugeshashvili, M. I.; Volkov, A. G. Adsorption at Liquid Interfaces: The Generalized Langmuir Isotherm and Interfacial Structure. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (23), 11415–11420. <https://doi.org/10.1021/jp061818v>.
- (63) Kalebaila, K.; Maseka, K.; Mbulo, M. Selected Adsorbents for Removal of Contaminants from Wastewater: Towards Engineering Clay Minerals. *Open J. Appl. Sci.* **2018**, *08*, 355–369. <https://doi.org/10.4236/ojapps.2018.88027>.

Chapitre II. Aperçu sur les tétraazamacrocycles et méthodologie

- (64) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- (65) Sinha, P.; Datar, A.; Jeong, C.; Deng, X.; Chung, Y. G.; Lin, L.-C. Surface Area Determination of Porous Materials Using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) Method: Limitations and Improvements. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (33), 20195–20209. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02116>.
- (66) Voigt, E. M.; Tomlinson, R. H. THE DETERMINATION OF PORE SIZE DISTRIBUTION AND SURFACE AREA FROM ADSORPTION ISOTHERMS. *Can. J. Chem.* **1955**, *33* (2), 215–231. <https://doi.org/10.1139/v55-025>.
- (67) Dollimore, D.; Spooner, P.; Turner, A. The Bet Method of Analysis of Gas Adsorption Data and Its Relevance to the Calculation of Surface Areas. *Surf. Technol.* **1976**, *4* (2), 121–160. [https://doi.org/10.1016/0376-4583\(76\)90024-8](https://doi.org/10.1016/0376-4583(76)90024-8).
- (68) Pyle, D. S.; Gray, E. MacA.; Webb, C. J. A Sieverts Apparatus for Measuring High-Pressure Hydrogen Isotherms on Porous Materials. *Int. J. Hydrog. Energy* **2017**, *42* (31), 20111–20119. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.126>.

Chapitre III.

**Synthèse, étude structurale et caractérisations
physico-chimiques d'un nouveau
polymère de coordination 3D**

I. Introduction

En chimie de coordination, des stratégies de conception ont été développées afin de propager les tectons organométalliques dans des réseaux de polymères de coordination (PCs). Récemment, une approche prometteuse qui consiste à introduire plusieurs ligands fonctionnels dans ces matériaux cristallins pour former des PCs à ligands mixtes. Le mélange de composants possède certains des différents types de groupes fonctionnels dont les plus utilisés pour la construction des structures multidimensionnelles sont les fonctions carboxyliques. La diversité des structures et des topologies des PCs a été attribuée à l'importance du choix de sélection des centres métalliques et des blocs de construction organiques. De même, l'impact des paramètres de synthèse notamment le rapport molaire des réactifs, la nature des solvants et température de réaction, etc. ont toujours fait l'objet d'étude des systèmes réactionnels impliquant la détermination de leurs influences sur la morphologie et l'identité des produits de réaction. Dans ce chapitre, nous avons choisi un système réactionnel comprenant un mélange de ligands dont le cyclam, le dianhydride pyromellitique avec du sel métallique de cuivre pour la construction d'un réseau tridimensionnel (3D). La variété de l'environnement de coordination des ions Cu(II) dans la structure cristalline ainsi que la distorsion Jahn-Teller des centres métalliques dans leurs environnements octaédriques ont joué un rôle clé sur la création du réseau étendu, dont l'impact découle principalement par la modification des choix de paramètres de réaction.

II. Objectifs

- Conception d'un nouveau PC par la stratégie de mélange de ligands.
- Étudier l'influence des paramètres opératoires sur le produit de réaction utilisant un aperçu et une analyse comparative avec la littérature.
- Explorer les diversités structurales que peut former la combinaison des M(cyclam) avec des ligands d'acides polycarboxyliques.
- Caractérisation structurale et physico-chimique avec corrélation entre les études expérimentales et calculées pour la confirmation de l'identité et l'homogénéité du matériau.

III. Contribution générale des auteurs

La contribution des auteurs dans cet article intitulé : Synthesis, characterization and Hirshfeld surface analysis of a mixed-ligand copper (II) coordination polymer from 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane and pyromellitic dianhydride, et publié dans le journal Transition Metal Chemistry était comme suit :

- Nour Dissem (étudiante Ph. D, UQTR)
 - Conceptualisation de l'idée de projet.
 - Synthèse, caractérisations physico-chimiques et interprétations.
 - Analyses de surface de Hirshfeld et interprétations.
 - Rédaction de l'article.
 - Révision et édition de l'article.

- Prabhjyot Kaur (Ph. D/ stagiaire postdoc, UQTR)
 - Révision et édition de l'article.

- Love Karan Rana (étudiant Ph. D, UQTR)
 - Analyse de la topologie de la structure.
 - Révision et édition de l'article

- Thierry Maris (Ph. D/ cristallographe, UdeM)
 - Analyses expérimentales de DRX et PDRX
 - Résolution et affinement des structures cristallines.
 - Révision et édition de l'article.

- Adam Duong (Ph. D/ Professeur titulaire, UQTR)
 - Supervision et financement du projet.
 - Révision et édition de l'article.

IV. Article 1

Synthesis, characterization and Hirshfeld surface analysis of a mixed-ligand copper (II) coordination polymer from 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane and pyromellitic dianhydride.

Nour Dissem. Prabhjyot Kaur. Love Karan Rana. Thierry Maris. Adam Duong

Publié en ligne le 6 janvier 2021_Transition Metal Chemistry.



Synthesis, characterization and Hirshfeld surface analysis of a mixed-ligand copper (II) coordination polymer from 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane and pyromellitic dianhydride

Nour Dissem¹ · Prabhjyot Kaur¹ · Love Karan Rana¹ · Thierry Maris² · Adam Duong¹ Received: 18 November 2020 / Accepted: 18 December 2020 / Published online: 6 January 2021
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature Switzerland AG part of Springer Nature 2021

Abstract

One pot synthesis of a new mixed-ligand coordination polymer has been carried out by combining copper salt, macrocyclic ligand 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (cyclam) and benzene-1,2,4,5-tetracarboxylic dianhydride (pyromellitic dianhydride, PMDA). The molecular composition of the synthesized complex was found to be $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btca})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{cyclam})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ [$\text{H}_2\text{btca} = 1,2,4,5\text{-benzene tetracarboxylic dianion}$]. The complex has been characterized by physicochemical and spectroscopic methods. Its crystallographic analysis shows two different types of Cu(II) atoms (Cu1 and Cu2) in octahedral environments. In the structure, the coordination of bidentate $\text{H}_2\text{btca}^{2-}$ dianion with Cu1 atoms in 1,4-COO⁻ position forms a two-dimensional (2D) sheet, while the O(μ_2)-axial atoms of water ligands coordinated to $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$ units with long Cu2-O_w bond indicates a Jahn–Teller distortion effect producing a three-dimensional (3D) network. Using the same combination of ligands (cyclam and PMDA) with nickel salt led to an already reported one dimensional (1D) polymer, viz. $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{H}_2\text{btca}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$. Hirshfeld surface analysis on $\text{H}_2\text{btca}^{2-}$ dianion along with 2D fingerprint plots was carried out in order to have an in-depth understanding of the intermolecular interactions in the crystal system.

Introduction

Coordination polymers (CPs) are a class of solid-state materials that are typically prepared via solvothermal reaction, where the organic building blocks and metal salts are heated in a polar solvent. Recently, a promising approach towards the implementation of fine-tuned reactivity consists of introducing multiple functional ligands to these crystalline materials to form mixed-ligand coordination polymers (ML-CPs). ML-CPs form an infinite number of crystalline materials in the myriad of multidimensional metal–organic networks whose interest continues to intensify because of

the endless possibilities of modifying the molecular structures and hence, the properties and applications of the resulting materials [1–4]. Several parameters involved in the synthesis of these materials like the starting building blocks, pH, solvent, metal salt, temperature, etc. contribute to their final structure [5, 6].

1,2,4,5-Benzenetetracarboxylic acid (H_4btca) and its dianhydride form PMDA are considered among the most interesting bridging ligands because of the enthralling possible multi-dimensional architectures. The possibility of partial deprotonation of the four carboxylic acid groups in H_4btca can lead to its coordination to metal atoms via diverse coordination modes together with the self-assembly of complexes by hydrogen bonds [7, 8]. Till date, numerous examples of 1D, 2D and 3D frameworks based on btca ligand including divalent metal atoms (Cd^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+}) and trivalent metal atoms (Al^{3+} , In^{3+} , Pr^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+}) have been reported [9–16]. However, only a few of them involved a combination of ligands to produce ML-CPs.

Another versatile molecular platform known to produce fascinating supramolecular structures is the macrocyclic cyclam ligand. Cyclam can coordinate metal atoms to generate metallamacrocycles with reliable constitutions [17].

Electronic supplementary material The online version of this article (<https://doi.org/10.1007/s11243-020-00444-2>) contains supplementary material, which is available to authorized users.

✉ Adam Duong
adam.duong@uqtr.ca

¹ Département de Chimie, Biochimie et physique and Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Québec G9A 5H7, Canada

² Département de Chimie, Université de Montréal, Montréal, Québec H3C 3J7, Canada

Generally, these metalocyclams offer available axially positioned coordination sites for other ligands, thus allowing the design of ML-CPs. The combination of PMDA and cyclam seems to be quite intriguing due to the presence of four carboxyl groups in PMDA providing multiple coordination sites and the tendency of rigid cyclam ligand to coordinate to oxygen atoms of carboxylate groups via its axial positions. This can lead to the formation of rigid, stable and fascinating coordination complexes with unique architectures.

The trio of the aromatic dianhydride form of H_4btca (PMDA), cyclam and transition metal is an exciting and inquisitive field of research not very well explored. The four carboxyl groups in PMDA could induce multiple coordination modes with the macrocyclic complexes (metalocyclams) and could form hydrogen bonds via the highly electronegative oxygen atoms leading to the formation of extended structures with distinctly aimed properties and applications. To the best of our knowledge, there are only a few reports in the literature on the structure of ML-CPs based on the above combination [18–22]. In CPs chemistry, a small change in the reaction conditions could alter the coordination modes and hydrogen-bonding interactions. Thus, in addition to the selection of appropriate metal atoms, the choice of adequate precursors/building blocks also plays a key role in the design of the synthesized material. Moreover, transition metals apart from resulting in predictable coordination geometries also give specific properties to the materials.

Considering the importance of precursors in the design of the final architecture of a CP, we report herein, a novel complex with formula $[Cu(H_2btca)_2(H_2O)_2Cu(cyclam)] \cdot H_2O$ obtained from PMDA, cyclam and copper nitrate (Fig. 1). In this work, in addition to the structural study of the complex,

we have also determined its thermal stability and made an overview with the literature reports that have used the same combination of ligands viz. btca and metal cyclam, under different reaction conditions.

Experimental section

General notes and procedures for the synthesis

The chemicals were commercially available and used without any additional purification. All used chemicals were purchased from Sigma-Aldrich.

A solution of cyclam (0.02 g, 0.1 mmol) and copper nitrate hydrate (0.085 g, 0.45 mmol) in water (10 mL) was added to a solution of 1,2,4,5-benzene tetracarboxylic dianhydride in MeOH (10 mL). The purple and limpid final mixture was allowed to stand in an open vessel at room temperature. After 48 h, purple crystals of the final complex were isolated and analyzed by single-crystal X-ray diffraction (SCXRD). Yield 60 mg (84%). FTIR (ATR, cm^{-1}): 3536 (OH), 3173 (N–H), 2871 (C–H), 1710, 1621, 1544, 1386 (COO). The use of copper chloride salt resulted in an identical structure as obtained with copper nitrate.

Instrumentation

The crystallographic data of the synthesized complex were collected from a shock-cooled single crystal at 150 K on a Bruker Venture Metaljet kappa-geometry diffractometer with a Metal Jet using Helios MX Mirror Optics as monochromator and a Bruker Photon 100 CMOS detector. The diffractometer was equipped with an Oxford Cryostream

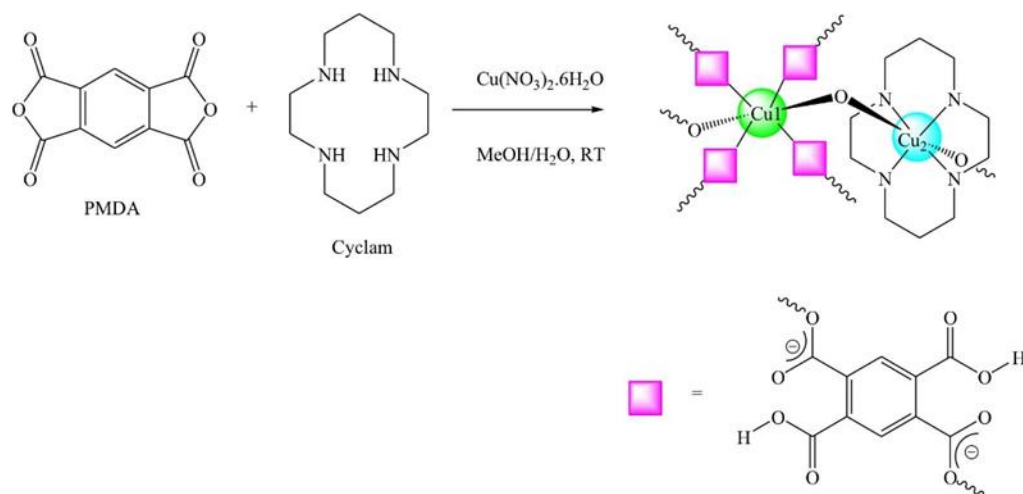


Fig. 1 Synthetic route for compound $[Cu(H_2btca)_2(H_2O)_2Cu(cyclam)] \cdot H_2O$

700 low-temperature device and used $\text{GaK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.34139 \text{ \AA}$). All data were integrated with SAINT and a multi-scan absorption correction using SADABS-2016/2 was applied. The structure was solved by dual methods using SHELXT 2014/2015 and refined by full-matrix least-squares methods against F^2 by SHELXL 2018/3 [23, 24]. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. The hydrogen atoms were located from difference map and then refined isotropically on calculated positions using a riding model with their U_{iso} values constrained to 1.5 times the U_{eq} of their pivot atoms for terminal sp^3 carbon atoms and 1.2 times for all other carbon atoms. The powder X-ray diffraction (PXRD) data were collected on a Bruker D8 Advance equipped with a Lynxeye linear position sensitive detector (Bruker AXS, Madison, WI, USA). Neat samples were smeared directly onto the silicon wafer of a proprietary low-background sample holder. Data were collected using a continuous coupled $\theta/2\theta$ (4° – 50° and increment of 0.02°) scan with Ni-filtered $\text{CuK}\alpha$ radiation. Calculated powder X-ray diffraction pattern was generated from the structural data in the corresponding CIF resulting from single-crystal analysis. The calculation was performed using MERCURY software of the Cambridge Crystallographic Data Center. Attenuated total reflection (ATR) method was used for FTIR characterization. Background spectra were used before putting powder samples in pellet holder for measurements. Spectra were collected with a Nicolet iS 10 Smart FTIR Spectrometer within 600 – 4000 cm^{-1} .

Thermogravimetry and Differential Thermal Analysis (TG–DTA) were performed simultaneously using a simultaneous thermal analysis (STA) System Setaram, model Labsys Evo STA. The samples were loaded in Al_2O_3 pans and isochronically heated from 30 to 600°C with a heating rate of $5^\circ\text{C}/\text{min}$. The TG–DTA and FTIR spectra were fitted using Origin software. Molecular Hirshfeld surface calculations and associated 2D fingerprint plots were performed by using the version 17.5 of Crystal Explorer software [25]. Crystallographic Information File of single-crystal X-ray diffraction was used as an input to this Crystal Explorer program.

Results and discussion

Herein, we report the synthesis of a new ML-CP obtained by mixing copper salt with cyclam and PMDA. Its structural elucidation by SCXRD indicates that it has a novel 3D structure with unique carboxyl coordination modes. Our results indicate that the choice of starting precursors governs the final structure of the synthesized complex. An overview showing the different structures obtained up to date based on the same combination of ligands under different reaction conditions has been investigated in this work. Besides, to

understand the intermolecular interactions in the synthesized complex, Hirshfeld surface analysis has been carried out.

Structural analysis

SCXRD analysis revealed that $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btca})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{cyclam})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ crystallizes in monoclinic $I2/m$ space group. Crystallographic data are given in Table S1. Asymmetric unit shows two crystallographically independent Cu(II) located in special positions with site occupancy of $0.25(1/4)$, a disordered quarter of cyclam molecule (refined as a whole molecule with an occupation factor of $1/4$), a half of $\text{H}_2\text{btca}^{2-}$ ligand (100% occupancy), one water ligand in a special position (site occupancy $0.5(1/2)$) and one latticed water molecule (occupation factor of $1/4$). An Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot (ORTEP) diagram of the molecular unit is shown in Fig. 3. The $\text{H}_2\text{btca}^{2-}$ molecule acts as μ^2 -bidentate ligand due to the deprotonation of two carboxylic groups in *para* position, while the two other $-\text{COOH}$ groups remain protonated. The coordination geometry around each Cu(II) atom is octahedral: Cu1 is surrounded by four carboxylate O_{btca} atoms in square-planar arrangement, while symmetry related $\text{O}_{2\text{w}}$ atoms of two water molecules occupy axial sites to grant an octahedral environment.

The Cu1 atoms and $\text{H}_2\text{btca}^{2-}$ ligands form 2D sheets generating 36-membered metallacycles running diagonally to *ac* plane (Fig. 4a). The coordination environment around Cu2 atoms is granted by cyclam forming a $\{\text{Cu}(\text{cyclam})^{2+}\}$ in which the metal atoms are in square-planar arrangement [average distance $d_{\text{Cu2-N}} = 2.015(3) \text{ \AA}$], while the axial coordination sites are occupied by water molecules [average distance $d_{\text{Cu2-O}_{2\text{w}}} = 2.582(2) \text{ \AA}$] [26]. The elongated $\text{Cu2-O}_{2\text{w}}$ axial bond is due to Jahn–Teller (JT) effect which is common in Cu(II) complexes. The $\{\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2\}$ units are located in the lozange-like channels to form a nonporous structure.

In the structure, oxygen atoms of water ligand coordinated to Cu2 act as a μ_2 -bridging ligand to join $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btca}^{2-})]$ and $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$ units and produce a 3D network as illustrated in Fig. 4c. Topological analysis on 2D sheet formed by Cu1 atoms illustrates that the structure consists of plane $(10-1)$ sheets forming 4-c net; uninodal net with *sql* type topology. The point symbol for the net is $\{4^4.6^2\}$ as determined by TOPOS program [27]. Because of the long Cu2-O bonds, $[\text{Cu}(\text{cyclam})]^{2+}$ units were not linked to 2D sheets of $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btca}^{2-})]$ in Topos software hence we calculated the topology only for 2D sheets. Extensive hydrogen-bonding interactions between oxygen atoms of carboxylate groups with N-donor ligand of cyclam complexes as well as the coordinated water ligand are enhancing the stability of the framework. All geometric parameters as well as the hydrogen bonds for $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btca})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{cyclam})]\cdot\text{H}_2\text{O}$ are listed in Table S2 and S3.

Various coordination modes of btca ligand with metal atoms (including lanthanides) reported till date were found in the literature leading to infinite and unpredictable frameworks [18, 21, 28]. It is worth noting that, from previous reports, only zinc, copper and nickel transition metal-containing CPs have successfully led to crystalline compounds based on the above combination of ligands elaborated at room temperature (Table 1).

Zakaria et al. published in 2001 a 2D complex with the composition $[\text{Ni}(\text{cyclam})]_3[\text{btca}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (btca = 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic tetra anion) synthesized in water medium [21]. In the structure, $[\text{Ni}(\text{cyclam})]^{2+}$ and btca^{4-} units were linked via coordination bonds to form a 2D CP (Fig. 2b). Both Ni(II) complexes adopted the usual *trans*-III conformation with (R, S, R, S) configuration of the N-donors (Fig. S3) and were in octahedral geometries where the axial sites were occupied by O atoms [29, 30]. Table 1 summarizes the information about the coordination complexes containing metal cyclam and btca.

In 2002, J. C. Kim et al. synthesized two others Ni(II) complexes with the composition $\{[\text{Ni}(\text{L})\text{H}_2\text{btca}]\}_n$ and $\{[\text{Ni}(\text{L})\text{H}_4\text{btca}]\}_n$ ($\text{H}_2\text{btca}^{2-}$ = 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid dianion, L = 3,10-bis(2-hydroxyethyl)-1,3,5,8,10,12-hexaazacyclotetradecane) [18]. These two compounds were obtained simultaneously in the same reaction vessel. The precursors used were $[\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}_2]$ and H_4btca in water/methanol solvent system. $\{[\text{Ni}(\text{L})\text{H}_2\text{btca}]\}_n$ existed as a 1D hydrogen bonded polymeric chain and again the macrocycle binds the Ni(II) atom to form a square-planar coordination geometry. Further metallocyclams were bridged with similar coordination modes of $\text{H}_2\text{btca}^{2-}$ via 1,4-COO⁻ groups to generate a 1D polymer (Fig. 2a). The second compound with the general formula of $\{[\text{Ni}(\text{L})(\text{H}_2\text{btca})]\}_n$ existed as a monomeric complex consisting of a Ni(II) macrocycle, a counter anion $\text{H}_2\text{btca}^{2-}$ and a free acid H_4btca as represented in Fig. 2d, e, respectively. The coordination geometry around Ni(II) atoms was again square-planar, and the free H_4btca was involved in copious hydrogen-bonding interactions.

A year later, the same team reported two other complexes with composition $\{[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{H}_2\text{btca}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ and $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{H}_2\text{btca}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ [19]. These compounds were synthesized in a mixture of water/methanol solution

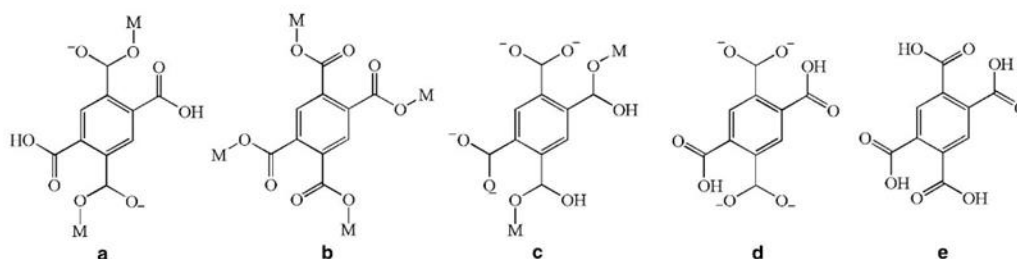
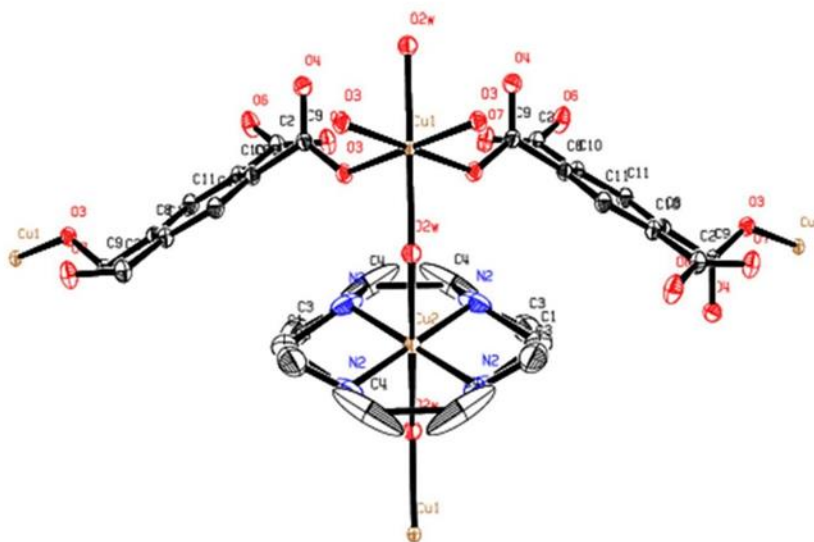


Fig. 2 Coordination modes of H_4btca found in the coordination complexes reported in Table 1

Fig. 3 Ortep diagram for the molecular unit of $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btca})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{cyclam})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Hydrogen atoms were omitted for clarity



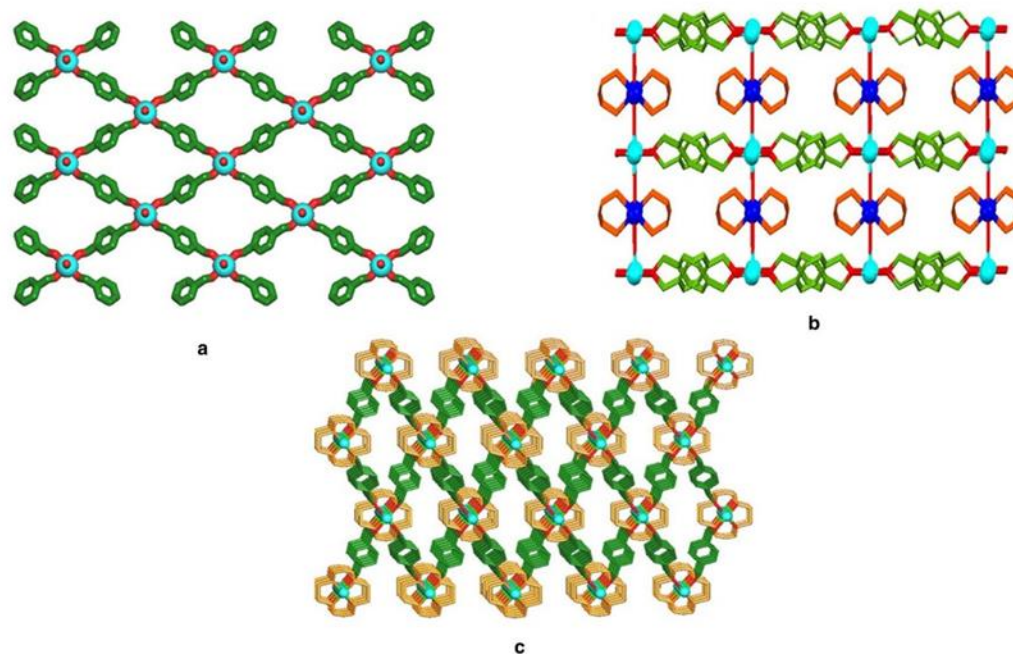


Fig. 4 Views of the crystal structure of complex $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btca})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \text{Cu}(\text{cyclam}) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Unless stated otherwise carbon atoms are shown in green, oxygen atoms in red, nitrogen atoms in blue and copper atoms in cyan. **a** Pictorial depiction of 2D sheet running diagonally to *ac*-

plane. **b** 2D sheets connected to $[\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ units involving bridging oxygen atoms of coordinated water ligand, **c** 3D view of the crystal structure (for clarity cyclam is marked in brown and hydrogen atoms were omitted)

Table 1 Coordination complexes of btca and metal cyclam combination reported to date under different condition reactions

Chemical formula	Precursor	Ligands	Solvent	Dimension	References
$[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{H}_2\text{btca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$	$\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{ClO}_4)_2$	H_4btca	$\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$	1D	[19]
$[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{H}_2\text{btca} \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$	$\text{Cu}(\text{cyclam})(\text{ClO}_4)_2$	H_4btca	$\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$	1D	[19]
$[\text{Ni}(\text{L})(\text{H}_2\text{btca})]_n$	$[\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}_2]$	H_4btca	$\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$	1D	[18]
$[\text{Ni}(\text{L})(\text{H}_2\text{btca}) \cdot (\text{H}_4\text{btca})]$	$[\text{Ni}(\text{L})\text{Cl}_2]$	H_4btca	$\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$	complex	[18]
$[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{H}_2\text{btca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$	$\text{Zn}(\text{cyclam})(\text{ClO}_4)_2$	H_4btca	DMF	1D	[22]
$[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{btca}) \cdot 2\text{DMF}]$	$\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{ClO}_4)_2$	H_4btca	DMF/MeOH	1D	[20]
$[\text{Ni}(\text{cyclam})]_3[\text{btca}](\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{ClO}_4)_2$	Na_4btca	H_2O	2D	[21]
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btca})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \text{Cu}(\text{cyclam})] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	PMDA, cyclam	$\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$	3D	This work

All experiments were conducted at room temperature. L = 3,10-bis(2-hydroxyethyl)-1,3,5,8,10,12-hexaazacyclotetradecane

containing $[\text{Cu}(\text{cyclam})] \cdot 2\text{ClO}_4$ and $[\text{Ni}(\text{cyclam})] \cdot 2\text{ClO}_4$ precursor complexes, respectively, in the presence of H_4btca . Both complexes formed a 1D polymeric chain and showed slight differences in carbonyl coordination modes. In $[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{H}_2\text{btca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$, the COO^- groups on the 1,4-positions of the $\text{H}_2\text{btca}^{2-}$ (Fig. 2a) were coordinated to the central Ni(II) atom and the remaining COOH groups remained free for hydrogen bonding interactions. Whereas in $[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{H}_2\text{btca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$, COOH groups on the 1,5-positions of the btca ligand interacted with the central Cu(II) atom (Fig. 2c), while the COO^- groups remained

uncoordinated. In 2005, Jo et al. reported the 1D polymer with composition of $[\text{Zn}(\text{cyclam})\text{H}_2\text{btca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ where the polymeric chain was formed toward the axial direction of the $[\text{Zn}(\text{cyclam})]^{2+}$ [22]. The Zn(II) complexes adopted the *trans*-III configuration in which two N–H bonds point to one side of the ZnN_4 equatorial plane and the other two N–H bonds point to the opposite side. The shape of the $\text{H}_2\text{btca}^{2-}$ resembled that found in $[\text{Ni}(\text{L})(\text{H}_2\text{btca}) \cdot \text{H}_4\text{btca}]$ {L: 3,10-bis(2-hydroxyethyl)-1,3,5,8,10,12-hexaazacyclotetradecane} [18].

Later in 2006, J. C. Kim and coworkers reported another 1D CP with the composition $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{btca})]\cdot 2\text{DMF}\}_n$ (DMF = N,N-dimethylformamide) using H_4btca and $[\text{Ni}(\text{cyclam})]\cdot 2\text{ClO}_4$ precursors in DMF/methanol solution [20]. The shape, the coordination mode to the Ni(II) atom and hydrogen-bonding mode in $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})(\text{H}_2\text{btca})]\cdot 2\text{DMF}\}_n$ were comparable to those observed in $\{[\text{Ni}(\text{L})\text{H}_2\text{btca}]\}_n$ and $\{[\text{Ni}(\text{cyclam})\text{H}_2\text{btca}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ [18, 19]. In the structure of $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btca})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{cyclam})]\cdot \text{H}_2\text{O}$, the Cu(II) atoms coordinated to $\text{H}_2\text{btca}^{2-}$ with the most favorable 1,4-COO⁻ group (Fig. 2a) rather than 1,5-COOH (Fig. 2c) found in $\{[\text{Cu}(\text{cyclam})\text{H}_2\text{btca}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}\}_n$ [19]. The interesting fact was that when we used the same synthetic procedure but with nickel salt, the carboxylate groups coordinate in 1,4-COO⁻ manner and the crystal structure was identical to the one reported by Kim et al. describing 1D polymeric chains.

From the crystallographic study of $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btca})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{cyclam})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ and its comparison with the reported structures, we conclude that the change of the reaction conditions led to different coordination modes and hydrogen-bonding interactions of H_4btca giving rise to different molecular structures.

Characteristic bond formations in $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btca})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{cyclam})]\cdot \text{H}_2\text{O}$ were also determined by FTIR and the overlay of different spectra of the synthesized complex, cyclam and PMDA are shown in Fig. S1. Using the assignments of other related FTIR compounds from the literature, we attributed the main characteristic absorption bands of the complex. In the IR spectrum of $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btca})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{cyclam})]\cdot \text{H}_2\text{O}$, the $\nu(\text{O}-\text{H})$ vibration of the uncoordinated and protonated carboxyl groups appears at 3536 cm^{-1} and the $\nu(\text{C}=\text{O})$ vibration of the free carboxyl groups was observed at 1710 and 1544 cm^{-1} . The presence of the cyclam was determined with the $\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{asym}}$ at 1408 cm^{-1} , $\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{sym}}$ at 1330 cm^{-1} and $\nu(\text{N}-\text{H})$ at 3173 cm^{-1} . The $\Delta\nu$ value between symmetric and asymmetric (COO⁻) vibration bands was 235 cm^{-1} ($>95\text{ cm}^{-1}$) which indicated that the carboxylate groups of $\text{H}_2\text{btca}^{2-}$ bind to metal atoms in a monodentate mode. These characteristic bands were, respectively, observed at 1621 and 1386 cm^{-1} .

The phase purity of the bulk sample of the synthesized complex was confirmed by the overlay of the experimental PXRD (in blue) and the simulated pattern (in red) obtained from the SCXRD as shown in Fig. S4. As can be seen, the experimental PXRD matches well with the simulated pattern, thus confirming the homogeneity of the sample.

Figure S2 shows TG/DTA curve for $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btca})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{cyclam})]\cdot \text{H}_2\text{O}$. Five major weight loss steps were observed in the TG curve. The first step corresponds to the release of one ‘free’ and the two ‘bounded’ water molecules from the structure in a temperature range $30\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ (found: 6.52%, calc: 6.09%). The dehydrated compound remained stable up to

$220\text{ }^\circ\text{C}$, followed by gradual decomposition of organic ligands in the succeeding four steps accompanied with four exothermic peaks. The final weight loss was followed by an endothermic peak that corresponds to the formation of the final residue which was most likely attributed to Cu(I) oxide (Cu_2O). A good match can be seen between the calculated (16.15%) and experimental weight loss (17.95%) values of this residue.

Hirshfeld surface analysis

Hirshfeld surface (HS) analysis has been performed on $\text{H}_2\text{btca}^{2-}$ ligand in order to understand the surface characteristics and various contact regions of existing interactions between neighboring molecules responsible for packing in the crystal lattice [31, 32]. The environment and strength of intermolecular interactions are better understood by visualizing the corresponding color-codes over the HS. The normalized contact distance (d_{norm}) was mapped over HS as illustrated in Fig. 5a, which was represented by red, blue and white color coding scheme and is based on 1) van der Waals radii of the atom, 2) *de* (distance to the nearest acceptor atom outside the surface) and 3) *di* (distance to the nearest acceptor atom inside the surface). The red and blue spots represent closer and longer contacts with negative and positive values of d_{norm} , respectively, while the white color represents the Van der Waals interactions with a d_{norm} value of zero. The d_{norm} of the HS of $\text{H}_2\text{btca}^{2-}$ ligand was plotted from -0.6468 and 0.2078 a.u.

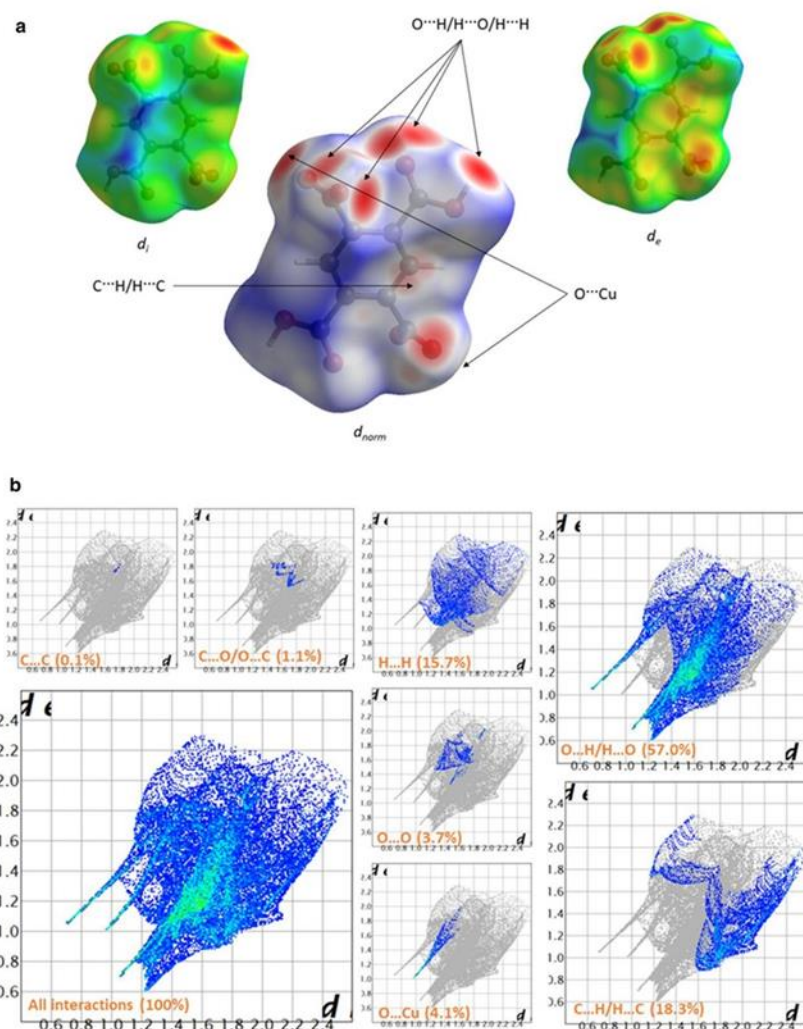
As illustrated in the 3D maps, the dark red circular depressions located over the oxygen atoms correspond to strong $\text{O}\cdots\text{H}$ (or $\text{H}\cdots\text{O}$), $\text{H}\cdots\text{H}$ contacts and $\text{Cu}\cdots\text{O}$ intermolecular interactions. The light red spot indicates $\text{C}\cdots\text{H}$ and $\text{H}\cdots\text{C}$ reciprocal contacts of moderate strength.

To quantitatively analyze the nature, type and percentage contribution of different intermolecular contacts, the 3D d_{norm} surface was decomposed into 2D fingerprint plots as shown in Fig. 5b. The percentage contribution of different interactions towards total HS area is shown in Fig. 5b, where the majority goes to $\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$ contacts. The green color corresponds to the fraction of surface points having interactions of moderate strength, whereas blue color represents fraction of surface points with weak contacts. The weak contacts $\text{C}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{C}$ have a total contribution of 18.3% and for $\text{H}\cdots\text{H}$ and $\text{O}\cdots\text{O}$ contacts it is 15.7 and 3.7%, respectively. The $\text{O}\cdots\text{Cu}$ contacts have a total contribution of 4.1% and the remaining contacts are visually negligible.

Conclusion

The present work reports the structure of a novel 3D ML-CP synthesized via a one pot three-component reaction between PMDA, cyclam and Cu(II) salt. We have summarized the existing materials having the same ligand

Fig. 5 **a** Molecular Hirshfeld d_{norm} , d_i and d_e surfaces mapped on H_2btca^{2-} ligand in $[Cu(H_2btca)_2(H_2O)_2Cu(cyclam)] \cdot H_2O$, **b** 2D fingerprint plots with relative contributions in percentage of various intermolecular contacts to HS area



combination obtained under different condition reactions. Although we have limited ourselves to the above combination, other azamacrocyclic-based CPs have also been published adopting other carboxylate co-ligands [33]. The structure and characterization of the herein synthesized complex opens new doors to limitless possibilities towards the synthesis of diverse C and N functionalized azamacrocycles and other novel mixed-ligand systems [34]. It has been shown that the high thermodynamic stability, basicity, and strong metal complexation of the macrocycles exhibit interesting properties and applications in different areas with the formation of huge porosity, and tunability of the frameworks. Although the novel structure reported herein does not show any porosity for gas sorption properties, we believe in the efficiency of this strategy for designing flexible, stable and porous materials. Following this

synthetic route, new frameworks with interesting applications are under process in our laboratory.

Acknowledgements We are grateful to the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (RGPIN-2015-06425), the Fonds de Recherche du Québec – Nature et Technologie, the Canada Foundation for Innovation, the Canadian Queen Elizabeth II Diamond Jubilee Scholarships, Mitacs and the Université du Québec à Trois-Rivières for financial supports.

Funding The authors have mentioned all the funding agencies associated with this research in the acknowledgement section.

Accession codes Crystallographic data (including structure factors) for the structures reported in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data Center. CCDC 1985181 contain the supplementary crystallographic data. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by email data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge

Crystallographic Data Center, 12 Union Road Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336033.

Compliance with ethical standards

Conflict of interest The authors declare no competing financial interest.

References

- Manna SC, Okamoto KI, Zangrando E, Chaudhuri NR (2007) *CrystEngComm* 9:199
- Parmar B, Kumar Bisht K, Rachuri Y, Suresh E (2020) *Inorg Chem Front* 7:1082
- Mondal S, Dastidar P (2019) *Cryst Growth Des* 19:470
- Sun YF, Shao LW, Chen Q, Gao X, Li F, Wu CY (2019) *Braz J Med Biol Res* 52:e8499
- Lu W-G, Zhong D-C, Jiang L, Lu T-B (2012) *Cryst Growth Des* 12:3675
- Hao H-J, Liu F-J, Su H-F, Wang Z-H, Wang D-F, Huang R-B, Zheng L-S (2012) *CrystEngComm* 14:6726
- Tabatabaee M, Mohammadinasab R, Aghaie M (2016) *J Inorg Organomet Polym* 26:127
- Yu X-Y, Lu J, Yu J-H, Zhang X, Xu J-Q, Wang TG (2007) *Z Anorg Allg Chem* 633:490
- Yu X-Y, Cui X-B, Zhang X, Jin L, Luo Y-N, Yang J-J, Zhang H, Zhao X (2011) *Inorg Chem Commun* 14:848
- Cao R, Sun D, Liang Y, Hong M, Tatsumi K, Shi Q (2002) *Inorg Chem* 41:2087
- Jiang YS, Yu ZT, Liao ZL, Li GH, Chen JS (2006) *Polyhedron* 25:1359
- Shi Q, Cao R, Sun D-F, Hong M-C, Liang Y-C (2001) *Polyhedron* 20:3287
- Rochon FD, Massarweh G (2000) *Inorganica Chim Acta* 304:190
- Ganesan SV, Natarajan S (2004) *Inorg Chem* 43:198
- Wang Y-B, Zhuang W-J, Jin L-P, Lu S-Z (2005) *J Mol Struct* 737:165
- Zhong D-C, Guo H-B, Deng J-H, Chen Q, Luo X-Z (2015) *Cryst-EngComm* 17:3519
- Peresyphkina EV, Samsonenko DG, Vostrikova KE (2015) *J Solid State Chem* 224:107
- Kim JC, Lough AJ, Kim H (2002) *Inorg Chem Commun* 5:771
- Kim JC, Jo H, Lough AJ, Cho J, Lee U, Pyun SY (2003) *Inorg Chem Commun* 6:474
- Kim JC, Kim JA, Kang YC, Lough AJ, Lee BM (2006) *Transit Met Chem* 31:829
- Zakaria CM, Ferguson G, Lough AJ, Glidewella C (2002) *Acta Cryst B* 58:78
- Jo H, Lough AJ, Kim JC (2005) *Inorganica Chim Acta* 358:1274
- Sheldrick GM (2015) *Acta Cryst A* 71:3–8
- Sheldrick GM (2015) *Acta Cryst C* 71:3–8
- Wolff SK, Grimwood DJ, McKinnon JJ, Turner MJ, Jayatilaka D, Spackman MA (2012) *CrystalExplorer*, University of Western Australia, Version 3.1
- White VA, Johnstone RDL, McCall KL, Long NJ, Slawin AMZ, Robertson N (2007) *Dalton Trans.* 2942
- Blatov VA, Shevchenko AP, Proserpio DM (2014) *Cryst Growth Des* 14:3576
- Luo Y, Bernot K, Calvez G, Freslon S, Daiguebonne C, Guillou O, Kerbellec N, Roisnelac T (2013) *CrystEngComm* 15:1882
- Bosnich B, Poon CK, Tobe ML (1965) *Inorg Chem* 4:1102
- Bakaj M, Zimmer M (1999) *J Mol Struct* 508:59
- Niels-Patrick P (2019) *Crystals* 9:615
- Farid NN, Jonathan C, Ali NK, Abel MM, Rizvan KA, Khammed AA, Ibrahim GM, Khaver SS, Alejandro C, Ivan B (2020) *Molecules* 25:2235
- Abdullah N, Said SM, Halid YY, Muhammad M, Hasnan IM, Sharmin N, Hussin SAM, Jazli NM, Ibrahim N, Nordin AR, Safiin NA, Anuar NS (2016) *J Coord Chem* 69:2954
- Choi HS, Suh MP (2009) *Angew Chem Int Ed* 48:6865

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

V. Conclusion

Tenant compte de l'importance des conditions opératoires pour influencer le mode de liaison entre les unités de construction des PCs, un nouveau composé à base de complexes Cu(cyclam) a été synthétisé et caractérisé. Le cyclam est une molécule macrocyclique qui a la particularité de construire des structures robustes due à sa stabilité thermodynamique élevée, sa basicité et grande affinité avec différents ions métalliques de transition notamment l'ion Cu(II). Le composé a été cristallisé en utilisant la synthèse par évaporation lente à température ambiante dans un mix de solvant (H₂O /MeOH). Le rapport molaire des différents réactifs impliqués dans la réaction chimique a été optimisé. Afin de déterminer la structure moléculaire, la DRX montre un autoassemblage des fonctions carbonyles d'acides tetracarboxyliques symétriques avec des ions Cu¹ suivant un plan équatorial pour former des couches 2D. Les positions axiales sont reliées à des molécules d'eau, qui sont en outre coordonnées aux ions Cu² piégés dans le cyclam pour former un réseau de coordination non poreux. Autres techniques de caractérisations (FTIR, ATG et PDRX) ont permis de confirmer l'identité de la structure, sa stabilité thermique et son homogénéité. L'analyse de surface de Hirshfeld a permis de mieux interpréter les interactions intermoléculaires au sein de la structure cristalline.

Afin d'étendre le réseau cristallin et avoir l'accès à la porosité recherchée dans le système réactionnel choisi, il serait intéressant et essentiel d'augmenter la taille des ligands aromatiques suivant des conditions optimales de réaction. Ceci souligne l'utilité pratique d'investiguer davantage le large éventail du domaine de l'ingénierie cristalline, basé sur la possibilité d'orienter la chimie de synthèse vers la conception de structures avec des propriétés et applications potentielles.

Chapitre IV.

**Synthèses, études structurales, caractérisations
physico-chimiques et propriétés d'adsorption de
gaz de deux nouveaux polymères de coordination
isostructuraux 2D**

I. Introduction

La construction des polymères de coordination (PCs) avec une architecture moléculaire bien déterminée nécessite des stratégies systématiques employées dans le domaine de l'ingénierie cristalline. Les acides carboxyliques sont largement utilisés comme précurseurs pour la production des PCs multidimensionnels. Puisqu'ils contiennent à la fois des groupes fonctionnels hydroxyle et carbonyle, ces derniers peuvent simultanément se coordonner avec des ions métalliques ou s'engager dans des liaisons hydrogène en tant qu'accepteur ou donneur. Ceci permet d'altérer leurs modes de coordination avec les seconds ligands fonctionnels. Le 1,2,4,5- tétrakis (4-carboxyphényl) benzène (H_4TCPB) est un ligand organique tetratopique portant quatre fonctions acides carboxyliques qui a été largement utilisé pour la construction des PCs. Dans ce travail, nous avons entamé la stratégie de mélange de ligands, H_4TCPB et cyclam, pour coordonner des sels métalliques de cuivre et zinc afin de former deux réseaux de PCs isostructuraux et microporeux. L'autoassemblage se fait par la coordination des $M(\text{cyclam})$ avec deux fonctions carboxylates du H_4TCPB et les deux fonctions acides restantes sont engagées dans de fortes liaisons hydrogène avec les groupements carbonyles des chaînes adjacentes. Après activation thermique des matériaux cristallins, leurs surfaces spécifiques ont été déterminées et l'étude des propriétés d'adsorption de gaz purs montrent des isothermes avec une adsorption de CO_2 plus élevée que pour le CH_4 et N_2 . Les calculs IAST de mélanges gazeux binaires équimolaires tel que CO_2/N_2 et CO_2/CH_4 démontrent une sélectivité élevée pour le CO_2 .

II. Objectifs

- Conception de structures robustes et thermiquement stables avec des pores accessibles aux molécules de gaz en utilisant les complexes $M(\text{cyclam})$ et des ligands H_4TCPB .
- Études structurales et physico-chimiques des matériaux microporeux avec diverses techniques de caractérisation permettant de confirmer l'identité et la pureté des composés synthétisés.

Chapitre IV. Article 2

- Examiner et optimiser les méthodes d'activation pour améliorer le comportement des matériaux face aux molécules de gaz.
- Déterminer les surfaces spécifiques et la distribution de la taille des pores par la méthode BET.
- Déterminer les isothermes d'adsorption de gaz purs tel que le CO₂, N₂ et CH₄.
- Évaluer le comportement des matériaux pour la séparation de molécules de gaz en utilisant des méthodes de simulation théoriques.

III. Contribution générale des auteurs

La contribution des auteurs dans cet article intitulé: Flexible and porous 2D layered structures based on mixed-linker metal–organic frameworks for gas sorption studies, et publié dans le journal Dalton Transactions était comme suit :

- Nour Dissem (étudiante Ph. D, UQTR)
 - Conceptualisation de l'idée de projet.
 - Synthèse, échange de solvant et activation des matériaux.
 - Caractérisations physico-chimiques et interprétations.
 - Interprétations des propriétés d'adsorption.
 - Rédaction de l'article.
 - Révision et édition de l'article.
- Mohamed Essalhi (étudiant Ph. D, UQTR)
 - Analyses expérimentales en BET.
 - Études des méthodes de simulation théorique IAST.
 - Révision et édition de l'article.
- Najmeddine Ferhi (étudiant Ph. D. UQTR)
 - Analyses expérimentales des propriétés d'adsorption de gaz purs.
 - Révision et édition de l'article.
- Adela Abidi (étudiante Ph. D, UQTR)

Chapitre IV. Article 2

- Aider à la reproduction des matériaux.

- **Thierry Maris (Ph. D/ cristallographe, UdeM)**
 - Analyses expérimentales de DRX et PDRX.
 - Résolution et affinement des structures cristallines.
 - Révision et édition de l'article.

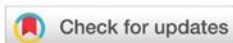
- **Adam Duong (Ph. D/ Professeur titulaire, UQTR)**
 - Supervision et financement du projet.
 - Rédaction de l'article.
 - Révision et édition de l'article.

IV. Article 2

*Flexible and porous 2D layered structures based on
mixed-linker metal–organic frameworks for gas
sorption studies*

*Nour Dissem. Mohamed Essalhi. Najmeddine Ferhi. Adela Abidi. Thierry
Maris. Adam Duong*

Publié en ligne le 13 mai 2021 _Dalton transactions



Cite this: DOI: 10.1039/d1dt00426c

Flexible and porous 2D layered structures based on mixed-linker metal–organic frameworks for gas sorption studies†

 Nour Dissem,^a Mohamed Essalhi,^a Najmeddine Ferhi,^a Adela Abidi,^a
Thierry Maris^b and Adam Duong^{*a}

Layered structures of flexible mixed-linker metal–organic frameworks termed IRHs-(**4** and **5**) (IRH = Institut de Recherche sur l'Hydrogène) were synthesized by mixing cyclam, tetrakis(4-carboxyphenyl) benzene (TCPB), and copper and zinc metal salts respectively. The new materials characterized by single-crystal X-ray diffraction exhibited the features of HOFs and MOFs. Their structures are formed by coordination and hydrogen bonds that link metallocyclam (with Cu or Zn) and TCPB to a 2D sheet which is further packed to form a 3D structure with 1D microchannels. Remarkably, the as-synthesized IRHs-(**4** and **5**) contain DMF in the channels that can be exchanged with DCM and afterward removed from the framework by heating without losing their single-crystallinity. This enabled an easy elucidation of the structural transformations by single-crystal and powder X-ray diffraction analyses. Experimental studies of single-component adsorption isotherms of pure CO₂, CH₄, and N₂ gases have been carried out for all activated IRHs. Based on the obtained adsorption isotherms, theoretical calculations using Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) have been performed to predict the selectivity of equimolar CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ (1 : 1) binary mixtures. The simulations predicted outstanding selectivity for CO₂/N₂ than for CO₂/CH₄ at low pressures, reaching 185 for IRH-**4** and 130 for IRH-**5** at 1 bar.

Received 8th February 2021,
Accepted 13th May 2021

DOI: 10.1039/d1dt00426c

rsc.li/dalton

Introduction

Hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs) and metal–organic frameworks (MOFs) are among the most studied materials for their various applications in different areas such as heterogeneous catalysis, light harvesting, drug delivery, gas sorption and separation, and so forth.^{1–6} Their properties depend on the chemical compositions, the architectures, and the functional groups attached to the frameworks. Therefore, a rational design of HOFs and MOFs with predetermined constitutions and structures is of interest.^{7–9} HOFs are the frameworks constructed from pure organic (tectons) or metal-containing organic (metallotectons) building blocks through hydrogen-bonding interactions.¹⁰ Many of these materials were

discovered in the last decade; however, their applications as porous materials have been little exploited compared to covalently linked materials and metallic bonded frameworks.^{11,12} Although a wide number of porous supramolecular networks have been reported, only a few of them have permanent porosity.¹³ In fact, porous HOFs face several challenges as the strength of hydrogen bonds is generally weak thus exhibiting relatively low stability.^{14,15} Other porous materials have been developed such as MOFs. They are formed by reticular chemistry with inorganic and organic units. Nowadays, with the progress in their syntheses, mixed-linkers and/or mixed metals can be integrated into MOFs.^{16,17} Generally, these hybrid materials have superior properties over the corresponding single linkers and metal MOFs making their preparation a good opportunity for the future development of technologies.^{18–22} Although MOFs are more robust compared to HOFs, the lack of flexibility could hamper their practical applications. Thus, simultaneous utilization of coordination and hydrogen bonds could be beneficial for creating porous materials with flexible frameworks. The development of flexible porous materials has attracted immense attention owing to both importance and urgency, and this comes down to the judicious choice of organic linkers.²³

In this outlook, we have developed two isostructural porous hybrid materials (termed IRHs-(**4** and **5**), IRH = Institut de

^aDépartement de Chimie, Biochimie et physique and Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Québec, G9A 5H7, Canada. E-mail: adam.duong@uqtr.ca

^bDépartement de Chimie, Université de Montréal, Montréal, Québec, H3C 3J7, Canada

† Electronic supplementary information (ESI) available: Experimental details of single crystal structures, PXRD patterns, IAST simulations, etc. CCDC 2045786–2045791 of IRHs-(**4** and **5**) respectively. For ESI and crystallographic data in CIF or other electronic format see DOI: 10.1039/d1dt00426c

Recherche sur l'Hydrogène) that have the features of HOFs and MOFs. We have explored the current challenge of HOFs and MOFs by preparing 1D polymeric chains of mixed-linker MOFs using the macrocyclic ligand 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (cyclam) and tetrakis(4-carboxyphenyl)benzene (TCPB) which self-assembled by hydrogen bonds to produce stable layered porous frameworks. Because IRHs-(4 and 5) have the robustness of MOFs and the flexibility of HOFs, our materials can self-modulate to preserve their monocrystallinity (thus the architecture) during the treatment with organic solvents and water, and heating under vacuum. In this work, we attempted to gain deeper insight into the design strategies to build flexible porous materials and study their gas sorption properties.

Experimental

Materials and general methods

All chemical reagents were purchased from commercial sources and used without further purification. 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane (cyclam) was obtained from Alfa Aesar™ (98%), 1,2,4,5-tetrakis(4-carboxyphenyl)benzene from Sigma Aldrich (98%), and copper(II) nitrate hydrate (99.999%) and zinc(II) nitrate hexahydrate (98%) from Sigma Aldrich.

Synthesis

IRH-4. 1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane (4 equiv., 0.08 mmol), copper(II) nitrate hydrate (4 equiv., 0.08 mmol) and 1,2,4,5-tetrakis(4-carboxyphenyl)benzene (1 equiv., 0.02 mmol) were dissolved in water/DMF (1 : 1, 20 mL). The scintillant vessel was sealed and heated in an oven for 72 hours at 90 °C. The mixture was cooled slowly at room temperature and the purple crystals were collected by filtration and washed with DMF. Yield 87% (17 mg). IR (ATR; selected bands; cm^{-1}): 3214 (m), 3038 (w), 2861 (m), 1940 (m), 1678 (s), 1585 (m), 1361 (s), 1314 (w), 1248 (s), 1101 (m), 974 (w), 867 (w), 732 (w), 697 (w).

IRH-5. The synthetic method and conditions are the same as those for IRH-4, but copper(II) nitrate hydrate was replaced with zinc(II) nitrate hexahydrate (4 equiv., 0.02 mmol). Colorless crystals were obtained. Yield 82% (16 mg). IR (ATR; selected bands; cm^{-1}): 3256 (m), 3058 (w), 2865 (m), 2083 (w), 1681 (s), 1587 (m), 1381 (s), 1304 (m), 1250 (m), 1094 (m), 944 (w), 860 (w), 734 (w).

Instrumentation

The infrared spectra were obtained using a Nicolet iS 10 Smart FT-IR spectrometer in the range from 4000 to 400 cm^{-1} . Thermogravimetric analyses were performed using a Diamond Pyris 6000 TGA/DTA apparatus from PerkinElmer from room temperature to 600 °C under a N_2 flow at a heating rate of 10 °C min^{-1} . Data for the X-ray single-crystal structure determination were collected at 100 K using a Bruker diffractometer equipped with a fixed chi goniometer, an APEX II CCD detector, and an Incoatec Microfocus high-brilliance source with $\text{CuK}\alpha$ radiation. The crystals were mounted on a nylon fiber

loop and screened by exposing the crystal to X-ray during a 360 degree rotation. Once a suitable crystal was screened, the initial cell-lattice parameters were determined from 3 sets of 180 frames, and then collection of a full set of data was started using several ω -scan runs. Data reduction and analysis were performed with the Bruker AXS suite of software: APEX3, SAINT, SADABS, and XPREP.²⁴ Structure solution and refinements were carried out using the SHELX suite of software within the OLEX2 interface.^{25–27} The structures were refined using full-matrix least-squares on F^2 with all non-hydrogen atoms being refined anisotropically. Hydrogen atoms were placed in the calculated positions using the conventional “riding” models implemented in SHELXL.²⁶ For some structures, void volumes were found with small amounts of residual electron density that were accounted using the BYPASS routine implemented in PLATON.^{28,29}

Powder X-ray diffraction data were also collected using a Bruker diffractometer with the Incoatec Microfocus high-brilliance source at room temperature. The samples were gently ground, and then a small amount of powder was mounted on a nylon loop. The data collection involved acquisition in the transmission geometry of four different sections with increasing angular position, giving four different 2D frames that were integrated and combined to produce the final 1D X-ray diffraction powder pattern. Calculated X-ray powder diffraction patterns were generated from the structural data in the corresponding CIFs resulting from the single-crystal analyses. The calculation was performed using the Mercury software of the Cambridge Crystallographic Data Centre.³⁰ A unique value of the FWHM for the diffraction peaks was adjusted in order to obtain a better match between the resolution of the experimental and the calculated patterns.

Theoretical calculations

For predicting equimolar gas mixture selectivity, we employed Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST).³¹ IAST can be used to predict the individual adsorption of each gas in the gas mixture. It assumes that the adsorbates are ideal and the adsorption equilibrium between adsorbed and gaseous phases follows this equation:

$$P y_i \phi_i = x_i P_i^0 \mu_i$$

where P is the bulk pressure, y_i is the molar fraction in the bulk, x_i is the molar fraction in the adsorbed phases, ϕ_i is the fugacity coefficient, here assumed to be 1, P_i^0 is the pressure of component (i) in a standard state, and μ_i is the activity coefficient of the component (i) in the adsorbed phase, for perfect mixing in the adsorbed phase, $\mu_i = 1$.

The standard state is specified by surface potential Φ_i given by the Gibbs adsorption approach:

$$\Phi_i = -RT \int_0^P d \ln(P_i) \cdot N_i^0(P_i)$$

where $N_i^0(P_i)$ is the adsorption isotherm of the pure component (i).

The mixing process is carried out at a constant surface potential $\Phi_i = \text{constant}$.

Based on the adsorption isotherms of pure components, IAST was used to predict the single-component adsorption amount by numerical integration of the Gibbs adsorption approach. The separation efficiency of the mixtures is quantified by the adsorption selectivity S_{ij} defined as follows:

$$S_{ij} = (x_i/x_j)/(y_i/y_j)$$

where y_{ij} is the molar fraction in the bulk, x_{ij} is the molar fraction in the adsorbed phases, and S_{ij} is the selectivity of the adsorbent for component (i) with respect to component (j).

Gas adsorption measurements

Dinitrogen adsorption/desorption isotherms were measured using a Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System and a surface area analyzer device at 77 K, to investigate the porosity and specific surface area of the isostructural IRHs. The preactivated sample was degassed at 100 °C for 3 hours before conducting the measurements. Then the BET (Brunauer–Emmett–Teller) equation was applied in the linear range of the BET transform plot with suitable IUPAC criteria to calculate the specific surface area.³²

Pure-gas adsorption isotherms were measured using a home-made-closed-loop volumetric apparatus at 295 K and a pressure up to 45 bar. The description of the apparatus is documented in the literature.^{33–35} Prior to the measurements, the sample cell containing the pre-activated sample (~100 mg) was heated under vacuum at 360 K for 12 h. The single-gas adsorption isotherms were measured *via* the standard volumetric approach. In this technique, a known amount of gas, initially stored in the reference volume, is expanded into the measurement volume. A simple mass balance between the initial and final conditions is used to calculate the adsorbed amount. The process is continued repeatedly up to 4000 kPa.

Results and discussion

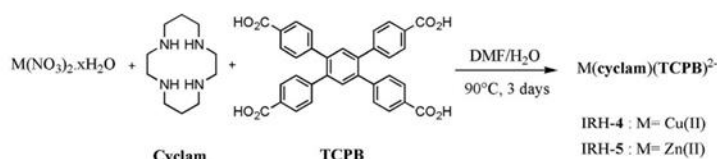
1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane (cyclam) is a macrocyclic tetradentate ligand which can trap metal ions through its four nitrogen atoms located in the equatorial plane to produce a metallocycle.^{36–40} 1,2,4,5-Tetrakis(4-carboxyphenyl)benzene (TCPB) is a tetratopic organic linker that has been extensively used in MOF synthesis.^{41–43} Using cyclam, the preparation of mixed-linker MOFs is feasible due to the available coordination sites of the metallocyclam which allows two TCPBs to

bind the metal ion in the axial position. Depending on the reaction conditions, the number of carboxylic groups (–COOH) coordinated to the metal ion can be less than four, thus, allowing the free –COOH to self-assemble by hydrogen bonds. As expected, two carboxylate groups of TCPB are coordinated to metallocyclam to produce 1D infinite chains and the remaining free –COOH groups are engaged in extensive hydrogen bonds generating 2D networks which are stacked together in an eclipse fashion to produce a 3D structure with two different pore shapes. Herein, we set the experimental conditions to produce IRHs-(4 and 5). The synthetic method under solvothermal conditions is shown in Scheme 1.

Structural elucidation

The solvothermal reaction of cyclam and TCPB with $M(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Zn}(\text{II})$) in the mixed DMF/ H_2O solution at 90 °C for 3 days afforded purple and colorless crystals of IRHs-(4 and 5) respectively. In the present work, we have shown that the as-synthesized IRHs-(4 and 5) are thermally stable and insoluble in water and common organic solvents including acetone, acetonitrile, toluene, N,N' -dimethylformamide, dichloromethane, chloroform, methanol, ethanol, diethyl ether, and dimethyl sulfoxide. Thus, solvent exchange and heating can be applied without alteration of the crystallinity of IRHs. Since the as-synthesized compounds are stable up to ~300 °C, the materials could be activated at 180 °C under vacuum for 20 hours. Solvent-free crystalline IRHs-(4 and 5) were also obtained by exchanging the guest-molecules of DMF with dichloromethane (DCM) and then heating to 80 °C under vacuum. It is worth mentioning that the solvent exchanged and activated IRH samples remained monoclinic thus allowing us to elucidate their structures by SCXRD.

The SCXRD results revealed that the as-synthesized IRHs-(4 and 5) have the general formula $[\text{M}(\text{cyclam})(\text{TCPB})(\text{DMF})_2]_n$ ($M = \text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Zn}(\text{II})$) and that their associated frameworks obtained after solvent exchange, $[\text{M}(\text{cyclam})(\text{TCPB})(\text{DCM})_2]_n$, and after activation by heating, $[\text{M}(\text{cyclam})(\text{TCPB})]_n$, are isostructural (Fig. 1, S4–S6, S10 and S11†). A summary of the crystallographic data of all IRHs is given in Tables S1 and S2.† All IRHs crystallize in the triclinic space group $P\bar{1}$. As expected, cyclam binds the metal atom ($\text{Cu}(\text{II})$ or $\text{Zn}(\text{II})$) with a predictable coordination mode forming a metallocycle (Fig. 1a). The symmetrical carboxylate groups of the TCPB ligand complete the octahedral coordination geometry around the metal ion in a monodentate mode. These carboxylic groups in the *para* position are deprotonated to form dianion TCPB^{2-} which acts



Scheme 1 Synthetic method to prepare IRHs-(4 and 5).

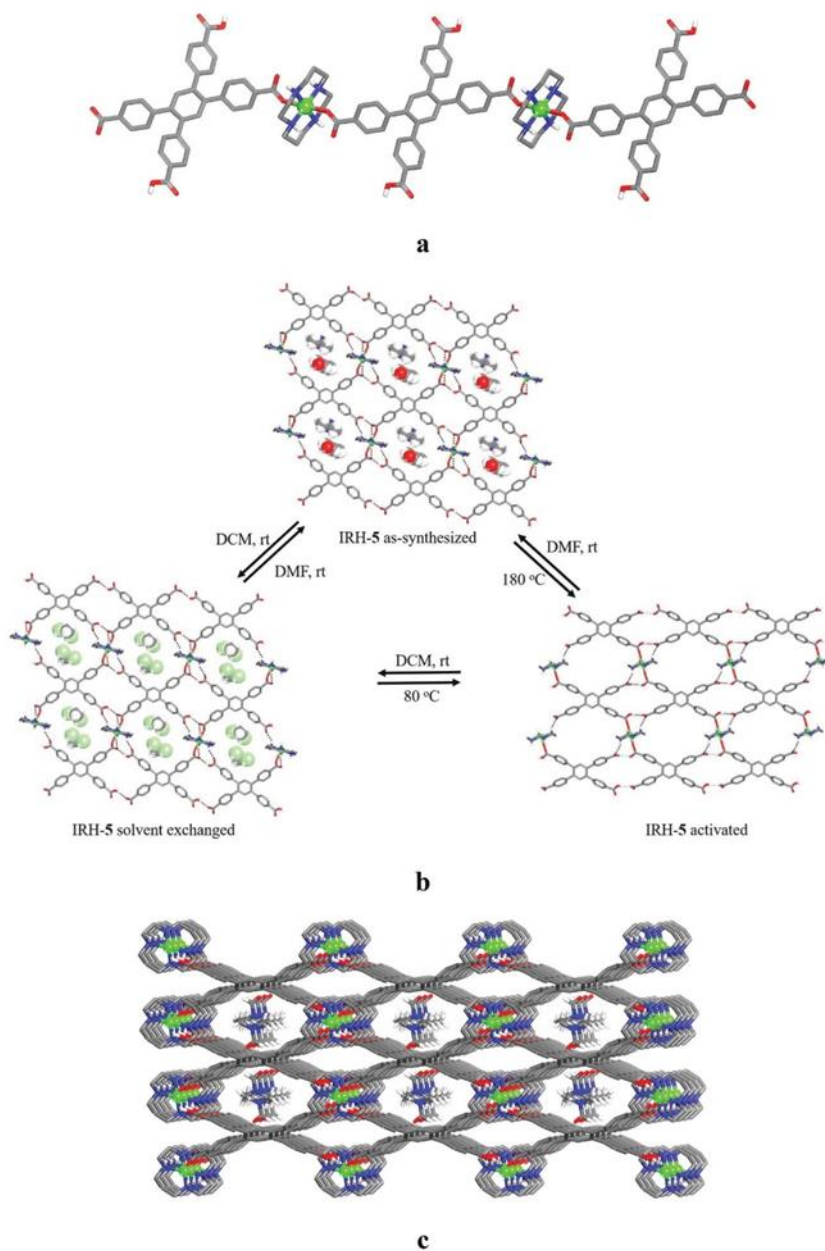


Fig. 1 Single-crystal structures of IRHs-5. Unless stated otherwise carbon atoms are shown in gray, oxygen atoms in red, nitrogen atoms in blue, and zinc atoms in green. (a) 1D polymeric chain. (b) Comparison of the crystal structure of 2D frameworks of the as-synthesized, after solvent exchange with dichloromethane (DCM) and activated by heating. (c) View showing the 1D channels filled with DMF molecules. Hydrogen atoms attached to carbon atoms have been omitted for clarity except for DMF molecules. Hydrogen bonds are shown as dotted lines.

as a μ^2 -bidentate linker, while the two other $-\text{COOH}$ groups are left free for hydrogen bonding interactions. The structure is extended by linkage of the metalocycle with the 1,4- COO^- of the TCPB^{2-} to form a 1D infinite polymeric chain as shown in Fig. 1a. These polymeric chains are further connected into

2D hydrogen-bonded sheets with the graph set symbol $R_2^2(10)$ involving the uncoordinated oxygen atom of the carboxylate group COO^- linked to the $-\text{OH}$ of the carboxylic group of an adjacent TCPB^{2-} ligand and to two $-\text{NH}$ groups of the cyclam respectively (Fig. 1b and 2a). These $\text{N-H}\cdots\text{O}$ and $\text{O-H}\cdots\text{O}$

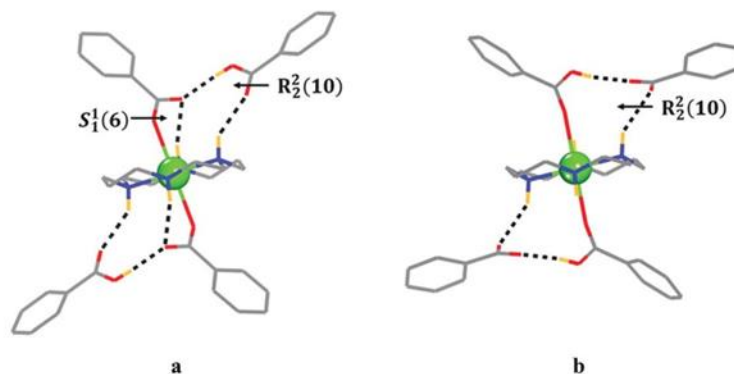


Fig. 2 Comparison of the hydrogen bonds observed in 2D frameworks of the crystal structures of (a) the as-synthesized IRHs and after solvent exchange and (b) IRHs after activation. The dashed line corresponds to hydrogen bonds. Carbon atoms are shown in gray, oxygen atoms in red, nitrogen atoms in blue, hydrogen atoms in orange and metal atoms in green. Hydrogen atoms attached to carbon atoms have been omitted for clarity.

hydrogen bonding sites are sufficiently stable to ensure the robustness of the framework.

It is worth noting that intramolecular hydrogen bonds with the graph set symbol $S_1^1(6)$ between $-NH$ and the free carbonyl group also reinforce the configuration of the $M(\text{cyclam})$. All geometric parameters and the hydrogen bonds for IRHs are listed in Tables S3–S20.† These 2D sheets pack to produce a 3D structure with two types of 1D channels in which the biggest window is filled with DMF guest molecules (Fig. 1c). The diagonal lengths (centroid–centroid of aromatic rings and cyclam–cyclam) of the biggest window are 15.87/15.66 Å and 15.95/15.61 Å for the as-synthesized IRHs-(4 and 5) respectively. Negligible changes in the pore size were pinpointed for the structures of the solvent exchanged and activated frameworks. The total accessible volume percentages for the activated IRHs estimated by PLATON software are ~24% for IRH-4 and ~27% for IRH-5.

The frameworks of IRHs-(4 and 5) with DMF molecules (as-synthesized) and DCM molecules (solvent exchanged) elucidated by SCXRD confirmed that they are similar (Fig. 1b). The coordination and hydrogen bonds in both structures are identical. However, the types of hydrogen bonds of activated IRHs-(4 and 5) have been altered as depicted in Fig. 1b, S6, and S11.† The proton from the free $-COOH$ in the as-synthesized IRHs is transferred to the carboxylate group coordinated to the metal ion in the activated IRHs. The hydrogen bonding mode with the graph set symbol $R_2^2(10)$ that links the coordination polymers together to form the 2D frameworks is conserved in the activated IRHs while the intramolecular hydrogen bond with the graph set symbol $S_1^1(6)$ is no more present (Fig. 1b and 2). Overall, the structures of all IRHs remain analogous.

The FT-IR spectra were recorded for all IRHs to confirm the principal functional groups present in the obtained materials (Fig. S13 and S14†). The absorption bands around 1580 cm^{-1} and 1600 cm^{-1} are attributed to the coordinated $-COO^-$ groups while the absorption band around 1680 cm^{-1} is

assigned to the free $-COOH$ groups. Those around 3035 cm^{-1} and 3215 cm^{-1} are ascribed to the $-NH$ groups of the cyclam molecules. The phase purity of the bulk products of all IRHs (parent and after treatments) was verified by a comparison of the observed and simulated powder X-ray diffraction (PXRD) patterns. As can be seen in Fig. 3 and S12,† the simulated and experimental patterns match well. The difference in the reflection intensities is due to the preferential orientation.

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed (i) to study the thermal stability of IRHs, (ii) to confirm that the solvent exchange is complete, and (iii) to determine the optimal temperature to remove the guest solvents for the activation before the gas sorption study.^{44–46} Fig. 4 and S15† show the TG curves of all IRHs (parent and after treatments). For the as-synthesized IRH-4, a first mass loss of ~14% is observed in the range of 150–260 °C which corresponds to the weight loss of two DMF molecules per unit cell (Calc. ~15%). The same mass loss is observed for the as-synthesized IRH-5. For the solvent exchanged IRHs-(4 and 5), the first mass loss beginning at ~40 °C is attributed to the departure of dichloromethane guest-molecules. The TG analysis confirmed that the solvent exchange is complete since no DMF molecules are observed in the solvent exchanged IRH samples. This was further confirmed by SCXRD. After complete guest-molecule elimination, IRHs-(4 and 5) are stable up to ~310 and ~360 °C respectively and then a final mass loss corresponds to the decomposition of the frameworks.

Gas sorption studies

The porous nature of the synthesized IRHs and their good flexibilities toward guest molecules prompted us to investigate the gas sorption of CO_2 , CH_4 and N_2 . The specific surface area of the isostructural IRH compounds was calculated from the N_2 isotherm at 77 K using the Brunauer–Emmett–Teller method. According to the IUPAC classification, the recorded N_2 isotherm for IRH-4 shows a typical type (II) isotherm and the calculated

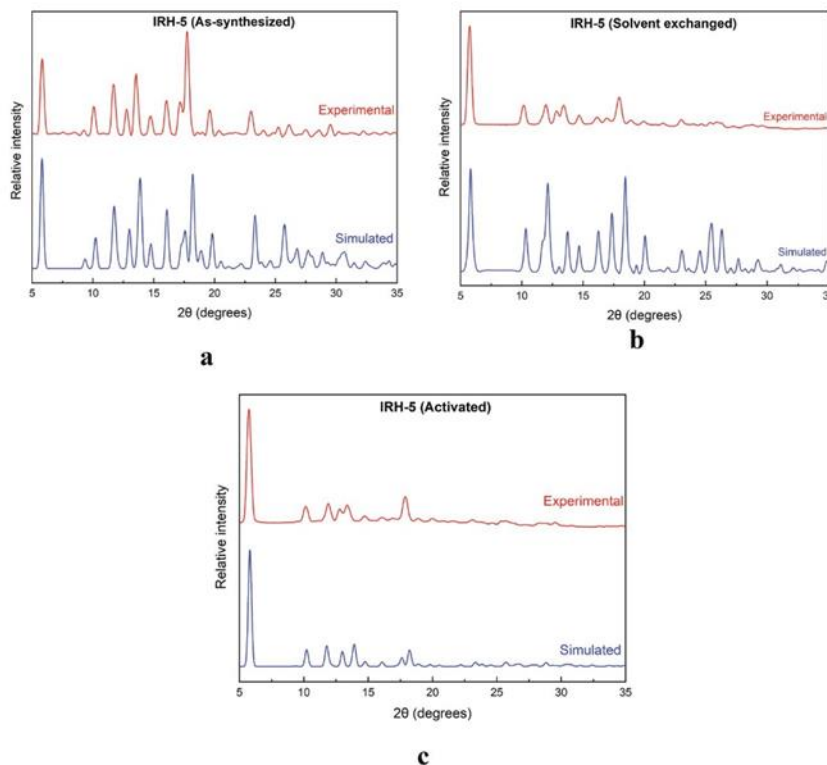


Fig. 3 Comparison of experimental PXRD patterns with simulated patterns from the SCXRD data. (a)–(c) As-synthesized IRHs-5, solvent exchanged and activated respectively.

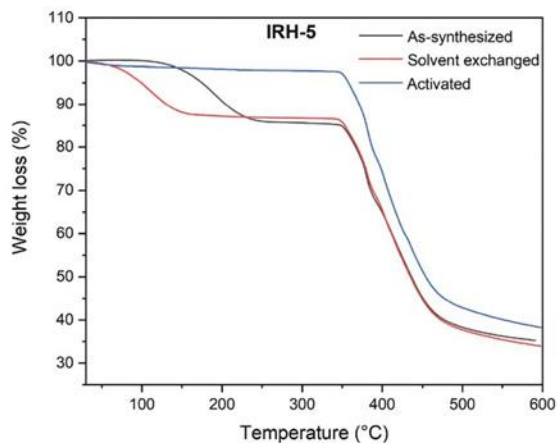


Fig. 4 TG curves of the as-synthesized IRHs-5 (black), solvent exchanged (red) and activated (blue).

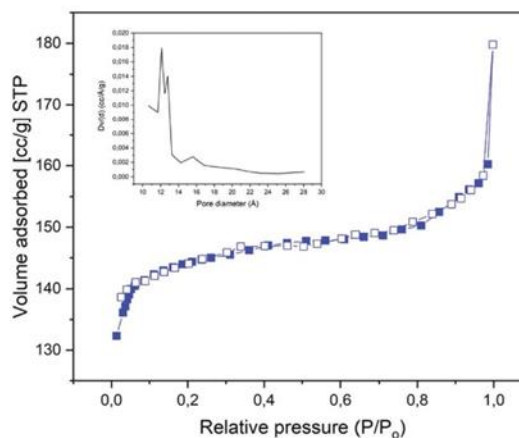


Fig. 5 N_2 adsorption isotherms at 77 K for activated IRHs-4 (STP). Inset: pore size distribution. Adsorption: closed symbols; desorption: open symbols.

S_{BET} is $480 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Fig. 5). Van der Waals pore diameter has already been estimated by SCXRD for IRHs, and it matches well with the calculated pore size distribution (Fig. 5 inset) in the

low relative pressure region of the adsorption isotherm using the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method.⁴⁷ The pore structure in these materials mainly consists of micropores.

Single-component gas sorption isotherms for CO₂, N₂, and CH₄ were collected at 296 K for both activated IRHs. As illustrated in Fig. 6a and b, the maximum uptakes of CO₂ are 5.32 and 6.79 mol kg⁻¹ at 40 bars for IRHs-(4 and 5) respectively. The CH₄ and N₂ uptakes reach maximum values of 3.47 and 2.02 mol kg⁻¹ respectively for IRH-4 and 4.01 and 3.40 mol kg⁻¹ respectively for IRH-5.

The cyclability of IRHs-(4 and 5) was also investigated (Fig. S16†). No significant loss of CO₂ adsorption capacity was observed after 10 cycles of adsorption–desorption experiments which confirms the stability of the frameworks.⁴⁸ After the sorption study, all samples were analyzed again by PXRD to confirm that IRH-(4 and 5) remained intact and did not collapse after repeatable adsorption and desorption cycles (Fig. 7).

Gas mixture adsorption simulation

Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST), as a prediction tool of gas mixture adsorption, has been widely used for various porous materials such as MOFs and zeolites, and its accuracy has been well-established in most studied systems.^{49–51} Dual

site Langmuir–Freundlich (DSLFF) fitting from eqn (1) was performed for single-component isotherms for IRHs-(4 and 5) in order to use IAST simulation.^{52,53} Fig. S17 and S18† illustrate the single-component isotherm data fitting and the corresponding model parameters for real adsorption isotherm fittings are shown in Table S21† for IRHs-(4 and 5).

$$\text{Uptake}(P) = q_1 \frac{(k_1 P)^{n_1}}{1 + (k_1 P)^{n_1}} + q_2 \frac{(k_2 P)^{n_2}}{1 + (k_2 P)^{n_2}} \quad (1)$$

where P is the pressure of pure gas at equilibrium with the adsorbed phase and q_1 , q_2 , k_1 , k_2 , n_1 , and n_2 are isotherm model parameters.

To further investigate the applicability of IAST for the separation of binary equimolar gas mixtures, binary calculations of selectivity factors (S_{ads}) were performed for both gas pairs (CO₂/CH₄ and CO₂/N₂) and this was carried out under the same conditions of temperature and pressure. IAST calculations were based on the fits to isotherm data from the single-component isotherms for IRHs-(4 and 5). For the equimolar CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ mixtures (1 : 1), both samples exhibit the same behavior of preferential CO₂ uptake. As illustrated in

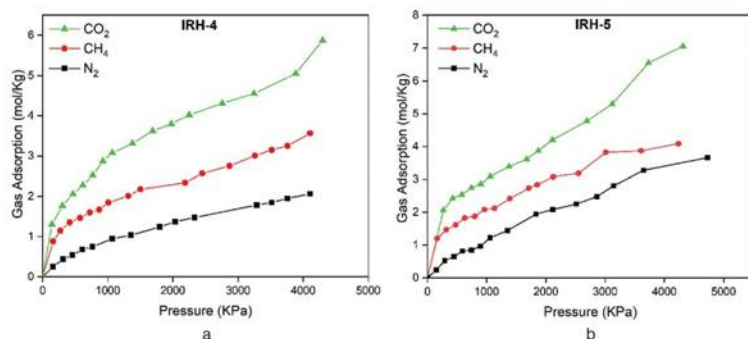


Fig. 6 (a) and (b) Adsorption isotherms of CO₂ (green), CH₄ (red) and N₂ (black) for IRHs-(4 and 5) respectively.

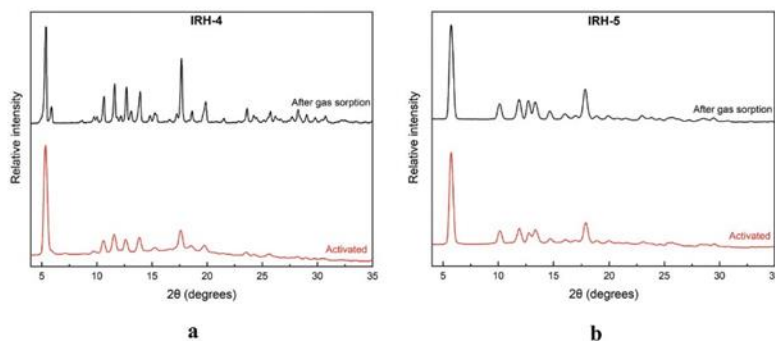


Fig. 7 (a) and (b) Comparison between the measured PXRDs of activated IRHs-(4 and 5) and the measured PXRDs after 10 CO₂ adsorption–desorption cycles.

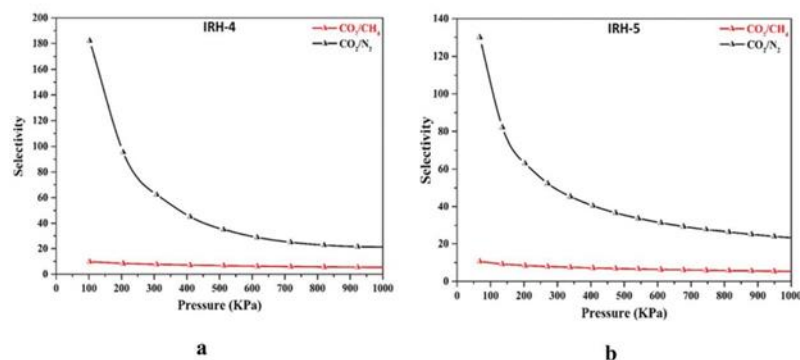


Fig. 8 IAST simulated adsorption selectivity of the equimolar binary mixtures at 298 K as a function of bulk pressure for (a) IRH-4 and (b) IRH-5.

Fig. S19 and S20,† IRHs-(4 and 5) maintain a moderate adsorption of CO_2 in the low-pressure region. The first step was followed by a continuous slow increase up to the high-pressure region. The simulated CH_4 and N_2 adsorption isotherms for all samples show lower adsorption than that for CO_2 . The CO_2/N_2 and CO_2/CH_4 selectivity factors for IRH-4 reach 185 and 10 at 100 kPa, respectively (Fig. 8). IRH-5 follows the same tendency with calculated selectivity factors of 130 and 10 at 100 kPa for CO_2/N_2 and CO_2/CH_4 , respectively. These predictions indicate that IRHs-(4 and 5) should be interesting materials for gas separation.

Conclusion

In summary, we have successfully isolated and characterized two new isostructural and flexible layered hybrid materials IRHs-(4 and 5) using a mixed linker synthetic approach. The structures show 1D polymeric chains of the TCPB ligand coordinated to macrocyclic $\{\text{M}(\text{cyclam})\}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Cu}(\text{II})$ and $\text{Zn}(\text{II})$) complexes through two symmetrical carboxylate groups and the remaining $-\text{COOH}$ groups are free to involve in extensive hydrogen bonds with adjacent chains to form 2D frameworks. IRHs-(4 and 5) show excellent flexibility to maintain their monocristallinity after solvent exchange and activation processes at high temperature as confirmed by single-crystal and powder X-ray diffraction analyses. They also show robust frameworks and good thermal stability as evidenced by thermogravimetric analysis. The single-component gas adsorption isotherms for IRHs show a higher CO_2 adsorption over CH_4 and N_2 . The IAST calculations of the equimolar binary gas mixture demonstrate good CO_2/N_2 gas selectivity for IRHs-(4 and 5) with selectivity factors of 185 and 130 respectively at 1 bar.

Author contributions

ND conceived the work, and carried out the synthesis, solvent exchange, activation of the materials and characteriz-

ation techniques (IR, TGA). AA was an undergraduate student and helped ND in the synthesis experiments. NF performed the gas sorption experiments and ME carried out the simulation studies. TM performed single-crystal and powder X-ray diffraction for all samples. ND and AD wrote the manuscript. All authors reviewed and edited the manuscript. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Conflicts of interest

The authors declare no conflict of interest.

Acknowledgements

We are grateful to the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (RGPIN-2015-06425), the Canadian Foundation for Innovation, Mitacs and the Université du Québec à Trois-Rivières.

References

- 1 B. Wang, R.-B. Lin, Z. Zhang, S. Xiang and B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**(34), 14399–14416.
- 2 Y. He, S. Xiang and B. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 14570–14573.
- 3 X.-Z. Luo, X.-J. Jia, J.-H. Deng, J.-L. Zhong, H.-J. Liu, K.-J. Wang and D.-C. Zhong, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 11684–11687.
- 4 I. Abánades Lázaro and R. S. Forgan, *Coord. Chem. Rev.*, 2019, **380**, 230–259.
- 5 W. Xu-Sheng, L. Lan, L. Da and Y. Jinhua, *Sol. RRL*, 2020, **4**, 1900547.
- 6 R. Senthil Kumar, S. Senthil Kumar and M. Anbu Kulandainathan, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013, **168**, 57–64.

- 7 M. M. Seyed, N. Aditya, M. J. Kevin, O. Daniele, P. J. Jon, G. B. Peter, L. Yongjin, S. Berend and J. K. Heather, *Nat. Commun.*, 2020, **11**, 17755–17758.
- 8 K. Julian and S. Rochus, *Faraday Discuss.*, 2018, **211**, 79–101.
- 9 J. P. Darby, M. Arhangelskis, A. D. Katsenis, J. Marrett, T. Friscic and A. J. Morris, *Chem. Mater.*, 2020, **32**(13), 5835–5844.
- 10 Q. Huang, W. Li, Z. Mao, L. Qu, Y. Li, H. Zhang, T. Yu, Z. Yang, J. Zhao, Y. Zhang, M. P. Aldred and Z. Chi, *Nat. Commun.*, 2019, **10**, 3074.
- 11 J. Jiang, Y. Zhao and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2016, **138**, 3255–3265.
- 12 Y.-F. Han, Y.-X. Yuan and H.-B. Wang, *Molecules*, 2017, **22**, 266.
- 13 J. Luo, J.-W. Wang, J.-H. Zhang, S. Lai and D.-C. Zhong, *CrystEngComm*, 2018, **20**, 5884–5898.
- 14 M. Mohan, L. Rana, T. Maris and A. Duong, *Can. J. Chem.*, 2020, **98**, 347–351.
- 15 R.-B. Lin, Y. He, P. Li, H. Wang, W. Zhou and B. Chen, *Chem. Soc. Rev.*, 2019, **48**, 1362–1389.
- 16 E. Ploetz, H. Engelke, U. Lächelt and S. Wuttke, *Adv. Funct. Mater.*, 2020, **30**, 1909062.
- 17 A. D. Burrows, *CrystEngComm*, 2011, **13**, 3623–3642.
- 18 H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe and O. M. Yaghi, *Science*, 2013, **341**, 6149.
- 19 R. Haldara and T. K. Maji, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 9276–9295.
- 20 J.-S. Qin, S. Yuan, Q. Wang, A. Alsalmeh and H.-C. Zhou, *J. Mater. Chem. A*, 2017, **5**, 4280–4291.
- 21 M. Y. Masoomi, A. Morsali, A. Dhakshinamoorthy and H. Garcia, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2019, **58**, 15188–15205.
- 22 A. Naeem, V. P. Ting, U. Hintermair, M. Tian, R. Telford, S. Halim, H. Nowell, M. Holyńska, S. J. Teat, I. J. Scowen and S. Nayak, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 7826–7829.
- 23 W. Lu, Z. Wei, Z.-Y. Gu, T.-F. Liu, J. Park, J. Park, J. Tian, M. Zhang, Q. Zhang, T. Gentle, M. Boscha and H.-C. Zhou, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 5561–5593.
- 24 Bruker AXS, APEX3, SAINT and SADABS, Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin, USA.
- 25 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, 2015, **71**, 3–8.
- 26 G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 2015, **71**, 3–8.
- 27 O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard and H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.*, 2009, **42**, 339–341.
- 28 A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.*, 2003, **36**, 7–13.
- 29 P. Van Der Sluis and A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.*, 1990, **46**, 194–201.
- 30 C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler and J. van de Streek, *J. Appl. Crystallogr.*, 2006, **39**, 453–457.
- 31 C. M. Simon, B. Smit and M. Haranczyk, *Comput. Phys. Commun.*, 2016, **200**, 364–380.
- 32 M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, 2015, **87**, 1051–1069.
- 33 L. Hamon, P. L. Llewellyn, T. Devic, A. Ghoufi, G. Clet, V. Guillermin, G. D. Pirngruber, G. Maurin, C. Serre, G. Driver, W. van Beek, E. Jolimaître, A. Vimont, M. Daturi and G. Férey, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 17490–17499.
- 34 L. Bastin, P. S. Barcia, E. J. Hurtado, J. A. C. Silva, A. E. Rodrigues and B. Chen, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 1575–1581.
- 35 R. B. Rios, F. M. Stragliotto, H. R. Peixoto, A. E. B. Torres, M. Bastos-Neto, D. C. S. Azevedo and C. L. Cavalcante Jr., *J. Chem. Eng.*, 2013, **30**, 939–951.
- 36 S. P. Gavrish, S. Shova, M. Cazacu and Y. D. Lampeka, *Acta Crystallogr., Sect. C: Struct. Chem.*, 2020, **76**, 419–426.
- 37 E. C. Young and P. S. Myunghyun, *Chem. – Eur. J.*, 2008, **14**, 3961–3967.
- 38 H. Sheng-Li, Z. Long, L. Yue-Jian and J. Guo-Xin, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 78–85.
- 39 N. Dissem, B. Artetxe, L. San Felices, L. Lezama, A. Haddad and J. M. Gutiérrez-Zorrilla, *Crystals*, 2018, **8**, 20.
- 40 C. A. Stackhouse and S. Ma, *Polyhedron*, 2018, **145**, 154–165.
- 41 B. Iván, C. Kyriakos, R.-H. Sabina, J. Jordi, F. Xavier, I. Inhar and M. Daniel, *Cryst. Growth Des.*, 2015, **15**, 3182–3189.
- 42 M. Lammert, H. Reinsch, C. A. Murray, M. T. Wharmby, H. Terraschke and N. Stock, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 18822–18826.
- 43 S. M. Pratik, L. Gagliardi and C. J. Cramer, *J. Phys. Chem. C*, 2020, **124**, 1878–1887.
- 44 Y. Ying, S. Pradeep, W. Shaobin, R. Victor, C. Xiao-Ming and Z. Zhonghua, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 17065–17072.
- 45 J. H. Ashlee, W. P. Aaron, A. V. Nicolaas, C. W. Timothy, T. H. Joseph and O. K. Farha, *Chem. Mater.*, 2017, **29**(1), 26–39.
- 46 L. Su-Fen, G. Hao, H. Yan, L. Chun-Mei, L. Yang and H. Jing, *J. Polym. Res.*, 2020, **27**, 63.
- 47 E. P. Barrett, L. G. Joyner and P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 373–380.
- 48 Z. Yuanbin, Y. Lifeng, W. Lingyao, D. Simon and X. Huabin, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2019, **58**, 8145–8150.
- 49 C. M. Simon, B. Smit and M. Haranczyk, *Comput. Phys. Commun.*, 2016, **200**, 364–380.
- 50 M. Mohan, M. Essalhi, D. Durette, L. K. Rana, F. K. Ayevide, T. Maris and A. Duong, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, **12**, 50619–50627.
- 51 J. McEwen, J. D. Hayman and A. O. Yazaydin, *Chem. Phys.*, 2013, **412**, 72–76.
- 52 L. Sangwon, H. L. Jay and K. Jihan, *Korean J. Chem. Eng.*, 2018, **35**, 214–221.
- 53 A. K. Agarwal, M. S. Kadu, C. P. Pandhurnekar and I. L. Muthreja, *Asian J. Water, Environ. Pollut.*, 2016, **13**, 49–53.

V. Conclusion

L'autoassemblage des blocs de construction moléculaires disposés simultanément suivant des liaisons de coordination et de fortes liaisons hydrogène nous a permis de synthétiser deux composés isostructuraux de PCs ayant des structures microporeuses 2D. Ces deux composés nommés IRH-4 et IRH-5 (IRH= Institut de recherche sur l'hydrogène) contiennent, respectivement, des ions métalliques de cuivre et de zinc dans un système de mélange de ligands. Ils ont été synthétisés par la méthode solvothermale ($H_2O : DMF$) et les structures ont été caractérisées par différentes techniques pour déterminer leur identité (FTIR, DRX), stabilité (ATG) et l'homogénéité des échantillons (PDRX). Les réseaux microporeux des structures cristallines caractérisés par DRX, décrivent deux types de cavités de micropores dont les plus larges incorporent des molécules de DMF. Le solvant DMF encapsulé peut être échangé contre une variété de molécules invitées sans altération de la cristallinité puis évacuées des micropores afin de procéder aux mesures d'adsorption de gaz. L'isotherme mesurée utilisant la méthode de BET du composé IRH-4 activé (solvants évacués des pores) a montré une courbe d'adsorption caractéristique d'une isotherme de type II et sa surface spécifique est de $480 \text{ m}^2/\text{g}$. La distribution des tailles des pores mesurée confirme la microporosité des IRHs. Les isothermes d'adsorption des gaz purs de CO_2 , CH_4 et N_2 pour les IRHs activés ont été mesurées à 296K. IRH-5 a montré un meilleur comportement vis-à-vis de l'adsorption de molécules de gaz dont les valeurs l'adsorption maximales de CO_2 et N_2 ont atteint 5,32 et 2,02 mol/Kg (IRH-4), 6,79 et 3,40 mol/Kg (IRH-5) à 40 bars. Cependant, les simulations des isothermes d'adsorption dans des mélanges gazeux équimolaires à 298 K et 1 bar de CO_2 et N_2 , montrent une sélectivité de CO_2/N_2 plus élevée pour IRH-4 que IRH-5 atteignant des valeurs de 180 et 130, respectivement. À notre connaissance, ce travail représente un premier exemple de structures microporeuses à base de complexes $M(\text{cyclam})$ et des ligands carboxylates dont l'étude du comportement de matériau pour la séparation de gaz a été menée par des études théoriques. Les résultats trouvés sont encourageants pour investiguer davantage le comportement de ce type de matériaux pour des séparations de gaz.

Chapitre V.

**Synthèses, études structurales et caractérisations
physico-chimiques de nouveaux polymères de
coordination à couches 2D intercalées**

I. Introduction

L'assemblage de ligands organiques multidentates avec des blocs de construction d'ions métalliques façonne une nouvelle génération de réseaux multidimensionnels, pouvant contenir des cavités de différentes tailles et formes. En chimie réticulaire, augmenter la taille du ligand à partir d'un système de réseau de polymères de coordination (PCs) permet d'élargir le volume d'un réseau de coordination poreux et augmenter ainsi la taille des cavités pour intégrer certaines molécules d'intérêt. L'élargissement systématique du réseau cristallin tient compte également de certains paramètres cruciaux tels que la nature des ions métalliques et du solvant de réaction ainsi que le mode de liaison établi entre les ligands fonctionnels organiques et les unités de construction secondaires. Dans ce travail, nous avons adopté une stratégie similaire à celle des deux précédents chapitres. Nous avons choisi un système de mélange de ligands contenant des ligands "tetratopiques" linéaires d'acides carboxyliques mais de tailles différentes, avec les complexes cationiques de ligands macrocycliques $\{M(\text{cyclam})\}^{2+}$ ($M = \text{Zn}$ ou Ni). Le but principal de ce projet est la préparation et caractérisation structurale de nouveaux PCs afin d'estimer l'influence de l'élargissement du ligand tetratopique sur les réseaux des structures cristallines dans le système de mélange réactionnel choisi. Suivant cette stratégie de synthèse, quatre nouveaux PCs bidimensionnels (2D) ont été obtenus. Les structures décrivent différentes architectures dont le nombre des liaisons de coordination formées entre les unités de construction a joué un rôle clé sur l'autoassemblage moléculaire final.

II. Objectifs

- Conception de nouveaux PCs *via* la stratégie de la chimie réticulaire dans un système de ligands mixtes.
- Étude de l'influence de certains paramètres de synthèse (solvant de réaction, réactifs de départ, température) sur l'autoassemblage moléculaire final.
- Études structurales et caractérisations physico-chimiques des composés synthétisés permettant de confirmer leurs identités et homogénéités.

Chapitre V. article 3

- Comparaison structurale et compréhension de la nature des contacts intermoléculaires au sein des différents réseaux cristallins.

III. Contribution générale des auteurs

La contribution des auteurs dans cet article intitulé: Design, structural characterization and Hirshfeld surface analysis of Ni(II) and Zn(II) coordination polymers using mixed linker synthetic strategy based on tetratopic and macrocyclic N-donor ligands, et publié dans le Journal of molecular structure était comme suit :

- Nour Dissem (étudiante Ph. D, UQTR)
 - Conceptualisation de l'idée de projet.
 - Synthèse, caractérisations physico-chimiques et interprétations.
 - Analyses expérimentales de PDRX.
 - Analyses de surface de Hirshfeld et interprétations.
 - Rédaction de l'article.
 - Révision et édition de l'article.
- Najmeddine Ferhi (étudiant Ph. D, UQTR)
 - Analyses expérimentales de DRX.
 - Révision et édition de l'article.
- Thierry Maris (Ph. D/ cristallographe, UdeM)
 - Analyses expérimentales de DRX.
 - Résolution et affinement des structures cristallines.
 - Révision et édition de l'article.
- Adam Duong (Ph. D/ Professeur titulaire, UQTR)
 - Supervision et financement du projet.
 - Révision et édition de l'article

IV. Article 3

Design, structural characterization and Hirshfeld surface analysis of Ni(II) and Zn(II) coordination polymers using mixed linker synthetic strategy based on tetratopic and macrocyclic N-donor ligands

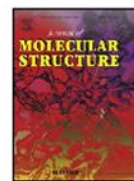
Nour Dissem. Najmeddine Ferhi. Thierry Maris. Adam Duong

Publié en ligne le 31 décembre 2021_ Journal of molecular structure



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Molecular Structure

journal homepage: www.elsevier.com/locate/molstr

Design, structural characterization and Hirshfeld surface analysis of Ni(II) and Zn(II) coordination polymers using mixed linker synthetic strategy based on tetratopic and macrocyclic N-donor ligands

Nour Dissem^a, Najmeddine Ferhi^a, Thierry Maris^b, Adam Duong^{a,*}

^a Département de Chimie, Biochimie et Physique and Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Québec G9A 5H7, Canada

^b Département de Chimie, Université de Montréal, Montréal, Québec H3C 3J7, Canada

ARTICLE INFO

Article history:

Received 2 November 2021

Revised 20 December 2021

Accepted 29 December 2021

Available online 31 December 2021

Keywords:

Coordination polymers

Tetracarboxylic acids

Cyclam

2D network

Hirshfeld surface analysis

ABSTRACT

Four new coordination polymers of mixed ligands have been synthesized under solvothermal conditions and fully characterized viz. $[(Zn(cyclam)(H_2BPTC))_n]$ **1**, $[Ni_2(cyclam)_2(BPTC)]_n$ **2**, $[Ni(cyclam)(H_2TPTC)]_n$ **3** and $[(Zn(cyclam))_{1.5}(TPTC)_{0.5}(H_2TPTC)_{0.5} \cdot (H_2O)]_n$ **4** (biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylic acid (H_4BPTC), [1,1',4',1''-terphenyl-3,3'',5,5''-tetracarboxylic acid (H_4TPTC) and cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane). The products were structurally characterized by FT-IR spectroscopy and single-crystal X-ray diffraction (SCXRD), and the homogeneity of the bulk samples was confirmed by powder XRD (PXRD). All samples showed high thermal stability reaching 400 °C. SCXRD reveals that **1** and **3** are built from one-dimensional (1D) chains, where the metal ions are coordinated to symmetrical carboxylate groups of bidentate H_2BPTC^{2-} and H_2TPTC^{2-} anions respectively, and the remaining free -COOH groups link adjacent chains by hydrogen bonds to form layered structures. Whereas structures of **2** and **4** display a 2D grid entirely made by coordination of ligands with metal ions. In the structures, hydrogen bonds also greatly participate to consolidate the 2D frameworks. 3D Hirshfeld surface analysis associated with 2D fingerprint plots were used to examine the contributions of the different intermolecular contacts for all compounds.

© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Crystal engineering is an interdisciplinary field of research that consist of designing and synthesizing molecular solid-state structures. Fueled by the increasingly precise understanding of the chemistry and properties of supramolecular systems, this field has grown rapidly around the world in the few decades [1–3]. This area cuts across the traditional subdivisions of chemistry and helps to understand more the intermolecular interactions in the context of crystal packing and the utilization of such conceptualization to fine-tune material performances aiming specific properties and applications [4–6]. Thus, thanks to self-assembled combinations of well-designed molecular building units (both organic and inorganic) along with variety of reaction conditions, an infinite number of structures and multifunctional materials are made to address issues in different area of science including commercial applications from energy storage and conversion, catalysis, sensing studies to medicine [7–10]. The rapid and fast improvements in chem-

ical molecular assembly and rational design and synthesis of new materials over the last two decades could take crystal engineering into two main directions: supramolecular chemistry which consists of weak interactions between building units (hydrogen bonds, van der Waals, π -stacking) and coordination chemistry of networking materials which is based on polydentate-metal coordination complexes that could extend in one, two or three-dimensional architectures [11,12].

Coordination compounds are best defined as materials constructed from metal ions or polynuclear species of metal-oxo clusters coordinated to organic linkers to form discrete compounds or extended polymeric structures from bridging ligands called coordination polymers (CPs) [13]. A subclass of CPs that have emerged as an amazing area of research is metal-organic frameworks (MOFs) owing to their tunable 2D or 3D structures with controllable functionalities [14]. Recently, a promising approach towards the implementation of fine-tuned reactivity consists of introducing multiple functional ligands to these crystalline materials to form mixed ligand coordination polymers (ML-CPs). ML-CPs form an infinite number of crystalline materials in the myriad of multidimensional metal-organic networks whose interest continues to intensify

* Corresponding author.

E-mail address: adam.duong@uqtr.ca (A. Duong).

because of the endless possibilities of modifying the molecular structures and hence, the properties and applications of the resulting materials [15,16]. Although several parameters involved in the synthesis of these materials (pH, solvent, temperature) contribute to their final structure, the judicious choice of metal ions and organic linkers (carboxylate, imidazolate) is of crucial importance to influence the resulting architecture of the synthesized materials with extended molecular assemblies [17].

1,4,8,11-Tetraazacyclotetradecane (cyclam) is a ligand that tends to encircle transition metal ions to build metallocyclic complexes which display high thermodynamic stability, inertness to demetallation and rich redox activity of the metal center [18]. Metal complexes of cyclam are particularly interesting subunits for building multicomponent systems. Appropriate reaction condition of cyclam, metal ion and multitopic linker can lead to a ML-CP that are useful for many applications mainly as catalysts for carbon dioxide (CO₂) reduction [19–21], carbon capture and storage (CSS) [22–24] as well as redox-active polymers (RAPs) for nanoparticle production [25–27].

In this present work, we have selected two ligands with four diverging tetracarboxylic acid groups viz. biphenyl tetracarboxylic (H₄BPTC) and terphenyl tetracarboxylic (H₄TPTC) acids with cyclam transition metals complexes to design new ML-CPs. The choice of the azamacrocyclic “cyclam” was based on its several peculiar features such as: i) the four N-donor atoms located in the equatorial plane that promote the entrapment of metal ions, ii) a particular reactivity with divalent transition metals (Ni²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Zn²⁺...) with unpredictable geometry environments (square planar, prismatic or octahedral), iii) the active Jahn-Teller effect in M(cyclam) complexes that may form extended frameworks with different dimensionalities, iv) facile coordination with oxygen atoms of multidentate carboxylic acid and terminal oxygen atoms, and v) its marked tendency to form stable frameworks in mixed ligand and/or hybrid materials. Herein, we report the synthesis and characterization of four new ML-CPs. In addition to their structural elucidation using IR, TG-DTA, SCXRD and PXRD characterization techniques, Hirshfeld surface computational method has been investigated to explore thoroughly the intercontacts on the crystal packing.

2. Experimental

2.1. Materials and methods

All the chemicals were used as received without any further purification in our laboratory. All chemicals were obtained from Sigma Aldrich.

Attenuated total reflection (ATR) method was used for FT-IR characterization of all compounds. Background spectra was used before putting powder samples in pellet holder for measurements. Spectra were collected with a Nicolet iS 10 Smart FT-IR Spectrometer within 600–4000 cm⁻¹. Thermogravimetric analyses were recorded using a Diamond Pyris 6000 TGA/DTA apparatus from Perkin-Elmer from room temperature to 600 °C under N₂ flow at a heating rate of 10 °C/min. The TG curves and FT-IR spectra were made using OriginPro software (2019) [28]. Molecular Hirshfeld surface calculations and associated 2D fingerprint plots were performed by using the version 17.5 of CrystalExplorer software [29]. The corresponding CIF files were used as an input to this CrystalExplorer program.

2.2. Synthesis of materials

2.2.1. $[(Zn(cyclam)(H_2BPTC))_n]$ (1)

A 10 mL of aqueous solution containing cyclam (0.024 g, 0.12 mmol) and Zn(NO₃)₂·6H₂O (0.035 g, 0.12 mmol) was added

dropwise to 10 mL of DMSO solution containing H₄BPTC ligand (0.01 g, 0.03 mmol). The mixture was placed in a 25 mL vial then kept in an oven at 90 °C. After 48 h followed by slow cooling to room temperature, colorless block-like crystals have been obtained prior for structure characterization. Yield 42% (0.0075 g). Elemental Analysis (%); Calcd. (found) for ZnC₂₆H₃₂N₄O₈: C, 52.58 (52.34); H, 5.43 (5.28); N, 9.43 (9.32). FT-IR (ATR, cm⁻¹): 3385 (m), 3237 (s), 3159 (m), 2995 (w), 2917 (s), 2865 (m), 2612 (m), 1558 (s), 1461 (w), 1431 (s), 1406 (s), 1355 (s), 1311 (m), 1102 (m), 1019 (s), 952 (m), 904 (w), 875 (w), 827 (w), 770 (m), 732 (w), 658 (m).

2.2.2. $[(Ni_2(cyclam)_2(BPTC))_n]$ (2)

A 10 mL of aqueous solution containing cyclam (0.024 g, 0.12 mmol) and Ni(NO₃)₂·6H₂O (0.035 g, 0.12 mmol) was added dropwise to 10 mL of DMF solution containing H₄BPTC ligand (0.01 g, 0.03 mmol). The mixture was placed in a 25 mL vial then kept in an oven at 90 °C. After 48 h followed by slow cooling to room temperature, block-like crystals of purple color have been obtained prior for structure characterization. Yield 78% (0.02 g). Elemental Analysis (%); Calcd. (found) for Ni₂C₃₆H₅₄N₈O₈: C, 51.22 (51.07); H, 6.45 (6.29); N, 13.27 (13.16). FT-IR (ATR, cm⁻¹): 3208 (m), 2914 (m), 2853 (m), 1608 (m), 1560 (m), 1467 (w), 147 (w), 1350 (m), 1309 (w), 1240 (w), 1097 (w), 1065 (w), 1041 (w), 990 (w), 912 (w), 880 (m), 774 (w), 716 (w), 656 (w).

2.2.3. $[(Ni(cyclam)(H_2TPTC))_n]$ (3)

To a 10 mL of DMF solution containing H₄TPTC ligand (0.01 g, 0.024 mmol) was added dropwise a 10 mL of aqueous solution containing cyclam (0.02 g, 0.1 mmol) and Ni(NO₃)₂·6H₂O (0.029 g, 0.1 mmol). Block-like crystals of light-pink color prior for structure characterization have been isolated after 2 days. Same phase has also been obtained by using DMSO/H₂O medium (1:1, 20 mL) instead of DMF/H₂O. Yield 69% (0.011 g). Elemental Analysis (%); Calcd. (found) for NiC₃₂H₃₆N₄O₈: C, 57.94 (57.88); H, 5.47 (5.33); N, 8.45 (8.36). FT-IR (ATR, cm⁻¹): 3402 (s), 3268 (s), 3228 (w), 3169 (s), 2940 (s), 2857 (m), 2585 (w), 1712 (s), 1603 (m), 1564 (s), 1454 (w), 1417 (w), 1436 (s), 1366 (s), 1300 (m), 1215 (s), 1156 (w), 1104 (m), 1076 (w), 1018 (s), 952 (s), 872 (m), 845 (m), 793 (m), 760 (m), 735 (m), 673 (s), 607 (w).

2.2.4. $[(Zn(cyclam))_{1.5}(TPTC)_{0.5}(H_2TPTC)_{0.5}]_n \cdot H_2O$ (4)

The synthesis procedure of **4** was similar to that of **3** except for using Zn(NO₃)₂·6H₂O (0.029, 0.1 mmol) instead of Ni(NO₃)₂·6H₂O. The mixture was placed in a 25 mL vial then kept in an oven at 90 °C. After 48 h followed by slow cooling to room temperature, colorless crystals have been obtained prior for structure characterization. Yield 60% (0.013 g). Elemental Analysis (%); Calcd. (found) for ZnC₃₇H₄₉N₆O₉: C, 56.45 (56.32); H, 6.27 (9.11); N, 10.68 (10.57). FT-IR (ATR, cm⁻¹): 3618 (w), 3368 (w), 3197 (s), 2925 (s), 2863 (s), 2421 (w), 1686 (m), 1605 (w), 1553 (s), 1457 (w), 1432 (m), 1353 (s), 1300 (s), 1215 (s), 1141 (w), 1096 (s), 1060 (w), 1013 (w), 955 (w), 874 (w), 841 (w), 767 (w), 749 (w), 717 (m), 686 (m), 596 (w).

2.3. X-ray crystallography

Single-crystal X-ray diffraction data for **1** and **2** were collected using a Bruker SMART APEX2 QUAZAR three-circle diffractometer with a microfocus sealed X-ray tube using Quazar MX Mirror Optics as monochromator and a Bruker APEX2 CCD detector. The diffractometer was equipped with an Oxford 700 Cryostream low temperature device and used CuKα radiation (λ = 1.54178 Å). For **2**, a test with the TWINROT routine implemented in PLATON found that the sample was a two-component twin. An HKLF5 reflection type file was generated using PLATON and used for the final refinement involving the contribution from both

Table 1
Crystallographic data of complexes 1–4.

	1	2	3	4
Cell Formula	C ₂₆ H ₃₂ N ₄ O ₈ Zn	C ₃₆ H ₅₄ N ₈ Ni ₂ O ₈	C ₃₂ H ₃₆ N ₄ NiO ₈	C ₃₇ H ₄₆ N ₆ O ₈ Zn _{1.5}
Formula	[(Zn(C ₁₀ N ₄ H ₂₄)(C ₁₆ H ₆ O ₈)) _n]	[Ni ₂ (C ₁₀ N ₄ H ₂₄) ₂ (C ₁₆ H ₆ O ₈) _n]	[Ni(C ₁₀ N ₄ H ₂₄)(C ₂₂ H ₁₂ O ₈) _n]	[(Zn(C ₁₀ H ₂₄ N ₄)) _{1.5} (C ₂₂ H ₁₀ O ₈) _{0.5} (C ₂₂ H ₁₂ O ₈) _{0.5}] _n · H ₂ O
Mr	593.92	844.29	663.36	819.930
CCDC Code	2,111,773	2,111,772	2,111,775	2,111,774
Crystal System	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic
Space group	Pī	Pī	Pī	Pī
a /Å	8.4854(4)	8.1759(5)	8.7501(2)	9.8822(3)
b /Å	8.9023(4)	10.9024(7)	9.4842(2)	10.8076(4)
c /Å	10.1517(5)	11.1088(7)	10.6727(2)	19.0586(4)
α /°	68.874(2)	98.356(3)	70.743(1)	91.260(2)
β /°	65.755(2)	99.482(2)	68.904(1)	99.324(2)
γ /°	77.396(2)	100.719(3)	80.513(1)	111.144(3)
V /Å ³	650.00(5)	943.68(10)	779.04(3)	1866.23(11)
Z	1	1	1	2
T (K)	298	100	150	293
Meas.	17,381	18,653	23,713	14,335
Ind.	2469	3456	3456	7185
Obs	2438	3349	3455	5707
R _{int}	0.0279	0.0609	0.0304	0.0359
R _σ	0.0181	0.0301	0.0222	0.0511
Param.	187	264	218	488
R ₁ / I > 2σ(I)	0.0429	0.0626	0.0240	0.0478
wR ₂ / I > 2σ(I)	0.1144	0.1968	0.0726	0.1209
R ₁ (all data)	0.0432	0.0634	0.0241	0.0628
wR ₂ (all data)	0.1147	0.1972	0.0732	0.1306
GOF on F ²	1.048	1.130	1.145	1.048

components. The final twin component fraction ratio refined to 0.801(6):0.199(6).

The data for **3** were collected using a Bruker Venture Metaljet *k*-geometry diffractometer with a Metal Jet using Helios MX Mirror Optics as monochromator and a Bruker Photon III CMOS detector. The diffractometer was equipped with an Oxford 700 Cryostream low temperature device and used GaK α radiation ($\lambda = 1.34139$ Å). The data for **4** were collected using a dual source Xcalibur system mounted on Gemini diffractometer using a long fine focus sealed X-ray tube producing CuK α radiation ($\lambda = 1.54178$ Å). The diffractometer was equipped with a graphite monochromator, a collimator for refining the X-ray beam and an EOS area CCD detector. All structures were solved by dual methods using SHELXT [30] and refined by full-matrix least-squares methods against F² by SHELXL [31]. Structure solution and refinement cycles were performed within the graphical user interface of OLEX2 [32]. All non-hydrogen atoms were refined with anisotropic displacement parameters. All the hydrogen atoms were refined isotropically and placed in calculated positions using standard SHELXL parameters. A riding model was used for terminal sp³ carbon atoms with their U_{iso} values constrained to 1.5 times the U_{eq} and 1.2 times for all other carbon atoms. The results of the crystallographic data, the data collection conditions and the refinement data for structures 1–4 are presented in Table 1.

All PXRD were recorded with a Rigaku Gemini/Xcalibur X-ray diffraction system (CuK α radiation). Microcrystalline powders of 1–4 were grounded and secured to a fiber loop micromount with paratone oil.

3. Results and discussion

3.1. Synthetic aspects

Cyclam is a suitable macromolecule for preparing mixed ligand coordination polymers in which the metal(II) ions are trapped inside the macrocyclic cavity to form square-planar N₄ array [24]. According to previous reports from literature, transition metal complexes of the cyclam ligand can adopt two different types of configurations (*cis* and *trans*) with up to eight possible macro-

cycle conformations (from *trans*-I to *trans*-V and *cis*-I, *cis*-II and *cis*-V) depending on which direction are pointing the N–H bonds from the MN₄ equatorial plane [33]. Most studies of simple cyclam complexes as well as extended coordination networks from literature have shown that the most favorable configuration of {M(cyclam)}²⁺ complex is indeed the *trans*-III (S,S,R,R) one, where two N–H bonds are located below the MN₄ equatorial plane and the remaining two N–H bonds located on the opposite side [34–36]. Typically, in materials describing coordination polymers of mixed ligand system based on cyclam complexes, the axial positions around the square planar geometry of the macrocycle remain available to preferably bound monodentate ligands which are symmetrically arranged to form an octahedral coordination complex. Thus, by mixing multitopic ligands of carboxylic groups (–COOH), cyclam and metal ion, coordination-based self-assembled and organized structures from individual components are formed. Likewise, the periodic network can be influenced by the choice of the transition metal atom and/or the multitopic organic ligand, thus the oxygen atoms from –COOH groups bound to metal ion can be adjusted to remain uncoordinated and describe self-assembly structure via hydrogen bonds. In light of the above considerations, we have designed four new mixed ligand coordination polymers of 2D networks (Fig. 1). Compounds 1–4 were synthesized by mixing an aqueous solution of M(NO₃)₂·6H₂O (M(II) = Zn(II) and Ni(II)) and cyclam with H₄BPTC and/or H₄TPTC (Fig. 1). Single crystals were obtained when 4 equiv. of M(II) and cyclam were reacted in a mixed solvent system (1:1) of DMF/H₂O and/or DMSO/H₂O. Moderate yield of products (42% for **1**, 78% for **2**, 69% for **3** and 60% for **4**) was obtained after solvothermal reaction. Crystals of 1–4 are neither soluble in water nor in any of the following organic solvents (ethanol, methanol, DMF, DMSO, acetonitrile, acetone, toluene, DCM). The recorded FT-IR spectra belonging to different polymers did not prevent us from predicting the bonding mode before single-crystal structure determination. Thereby, some of characteristics absorption frequencies in all spectra allowed a preliminary identification of a mixed ligand systems (Figs. S1 and S2) by the collection of bands ascribed to {M(cyclam)}²⁺ complex in the region of spectrum from 2700 to 3300 cm^{–1} and signals of chelating/bridging ligand from carboxylic groups appearing on

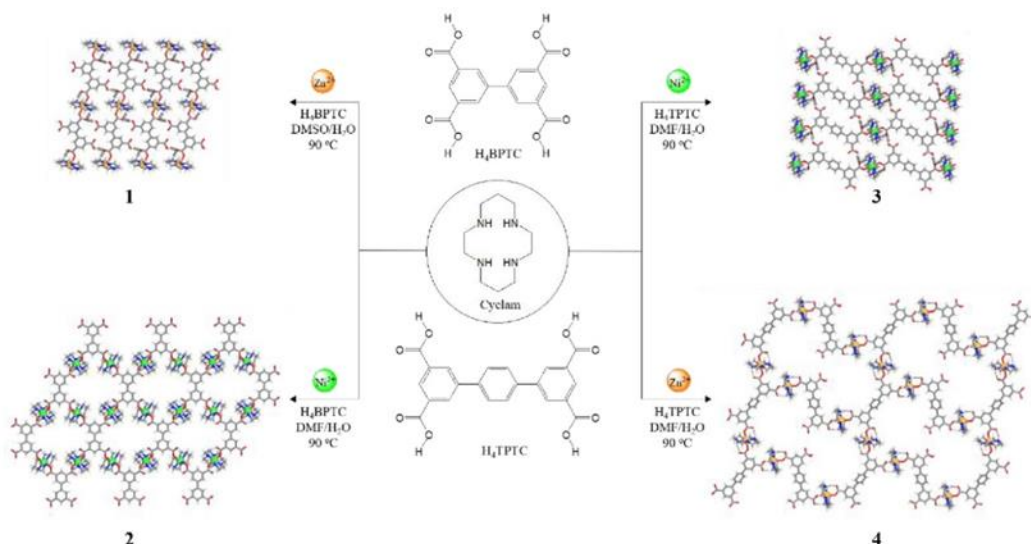


Fig. 1. Mixed ligand coordination polymers (1–4) synthesized in this work.

the lower wavenumber ($1550\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$). The absorption band at around 1700 cm^{-1} indicates the presence of uncoordinated -COOH groups while the shifting into lower region ($1550\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$) confirms the coordination mode of carboxyl groups with metal ions. These assignments are in correlation with previous reports from the literature [37,38]. Detailed discussion about the FT-IR spectroscopy is given in separate section below.

Although the optimal molar ratio for the isolation of 1–4 was 1:4:4 as described in the experimental section, no solid was formed upon modifying the given stoichiometry. In order to optimize the reaction condition for a higher yield of the characterized phases, the effect of modifying the reaction media was evaluated at the optimal molar ratio. Since H_4BPTC and H_4TPTC are soluble in both DMF and DMSO under ultrasonic agitation, we could only slightly increase the moderate yield reported above for compound 3 by using $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$ (1:1) reaction media, whereas no products have been isolated when using $\text{DMSO}/\text{H}_2\text{O}$ for 2 and 4 and $\text{DMF}/\text{H}_2\text{O}$ for 1. The amount of the final products remains unchanged when increasing the reaction temperature up to $120\text{ }^\circ\text{C}$.

3.2. The description of the structures and discussion

3.2.1. Crystal structure of 1

Compound 1 defines a polymeric structure that crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$. The crystallographic data as listed in Table 1 were obtained from a room-temperature data collection (298 K). The molecular unit is formed of one macrocyclic $\{\text{Zn}(\text{cyclam})\}$ complex and one half protonated BPTC ligand (Fig. S3). All atoms are in general position with 100% occupancy except for the $\text{Zn}(\text{II})$ atom which is located in a special position. Cyclam is in *trans*-III configuration and the centered $\text{Zn}(\text{II})$ metal atom forms an equatorial plane with the nitrogen atoms from macrocyclic ligand. The Zn-N bond lengths are in the expected range $2.0667(16)\text{--}2.0938(18)\text{ \AA}$ [23,24]. Symmetrical carboxylate groups of H_2BPTC ligand complete the octahedral coordination geometry in a monodentate mode around the trapped metal ion as illustrated in Fig. 2a. Hydrogen bond interaction involving free oxygen atom of -COO^- and N-H of cyclam also reinforce the coordination linkage. The Zn-O bond length is calculated to be $2.3707(13)\text{ \AA}$. The tetratopic ligand is partially deprotonated to form a μ^2 -bidentate linker to coordinate the metallocycle generating a 1D polymeric

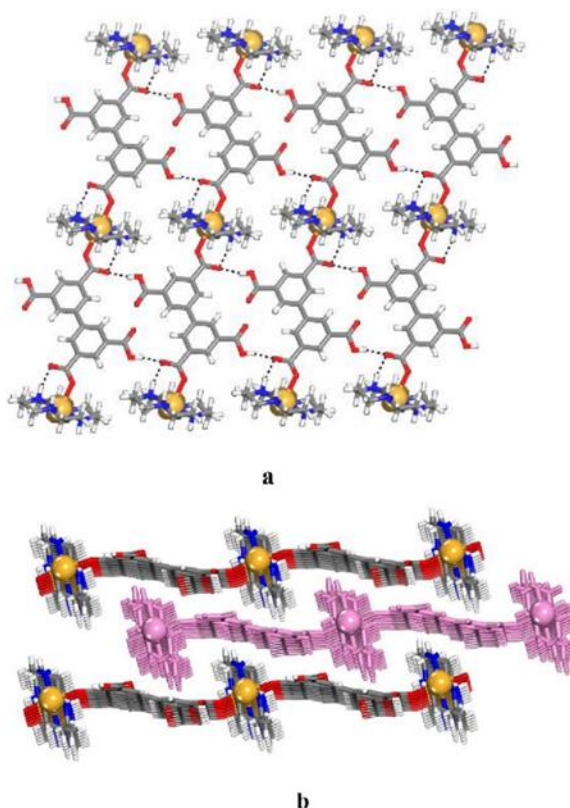


Fig. 2. Representation of the crystal structure of 1. (a) View showing the 1D polymer chains formed by coordination between H_2BPTC and metallocyclam which are further joined by hydrogen bonds to generate the 2D layer. (b) View showing three adjacent stacked layers, with one in pink for clarity. Unless stated, carbon atoms appear in gray, hydrogen in white, nitrogen in blue, oxygen in red, and zinc in orange.

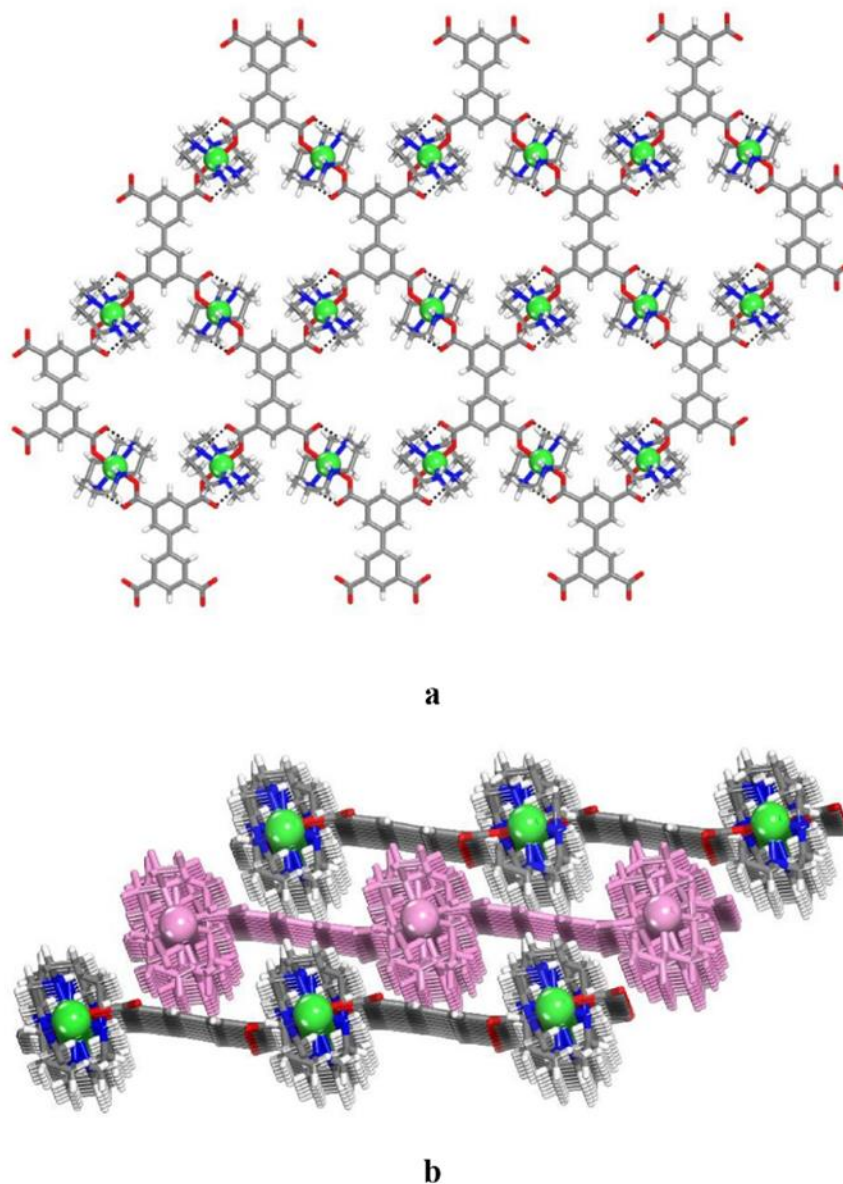


Fig. 3. Representation of the crystal structure of **2**. (a) View showing the coordination mode in the 2D layer. (b) View showing three adjacent stacked layers with one in pink for clarity. Unless stated, carbon atoms appear in gray, hydrogen in white, nitrogen in blue, oxygen in red, and nickel in green.

chain. Chains are further joined to form a 2D layer by hydrogen bonds ($d_{O-H\cdots O} = 2.622(2)$ Å) involving free -COOH groups. Layers are then packed to produce the thickness of the crystals (Fig. 2b). All the geometric parameters characterizing the molecular unit as well as the hydrogen bonds are reported in Tables S1 and S2, respectively.

3.2.2. Crystal structure of **2**

The single-crystal X-ray diffraction revealed that **2** describes a material with layered structure which crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$ (Fig. 3). The molecular unit is formed from two crystallographically independent $\{Ni(\text{cyclam})\}$ complexes and one BPTC ligand (Fig. S4). All the atoms are showing 100% occupancy located in general position except the nickel atoms which are in a

special position. Cyclam is in *trans*-III configuration and the centered Ni(II) metal atom forms an equatorial plane with the nitrogen atoms of the macrocyclic ligand. The Ni-N bond distances are in the expected range 2.057(4) - 2.076(4) Å for Ni_1N_4 and 2.069(4) - 2.076(4) Å for Ni_2N_4 [23,27]. Symmetrical carboxylate groups of BPTC ligand complete the octahedral coordination geometry around both metal atoms in a monodentate mode (Fig. S3). The Ni_1-O and Ni_2-O bond lengths are respectively 2.107(3) and 2.155(3) Å. All carboxylic groups of the ligand are deprotonated to form tetraanion $BPTC^{4-}$ which acts as a μ^4 -tetradentate linker to coordinate $\{Ni(\text{cyclam})\}^{2+}$ and form a two-dimensional layered coordination polymer as represented in Fig. 3a. Hydrogen bonding N-H \cdots O between cyclam and carbonyl group reinforced the 2D structure. Geometric parameters of the molecular unit as well as

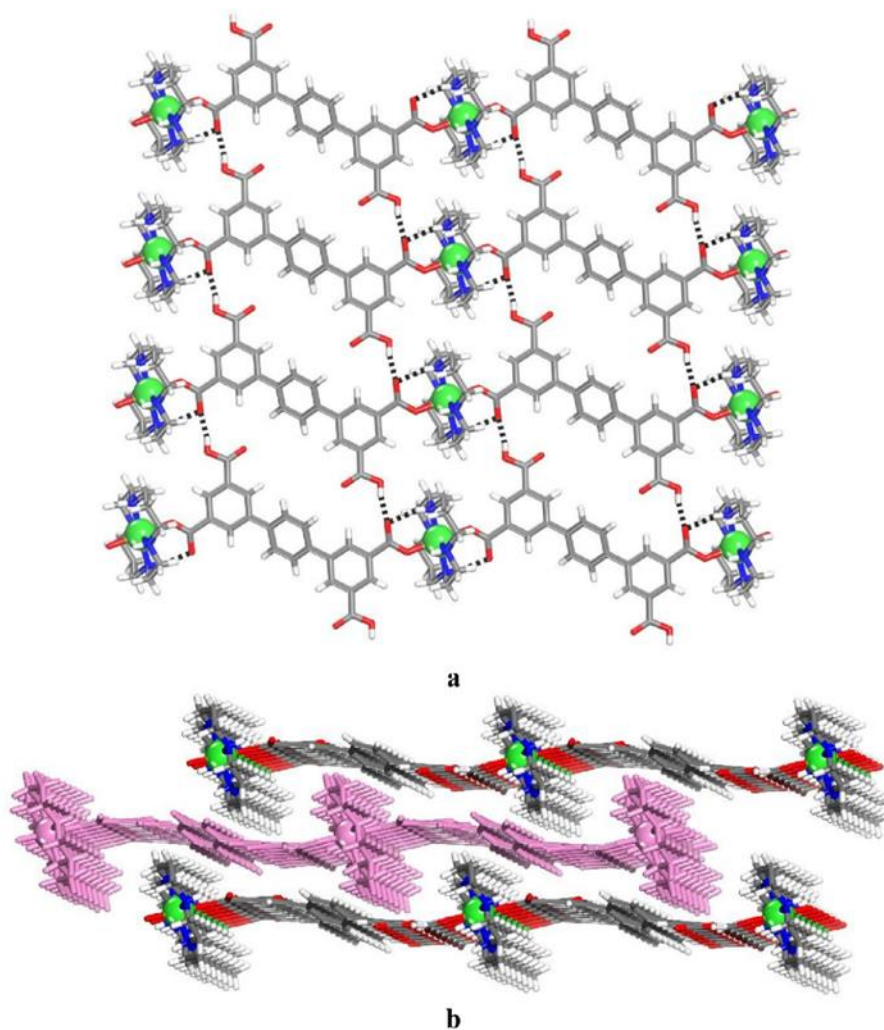


Fig. 4. Representation of the crystal packing of **3**. (a) view showing the coordination mode in the 2D single layer. (b) view showing three adjacent stacked sheets with one in pink. Unless stated, carbon atoms appear in gray, hydrogen in white, nitrogen in blue, oxygen in red, and nickel in green. Hydrogen bonds are shown as dotted blue lines.

the hydrogen bonds are reported in Tables S3 and S4. The diagonal lengths of the 2D grid (centroid-centroid of aromatic rings and cyclam-cyclam) are 16.657 Å and 9.903 Å. The final structure is generated by the offset stacking of layers (Fig. 3b).

Based on the molecular coordination networks of **1** and **2**, to expand the crystal lattice and enlarge the coordination network between carboxylic groups and metal-cyclam complexes, we replaced the H_4BPTC by H_4TPTC which contains a benzene spacer. Contrary to our expectations, different coordination modes of respectively Ni(cyclam) and Zn(cyclam) with the tetrapotic TPTC ligand were obtained for compounds **3** and **4**. The coordination of the molecular units in the crystal structure of **3** was similar to **1** which is constructed from crystal packing of partially deprotonated H_2BPTC . However, compound **4** was built from totally (TPTC) and partially deprotonated (H_2TPTC) ligand to form beautiful 2D coordination network. The crystallinity and phase purities of all compounds were confirmed by powder XRD. Figs. S7–S10 show the matching of the experimental powder diffraction patterns with the corresponding simulated ones based on the single-crystal structure.

3.2.3. Crystal structure of **3**

SCXRD analysis reveals that **3** belongs to the triclinic space group $P\bar{1}$. The molecular unit includes one [Ni(cyclam)] complex and one H_2TPTC ligand (Fig. S5). All the atoms are in general positions with 100% occupancy except for the Ni(II) atom which is in special positions. The SCXRD reveals that the structure of **3** (Fig. 4) is similar to **1** (Fig. 2) with the same types of coordination and hydrogen bonds between ligands and the metallocycles. In **3**, the Ni(II) metal atom and the cyclam arranged in the same configuration than in **1**. The Ni-N (2.0630(9) - 2.0789(10) Å) and Ni-O (2.1228(8) Å) bond lengths are in the expected ranges [23,27]. All the geometric parameters characterizing the molecular unit as well as the hydrogen bonds are reported in Tables S5 and S6 respectively. As expected, the insertion of a phenyl spacer and the twist angle of $\sim 30^\circ$ between the central and the other aromatic rings of the H_2TPTC increased some parameters of the unit-cell compared to **1**. Consequently, a greater distance is observed between macrocycles along the *c* axis. One of the major differences between **1** and **3** is the interactions between layers (Fig. 4b). Indeed, π - π stacking is observed for **3** (3.942 Å) but not for **1**

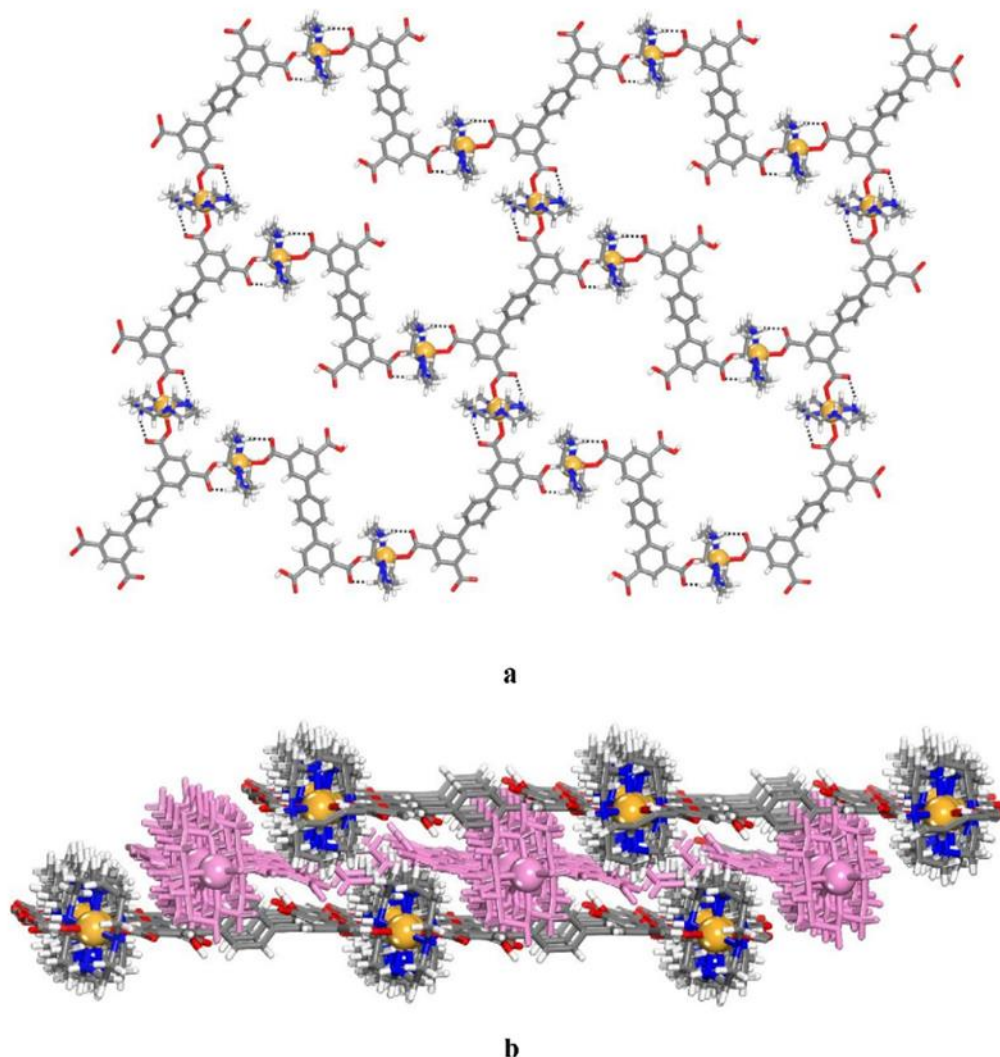


Fig. 5. Representation of the crystal structure of **4**. (a) View showing the coordination mode in the 2D single layer. (b) View showing the packing of three layers in which one is marked in pink for clarity. Unless stated, carbon atoms appear in gray, hydrogen in white, nitrogen in blue, oxygen in red, and zinc in orange. Water molecules are omitted for clarity.

(closest centroid-centroid distance between two aromatic rings is 4.804 Å).

3.2.4. Crystal structure of **4**

Structural characterization by SCXRD reveals that **4** crystallizes in the triclinic space group $P\bar{1}$. As expected, a 2D-coordination polymer is formed, however the structure of **4** is not analogous to **2**. Interestingly, the structure of **4** shows ligands that are di- and tetra-deprotonated generating H_2TPTC^{2-} and $TPTC^{4-}$ anions which coordinate with the metal atoms of the macrocycle to produce an extended 2D framework (Fig. 5a). Within a layer, $TPTC^{4-}$ is in μ^4 -tetradentate mode whereas H_2TPTC^{2-} is in μ^2 -bidentate mode. The 2D structure is also strengthened by the hydrogen bonds involving N-H of cyclam and the closest carbonyl group. The average Zn-O bond length is 2.3135(68) Å. The molecular unit shows two crystallographically independent $\{Zn(cyclam)\}$ complexes, one TPTC, one H_2TPTC and one water molecule per lattice. The zinc atoms in the macrocycles are in special and general positions.

Here again, cyclam adopts a *trans*-III configuration and the centered Zn(II) metal atom form an equatorial plane with the nitrogen atoms of the macrocyclic ligand. The average Zn-N bond length is in the expected range: 2.093(2) Å [23,24]. The remaining -COOH groups that are slightly out of the plane of the 2D layer interact with the adjacent layers by hydrogen bonds through carboxylate groups to produce the 3D packing (Fig. 5b). It is worth noting that π - π stacking (3.714 Å) between external aromatic rings of ligands also reinforce the packing. Geometric parameters of the molecular unit as well as the hydrogen bonds are reported in Tables S7 and S8.

It is noteworthy that the observed structural diversity using cyclam complexes discloses the roles of coordination modes to final molecular architectures. In compounds **1** and **3**, similar asymmetric molecular units are observed, and both describe unique crystallographic position of the symmetrical element (Zn and Ni atoms) which are located in special positions. Thus, symmetry related coordinates composing the primary unit describe 1D infi-

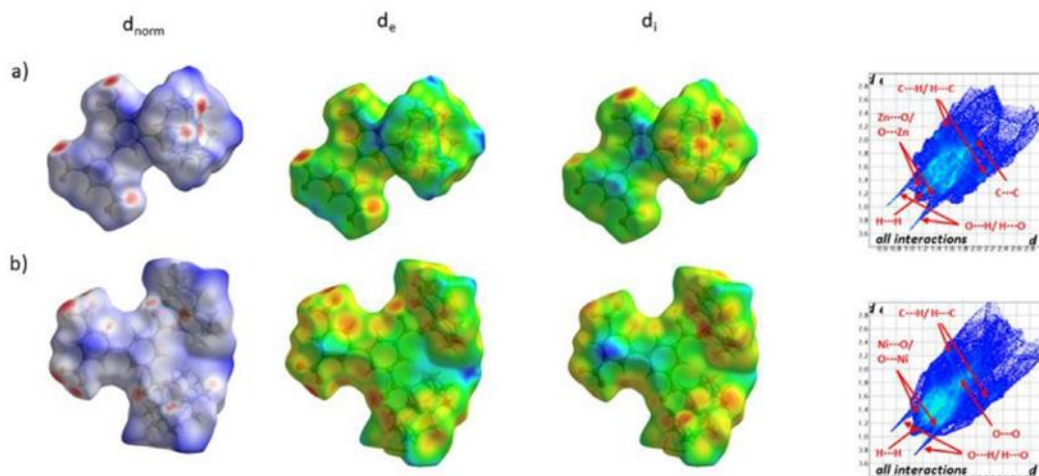


Fig. 6. Hirshfeld surfaces with 2D fingerprint plots generated for molecular units of 1 (a) and 2 (b). Over the HS d_{norm} , d_e and d_i are mapped.

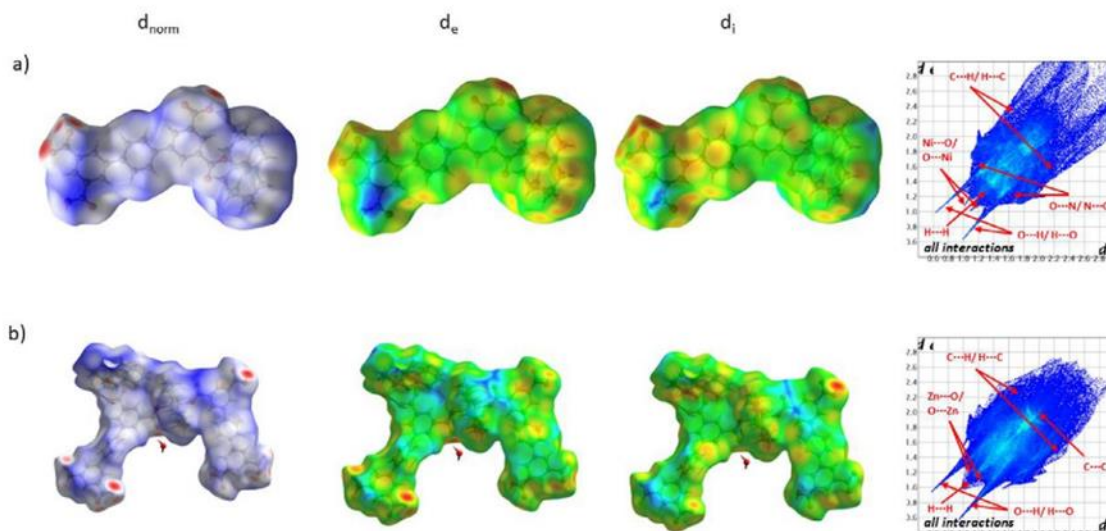


Fig. 7. Hirshfeld surfaces with 2D fingerprint plots generated for molecular units of 3 (a) and 4 (b). Over the HS d_{norm} , d_e and d_i are mapped.

nite chains running along the b axis (Figs. S3 and S5). The carboxyl groups of free carboxylic acids are engaged in strong hydrogen bonds with carbonyl groups of adjacent chains (O-H...O) parallel to the bc plane to form a bond angle of respectively 161.29° and 165.89° for 1 and 3. In addition, the shape of the ligand also plays a crucial role to modulate the final architecture of the molecular structure. As an example, in our previous work we have studied two isostructural 2D coordination polymer constructed from 1,2,4,5-tetrakis(4-carboxyphenyl)benzene with copper and zinc cyclam complexes describing same asymmetric molecular unit as in 1 and 3. however, the four carboxyphenyl groups oriented to four directions allowed the formation of microporous network in which the $[M(\text{cyclam})]^{2+}$ complexes are forming infinite chains along one direction and the remaining COOH groups depict a manifestation of hydrogen bonds with carbonyl groups from neighboring chains [24]. On the other hand, in compounds 2 and 4, two crystallographically independent $[M(\text{cyclam})]^{2+}$ are characterized in the asymmetric molecular units. For compound 2, the location of metal

ions in two special positions belong to carboxylic groups of similar phenyl ring (Fig. S4), thus symmetry related coordinates forms extended structure of 2D network. However, for compound 4, the $\{Zn_1(\text{cyclam})\}^{2+}$ located in special position is coordinated to symmetrical carboxylic groups of TPTC ligand (O1-Zn-O1'), whereas the $\{Zn_2(\text{cyclam})\}^{2+}$ found in general position is simultaneously coordinated to different carboxylic groups of TPTC and H_2TPTC ligands (O3-Zn-O5) as illustrated in Fig. S6 and Table S7.

3.3. Infrared spectroscopy

The success of the formation of polymeric structures from mixed ligand system was firstly examined by infrared spectroscopy (FT-IR). As shown in Figs S1 and S2, the stretching vibrational bands of $\nu(C=O)$, $\nu(C-OH)$ and $\nu(C-O-M)$ are present in the region at $1550\text{--}1740\text{ cm}^{-1}$. The signal of strong intensity at around 1697 , 1695 and 1690 cm^{-1} for respectively 1, 3 and 4 are associated to $C=O$ bonds of free carboxylic groups, however this signal was ab-

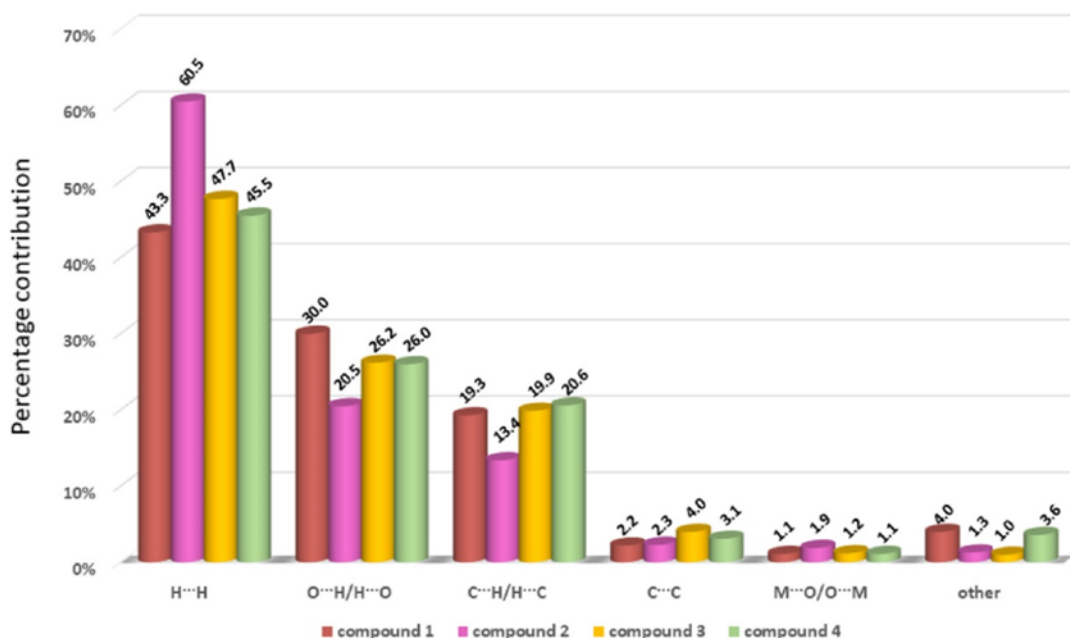


Fig. 8. Percentage contribution of intermolecular interactions to the Hirshfeld surface areas for compounds 1–4.

sent in **2** to show only shifted position to lower frequency region. The shifting described modifications in terms of position and relative intensity as compared to tetratopic ligands (1564 cm^{-1} for **1**, 1560 cm^{-1} for **2**, 1554 cm^{-1} for **3** and 1563 cm^{-1} for **4**) and this is mainly ascribed to coordinated oxygen atoms of carboxylate groups to metal atoms. The shoulders-type peak just to the higher wavenumber side correspond to the C=O bending vibration of coordinated carboxyl groups. The region above 600 cm^{-1} and up to 1300 cm^{-1} was dominated by signals of medium-weak intensity associated with N-H, C-N, C-C, C-H bonds that confirmed the presence of aromatic and the cyclam ligand. The stretching vibrational bands $\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{C-H})$ of cyclam ligand were also observed at higher frequencies in respectively $3160\text{--}3286\text{ cm}^{-1}$ and $2855\text{--}2929\text{ cm}^{-1}$.

3.4. Thermal analysis

To investigate the structural stability of **1–4**, their thermal behavior has been evaluated using thermogravimetric analysis (TGA). In the TG curves of **1**, **2** and **3** (Figs. S15–S17), no obvious weight loss corresponding to the presence of guest-molecules was observed over the temperature range from 30 to $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. TGA of **4** reveals a negligible mass loss in the range of $30\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$ corresponding to a liberation of one lattice water molecule followed by a plateau corresponding to stable water-free phase (Fig. S18). The anhydrous phases of all products remain stable and crystalline up to $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ showing similar PXRD pattern to the as-synthesized compounds as illustrated in Figs. S7–S10. Thermal decomposition of the anhydrous phases should proceed through the combustion of organic ligands. In all compounds, the framework collapses in one important single step up to $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ which correspond to the loss of coordinated cyclam ligand and respectively BPTC molecule for **1** and **2**, and IPTC for **3** and **4**. Presumably, PXRD analysis of the residues for all samples at ca. $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ allows to confirm the unique formation of zinc oxide in the case of **1** and **4** (Figs. S11 and S14), with respectively, a remaining mass percentages of 30.2% and 40.1% [39]. Whereas for compounds **2** and **3**, it was identified

as a mixture of Ni and NiO (Figs. S12 and S13) with corresponding mass percentages of 15.1% and 28.7%, respectively [40]. The purity of the final residue confirms the complete decomposition of organic molecules. Although considerable number of publications have investigated the maintained crystallinity of the anhydrous cyclam-based complexes upon total removal of guest-molecules (upon heating to $250\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$), our materials exhibit slightly higher thermal-stability range of anhydrous crystalline phases [41–44].

3.5. Hirshfeld surface analysis

To analyze and compare the nature, type, and percentage contribution of different intermolecular interactions to the crystal packing, the molecular units of **1–4** were further characterized using 3D Hirshfeld surface (HS) analysis along with 2D fingerprint plots (FPs). This technique has been acquired particular attention in the last decade to gain an accurate and deep understanding of intermolecular contacts based on the analysis and comparison of different molecular crystal structures by the identification of all close contacts [45,46]. The Hirshfeld surface was defined as an equal contribution based on the sum of density from the molecule of interest (i.e. the pro-molecule) to the nearest neighbouring molecules (i.e. the pro-crystal) and this is routinely plotted at a ratio of 0.5 [47]. This value describes the isosurface which is defined by the weight function $\omega(r)$ as given by Eq. (1) derived from the atomic electron densities $\rho(r)$ [48].

$$\omega(r) = \frac{\rho_{\text{promolecule}}(r)}{\rho_{\text{procrystal}}(r)} = \frac{\sum_{\text{Asmolecule}} \rho_A(r)}{\sum_{\text{Acrystal}} \rho_A(r)} \quad (1)$$

The environment and strength of intermolecular interactions within the molecular crystal are mapped onto HS using the normalized contact distance (d_{norm}) given by Eq. (2) [49].

$$d_{\text{norm}} = \frac{d_i - r_i^{\text{vdW}}}{r_i^{\text{vdW}}} + \frac{d_e - r_e^{\text{vdW}}}{r_e^{\text{vdW}}} \quad (2)$$

The Hirshfeld surface calculated over d_{norm} is represented by red, blue, and white color scheme to recognize the interatomic

contacts. The red and blue spots highlight closer and longer contacts with negative and positive d_{norm} values respectively, while the white color is used for contacts around the van der Waals separation (r^{vdW}) with a d_{norm} value of zero. Symmetrical intermolecular contacts of d_{norm} are represented by the normalized distances d_e and d_i describing the distance to the nearest acceptor atom outside and inside the surface, respectively. The nature of the specific contacts corresponding to the relative area of a (d_e , d_i) pair is highlighted through a red–blue–green color scheme on the calculated isosurface indicating respectively strong repulsive, strong attractive and weak attractive interaction [50].

The 3D d_{norm} surfaces for compounds **1** to **4** were mapped over a fixed color scale of respectively -0.7234 (red) to 1.8398 (blue), -0.6575 (red) to 2.1627 (blue), -0.7552 (red) to 2.0258 (blue) and -0.8391 (red) to 1.8570 (blue). The decomposition of FPs for the four compounds shows that the major contribution to the crystal packing comes from the interactions between H atoms which cover significant area of the total Hirshfeld surface of their respective molecules with single broad peaks at $d_e=d_i \sim 1.2$ Å. The given proportions of H...H contacts for **1–4** are respectively 43.3%, 60.5%, 47.7%, 45.5% and 47.7%. The most intense red spots correspond to O...H/H...O contacts which have also a significant share characterized by two sharp symmetric peaks in the fingerprint plots as shown in Figs. 6 and 7. Their relative contribution to the total Hirshfeld surface area from **1** to **4** are respectively 30.0, 20.5, 26.0 and 26.2%. The C...H/H...C (i.e. π ...H/H... π) contacts are illustrated as asymmetric wings from either side of related plots (1.4 Å $<(d_e+d_i)< 2.2$ Å), comprising 19.3% of the surface for **1**, 13.4% for **2**, 20.6% for **3** and 19.9% for **4**. The π ... π stacking interactions are weakly contributing to the Hirshfeld surface area for all coordination compounds. Relatively minor contacts (C...O/O...C, O...O and O...N/N...O) in **1–4** contributing to the overall Hirshfeld surface area were also identified, with a total contribution of 4.0, 1.3 and 1.0% for **1**, **2** and **4** (C...O/O...C and O...O) respectively, and 3.6% for **3** as illustrated in Fig. 8.

4. Conclusion

In summary, by adopting the mixed ligand synthetic approach of transition metal complexes from N-donor ligand (cyclam) with flexible oxygen donor organic molecules (biphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylic acid (H₄BPTC) and [1,1',4',1'']terphenyl-3,3',5,5'-tetracarboxylic acid (H₄TPTC), four new azamacrocyclic based coordination polymers have been synthesized under solvothermal conditions and fully characterized. Compounds **1–4** exhibit extended structures describing 2D coordination polymers. Besides, while **1**, **2** and **3** show a periodic arrangement of 2D single-layer, **4** defines a 3D network obtained by coordination and hydrogen bonds. All compounds were synthesized with a pure phase and have good thermal stability as evidenced by PXRD and TGA respectively. 3D Hirshfeld surface analysis accompanied with 2D fingerprint plots indicate that the intermolecular interactions in the crystal packing were supported mainly by H...H, O...H and C...H contacts.

Crystallographic data (including structure factors) for the structures reported in this paper have been deposited with the Cambridge Crystallographic Data center. CCDC codes: 2,111,772–2,111,775 contain the supplementary crystallographic data. These data can be obtained free of charge via www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif, or by email data_request@ccdc.cam.ac.uk, or by contacting The Cambridge Crystallographic Data center, 12 Union Road Cambridge CB2 1EZ, UK; fax: +44 1223 336,033.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no conflict of interest.

CRediT authorship contribution statement

Nour Dissem: Conceptualization, Visualization, Methodology, Formal analysis, Data curation, Writing – original draft, Writing – review & editing. **Najmeddine Ferhi:** Data curation, Writing – original draft. **Thierry Maris:** Resources, Investigation. **Adam Duong:** Writing – review & editing, Supervision.

Acknowledgement

We are grateful to the **Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (RGPIN-2015-06425)**, the **Canadian Foundation for Innovation (37843)** and the **Université du Québec à Trois-Rivières**.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:[10.1016/j.molstruc.2021.132317](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.132317).

References

- [1] D. Braga, F. Grepioni, Crystal engineering: from molecules and crystals to materials, *Cryst. Eng. Mol. Cryst. Mater.* 538 (1999) 421–441, doi:[10.1007/978-94-011-4505-3_24](https://doi.org/10.1007/978-94-011-4505-3_24).
- [2] C.B. Aakerøy, N.R. Champness, C. Janiak, Recent advances in crystal engineering, *CrystEngComm* 12 (2010) 22–43, doi:[10.1039/B919819A](https://doi.org/10.1039/B919819A).
- [3] S. Mukherjee, D. Sensharma, K.J. Chen, M.J. Zaworotko, Crystal engineering of porous coordination networks to enable separation of C₂ hydrocarbons, *Chem. Commun.* 56 (2020) 10419–10441, doi:[10.1039/D0CC04645K](https://doi.org/10.1039/D0CC04645K).
- [4] I. Huskić, T. Friščić, Understanding geology through crystal engineering: coordination complexes, coordination polymers and metal-organic frameworks as minerals, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* 74 (2018) 539–559, doi:[10.1107/S2052520618014762](https://doi.org/10.1107/S2052520618014762).
- [5] S. Radi, M. El-Massaoudi, H. Benaissa, N.N. Adarsh, M. Ferbinteanu, E. Devlin, Y. Sanakis, Y. Garcia, Crystal engineering of a series of complexes and coordination polymers based on pyrazole-carboxylic acid ligands, *New J. Chem.* 41 (2017) 8232–8241, doi:[10.1039/C7NJ01714F](https://doi.org/10.1039/C7NJ01714F).
- [6] A.Y. Chahine, D.R. Turner, S.R. Batten, Crystal engineering of coordination polymers using flexible tetracarboxylate linkers with embedded cyclohexyldiamine cores, *CrystEngComm* 23 (2021) 569–590, doi:[10.1039/D0CE01620A](https://doi.org/10.1039/D0CE01620A).
- [7] A.S. Cannon, J.C. Warner, Noncovalent derivatization: green chemistry applications of crystal engineering, *Cryst. Growth Des.* 2 (2002) 255–257, doi:[10.1021/cg0255218](https://doi.org/10.1021/cg0255218).
- [8] S.A. Dalrymple, G.K.H. Shimizu, Crystal engineering of a permanently porous network sustained exclusively by charge-assisted hydrogen bonds, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 12114–12116, doi:[10.1021/ja076094v](https://doi.org/10.1021/ja076094v).
- [9] C. Malla Reddy, G.R. Krishna, S. Ghosh, Mechanical properties of molecular crystals-applications to crystal engineering, *CrystEngComm* 12 (2010) 2296–2314, doi:[10.1039/C003466E](https://doi.org/10.1039/C003466E).
- [10] R. Thakuria, B. Sarma, Drug–drug and drug–nutraceutical cocrystal/salt as alternative medicine for combination therapy: a crystal engineering approach, *Crystals* 8 (2018) 101, doi:[10.3390/cryst8020101](https://doi.org/10.3390/cryst8020101).
- [11] S. Saha, M.K. Mishra, C.M. Reddy, G.R. Desiraju, From molecules to interactions to crystal engineering: mechanical properties of organic solids, *Acc. Chem. Res.* 51 (2018) 2957–2967, doi:[10.1021/acs.accounts.8b00425](https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00425).
- [12] F. Zheng, L. Guo, B. Gao, L. Li, Z. Zhang, Q. Yang, Y. Yang, B. Su, Q. Ren, Z. Bao, Engineering the pore size of pillared-layer coordination polymers enables highly efficient adsorption separation of acetylene from ethylene, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 11 (2019) 28197–28204, doi:[10.1021/acsami.9b09231](https://doi.org/10.1021/acsami.9b09231).
- [13] K. Hassanein, C. Cappuccino, P. Amo-Ochoa, J. López-Molina, L. Maini, E. Bandini, B. Ventura, Multifunctional coordination polymers based on copper(I) and mercaptopnicotinic ligands: synthesis, and structural, optical and electrical characterization, *Dalton Trans.* 49 (2020) 10545–10553, doi:[10.1039/D00T01127D](https://doi.org/10.1039/D00T01127D).
- [14] M. Safaei, M.M. Foroughi, N. Ebrahimipour, S. Jahani, A. Omid, M. Khatami, A review on metal-organic frameworks: synthesis and applications, *TrAC Trends Anal. Chem.* 118 (2019) 401–425, doi:[10.1016/j.trac.2019.06.007](https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.06.007).
- [15] Y.S. Bae, K.L. Mulfort, H. Frost, P. Ryan, S. Punnathanam, L.J. Broadbelt, J.T. Hupp, R.Q. Snurr, Separation of CO₂ from CH₄ using mixed-ligand metal-organic frameworks, *Langmuir* 24 (2008) 8592–8598, doi:[10.1021/la800555x](https://doi.org/10.1021/la800555x).
- [16] S. Pullen, G.H. Clever, Mixed-ligand metal-organic frameworks and heteroleptic coordination cages as multifunctional scaffolds—a comparison, *Acc. Chem. Res.* 51 (2018) 3052–3064, doi:[10.1021/acs.accounts.8b00415](https://doi.org/10.1021/acs.accounts.8b00415).
- [17] C. McKinstry, E.J. Cussen, A.J. Fletcher, S.V. Patwardhan, J. Sefcik, Effect of synthesis conditions on formation pathways of metal organic framework (MOF-5) crystals, *Cryst. Growth Des.* 13 (2013) 5481–5486, doi:[10.1021/cg4014619](https://doi.org/10.1021/cg4014619).
- [18] E. Kent Barefield, Coordination chemistry of N-tetraalkylated cyclam ligands—a status report, *Coord. Chem. Rev.* 254 (2010) 1607–1627, doi:[10.1016/j.ccr.2010.03.007](https://doi.org/10.1016/j.ccr.2010.03.007).

- [19] M. Beley, J.P. Collin, R. Ruppert, J.P. Sauvage, Nickel (II)-cyclam: an extremely selective electrocatalyst for reduction of CO₂ in water, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1984) 1315–1316.
- [20] J.D. Froehlich, C.P. Kubiak, The homogeneous reduction of CO₂ by [Ni(cyclam)]²⁺: increased catalytic rates with the addition of a CO scavenger, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 3565–3573.
- [21] J. Song, E.L. Klein, F. Neese, S. Ye, The mechanism of homogeneous CO₂ reduction by Ni(cyclam): product selectivity, concerted proton–electron transfer and C–O bond cleavage, *Inorg. Chem.* 53 (2014) 7500–7507.
- [22] X. Jiang, K.Q. Hu, H.Z. Kou, Tunable gas adsorption properties of porous coordination polymers by modification of macrocyclic metallic tectons, *CrystEngComm* 18 (2016) 4084–4093, doi:10.1039/C5CE01577D.
- [23] S.L. Huang, L. Zhang, Y.J. Lin, G.X. Jin, Discrepant gas adsorption in isostructural heterometallic coordination polymers: strong dependence of metal identity, *CrystEngComm* 15 (2013) 78–85, doi:10.1039/C2CE26072G.
- [24] N. Dissem, M. Essalhi, N. Ferhi, A. Abidi, T. Maris, A. Duong, Flexible and porous 2D layered structures based on mixed-linker metal–organic frameworks for gas sorption studies, *Dalton Trans.* 50 (2021) 8727–8735, doi:10.1039/D1DT00426C.
- [25] H.R. Moon, J.H. Kim, M.P. Suh, Redox-active porous metal–organic framework producing silver nanoparticles from Ag⁺ ions at room temperature, *Angew. Chem., Int. Ed.* 44 (2005) 1261–1265.
- [26] Y.E. Cheon, M.P. Suh, Multifunctional fourfold interpenetrating diamondoid network: gas separation and fabrication of palladium nanoparticles, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 3961–3967.
- [27] M.P. Suh, H.R. Moon, E.Y. Lee, S.Y. Jang, A redox-active two-dimensional coordination polymer: preparation of silver and gold nanoparticles and crystal dynamics on guest removal, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 4710–4718.
- [28] E. Seifert, OriginPro 9.1: Scientific Data Analysis and Graphing Software Software Review, *J. Chem. Inf. Model.* 54 (2014) 1552, doi:10.1021/ci500161d.
- [29] P.R. Spackman, M.J. Turner, J.J. McKinnon, S.K. Wolff, D.J. Grimwood, D. Jayatilaka, M.A. Spackman, CrystalExplorer: a program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals, *J. Appl. Crystallogr.* 54 (2021) 1006–1011, doi:10.1107/S1600576721002910.
- [30] G.M. Sheldrick, *SHELXT* – Integrated space-group and crystal-structure determination, *Acta Crystallogr. Sect. Found. Adv.* 71 (2015) 3–8, doi:10.1107/S2053273314026370.
- [31] G.M. Sheldrick, Crystal structure refinement with *SHELXL*, *Acta Crystallogr. Sect. C Struct. Chem.* 71 (2015) 3–8, doi:10.1107/S2053229614024218.
- [32] O.V. Dolomanov, L.J. Bourhis, R.J. Gildea, J.A.K. Howard, H. Puschmann, *OLEX2*: a complete structure solution, refinement and analysis program, *J. Appl. Crystallogr.* 42 (2009) 339–341, doi:10.1107/S0021889808042726.
- [33] J. Jeon, J. Moncol, M. Mazúr, M. Valko, K.S. Ryoo, J.H. Choi, Syntheses, crystal structures and spectroscopic properties of two Cu²⁺-doped single crystals containing 3,14-diethyl-2,6,13,17-tetraazatricyclo[16.4.0.07,12]docosane, *J. Mol. Struct.* 1202 (2020) 127224, doi:10.1016/j.molstruc.2019.127224.
- [34] N. Dissem, B. Artex, L. San Felices, L. Lezama, A. Haddad, J.M. Gutiérrez-Zorrilla, A robust framework based on polymeric octamolybdate anions and copper(II) complexes of tetradentate N-donor ligands, *Crystals* 8 (2018) 20, doi:10.3390/cryst8010020.
- [35] N. Dissem, B. Artex, L. San Felices, G. Beobide, O. Castillo, E. Ruiz-Bilbao, L. Lezama, M. dM. Vivanco, A. Haddad, J.M. Gutiérrez-Zorrilla, Single-crystal-to-single-crystal cluster transformation in a microporous molybdoarsenate(V)-metalorganic framework, *Inorg. Chem.* 60 (2021) 14913–14923, doi:10.1021/acs.inorgchem.1c02276.
- [36] S. Jeon, J. Moncol, M. Mazúr, M. Valko, J.H. Choi, Synthesis, crystal structure, spectroscopic properties, and Hirshfeld surface analysis of diaqua [3,14-dimethyl-2,6,13,17-tetraazatricyclo[16.4.0.07,12]docosane]copper(II) dibromide, *Crystals* 9 (2019) 336, doi:10.3390/cryst9070336.
- [37] N. Dissem, P. Kaur, L.K. Rana, T. Maris, A. Duong, Synthesis, characterization and Hirshfeld surface analysis of a mixed-ligand copper (II) coordination polymer from 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane and pyromellitic dianhydride, *Transit. Met. Chem.* 46 (2021) 283–290, doi:10.1007/s11243-020-00444-2.
- [38] J.C. Kim, J.A. Kim, Y.C. Kang, A.J. Lough, B.M. Lee, Synthesis, characterization and single crystal structures of one-dimensional coordination polymers formed with [Ni(L)]•2ClO₄ and polycarboxylate ligands, *Transit. Met. Chem.* 31 (2006) 829–833, doi:10.1007/s11243-006-0080-7.
- [39] Z. Ahmad, F. UllahKha, S. Mahmood, T. Mahmood, A. Shamim, Different approaches for the synthesis of zinc oxide nanoparticles, *Open J. Chem.* 1 (2018) 19–25, doi:10.30538/psrp-ojcc2018.0003.
- [40] M. Niculescu, P. Budruga, Structural characterization of nickel oxide obtained by thermal decomposition of polynuclear coordination compound [Ni₂(OH)₂(H₃CCH(OH)COO⁻)₂(H₂O)₂•0.5H₂O]_n, *Rev. Roum. Chim.* 58 (2013) 381–386.
- [41] Y.D. Lampeka, L.V. Tsybalyk, A.V. Barna, Y.L. Shulga, S. Shova, V.B. Arion, Cate-nation control in the two-dimensional coordination polymers based on tritopic carboxylate linkers and azamacrocyclic nickel(II) complexes, *Dalton Trans.* 41 (2012) 4118–4125, doi:10.1039/C2DT11980C.
- [42] H.-S. Choi, M.P. Suh, Highly selective CO₂ capture in flexible 3D coordination polymer networks, *Angew. Chem., Int. Ed.* 48 (2009) 6865–6869, doi:10.1002/anie.200902836.
- [43] J. Zhu, P.M. Usov, W. Xu, P.J. Celis-Salazar, S. Lin, M.C. Kessinger, C. Landaverde-Alvarado, M. Cai, A.M. May, C. Slebodnick, D. Zhu, S.D. Senanayake, A.J. Morris, A new class of metal-cyclam-based zirconium metal–organic frameworks for CO₂ adsorption and chemical fixation, *J. Am. Chem. Soc.* 140 (2018) 993–1003, doi:10.1021/jacs.7b10643.
- [44] C.A. Stackhouse, S. Ma, Azamacrocyclic-based metal organic frameworks: design strategies and applications, *Polyhedron* 145 (2018) 154–165, doi:10.1016/j.poly.2018.01.036.
- [45] S.I. Tan, M.M. Jotani, E.R.T. Tiekink, Utilizing Hirshfeld surface calculations, non-covalent inter-action (NCI) plots and the calculation of inter-action energies in the analysis of molecular packing, *Acta Crystallogr. Sect. E Crystallogr. Commun.* 75 (2019) 308–318, doi:10.1107/S2056989019001129.
- [46] M.A. Spackman, D. Jayatilaka, Hirshfeld surface analysis, *CrystEngComm* 11 (2009) 19–32, doi:10.1039/B818330A.
- [47] C. Jelsch, K. Ejsmont, L. Huder, The enrichment ratio of atomic contacts in crystals, an indicator derived from the Hirshfeld surface analysis, *IUCr* 1 (2014) 119–128, doi:10.1107/S2052252514003327.
- [48] X. Shen, T. Zhang, S. Broderick, K. Rajan, Correlative analysis of metal organic framework structures through manifold learning of Hirshfeld surfaces, *Mol. Syst. Des. Eng.* 3 (2018) 826–838, doi:10.1039/C8ME00014J.
- [49] L. Chęcińska, S. Grabowsky, M. Malecka, A.J. Rybarczyk-Pirek, A. Józwiak, C. Paulmann, P. Luger, Experimental and theoretical electron-density study of three isoindole derivatives: topological and Hirshfeld surface analysis of weak intermolecular interactions, *Acta Crystallogr. B* 67 (2011) 569–581, doi:10.1107/S0108768110041747.
- [50] Y.X. Sun, Y.Q. Pan, X. Xu, Y. Zhang, Unprecedented dinuclear CuII N,O-donor complex: synthesis, structural characterization, fluorescence property, and Hirshfeld analysis, *Crystals* 9 (2019) 607, doi:10.3390/cryst9120607.

V. Conclusion

Ce présent chapitre repose sur la synthèse, caractérisations physico-chimiques et discussion structurale décelant les conditions optimales pour construire une nouvelle série de matériaux formés à partir des complexes M(cyclam) de ions métalliques de transition, principalement Ni(II) et Zn(II) et des ligands tetradentates d'acides carboxyliques notamment l'acide biphenyle tetracarboxylique (H₄BPTC) et le terphenyle tetracarboxylique (H₄TPTC). Les quatre composés synthétisés **1-4** ont été obtenus suivant des voies de synthèse solvothermales utilisant un mélange DMSO/H₂O pour **1** et DMF/H₂O pour **2-4**. Tous les solides cristallins ont été caractérisés par DRX pour déterminer leurs différentes structures moléculaires, et puis l'homogénéité des différentes phases cristallines a été confirmée par PDRX. L'analyse structurale révèle un autoassemblage de couches 2D intercalées formant des structures non accessibles pour l'encapsulation de molécules invitées. Les structures **1** et **3** représentent des empilements de PCs similaires où les ligands tetracarboxyliques partiellement déprotonés, respectivement H₂BPTC et H₂TPTC, forment des chaînes 1D en se coordonnant aux ions métalliques des M(cyclam), tandis que les fonctions carboxyliques non liées sont engagées dans de fortes liaisons hydrogène avec les chaînes adjacentes. Dans la structure **2**, le ligand BPTC est entièrement déprotoné pour coordonner aux Ni(cyclam). Cependant, la présence simultanée de ligands TPTC partiellement et entièrement déprotonés dans la structure **4** engendre un mode de coordination différent et unique entre les unités de construction. Tous les composés ont été caractérisés par FTIR. L'ATG montre des PCs thermiquement stables jusqu'à 400 °C.

La formation de couches 2D décalées au cours de ce chapitre ont empêché la construction de structures à charpentes accessibles permettant d'étudier leurs propriétés d'adsorption de gaz et ce, contrairement aux structures IRHs décrites dans le précédent chapitre. Bien que ceci appuie la difficulté de prédire l'architecture finale de composés synthétisés, néanmoins, la variété structurale représentée dans ce travail encourage à exploiter la richesse de l'ingénierie cristalline et démontre l'intérêt d'investiguer davantage d'autres méthodes pour moduler le mode de coordination des structures moléculaires.

Chapitre VI.

Conclusions et futures perspectives

Chapitre VI. Conclusions et futures perspectives

I. Conclusions

Les polymères de coordination poreux (PCPs) ont un grand potentiel pour être appliqués en adsorption/séparation de petites molécules, tels que les molécules de gaz ou de solvants. Ce type d'application présente beaucoup d'intérêt pour le secteur industriel afin de résoudre certains problèmes actuels reliés à la purification de certains mélanges réactionnels. Les PCPs décrivent des structures hybrides organiques-inorganiques qui ont démontré une plus grande efficacité par rapport à d'autres matériaux poreux adsorbants, notamment les matériaux purement inorganiques tels que les zéolithes, et ceux purement organiques comprenant le charbon actif. La simplicité relative de la synthèse de PCs et la facilité de formation par autoassemblage aident à l'incorporation de propriétés fonctionnelles au niveau des centres métalliques ainsi que les ligands organiques. Bien que les cations métalliques soient des constituants essentiels des PCs, la contribution des ligands organiques dans la conception et la construction des réseaux souhaités est très appréciable en raison de leurs changements possibles, non seulement de longueur et de symétrie mais aussi de rigidité et flexibilité. Ceci revient essentiellement à l'importance et la richesse de la chimie organique pour la conception de nouvelles molécules qui peuvent incorporer différents types de groupes fonctionnels et/ou substitués, en plus des caractéristiques structurales particulières que possèdent ce type de composés. Ces caractéristiques structurales incluent la possibilité i) d'incorporer plusieurs types d'ions métalliques et/ou de ligands organiques ii) de moduler les architectures moléculaires via des modifications pré ou post-synthétique iii) de former des matériaux flexibles, chimiquement et thermiquement stables grâce aux choix judicieux des ligands et groupes fonctionnels iv) de former des produits composites pour améliorer l'affinité envers certaines molécules cibles.

Les efforts déployés dans cette thèse visaient à tirer parti de cette diversité de conception structurale en explorant la capacité de coordination des complexes de tetraazamacrocycles (TAMs) avec les fonctions carboxyliques ayant un impact sur deux sujets différents de la chimie de PCs : 1) élargir les variables à prendre en compte dans la synthèse de matériaux allant du choix des réactifs de départ aux conditions de réaction, et

Chapitre VI. Conclusions et futures perspectives

2) montrer l'importance des TAMs en tant que bloc de construction pertinent dans la construction de nouveaux réseaux de coordination fonctionnels.

Dans la première partie du chapitre 1, nous avons abordé la problématique qui consiste au dérèglement climatique dû à l'intensification des gaz à effet de serre (GES), les conséquences qui s'ensuivent ainsi que les solutions envisageables. Parmi ces solutions, la conception de matériaux poreux de PCs pour séquestrer les principaux GES dont le CO₂. De ce fait, nous avons donné un aperçu général des recherches entourant la synthèse d'une variété de PCPs en évoquant leurs principales caractéristiques structurales susceptibles de jouer un rôle sur leurs propriétés et applications, essentiellement dans le domaine de capture et séparation de gaz.

Dans la première partie du chapitre 2, nous nous sommes concentrés sur les propriétés et caractéristiques de molécules macrocycliques. Aussi, un mini aperçu de la littérature sur la synthèse des PCs à base de complexes M(cyclam) et leurs applications a été brièvement introduit. Ensuite, notre stratégie adoptée pour la conception de nouveaux matériaux. La deuxième partie inclut les méthodes expérimentales exploitées pour la caractérisation de nos matériaux dans le cadre de ce travail. Ces différentes techniques de caractérisations comportent i) la spectroscopie infrarouge pour analyser la présence des groupes fonctionnels ii) la diffraction des rayons X sur monocristaux et poudre pour déterminer l'identité et confirmer l'homogénéité des matériaux synthétisés iii) l'analyse thermogravimétrique pour étudier leur stabilité thermique iv) la méthode BET et volumétrie statique pour étudier les propriétés d'adsorption de gaz.

Le chapitre 3 comprend notre 1^{er} article qui décrit la synthèse d'un nouveau PC tridimensionnel non-poreux, dont la structure a été assemblée à partir d'ions métalliques de Cu(II), cyclam et de l'acide 1,2,4,5-benzenetetracarboxylique. Notre travail a démontré que le mode de coordination entre les entités organiques et inorganiques a été influencé par le choix de certains paramètres de réaction.

Le chapitre 4 a fait l'objet de notre deuxième publication où nous avons exploité la méthode de synthèse par voie solvothermale pour synthétiser deux PCPs isostructuraux en utilisant des sels métalliques de Cu(II) et Zn(ii) avec le cyclam et l'acide 1,2,4,5- tétrakis (4-carboxyphényl) benzène. La porosité des matériaux élaborés a été déterminée par la

Chapitre VI. Conclusions et futures perspectives

mesure de la surface spécifique des matériaux avec la méthode BET ainsi que les isothermes d'adsorption de gaz purs. Les études de sélectivité avec la méthode théorique IAST démontrent que les matériaux pourraient être appliqués pour la séparation de CO₂/N₂ avec une valeur allant jusqu'à 180 à une pression de 1 bar pour le matériau à base de Cu(II).

Dans le chapitre 5, une série de nouveaux composés ont été conçus et décrits. Les résultats conduits ont donné lieu à une troisième publication. Les matériaux ont été développés dans des conditions de synthèse solvothermales pour produire des PCs à couches bidimensionnels (2D) dont les entités de construction sont liées par des liaisons de coordination et/ou hydrogène. Les arrangements des couches 2D dans les différentes structures formaient des chaînes intercalées bloquant malheureusement l'accès aux molécules invitées.

Tous les composés synthétisés étaient purs, cristallins, homogènes et présentaient une seule phase. Ils ont démontré aussi une stabilité thermique élevée.

II. Futures perspectives

Notre approche pour la capture et séparation de molécules de gaz avec des matériaux poreux est basée sur la construction de réseaux de PCs 2D ou 3D hautement stables pour préserver leur cristallinité après échange de solvant et évacuation des pores par activation. Aussi, nous souhaitons que ces cadres soient assez flexibles avec une affinité élevée aux molécules de CO₂ pour les capturer, puis les séparer sélectivement à partir d'un mélange gazeux. D'après notre travail présenté dans cette thèse et d'autres travaux de la littérature qui ont abordé cette stratégie, les complexes macrocycliques avec des métaux de transition M(II) en géométrie plan carré se sont montrés de bons candidats dans la conception et la synthèse des matériaux désirés, car ils présentent deux sites vacants de coordination (trans). Ils se caractérisent aussi par une stabilité thermodynamique et une inertie cinétique exceptionnellement élevées impliquant la préservation de leurs caractéristiques structurales lors de la formation des PCs.

Les matériaux 2D poreux (IRH-4 et 5) ainsi que les résultats de séparation de CO₂/N₂ ont montré la performance de ces complexes pour être étudiés dans ce type d'applications. De ce fait, et comme travail futur permettant de mettre en évidence les

Chapitre VI. Conclusions et futures perspectives

résultats investigués, on pense à essayer la méthode d'exfoliation en phase liquide (délamination des cristaux) par ultrason notamment pour les structures intercalées $[\text{Ni}_2(\text{cyclam})_2(\text{BPTC})]_n$ et $[(\text{Zn}(\text{cyclam}))_{1.5}(\text{TPTC})_{0.5}(\text{H}_2\text{TPTC})_{0.5}]_n \cdot (\text{H}_2\text{O})$.⁵ Cette technique a montré déjà son efficacité afin de séparer les couches 2D et avoir ainsi l'accès à la porosité recherchée. Cependant, le choix du solvant pour réaliser cette technique est également important et à prendre en considération.⁶ Par la suite, les composés exfoliés seront étudiés pour des applications en adsorption et séparation de gaz et ce en utilisant des mesures expérimentales et théoriques. Les résultats ouvriront certainement de nouveaux horizons et opportunités pour l'intégration future de ces matériaux 2D dans des dispositifs à membranes microporeuses pour la séparation sélective de petites molécules.⁷

Autrement, et en tant que futures perspectives, nous prévoyons concevoir des complexes bismacrocycliques avec des métaux divalents de transition, notamment le cuivre, nickel et zinc. En effet, lorsqu'ils sont coordonnés avec les fonctions carboxylates des ligands aromatiques tetratopiques, ces bismacrocycles auraient tendance à former des piliers entre les couches 2D pour construire des réseaux de coordination 3D robustes et flexibles.⁸ Afin d'augmenter le comportement dynamique du matériau en réponse aux molécules invitées de CO_2 , nous allons introduire des ponts (R) contenant des groupes phényle fonctionnalisés, avec notamment des fonctions amino et hydroxyle ($\text{X}=\text{-OH}$, -NH_2). L'introduction de ces fonctions a déjà prouvé son efficacité pour améliorer les propriétés d'adsorption dans les matériaux poreux.⁹ De ce fait, nos perspectives sont envisageables et on prévoit des structures avec des surfaces élevées et des propriétés d'adsorption et de séparation de gaz améliorées. Selon la littérature, la synthèse de ces types de PCs a été très peu étudiée malgré la haute sélectivité aux molécules de CO_2 reportée.¹⁰

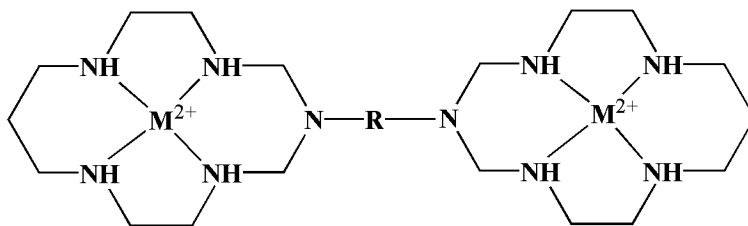


Figure 41. Complexes bismacrocycliques de métaux de transition

III. Références bibliographiques

- (1) Li, H.; Li, L.; Lin, R.-B.; Zhou, W.; Zhang, Z.; Xiang, S.; Chen, B. Porous Metal-Organic Frameworks for Gas Storage and Separation: Status and Challenges. *EnergyChem* **2019**, *1* (1), 100006. <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2019.100006>.
- (2) Wu, Y.; Weckhuysen, B. M. Separation and Purification of Hydrocarbons with Porous Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60* (35), 18930–18949. <https://doi.org/10.1002/anie.202104318>.
- (3) Butova, V. V.; Soldatov, M. A.; Guda, A. A.; Lomachenko, K. A.; Lamberti, C. Metal-Organic Frameworks: Structure, Properties, Methods of Synthesis and Characterization. *Russ. Chem. Rev.* **2016**, *85* (3), 280. <https://doi.org/10.1070/RCR4554>.
- (4) Pérez-Cejuela, H. M.; Herrero-Martínez, J. M.; Simó-Alfonso, E. F. Recent Advances in Affinity MOF-Based Sorbents with Sample Preparation Purposes. *Molecules* **2020**, *25* (18), 4216. <https://doi.org/10.3390/molecules25184216>.
- (5) Suárez-García, S.; Adarsh, N. N.; Molnár, G.; Bousseksou, A.; Garcia, Y.; Dîrtu, M. M.; Saiz-Poseu, J.; Robles, R.; Ordejón, P.; Ruiz-Molina, D. Spin-Crossover in an Exfoliated 2D Coordination Polymer and Its Implementation in Thermochromic Films. *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, *1* (6), 2662–2668. <https://doi.org/10.1021/acsnm.8b00341>.
- (6) Contreras-Pereda, N.; Moghzi, F.; Baselga, J.; Zhong, H.; Janczak, J.; Soleimannejad, J.; Dong, R.; Ruiz-Molina, D. Ultrasound-Assisted Exfoliation of a Layered 2D Coordination Polymer with HER Electrocatalytic Activity. *Ultrason. Sonochem.* **2021**, *70*, 105292. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105292>.
- (7) Wang, F.; Zhang, Z.; Shakir, I.; Yu, C.; Xu, Y. 2D Polymer Nanosheets for Membrane Separation. *Adv. Sci.* **2022**, *9* (8), 2103814. <https://doi.org/10.1002/advs.202103814>.
- (8) Suh, M. P.; Ko, J. W.; Choi, H. J. A Metal-Organic Bilayer Open Framework with a Dynamic Component: Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformations. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (37), 10976–10977. <https://doi.org/10.1021/ja017560y>.

Chapitre VI. Conclusions et futures perspectives

- (9) Zhao, Y.; Wu, H.; Emge, T. J.; Gong, Q.; Nijem, N.; Chabal, Y. J.; Kong, L.; Langreth, D. C.; Liu, H.; Zeng, H.; Li, J. Enhancing Gas Adsorption and Separation Capacity through Ligand Functionalization of Microporous Metal–Organic Framework Structures. *Chem. – Eur. J.* **2011**, *17* (18), 5101–5109. <https://doi.org/10.1002/chem.201002818>.
- (10) Choi, H.-S.; Suh, M. P. Highly Selective CO₂ Capture in Flexible 3D Coordination Polymer Networks. *Angew. Chem.* **2009**, *121* (37), 6997–7001. <https://doi.org/10.1002/ange.200902836>.

Annexes/ Appendices

Informations supplémentaires

Annexe 1

Informations supplémentaires de l'article 1

Synthesis, characterization and Hirshfeld surface analysis of a mixed-ligand copper (II) coordination polymer from 1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane and pyromellitic dianhydride

Nour Dissem¹. Prabhjyot Kaur¹. Love Karan Rana¹. Thierry Maris². Adam Duong^{1*}

¹Département de Chimie, Biochimie et physique and Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Québec, G9A 5H7, Canada

²Département de Chimie, Université de Montréal, Montréal, Québec, H3C 3J7, Canada

Corresponding Author

*E-mail: adam.duong@uqtr.ca.

Contents		Page
I.	Fig. S1 - FTIR spectra of $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btca})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{cyclam})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, PMDA and cyclam	163
II.	Fig. S2 - TG-DTA curves for the complex $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btca})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{cyclam})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	163
III.	Fig. S3 - The six possible configurations of the cyclam ligand	164
IV.	Fig. S4 - Comparison of the measured and experimental PXRD spectra for the complex $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btca})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{cyclam})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	164
V.	Table S1 - Crystallographic data of $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btca})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{cyclam})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	165
VI.	Table S2 - Geometric parameters (Å, °) observed in $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btca})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{cyclam})]\cdot\text{H}_2\text{O}$	166
VII	Table S3 Hydrogen bonds for $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btca})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{cyclam})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.	171

Annexe 1. Informations supplémentaires de l'article 1

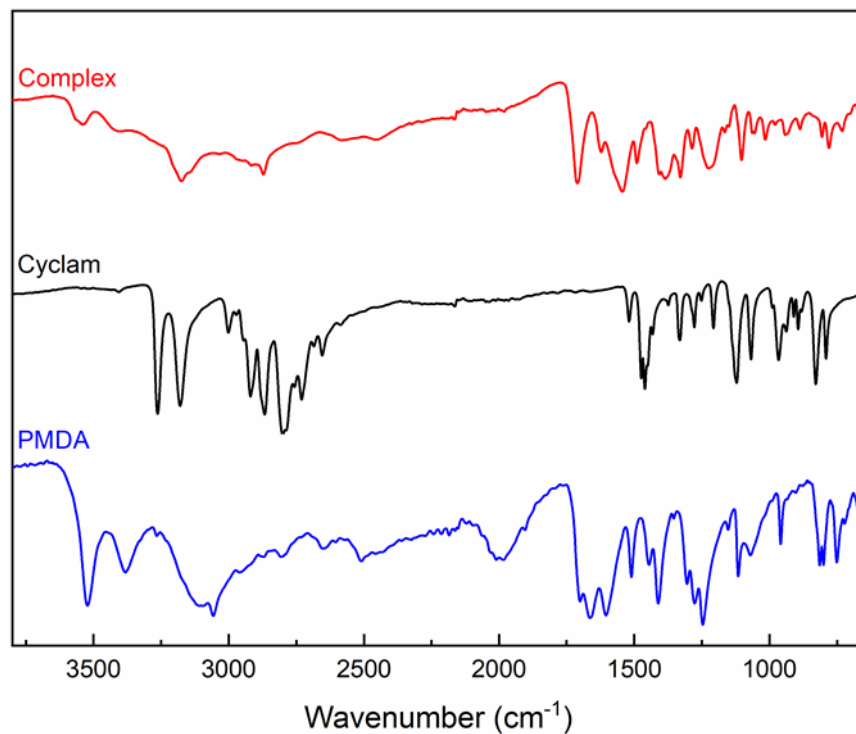


Fig. S1 FTIR spectra of $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btca})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{cyclam})]\cdot\text{H}_2\text{O}$, PMDA and cyclam

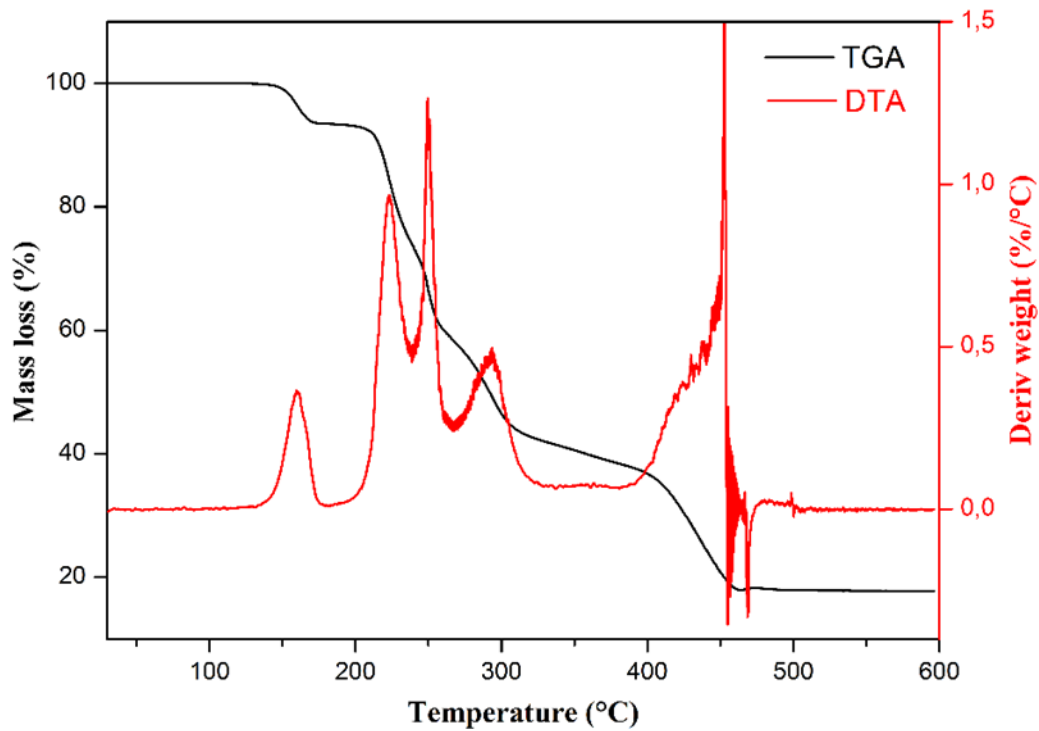


Fig. S2 TG-DTA curves for $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btca})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{cyclam})]\cdot\text{H}_2\text{O}$

Annexe 1. Informations supplémentaires de l'article 1

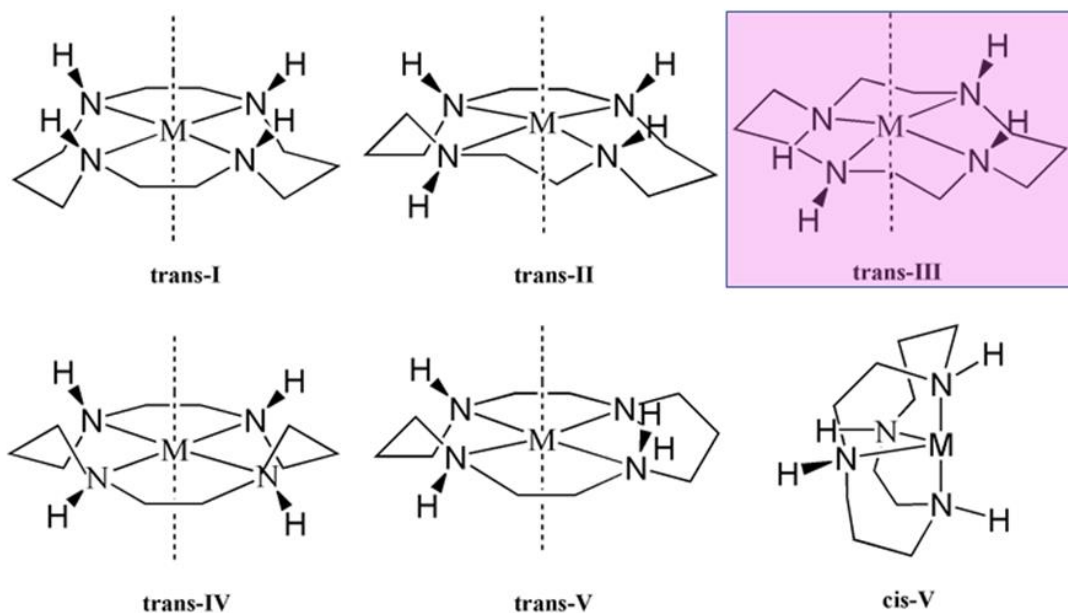


Fig. S3 Six possible configurations of the cyclam ligand

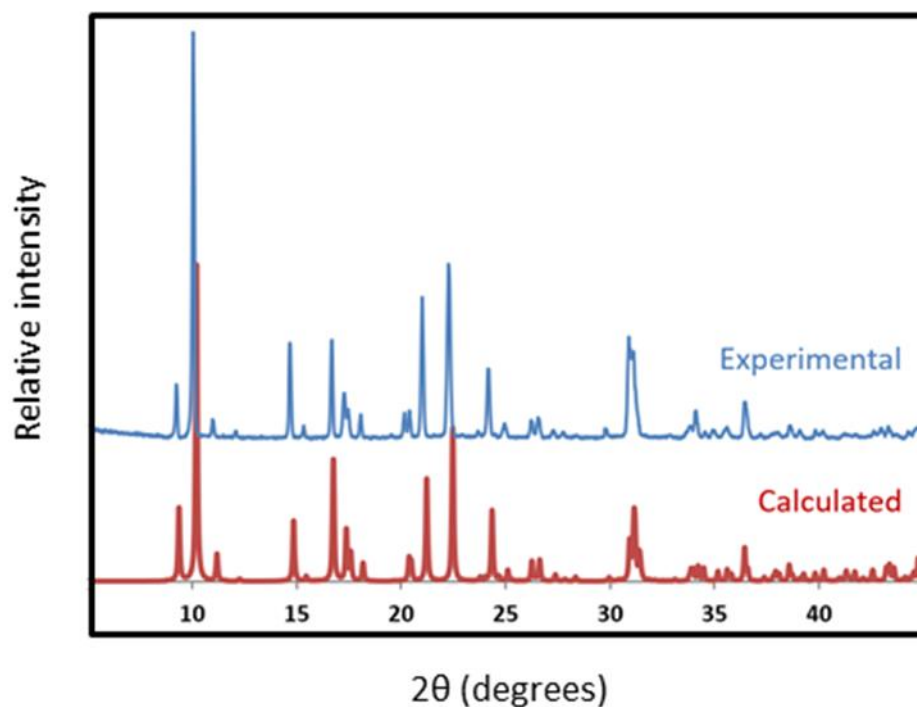


Fig. S4 Comparison of the measured PXRD (blue) with the simulated pattern (red) calculated from the SCXRD data for $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btca})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{cyclam})]\cdot\text{H}_2\text{O}$.

Annexe 1. Informations supplémentaires de l'article 1

Table S1 Crystallographic data of $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btca})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{cyclam})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

CCDC number	1985181
Empirical formula	$\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{Cu}_2\text{N}_4\text{O}_{19}$
Formula weight	885.72
Temperature [K]	150
Crystal system	'monoclinic'
Space group (number)	$I2/m$
a [Å]	8.8717(8)
b [Å]	18.8801(10)
c [Å]	9.9362(5)
α [Å]	90
β [Å]	100.916(1)
γ [Å]	90
Volume [Å ³]	1634.18(19)
Z	2
ρ_{calc} [g/cm ³]	1.800
μ [mm ⁻¹]	7.584
$F(000)$	912
Crystal size [mm ³]	0.21×0.15×0.11
Crystal colour	'clear light pink'
Crystal shape	Block
Radiation	GaK_α ($\lambda=1.34139$ Å)
2 θ range [°]	8.15 to 121.32 (0.77 Å)
Index ranges	$-11 \leq h \leq 11$ $-24 \leq k \leq 24$ $-12 \leq l \leq 12$
Reflections collected	12066

Annexe 1. Informations supplémentaires de l'article 1

Independent reflections	1946 $R_{\text{int}} = 0.0358$ $R_{\text{sigma}} = 0.0241$
Completeness to $\theta = 53.594^\circ$	100.0 %
Data / Restraints / Parameters	1946/133/237
Goodness-of-fit on F^2	1.097
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0441$ $wR_2 = 0.1168$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0443$ $wR_2 = 0.1172$
Largest peak/hole [$e\text{\AA}^{-3}$]	0.86/-0.55
Extinction coefficient	0.0252(13)

Table S2 Geometric parameters (\AA , $^\circ$) observed in $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{btca})_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cu}(\text{cyclam})] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Atom–Atom	Length [\AA]
Cu1–O1	2.360(2)
Cu1–O1 ^{#1}	2.360(2)
Cu1–O2 ^{#2}	1.9998(14)
Cu1–O2 ^{#1}	1.9998(14)
Cu1–O2	1.9998(14)
Cu1–O2 ^{#3}	1.9998(14)
O1–H1A ^{#2}	0.88(3)
O1–H1A	0.8800
O1–H1B	0.8805
O1–H1B ^{#2}	0.88(5)
O1–Cu2	2.582(2)
O2–C1	1.271(3)
O3–C1	1.250(3)
O4–H4	0.8400
O4–C5	1.308(3)
O5–C5	1.222(3)
C1–C2	1.516(3)
C2–C3	1.395(3)
C2–C4 ^{#4}	1.401(3)
C3–H3	0.9500
C3–C4	1.397(3)
C4–C5	1.508(3)
Cu2–N1A	2.015(3)

Annexe 1. Informations supplémentaires de l'article 1

Cu2–N2A	2.015(3)
Cu2–N3A	2.015(3)
Cu2–N4A	2.015(3)
O6–H6A	0.8701
O6–H6B	0.8703
N1A–H1AA	1.0000
N1A–C1A	1.476(4)
N1A–C10A	1.476(4)
C1A–H1AB	0.9900
C1A–H1AC	0.9900
C1A–C2A	1.525(5)
C2A–H2AA	0.9900
C2A–H2AB	0.9900
C2A–N2A	1.476(4)
N2A–H2A	0.9100
N2A–C3A	1.476(4)
C3A–H3AA	0.9900
C3A–H3AB	0.9900
C3A–C4A	1.525(5)
C4A–H4AA	0.9900
C4A–H4AB	0.9900
C4A–C5A	1.525(5)
C5A–H5AA	0.9900
C5A–H5AB	0.9900
C5A–N3A	1.476(4)
N3A–H3A	0.8990
N3A–C6A	1.476(4)
C6A–H6AA	0.9900
C6A–H6AB	0.9900
C6A–C7A	1.525(5)
C7A–H7AA	0.9900
C7A–H7AB	0.9900
C7A–N4A	1.476(4)
N4A–H4A	1.0000
N4A–C8A	1.476(4)
C8A–H8AA	0.9900
C8A–H8AB	0.9900
C8A–C9A	1.525(5)
C9A–H9AA	0.9900
C9A–H9AB	0.9900
C9A–C10A	1.525(5)
C10A–H10A	0.9900
C10A–H10B	0.9900
Atom–Atom–Atom	Angle [°]
O1 ^{#1} –Cu1–O1	180.0

Annexe 1. Informations supplémentaires de l'article 1

O2 ^{#2} -Cu1-O1	94.70(6)
O2 ^{#2} -Cu1-O1 ^{#1}	85.30(6)
O2 ^{#1} -Cu1-O1 ^{#1}	94.70(6)
O2 ^{#1} -Cu1-O1	85.30(6)
O2-Cu1-O1	94.70(6)
O2-Cu1-O1 ^{#1}	85.30(6)
O2 ^{#3} -Cu1-O1 ^{#1}	94.70(6)
O2 ^{#3} -Cu1-O1	85.30(6)
O2 ^{#2} -Cu1-O2 ^{#3}	180.0
O2 ^{#1} -Cu1-O2	180.00(9)
O2 ^{#2} -Cu1-O2 ^{#1}	87.62(9)
O2 ^{#1} -Cu1-O2 ^{#3}	92.38(9)
O2-Cu1-O2 ^{#3}	87.62(9)
O2 ^{#2} -Cu1-O2	92.38(9)
Cu1-O1-H1A	109.9
Cu1-O1-H1A ^{#2}	109.9(7)
Cu1-O1-H1B ^{#2}	109.9(11)
Cu1-O1-H1B	109.9
Cu1-O1-Cu2	127.63(10)
H1A-O1-H1A ^{#2}	126.1
H1A ^{#2} -O1-H1B ^{#2}	103.9
H1A-O1-H1B	103.9
H1B-O1-H1B ^{#2}	78.7
Cu2-O1-H1A ^{#2}	92(2)
Cu2-O1-H1A	91.6
Cu2-O1-H1B	110.0
Cu2-O1-H1B ^{#2}	110.0(8)
C1-O2-Cu1	128.08(13)
C5-O4-H4	109.5
O2-C1-C2	114.98(18)
O3-C1-O2	126.26(19)
O3-C1-C2	118.63(18)
C3-C2-C1	117.56(19)
C3-C2-C4 ^{#4}	118.71(19)
C4 ^{#4} -C2-C1	123.69(19)
C2-C3-H3	119.4
C2-C3-C4	121.15(19)
C4-C3-H3	119.4
C2 ^{#4} -C4-C5	120.26(19)
C3-C4-C2 ^{#4}	120.13(19)
C3-C4-C5	119.59(19)
O4-C5-C4	114.7(2)
O5-C5-O4	125.5(2)
O5-C5-C4	119.8(2)
N1A-Cu2-O1	95.1(4)

Annexe 1. Informations supplémentaires de l'article 1

N1A-Cu2-N2A	85.9(4)
N1A-Cu2-N3A	175.9(7)
N1A-Cu2-N4A	92.1(5)
N2A-Cu2-O1	92.1(4)
N2A-Cu2-N3A	95.6(4)
N2A-Cu2-N4A	176.5(8)
N3A-Cu2-O1	88.7(4)
N4A-Cu2-O1	91.0(4)
N4A-Cu2-N3A	86.2(5)
H6A-O6-H6B	104.5
Cu2-N1A-H1AA	111.6
C1A-N1A-Cu2	106.7(8)
C1A-N1A-H1AA	111.6
C10A-N1A-Cu2	116.7(9)
C10A-N1A-H1AA	111.6
C10A-N1A-C1A	97.8(9)
N1A-C1A-H1AB	111.3
N1A-C1A-H1AC	111.3
N1A-C1A-C2A	102.4(11)
H1AB-C1A-H1AC	109.2
C2A-C1A-H1AB	111.3
C2A-C1A-H1AC	111.3
C1A-C2A-H2AA	109.4
C1A-C2A-H2AB	109.4
H2AA-C2A-H2AB	108.0
N2A-C2A-C1A	111.2(10)
N2A-C2A-H2AA	109.4
N2A-C2A-H2AB	109.4
Cu2-N2A-H2A	99.9
C2A-N2A-Cu2	105.2(7)
C2A-N2A-H2A	107.3
C3A-N2A-Cu2	115.6(7)
C3A-N2A-C2A	119.3(9)
C3A-N2A-H2A	107.5
N2A-C3A-H3AA	109.7
N2A-C3A-H3AB	109.7
N2A-C3A-C4A	110.0(10)
H3AA-C3A-H3AB	108.2
C4A-C3A-H3AA	109.7
C4A-C3A-H3AB	109.7
C3A-C4A-H4AA	110.8
C3A-C4A-H4AB	110.8
C3A-C4A-C5A	104.8(9)
H4AA-C4A-H4AB	108.9
C5A-C4A-H4AA	110.8

Annexe 1. Informations supplémentaires de l'article 1

C5A-C4A-H4AB	110.8
C4A-C5A-H5AA	107.8
C4A-C5A-H5AB	107.8
H5AA-C5A-H5AB	107.1
N3A-C5A-C4A	118.1(10)
N3A-C5A-H5AA	107.8
N3A-C5A-H5AB	107.8
Cu2-N3A-H3A	96.0
C5A-N3A-Cu2	115.7(8)
C5A-N3A-H3A	121.0
C5A-N3A-C6A	125.6(9)
C6A-N3A-Cu2	105.4(7)
C6A-N3A-H3A	86.4
N3A-C6A-H6AA	109.1
N3A-C6A-H6AB	109.1
N3A-C6A-C7A	112.3(10)
H6AA-C6A-H6AB	107.9
C7A-C6A-H6AA	109.1
C7A-C6A-H6AB	109.1
C6A-C7A-H7AA	111.1
C6A-C7A-H7AB	111.1
H7AA-C7A-H7AB	109.1
N4A-C7A-C6A	103.3(10)
N4A-C7A-H7AA	111.1
N4A-C7A-H7AB	111.1
Cu2-N4A-H4A	106.3
C7A-N4A-Cu2	107.4(8)
C7A-N4A-H4A	106.3
C7A-N4A-C8A	104.4(8)
C8A-N4A-Cu2	124.8(9)
C8A-N4A-H4A	106.3
N4A-C8A-H8AA	110.2
N4A-C8A-H8AB	110.2
N4A-C8A-C9A	107.6(12)
H8AA-C8A-H8AB	108.5
C9A-C8A-H8AA	110.2
C9A-C8A-H8AB	110.2
C8A-C9A-H9AA	104.9
C8A-C9A-H9AB	104.9
C8A-C9A-C10A	129.6(14)
H9AA-C9A-H9AB	105.8
C10A-C9A-H9AA	104.9
C10A-C9A-H9AB	104.9
N1A-C10A-C9A	104.5(10)
N1A-C10A-H10A	110.8

Annexe 1. Informations supplémentaires de l'article 1

N1A–C10A–H10B	110.8
C9A–C10A–H10A	110.8
C9A–C10A–H10B	110.8
H10A–C10A–H10B	108.9

Symmetry codes:

#1: 3-X, -Y, 1-Z; #2: 1+X, -Y, +Z; #3: 3-X, +Y, 1-Z; #4: 3.5-X, 0.5-Y, 1.5-Z;

Table S3 Hydrogen bonds for [Cu(H₂btca)₂(H₂O)₂Cu(cyclam)]·H₂O.

D–H... A [Å]	d(D–H) [Å]	d(H... A) [Å]	d(D... A) [Å]	<(DHA) [°]
O1–H1A... O3	0.88	2.06	2.758(2)	135.3
O1–H1B... O3 ^{#2}	0.88	2.09	2.758(2)	131.8
O1–H1B... O6 ^{#3}	0.88	2.32	2.849(7)	118.6
O1–H1B... O6 ^{#4}	0.88	2.19	2.849(7)	131.1
O4–H4... O3 ^{#5}	0.84	1.91	2.736(2)	165.8
N1A–H1AA... O2 ^{#6}	1.00	2.07	3.012(13)	156.0
N2A–H2A... O2 ^{#7}	0.91	2.18	3.090(15)	173.1
N3A–H3A... O2 ^{#8}	0.90	2.47	3.150(14)	132.3
N4A–H4A... O2 ^{#9}	1.00	2.00	2.977(14)	165.0

Symmetry codes:

#2: 1+X, -Y, +Z; #3: -0.5+X, -0.5+Y, 0.5+Z; #4: -0.5+X, 0.5-Y, 0.5+Z; #5: 0.5+X, 0.5-Y, -0.5+Z; #6: -1+X, +Y, +Z; #7: 3-X, +Y, 1-Z; #8: 3-X, -Y, 1-Z; #9: -1+X, -Y, +Z;

Annexe 2

Informations supplémentaires de l'article 2

Flexible and Porous Layered Structures Based Mixed-Linker Metal-Organic Frameworks for Gas Sorption Studies

Nour Dissem,^a Mohamed Essalhi,^a Najmeddine Ferhi,^a Adela Abidi,^a Thierry Maris^b and Adam Duong^{a*}

^aDépartement de Chimie, Biochimie et physique and Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Québec, G9A 5H7, Canada

^bDépartement de Chimie, Université de Montréal, Montréal, Québec, H3C 3J7, Canada

*To whom correspondence should be addressed. E-mail: adam.duong@uqtr.ca

Contents

Figure S1. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of As-synthesized IRH-4.	176
Figure S2. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of Solvent exchanged IRH-4..	177
Figure S3. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of Activated IRH-4.....	177
Figure S4. Crystal structure of As-synthesized IRH-4.	178
Figure S5. Crystal structure of Solvent exchanged IRH-4.	179
Figure S6. Crystal structure of Activated IRH-4.	180
Figure S7. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of As-synthesized IRH-5.....	181
Figure S8. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of Solvent exchanged IRH-5...181	
Figure S9. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of Activated IRH-5.....	182
Figure S10. Crystal structure of Solvent exchanged IRH-5	183
Figure S11. Crystal structure of Activated IRH-5.....	184
Table S1. Crystallographic Data of As-synthesized, Solvent exchanged and Activated IRHs-4.....	185

Annexe 2. Informations supplémentaires de l'article 2

Table S2. Crystallographic Data of As-synthesized, Solvent exchanged and Activated IRHs-5.....	186
Table S3. Bond lengths (Å) observed in As-synthesized IRH-4.....	186
Table S4. Bond angles (°) observed in As-synthesized IRH-4.	187
Table S5. Hydrogen bond geometry (Å, °) of As-synthesized IRH-4.	188
Table S6. Bond lengths (Å) observed in Solvent exchanged IRH-4.....	188
Table S7. Bond angles (°) observed in Solvent exchanged IRH-4.....	189
Table S8. Hydrogen bond geometry (Å, °) of Solvent exchanged IRH-4.....	189
Table S9. Bond lengths (Å) observed in Activated IRH-4.	190
Table S10. Bond angles (°) observed in Activated IRH-4.	191
Table S11. Hydrogen bond geometry (Å, °) of Activated IRH-4.	191
Table S12. Bond lengths (Å) observed in As-synthesized IRH-5.	192
Table S13. Bond angles (°) observed in As-synthesized IRH-5.	192
Table S14. Hydrogen bond geometry (Å, °) of As-synthesized IRH-5.....	193
Table S15. Bond lengths (Å) observed in Solvent exchanged IRH-5.....	193
Table S16. Bond angles (°) observed in Solvent exchanged IRH-5.	194
Table S17. Hydrogen bond geometry (Å, °) of Solvent exchanged IRH-5.....	195
Table S18. Bond lengths (Å) observed in Activated IRH-5	196
Table S19. Bond angles (°) observed in Activated IRH-5.	197
Table S20. Hydrogen bond geometry (Å, °) of Activated IRH-5.	197
Figure S12. Comparison between measured and simulated from the SCXRD data PXRD patterns. (a)-(c) As-synthesized, Solvent exchanged and Activated IRHs-4.....	198
Figure S13. Comparison of FTIR spectra of As-synthesized IRHs-4, solvent exchanged and activated.	199
Figure S14. Comparison of FTIR spectra of As-synthesized IRHs-5, solvent exchanged and activated.	199

Annexe 2. Informations supplémentaires de l'article 2

Figure S15. Thermogravimetric analysis curve of As-synthesized IRHs-4, solvent exchange and activated.	200
Figure S16. Cycles of adsorption-desorption of CO ₂ for IRHs-(4 and 5) respectively.....	200
Figure S17. Pure gas isotherms data and dual-site Langmuir–Freundlich (DSLFF) fitting models for IRH-4.....	201
Figure S18. Pure gas isotherms data and dual-site Langmuir–Freundlich (DSLFF) fitting models for IRH-5.....	201
Table S21. Dual-site Langmuir–Freundlich model parameters for real adsorption isotherms fitting of IRHs-(4 and 5).....	202
Figure S19. Adsorption isotherms for the equimolar CO ₂ /CH ₄ and CO ₂ /N ₂ mixtures at 298 K from IAST simulation for IRH-4.....	202
Figure S20. Adsorption isotherms for the equimolar CO ₂ /CH ₄ and CO ₂ /N ₂ mixtures at 298 K from IAST simulation for IRH-5.....	203
Figure S21. Adsorption uptake of CO ₂ /CH ₄ and CO ₂ /N ₂ mixtures in IRH-4 as a function of CO ₂ mole fraction at 298 K and 1000 KPa from IAST simulation.....	203
Figure S22. Adsorption uptake of CO ₂ /CH ₄ and CO ₂ /N ₂ mixtures in IRH-5 as a function of CO ₂ mole fraction at 298 K and 1000 KPa from IAST simulation.....	204

Annexe 2. Informations supplémentaires de l'article 2

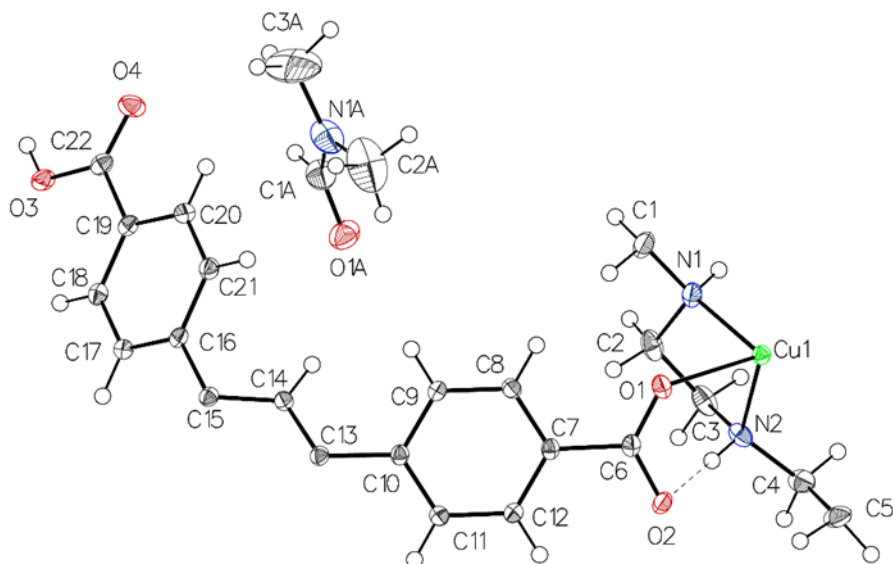
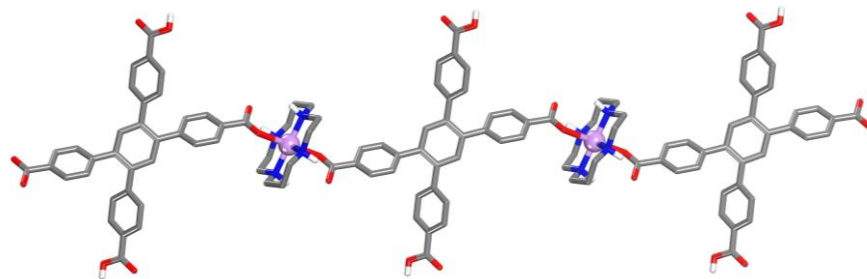
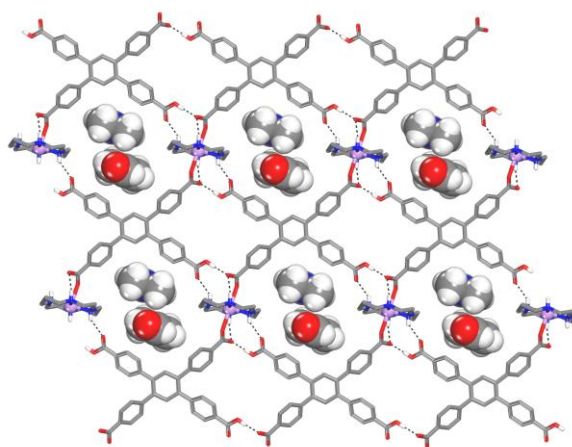


Figure S1. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the asymmetric unit of as-synthesized IRH-4. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.

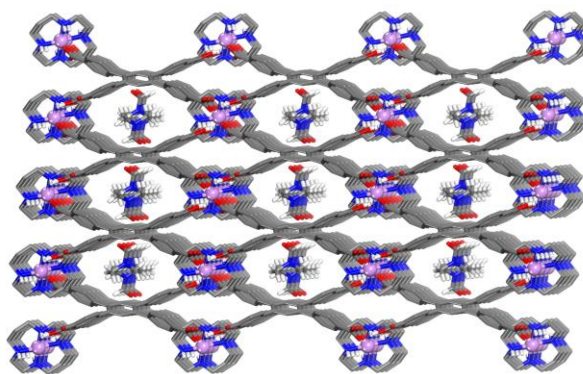
Annexe 2. Informations supplémentaires de l'article 2



a



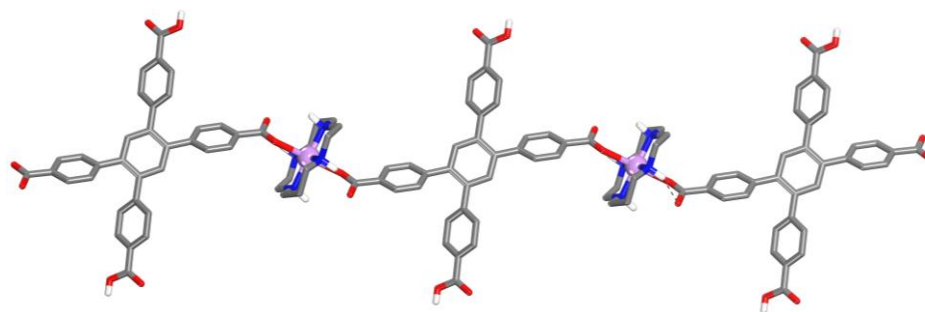
b



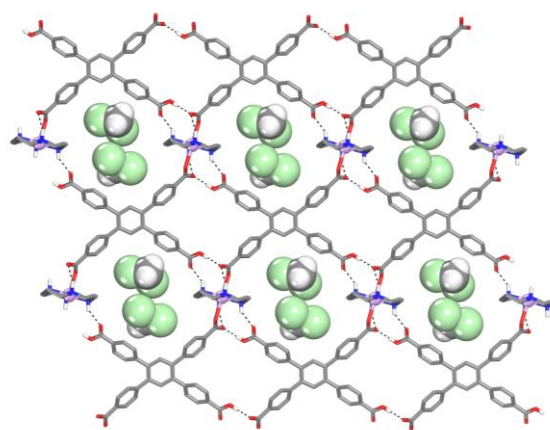
c

Figure S4. Crystal structure of as-synthesized IRH-4. Unless stated otherwise carbon atoms are shown in green, oxygen atoms in red, nitrogen atoms in blue and copper atoms in green. (a) 1D polymeric chain. (b) 2D frameworks with N,N'-dimethylformamide (DMF). (c) View showing the 1D microchannels filled with DMF molecules. Hydrogen atoms attached to carbon atom have been omitted for clarity excepted for DMF molecules. Hydrogen bonds are shown as dotted lines.

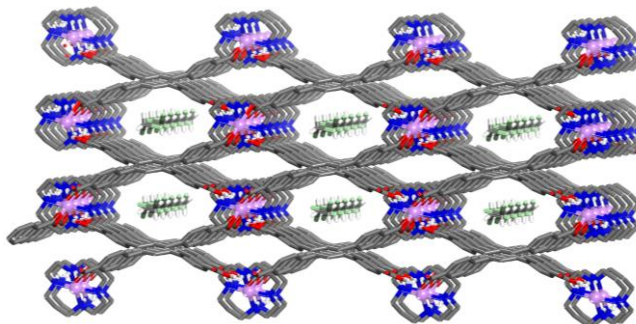
Annexe 2. Informations supplémentaires de l'article 2



a



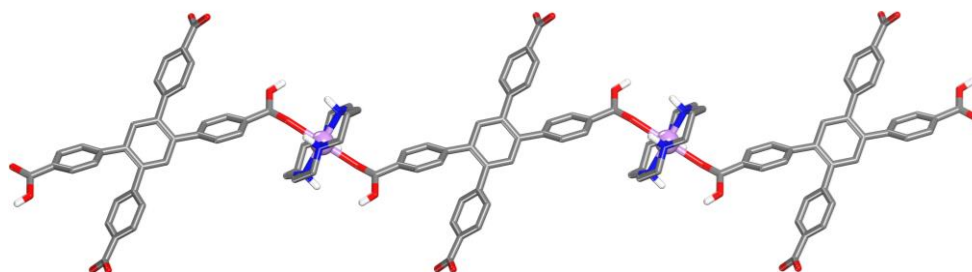
b



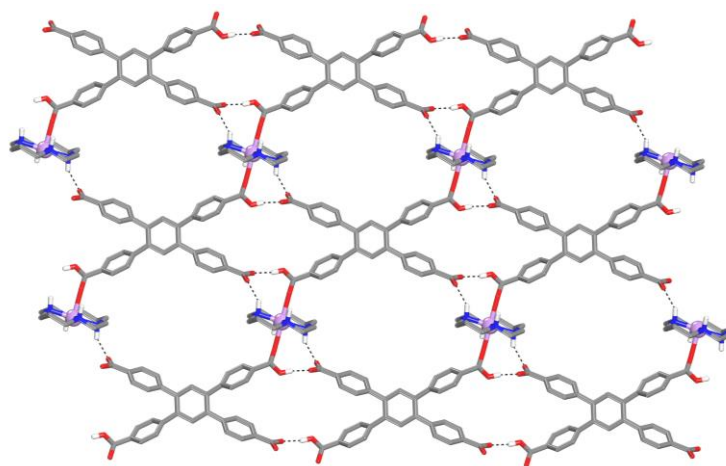
c

Figure S5. Crystal structure of solvent exchanged IRH-4. Unless stated otherwise carbon atoms are shown in green, oxygen atoms in red, nitrogen atoms in blue and copper atoms in violet. (a) 1D polymeric chain. (b) 2D frameworks after solvent exchanged with dichloromethane (DCM). (c) View showing the 1D microchannels filled with DCM molecules. Hydrogen atoms attached to carbon atom have been omitted for clarity excepted for DCM molecules. Hydrogen bonds are shown as dotted lines.

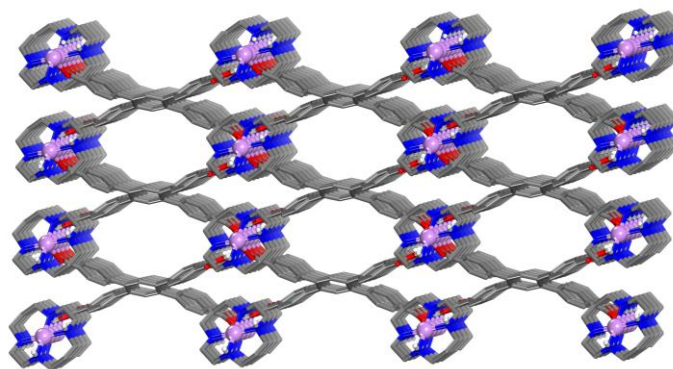
Annexe 2. Informations supplémentaires de l'article 2



a



b



c

Figure S6. Crystal structure of activated IRH-4. Unless stated otherwise carbon atoms are shown in green, oxygen atoms in red, nitrogen atoms in blue and zinc atoms in green. (a) 1D polymeric chain. (b) 2D frameworks after solvent exchanged with dichloromethane (DCM). (c) View showing the 1D microchannels filled with DCM molecules. Hydrogen atoms attached to carbon atom have been omitted for clarity excepted for DCM molecules. Hydrogen bonds are shown as dotted lines.

Annexe 2. Informations supplémentaires de l'article 2

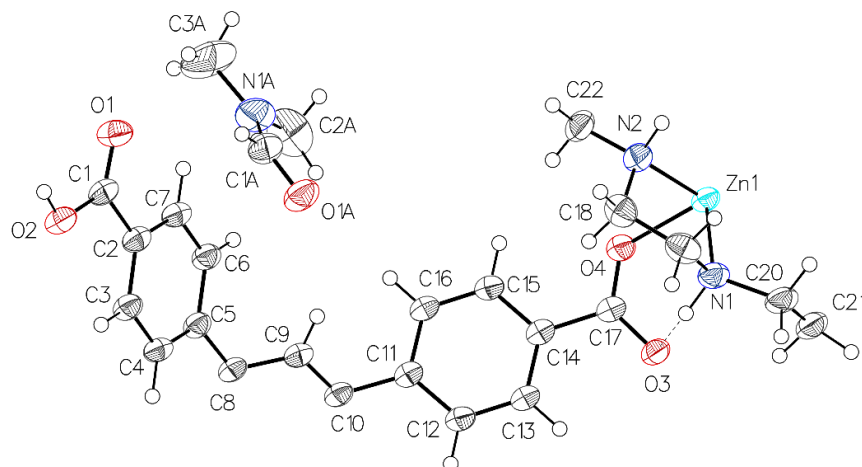


Figure S7. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the asymmetric unit of as-synthesized IRH-5. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.

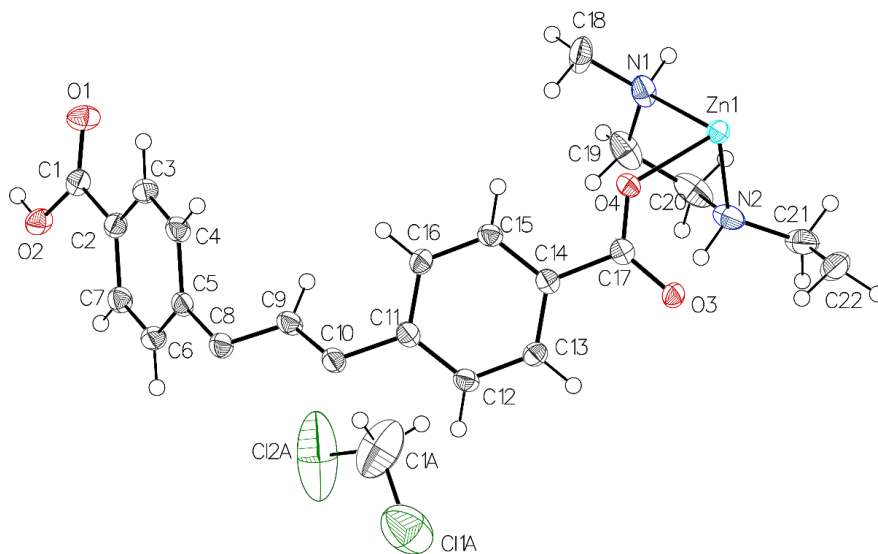


Figure S8. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the asymmetric unit of solvent exchanged IRH-5. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.

Annexe 2. Informations supplémentaires de l'article 2

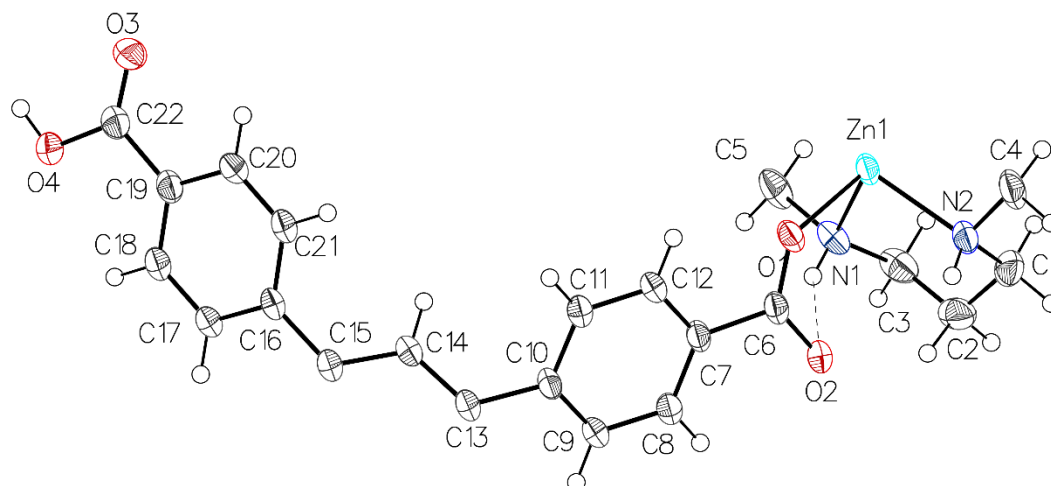
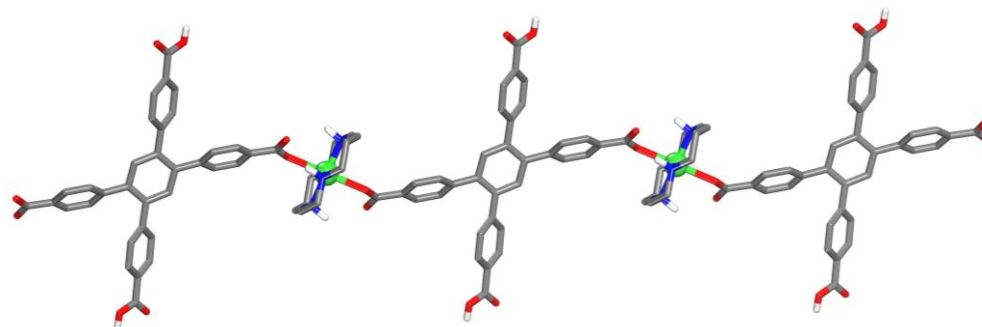
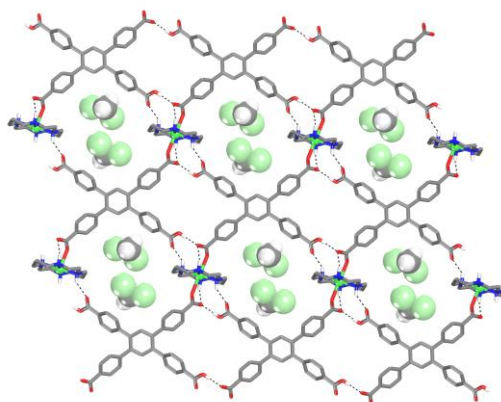


Figure S9. Thermal atomic displacement ellipsoid plot of the asymmetric unit of activated IRH-5. The ellipsoids of non-hydrogen atoms are drawn at 50% probability level, and hydrogen atoms are represented by a sphere of arbitrary size.

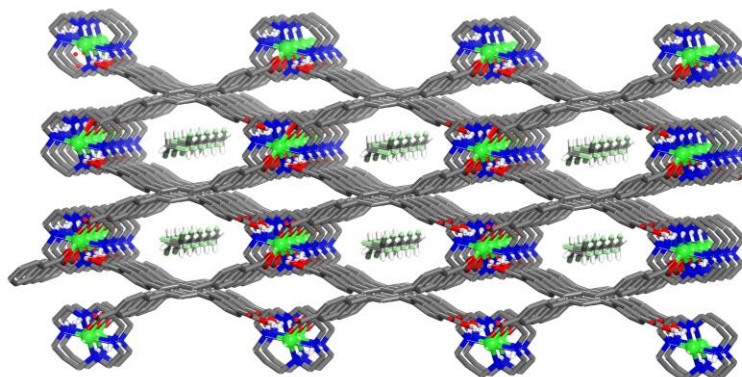
Annexe 2. Informations supplémentaires de l'article 2



a



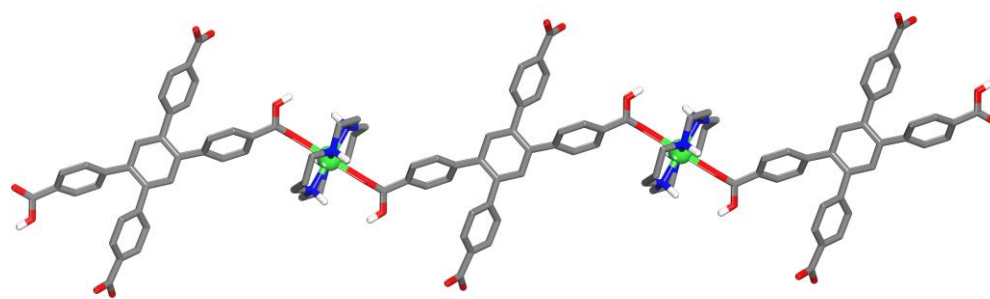
b



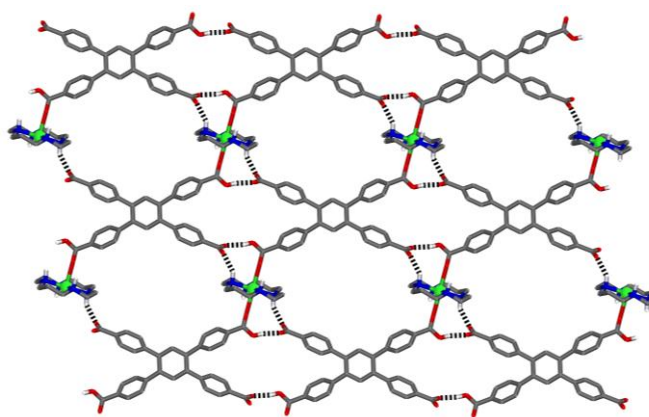
c

Figure S10. Crystal structure of solvent exchanged IRH-5. Unless stated otherwise carbon atoms are shown in green, oxygen atoms in red, nitrogen atoms in blue and zinc atoms in green. (a) 1D polymeric chain. (b) 2D frameworks after solvent exchanged with dichloromethane (DCM). (c) View showing the 1D microchannels filled with DCM molecules. Hydrogen atoms attached to carbon atom have been omitted for clarity excepted for DCM molecules. Hydrogen bond are shown as dotted lines.

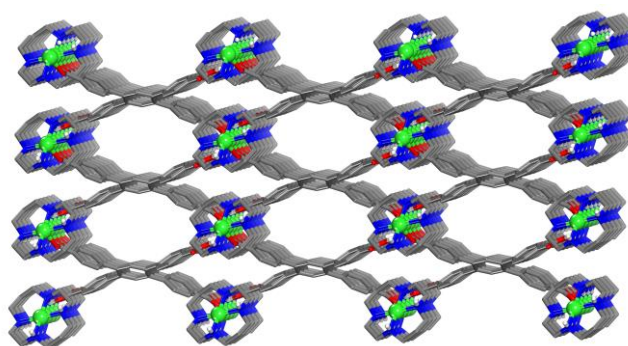
Annexe 2. Informations supplémentaires de l'article 2



a



b



c

Figure S11. Crystal structure of activated IRH-5. Unless stated otherwise carbon atoms are shown in green, oxygen atoms in red, nitrogen atoms in blue and copper atoms in green. (a) 1D polymeric chain. (b) 2D frameworks. (c) View showing the 1D microchannels. Hydrogen atoms attached to carbon atom have been omitted for clarity excepted for DMF molecules. Hydrogen bond are shown as dotted lines.

Annexe 2. Informations supplémentaires de l'article 2

Table S1. Crystallographic Data of as-synthesized, solvent exchanged and activated IRH-4.

	As-synthesized IRH-4	Solvent exchanged IRH-4	Activated IRH-4
Cell Formula	C ₅₀ H ₅₈ CuN ₆ O ₁₀	C ₄₆ H ₄₈ Cl ₄ CuN ₄ O ₈	C ₄₄ H ₄₄ CuN ₄ O ₈
Formula	Cu(C ₁₀ N ₄ H ₂₀)(C ₃₄ H ₂₂ O ₈) . 2(C ₃ H ₇ NO)	Cu(C ₁₀ N ₄ H ₂₀) (C ₃₄ H ₂₂ O ₈). 2(CH ₂ Cl ₂)	Cu(C ₁₀ N ₄ H ₂₀) (C ₃₄ H ₂₂ O ₈)
Mr	966.57	990.25	820.39
CCDC Code	2045791	2045790	2045789
Crystal System	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
a /Å	8.0072(3)	8.0935(8)	7.5883(4)
b /Å	10.2227(3)	10.0336(9)	9.4777(5)
c /Å	15.6669(5)	15.6580(12)	16.8623(10)
α /°	95.110(1)	96.030(5)	81.516(2)
β /°	98.690(1)	98.336(5)	80.992(2)
γ /°	109.430(1)	109.647(5)	72.616(2)
V /Å ³	1182.07(7)	1168.61(18)	1136.51(11)
Z	1	1	1
T (K)	100	100	100
Meas.	30946	8138	23181
Ind.	4334	4163	4214
R _{int}	0.0205	0.0330	0.0259
R _σ	0.0114	0.0486	0.0173
Param.	318	296	263
R _I / I > 2σ(I)	0.0333	0.0611	0.0333
wR ₂ /I > 2σ(I)	0.0834	0.1685	0.0923
R _I (all data)	0.0344	0.0731	0.0343
wR ₂ (all data)	0.0875	0.1792	0.0938
GOF on F ²	1.064	1.056	1.047

Annexe 2. Informations supplémentaires de l'article 2

Table S2. Crystallographic Data of as-synthesized, solvent exchanged and activated IRHs-5.

	As-synthesized IRH-5	Solvent exchanged IRH-5	Activated IRH-5
Cell Formula	C ₅₀ H ₅₈ N ₆ O ₁₀ Zn	C ₄₆ H ₄₈ Cl ₄ N ₄ O ₈ Zn	C ₄₄ H ₄₄ N ₄ O ₈ Zn
Formula	Zn(C ₁₀ N ₄ H ₂₀)(C ₃₄ H ₂₂ O ₈). 2(C ₃ H ₇ NO)	Zn(C ₁₀ N ₄ H ₂₀)(C ₃₄ H ₂₂ O ₈). 2(CH ₂ Cl ₂)	Zn(C ₁₀ N ₄ H ₂₀)(C ₃₄ H ₂₂ O ₈)
Mr	968.42	992.10	822.23
CCDC Code	2045788	2045786	2045787
Crystal System	Triclinic	Triclinic	Triclinic
Space group	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
a /Å	8.1297(17)	8.2596(5)	8.2782(5)
b /Å	10.1868(19)	9.9708(6)	10.0936(6)
c /Å	15.619(3)	15.6266(9)	15.6910(9)
α /°	94.957(13)	96.284(4)	95.712(2)
β /°	99.778(13)	99.271(4)	99.174(2)
γ /°	110.086(13)	110.636(4)	111.463(2)
V /Å ³	1182.4(4)	1169.21(12)	1186.65(12)
Z	1	1	1
T (K)	100	100	100
Meas.	12885	10190	23541
Ind.	4166	4192	4379
<i>R</i> _{int}	0.0669	0.0328	0.0415
<i>R</i> _σ	0.0463	0.0402	0.0281
Param.	307	287	271
<i>R</i> _I / I > 2 σ (I)	0.0512	0.0534	0.0370
w <i>R</i> ₂ / I > 2 σ (I)	0.1387	0.1368	0.1017
<i>R</i> _I (all data)	0.0569	0.0581	0.0382
w <i>R</i> ₂ (all data)	0.1445	0.1405	0.1027
GOF on F ²	1.053	1.065	1.050

Table S3. Bond lengths (Å) observed in as-synthesized IRH-4.

Type of bond	Length/Å	Type of bond	Length/Å	Type of bond	Length/Å	Type of bond	Length/Å
Cu1-O1	2.4175(11)	N1-C1	1.479(2)	C8-C9	1.386(2)	C16-C21	1.401(2)
Cu1-O1 ¹	2.4175(11)	N1-C2	1.476(2)	C9-C10	1.401(2)	C17-C18	1.389(2)
Cu1-N1	2.0153(13)	N2-C3	1.477(2)	C10-C11	1.399(2)	C18-C19	1.389(2)

Annexe 2. Informations supplémentaires de l'article 2

Cu1-N1 ¹	2.0153(14)	N2-C4	1.478(2)	C10-C13	1.492(2)	C19-C20	1.393(2)
Cu1-N2	2.0275(13)	C1-C5 ¹	1.520(3)	C11-C12	1.386(2)	C19-C22	1.494(2)
Cu1-N2 ¹	2.0275(13)	C2-C3	1.509(3)	C13-C14	1.393(2)	C20-C21	1.388(2)
O1-C6	1.245(2)	C4-C5	1.519(3)	C13-C15 ²	1.411(2)	O1A-C1A	1.215(2)
O2-C6	1.2780(19)	C6-C7	1.511(2)	C14-C15	1.398(2)	N1A-C1A	1.332(3)
O3-C22	1.315(2)	C7-C8	1.394(2)	C15-C16	1.491(2)	N1A-C2A	1.445(4)
O4-C22	1.216(2)	C7-C12	1.395(2)	C16-C17	1.397(2)	N1A-C3A	1.463(3)

¹2-X,1-Y,2-Z; ²-X, -Y,1-Z

Table S4. Bond angles (°) observed in as-synthesized IRH-4.

Type of bond	Angle/°	Type of bond	Angle/°
O1 ¹ -Cu1-O1	180.0	C12-C7-C6	120.19(13)
N1 ¹ -Cu1-O1	91.99(5)	C9-C8-C7	120.64(14)
N1-Cu1-O1	88.01(5)	C8-C9-C10	120.36(14)
N1-Cu1-O1 ¹	91.99(5)	C9-C10-C13	119.86(13)
N11-Cu1-O1 ¹	88.01(5)	C11-C10-C9	118.77(14)
N1-Cu1-N1 ¹	180.0	C11-C10-C13	121.28(14)
N11-Cu1-N2	93.74(6)	C12-C11-C10	120.71(14)
N11-Cu1-N2 ¹	86.26(6)	C11-C12-C7	120.31(14)
N1-Cu1-N2 ¹	93.74(6)	C14-C13-C10	117.07(14)
N1-Cu1-N2	86.26(6)	C14-C13-C15 ²	118.41(14)
N2-Cu1-O1	93.83(5)	C152-C13-C10	124.47(14)
N2-Cu1-O1 ¹	86.17(5)	C13-C14-C15	123.65(15)
N21-Cu1-O1	86.17(5)	C132-C15-C16	124.44(14)
N21-Cu1-O1 ¹	93.83(5)	C14-C15-C13 ²	117.94(14)
N2-Cu1-N2 ¹	180.0	C14-C15-C16	117.56(14)
C6-O1-Cu1	117.97(10)	C17-C16-C15	121.95(14)
C1-N1-Cu1	118.38(11)	C17-C16-C21	118.42(14)
C2-N1-Cu1	106.48(10)	C21-C16-C15	119.51(14)
C2-N1-C1	112.29(14)	C18-C17-C16	121.03(14)
C3-N2-Cu1	106.18(10)	C17-C18-C19	120.01(15)
C3-N2-C4	112.65(14)	C18-C19-C22	121.62(14)
C4-N2-Cu1	117.31(11)	C20-C19-C18	119.48(14)
N1-C1-C5 ¹	111.96(14)	C20-C19-C22	118.89(14)
N1-C2-C3	108.33(14)	C21-C20-C19	120.26(15)
N2-C3-C2	108.22(13)	C20-C21-C16	120.79(15)
N2-C4-C5	111.80(14)	O3-C22-C19	113.18(14)

Annexe 2. Informations supplémentaires de l'article 2

C4-C5-C1 ¹	114.30(15)	O4-C22-O3	124.77(15)
O1-C6-O2	124.95(14)	O4-C22-C19	122.05(15)
O1-C6-C7	118.33(14)	C1A-N1A-C2A	120.5(2)
O2-C6-C7	116.62(14)	C1A-N1A-C3A	120.7(2)
C8-C7-C6	120.58(14)	C2A-N1A-C3A	118.8(2)
C8-C7-C12	119.20(14)	O1A-C1A-N1A	126.5(2)

¹2-X,1-Y,2-Z; ²-X, -Y,1-Z

Table S5. Hydrogen bond geometry (Å, °) of as-synthesized IRH-4.

D H A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A/°
C1-H1A-O1	0.99	2.64	3.206(2)	116.7
C4-H4A-O1 ¹	0.99	2.54	3.142(2)	119.1
N1-H1-O4 ²	0.84(2)	2.15(2)	2.8838(18)	144.5(19)
N2-H2-O2	0.85(2)	2.09(2)	2.9019(18)	158.5(19)
O3-H3-O2 ³	0.85(3)	1.69(3)	2.5365(15)	175(3)

¹2-X,1-Y,2-Z; ²-X, -Y,1-Z

Table S6. Bond lengths (Å) observed in solvent exchanged IRH-4.

Type of bond	Length/Å	Type of bond	Length/Å	Type of bond	Length/Å	Type of bond	Length/Å
Cu1-O4	2.414(2)	N1-C19	1.480(5)	C5-C6	1.397(5)	C13-C14	1.388(5)
Cu1-O4 ¹	2.414(2)	N1-C20	1.474(5)	C5-C8	1.487(4)	C14-C15	1.385(5)
Cu1-N2	2.016(3)	C20-C21	1.521(6)	C6-C7	1.380(5)	C14-C17	1.519(4)
Cu1-N2 ¹	2.016(3)	N2-C18	1.470(5)	C8-C9	1.393(4)	C15-C16	1.388(5)
Cu1-N1	2.024(3)	N2-C22	1.484(5)	C8-C10 ²	1.411(5)	C18-C19	1.509(6)
Cu1-N1 ¹	2.024(3)	C1-C2	1.486(4)	C9-C10	1.391(5)	C1A-C12A	1.777(8)
O1-C1	1.322(4)	C2-C7	1.395(5)	C10-C11	1.492(4)	C21-C22 ¹	1.505(7)
O3-C17	1.276(4)	C2-C3	1.389(5)	C11-C12	1.394(5)	C1A-C11A	1.650(8)
O4-C17	1.238(4)	C3-C4	1.385(5)	C11-C16	1.391(5)	C1A-C11B	1.90(2)
O2-C1	1.208(4)	C4-C5	1.402(5)	C12-C13	1.384(5)	C1A-C12B	1.678(11)

¹-X,-Y,1-Z; ²1-X,1-Y,-Z

Annexe 2. Informations supplémentaires de l'article 2

Table S7. Bond angles (°) observed in solvent exchanged IRH-4.

Type of bond	Angle/°	Type of bond	Angle/°
O4 ¹ -Cu1-O4	180.0	C6-C5-C4	118.2(3)
N1-Cu1-O4	93.10(10)	C6-C5-C8	120.8(3)
N1 ¹ -Cu1-O4 ¹	93.10(10)	C7-C6-C5	120.9(3)
N1 ¹ -Cu1-O4	86.90(10)	C6-C7-C2	120.7(3)
N1-Cu1-O4 ¹	86.90(10)	C9-C8-C5	117.8(3)
N1 ¹ -Cu1-N1	180.0	C9-C8-C10 ²	118.1(3)
N2-Cu1-O4 ¹	91.67(10)	C102-C8-C5	123.9(3)
N2-Cu1-O4	88.33(10)	C10-C9-C8	123.7(3)
N2 ¹ -Cu1-O4 ¹	88.33(10)	C82-C10-C11	124.4(3)
N2 ¹ -Cu1-O4	91.67(10)	C9-C10-C8 ²	118.2(3)
N2-Cu1-N1 ¹	93.57(13)	C9-C10-C11	117.3(3)
N2 ¹ -Cu1-N1 ¹	86.43(13)	C12-C11-C10	120.4(3)
N2 ¹ -Cu1-N1	93.57(13)	C16-C11-C10	121.2(3)
N2-Cu1-N1	86.43(13)	C16-C11-C12	118.3(3)
N2-Cu1-N2 ¹	180.0(2)	C13-C12-C11	120.9(3)
C17-O4-Cu1	118.5(2)	C12-C13-C14	120.9(3)
C19-N1-Cu1	105.7(2)	C13-C14-C17	120.4(3)
C20-N1-Cu1	117.4(2)	C15-C14-C13	119.9(3)
C20-N1-C19	112.1(3)	C15-C14-C17	119.2(3)
C18-N2-Cu1	106.2(2)	C14-C15-C16	120.4(3)
C18-N2-C22	112.2(3)	C15-C16-C11	120.8(3)
C22-N2-Cu1	117.9(3)	O3-C17-C14	116.2(3)
O1-C1-C2	112.7(3)	O4-C17--O3	125.6(3)
O2-C1-O1	124.4(3)	O4-C17-C14	118.1(3)
O2-C1-C2	122.8(3)	N2-C18-C19	108.1(3)
C3-C2-C1	121.8(3)	N1-C19--C18	108.2(3)
C3-C2-C7	118.9(3)	N1-C20-C21	110.9(3)
C7-C2-C1	119.3(3)	C221-C21-C20	114.8(3)
C4-C3-C2	120.6(3)	N2-C22-C21 ¹	112.2(3)
C3-C4-C5	120.7(3)	C11A-C1A-C12A	114.8(6)
C4-C5-C8	120.8(3)	C12B-C1A-C11B	119.4(9)

¹-X,-Y,1-Z; ²1-X,1-Y,-Z

Table S8. Hydrogen bond geometry (Å, °) of solvent exchanged IRH-4.

D H A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A/°
O1-H1-O3	0.82	1.743	2.544	164.919
N1-H1A-O3 ¹	0.98	2.094	2.943	143.873
N2-H2-O2	0.98	2.056	2.911	144.575

¹1-X,1-Y,-Z

Annexe 2. Informations supplémentaires de l'article 2

Table S9. Bond lengths (Å) observed in Activated IRH-4.

Type of bond	Length/Å	Type of bond	Length/Å	Type of bond	Length/Å	Type of bond	Length/Å
Cu1-O1 ¹	2.4005(10)	O2-C17	1.3012(18)	C1-C3 ²	1.395(2)	C7-C8	1.393(2)
Cu1-O1	2.4005(10)	O3-C10	1.2727(18)	C2-C3	1.408(2)	C7-C10	1.5163(19)
Cu1-N1	2.0204(12)	O4-C10	1.2463(18)	C2-C4	1.4930(19)	C8-C9	1.382(2)
Cu1-N1 ¹	2.0204(12)	N1-C19	1.4799(18)	C3-C11	1.490(2)	C11-C12	1.395(2)
Cu1-N2	2.0168(12)	N1-C20	1.4821(18)	C4-C5	1.395(2)	C11-C16	1.398(2)
Cu1-N2 ²	2.0169(12)	N2-C18	1.4837(19)	C4-C9	1.398(2)	C12-C13	1.380(2)
Cu1-N2 ¹	1.2279(17)	N2-C22	1.4816(18)	C5-C6	1.387(2)	C13-C14	1.395(2)
O1-C17	1.3012(18)	C1-C2	1.393(2)	C6-C7	1.396(2)	C14-C15	1.396(2)
C14-C17	1.4956(19)	C15-C16	1.390(2)	C18-C19	1.511(2)	C20-C21	1.519(2)
C21-C22 ¹	1.521(2)						

¹-X,-Y,1-Z; ²1-X,1-Y,-Z

Annexe 2. Informations supplémentaires de l'article 2

Table S10. Bond angles (°) observed in activated IRH-4.

Type of bond	Angle/°	Type of bond	Angle/°
O11-Cu1-O1	180.0	C5-C4-C9	118.32(13)
N1-Cu1-O11	95.75(4)	C9-C4-C2	120.25(13)
N1-Cu1-O1	84.25(4)	C6-C5-C4	120.77(13)
N11-Cu1-O11	84.25(4)	C5-C6-C7	120.65(13)
N11-Cu1-O1	95.75(4)	C6-C7-C10	121.05(13)
N11-Cu1-N1	180.0	C8-C7-C6	118.53(13)
N21-Cu1-O1	86.45(4)	C8-C7-C10	120.38(13)
N21-Cu1-O11	93.55(4)	C9-C8-C7	120.83(13)
N2-Cu1-O1	93.55(4)	C8-C9-C4	120.80(13)
N2-Cu1-O11	86.45(4)	O3-C10-C7	115.13(12)
N21-Cu1-N1	94.16(5)	O4-C10-O3	126.11(13)
N2-Cu1-N11	94.16(5)	O4-C10--C7	118.77(13)
N2-Cu1-N1	85.84(5)	C12-C11-C3	119.88(13)
N21-Cu1-N11	85.84(5)	C12-C11-C16	118.74(13)
N2-Cu1-N21	180.00(7)	C16-C11-C3	121.29(13)
C17-O1-Cu1	149.43(10)	C13-C12-C11	121.01(13)
C19-N1-Cu1	107.21(9)	C12-C13-C14	119.87(13)
C19-N1-C20	111.21(11)	C13-C14-C15	119.81(13)
C20-N1-Cu1	117.67(9)	C13-C14-C17	121.11(13)
C18-N2-Cu1	107.46(9)	C15-C14-C17	118.86(12)
C22-N2-Cu1	117.13(9)	C16-C15-C14	119.77(13)
C22-N2-C18	111.94(11)	C15-C16-C11	120.56(13)
C2-C1-C32	122.00(14)	O1-C17-O2	124.92(14)
C1-C2-C3	118.89(13)	O1-C17-C14	121.55(13)
C1-C2-C4	120.30(13)	O2-C17-C14	113.48(12)
C3-C2-C4	120.75(13)	N2-C18-C19	108.42(11)
C12-C3-C2	119.11(13)	N1-C19-C18	108.23(11)
C12-C3-C11	120.71(13)	N1-C20-C21	111.68(12)
C2-C3-C11	120.14(13)	C20-C21-C22 ¹	115.28(12)
C5-C4-C2	121.40(13)	N2-C22-C21 ¹	111.12(12)

¹-X,-Y,1-Z; ²1-X,1-Y,-Z

Table S11. Hydrogen bond geometry (Å, °) of activated IRH-4.

D H A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A/°
N1-H1-O4 ¹	1.00	2.15	3.0626(16)	151.2
N2-H2A-O42	1.00	2.12	3.0183(15)	148.4
C19-H19A-O3 ²	0.99	2.58	3.3969(18)	139.6
O2-H2-O3 ³	0.85(3)	1.63(3)	2.4769(14)	168(3)

¹-X,-Y,1-Z; ²1-X,1-Y,-Z

Annexe 2. Informations supplémentaires de l'article 2

Table S12. Bond lengths (Å) observed in as-synthesized IRH-5.

Type of bond	Length/Å	Type of bond	Length/Å	Type of bond	Length/Å	Type of bond	Length/Å
Zn1-O4 ¹	2.2046(15)	N1-C20	1.481(3)	C8-C9	1.403(3)	C18-C19	1.522(4)
Zn1-O4	2.2046(15)	N2-C18	1.472(3)	C8-C10 ²	1.411(3)	C20-C21	1.522(4)
Zn1-N1	2.1080(18)	N2-C22	1.478(3)	C9-C10	1.392(3)	C21-C22 ¹	1.530(4)
Zn1-N1 ¹	2.1080(18)	C1-C2	1.491(3)	C10-C11	1.485(3)	O1A-C1A	1.210(3)
Zn1-N2 ¹	2.0876(18)	C2-C3	1.393(3)	C11-C12	1.402(3)	N1A-C1A	1.333(4)
Zn1-N2	2.0876(18)	C2-C7	1.394(3)	C11-C16	1.402(3)	N1A-C2A	1.440(5)
O1-C1	1.213(3)	C3-C4	1.393(3)	C12-C13	1.382(3)	N1A-C3A	1.471(5)
O2-C1	1.321(3)	C4-C5	1.396(3)	C13-C14	1.398(3)		
O3-C17	1.257(3)	C5-C6	1.401(3)	C14-C15	1.394(3)		
O4-C17	1.259(3)	C5-C8	1.486(3)	C14-C17	1.509(3)		
N1-C19	1.471(3)	C6-C7	1.386(3)	C15-C16	1.386(3)		

¹-X,1-Y,-Z; ²-X,2-Y,1-Z

Table S13. Bond angles (°) observed in as-synthesized IRH-5.

Type of bond	Angle/°	Type of bond	Angle/°
O4-Zn1-O41	180.0	C6-C5-C8	119.07(19)
N1 ¹ -Zn1-O41	91.95(7)	C7-C6-C5	120.21(19)
N1 ¹ -Zn1-O4	88.05(7)	C6-C7-C2	120.65(19)
N1-Zn1-O41	88.05(7)	C9-C8-C5	117.84(19)
N1-Zn1-O4	91.95(7)	C9-C8-C10 ²	117.98(19)
N1 ¹ -Zn1-N1	180.0	C10 ² -C8-C5	124.10(19)
N2-Zn1-O41	93.20(7)	C10-C9-C8	123.91(19)
N2-Zn1-O4	86.80(7)	C8 ² -C10-C11	124.70(18)
N2 ¹ -Zn1-O4	93.20(7)	C9-C10-C8 ²	118.11(19)
N2 ¹ -Zn1-O41	86.80(7)	C9-C10-C11	117.12(19)
N2 ¹ -Zn1-N1 ¹	85.37(8)	C12-C11-C10	121.54(18)
N2-Zn1-N1 ¹	94.63(8)	C12-C11-C16	118.39(19)
N2 ¹ -Zn1-N1	94.63(8)	C16-C11-C10	119.96(18)
N2-Zn1-N1	85.37(8)	C13-C12-C11	120.78(19)

Annexe 2. Informations supplémentaires de l'article 2

N21-Zn1-N2	180.0	C12-C13-C14	120.48(19)
C17-O4-Zn1	123.51(13)	C13-C14-C17	119.81(18)
C19-N1-Zn1	104.68(14)	C15-C14-C13	119.15(19)
C19-N1-C20	114.39(19)	C15-C14-C17	120.98(18)
C20-N1-Zn1	114.00(15)	C16-C15-C14	120.39(19)
C18-N2-Zn1	105.08(14)	C15-C16-C11	120.80(19)
C18-N2-C22	113.58(19)	O3-C17-O4	124.56(19)
C22-N2-Zn1	115.99(15)	O3-C17-C14	118.37(18)
O1-C1-O2	124.57(19)	O4-C17-C14	116.98(17)
O1-C1-C2	122.0(2)	N2-C18-C19	109.46(18)
O2-C1-C2	113.47(18)	N1-C19-C18	109.24(19)
C3-C2-C1	121.49(19)	N1-C20-C21	112.08(19)
C3-C2-C7	119.55(19)	C20-C21-C22 ¹	116.37(19)
C7-C2-C1	118.94(19)	N2-C22-C21 ¹	111.78(19)
C2-C3-C4	119.84(19)	C1A-N1A-C2A	120.5(3)
C3-C4-C5	120.80(19)	C1A-N1A-C3A	120.3(3)
C4-C5-C6	118.94(19)	C2A-N1A-C3A	119.2(3)
C4-C5-C8	121.87(19)	O1A-C1A-N1A	126.6(3)

¹-X,1-Y,-Z; ²2-X,2-Y,1-Z

Table S14. Hydrogen bond geometry (Å, °) of as-synthesized IRH-5.

D H A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A/°
O2-H2-O3 ¹	0.84	1.72	2.556(2)	175.3
N1-H1-O3	1.00	2.17	2.967(2)	135.3
N2-H2A-O1 ²	1.00	2.04	2.899(3)	142.7

¹+X,+Y,1+Z; ²-X,1-Y,1-Z

Table S15. Bond lengths (Å) observed in solvent exchanged IRH-5.

Type of bond	Length/Å	Type of bond	Length/Å	Type of bond	Length/Å	Type of bond	Length/Å
Zn1-O1	2.2039(11)	N1-C3	1.475(2)	C8-C9	1.389(2)	C16-C21	1.397(2)
Zn1-O1 ¹	2.2039(11)	N1-C5	1.477(2)	C9-C10	1.395(2)	C17-C18	1.384(2)
Zn1-N1	2.1117(15)	N2-C1	1.477(2)	C10-C11	1.396(2)	C18-C19	1.389(2)
Zn1-N1 ¹	2.1117(15)	N2-C4	1.475(2)	C10-C13	1.490(2)	C19-C20	1.398(2)
Zn1-N2	2.0853(14)	C1-C2	1.526(3)	C11-C12	1.389(2)	C19-C22	1.491(2)

Annexe 2. Informations supplémentaires de l'article 2

Zn1- N2 ¹	2.0854(14)	C2-C3	1.525(3)	C13- C14	1.395(2)	C20- C21	1.380(2)
O1-C6	1.256(2)	C4-C5 ¹	1.516(3)	C13- C15 ²	1.407(2)		
O2-C6	1.260(2)	C6-C7	1.513(2)	C14- C15	1.397(2)		
O3- C22	1.211(2)	C7-C8	1.388(2)	C15- C16	1.488(2)		
O4- C22	1.328(2)	C7- C12	1.392(2)	C16- C17	1.400(2)		

¹2-X,1-Y,2-Z; ²-X,-Y,1-Z

Annexe 2. Informations supplémentaires de l'article 2

Table S16. Bond angles (°) observed in solvent exchanged IRH-5.

Type of bond	Angle/°	Type of bond	Angle/°
O1 ¹ -Zn1-O1	180.00(4)	C8-C7-C6	120.65(14)
N1-Zn1-O11	88.45(5)	C8-C7-C12	119.28(14)
N11-Zn1-O1	88.45(5)	C12-C7-C6	120.01(15)
N11-Zn1-O11	91.55(5)	C7-C8-C9	120.57(15)
N1-Zn1-O1	91.55(5)	C8-C9-C10	120.60(15)
N11-Zn1-N1	180.0	C9-C10-C11	118.47(14)
N21-Zn1-O1	86.83(5)	C9-C10-C13	121.38(15)
N21-Zn1-O11	93.17(5)	C11-C10-C13	120.04(15)
N2-Zn1-O1	93.17(5)	C12-C11-C10	120.97(15)
N2-Zn1-O11	86.83(5)	C11-C12-C7	120.09(15)
N21-Zn1-N1	85.39(6)	C14-C13-C10	117.66(15)
N2-Zn1-N11	85.39(6)	C14-C13-C152	118.17(15)
N21-Zn1-N11	94.62(6)	C152-C13-C10	124.10(15)
N2-Zn1-N1	94.61(6)	C13-C14-C15	123.45(16)
N2-Zn1-N21	180.0	C132-C15-C16	123.60(14)
C6-O1-Zn1	124.72(10)	C14-C15-C132	118.37(15)
C3-N1-Zn1	114.39(11)	C14-C15-C16	117.95(15)
C3-N1-C5	114.56(15)	C17-C16-C15	121.21(15)
C5-N1-Zn1	104.50(11)	C21-C16-C15	120.38(15)
C1-N2-Zn1	116.03(12)	C21-C16-C17	118.32(15)
C4-N2-Zn1	105.30(11)	C18-C17-C16	120.82(16)
C4-N2-C1	114.17(14)	C17-C18-C19	120.49(15)
N2-C1-C2	112.56(14)	C18-C19-C20	119.06(15)
C3-C2-C1	116.52(16)	C18-C19-C22	122.31(15)
N1-C3-C2	111.63(15)	C20-C19-C22	118.63(15)
N2-C4-C51	109.39(14)	C21-C20-C19	120.42(16)
N1-C5-C41	109.57(15)	C20-C21-C16	120.88(15)
O1-C6-O2	124.93(14)	O3-C22-O4	124.29(15)
O1-C6-C7	116.94(14)	O3-C22-C19	122.63(15)
O2-C6-C7	118.00(14)	O4-C22-C19	113.07(14)

²-X,1-Y,2-Z; ²-X,-Y,1-Z

Table S17. Hydrogen bond geometry (Å, °) of solvent exchanged IRH-5.

D H A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A/°
C1-H1B-O1 ¹	0.99	2.60	3.116(2)	112.7
C2-H2B-O2	0.99	2.59	3.391(2)	138.3
C3-H3A-O1 ¹	0.99	2.56	3.117(2)	115.7
N2-H2-O3 ²	0.81(2)	2.23(2)	2.947(2)	148(2)
N1-H1-O2	0.84(2)	2.38(2)	3.0870(19)	143(2)
O4-H4-O2 ³	0.88(3)	1.69(3)	2.5708(16)	175(2)

¹2-X,1-Y,2-Z; ²+X,+Y,1+Z; ³+X,+Y,-1+Z

Annexe 2. Informations supplémentaires de l'article 2

Table S18. Bond lengths (Å) observed in activated IRH-5.

Type of bond	Length/Å	Type of bond	Length/Å	Type of bond	Length/Å	Type of bond	Length/Å
Zn1-O4	2.2061(19)	N1-C18	1.496(4)	C5-C8	1.487(4)	C14-C15	1.394(4)
Zn1-O4 ¹	2.2061(19)	N1-C19	1.457(5)	C6-C7	1.384(4)	C14-C17	1.510(4)
Zn1-N1	2.086(2)	N2-C20	1.484(4)	C8-C9	1.393(4)	C15-C16	1.386(4)
Zn1-N1 ¹	2.086(2)	N2-C21	1.465(4)	C8-C10 ²	1.412(4)	C18-C22 ¹	1.512(6)
Zn1-N2	2.112(2)	C1-C2	1.496(4)	C9-C10	1.398(4)	C19-C20	1.517(5)
Zn1-N2 ¹	2.112(2)	C2-C3	1.388(4)	C10-C11	1.488(4)	C21-C22	1.525(6)
O1-C1	1.216(3)	C2-C7	1.400(4)	C11-C12	1.395(4)	C11A-C1A	1.721(6)
O2-C1	1.318(3)	C3-C4	1.383(4)	C11-C16	1.399(4)	C12A-C1A	1.746(6)
O3-C17	1.259(3)	C4-C5	1.404(4)	C12-C13	1.387(4)		
O4-C17	1.257(3)	C5-C6	1.395(4)	C13-C14	1.393(4)		

¹2-X,2-Y,2-Z; ²-X,1-Y,1-Z

Annexe 2. Informations supplémentaires de l'article 2

Table S19. Bond angles (°) observed in activated IRH-5.

Type of bond	Angle/°	Type of bond	Angle/°
O41-Zn1-O4	180.0	C6-C5-C4	118.5(3)
N11-Zn1-O41	86.91(9)	C6-C5-C8	120.7(3)
N1-Zn1-O4	86.91(8)	C7-C6-C5	121.1(3)
N1-Zn1-O41	93.09(9)	C6-C7-C2	119.9(3)
N11-Zn1-O4	93.09(9)	C9-C8-C5	117.6(2)
N1-Zn1-N11	180.0	C9-C8-C10 ²	118.7(3)
N11-Zn1-N2	94.48(11)	C10 ² -C8-C5	123.5(2)
N11-Zn1-N21	85.52(11)	C8-C9-C10	123.4(3)
N1-Zn1-N21	94.48(11)	C8 ² -C10-C11	124.3(3)
N1-Zn1-N2	85.52(11)	C9-C10-C8 ²	117.9(3)
N2-Zn1-O4	91.16(9)	C9-C10-C11	117.5(2)
N2-Zn1-O41	88.84(9)	C12-C11-C10	121.4(3)
N21-Zn1-O41	91.16(9)	C12-C11-C16	118.5(3)
N21-Zn1-O4	88.84(9)	C16-C11-C10	119.8(3)
N2-Zn1-N21	180.00(15)	C13-C12-C11	120.7(3)
C17-O4-Zn1	124.82(18)	C12-C13-C14	120.4(3)
C18-N1-Zn1	115.5(2)	C13-C14-C15	119.1(2)
C19-N1-Zn1	105.6(2)	C13-C14-C17	120.9(2)
C19-N1-C18	114.3(3)	C15-C14-C17	119.9(2)
C20-N2-Zn1	103.6(2)	C16-C15-C14	120.3(3)
C21-N2-Zn1	114.4(2)	C15-C16-C11	120.8(3)
C21-N2-C20	114.7(3)	O3-C17-C14	118.0(2)
O1-C1-O2	124.6(3)	O4-C17-O3	125.0(2)
O1-C1-C2	122.2(3)	O4-C17-C14	116.9(2)
O2-C1-C2	113.2(2)	N1-C18-C22 ¹	113.0(3)
C3-C2-C1	119.4(3)	N1-C19-C20	109.0(3)
C3-C2-C7	119.3(3)	N2-C20-C19	110.2(3)
C7-C2-C1	121.2(3)	N2-C21-C22	111.4(3)
C4-C3-C2	120.7(3)	C18 ¹ -C22-C21	116.4(3)
C3-C4-C5	120.4(3)	C11A-C1A-C12A	113.8(4)
C4-C5-C8	120.7(3)		

¹2-X,2-Y,2-Z; ²-X,1-Y,1-Z

Table S20. Hydrogen bond geometry (Å, °) of activated IRH-5.

D H A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A/°
C1-H1B-O11	0.99	2.60	3.116(2)	112.7
C2-H2B-O2	0.99	2.59	3.391(2)	138.3
C3-H3A-O11	0.99	2.56	3.117(2)	115.7
N2-H2-O32	0.81(2)	2.23(2)	2.947(2)	148(2)
N1-H1-O2	0.84(2)	2.38(2)	3.0870(19)	143(2)
O4-H4-O23	0.88(3)	1.69(3)	2.5708(16)	175(2)

¹2-X,1-Y,2-Z; ²+X,+Y,1+Z; ³+X,+Y,-1+Z

Annexe 2. Informations supplémentaires de l'article 2

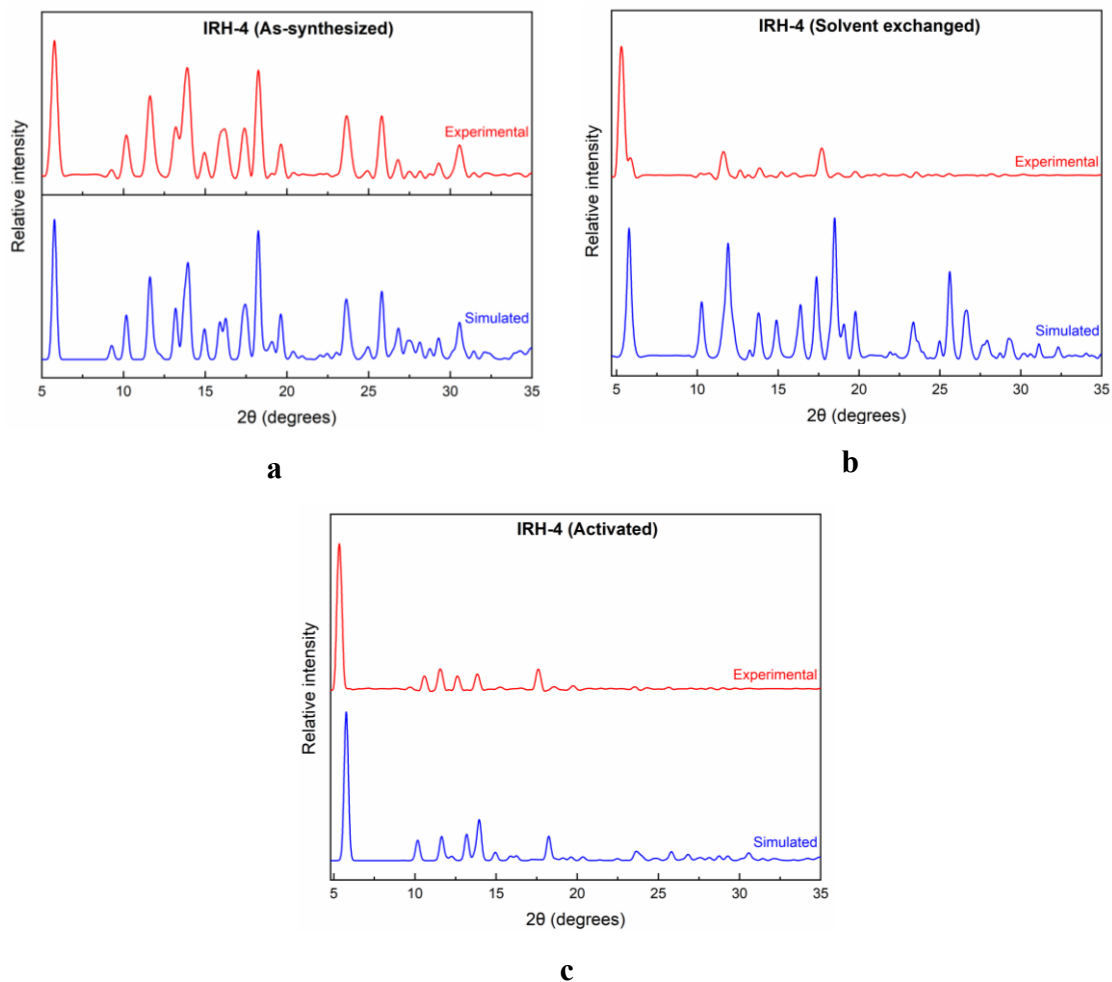


Figure S12. Comparison of the simulated from the SCXRD data and the experimental PXRD patterns. (a)-(c) as-synthesized, solvent exchanged and activated IRHs-4 respectively.

Annexe 2. Informations supplémentaires de l'article 2

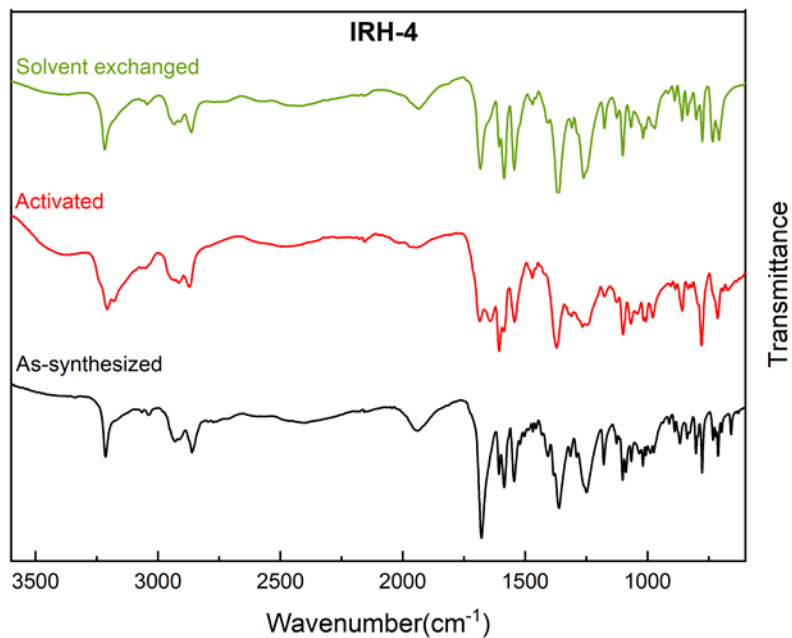


Figure S13. Comparison of FTIR spectra of as-synthesized, solvent exchanged and activated IRHs-4.

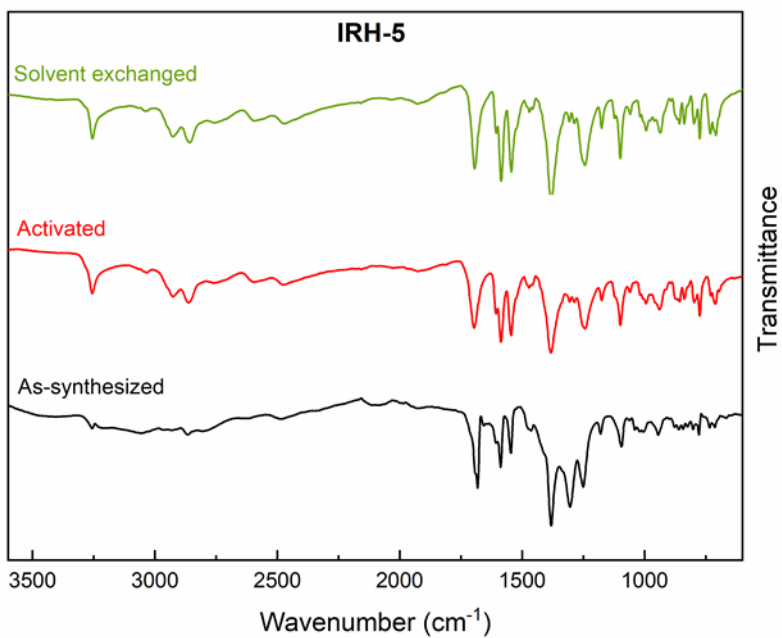


Figure S14. Comparison of FTIR spectra of as-synthesized, solvent exchanged and activated IRHs-5.

Annexe 2. Informations supplémentaires de l'article 2

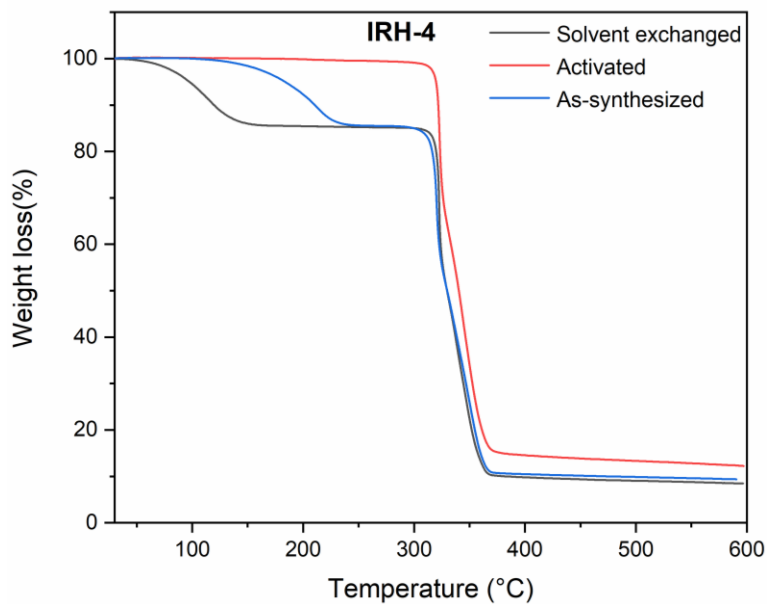


Figure S15. Thermogravimetric analysis curve of as-synthesized, solvent exchange and activated IRHs-5.

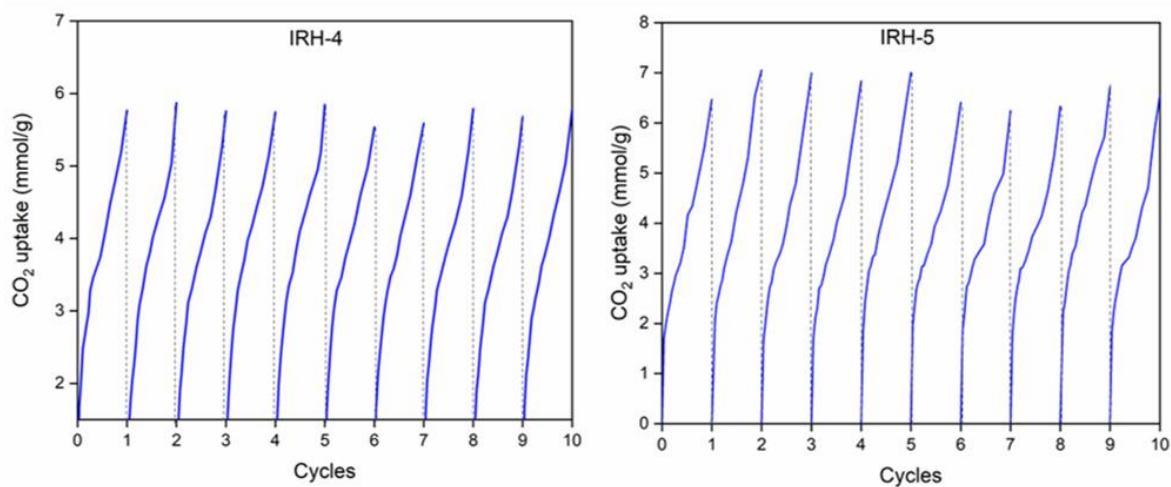


Figure S16. Cycles of adsorption-desorption of CO₂ for IRHs-(4 and 5) respectively.

Annexe 2. Informations supplémentaires de l'article 2

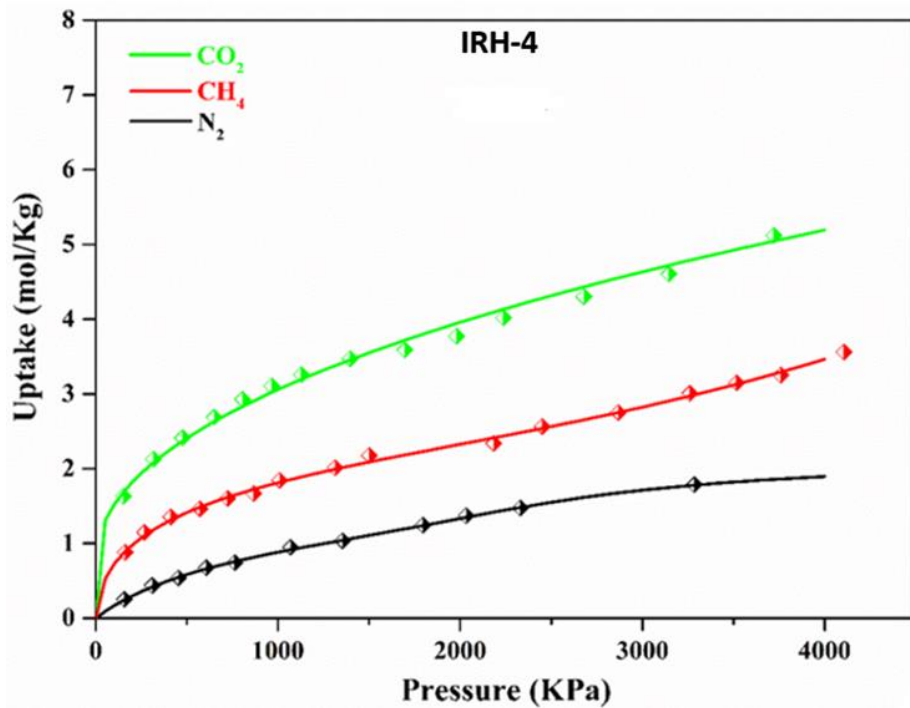


Figure S17 Pure gas isotherms data and dual-site Langmuir–Freundlich (DSLFF) fitting models for IRH-4. DSLFF fitting models are shown in lines, real data in Symbols.

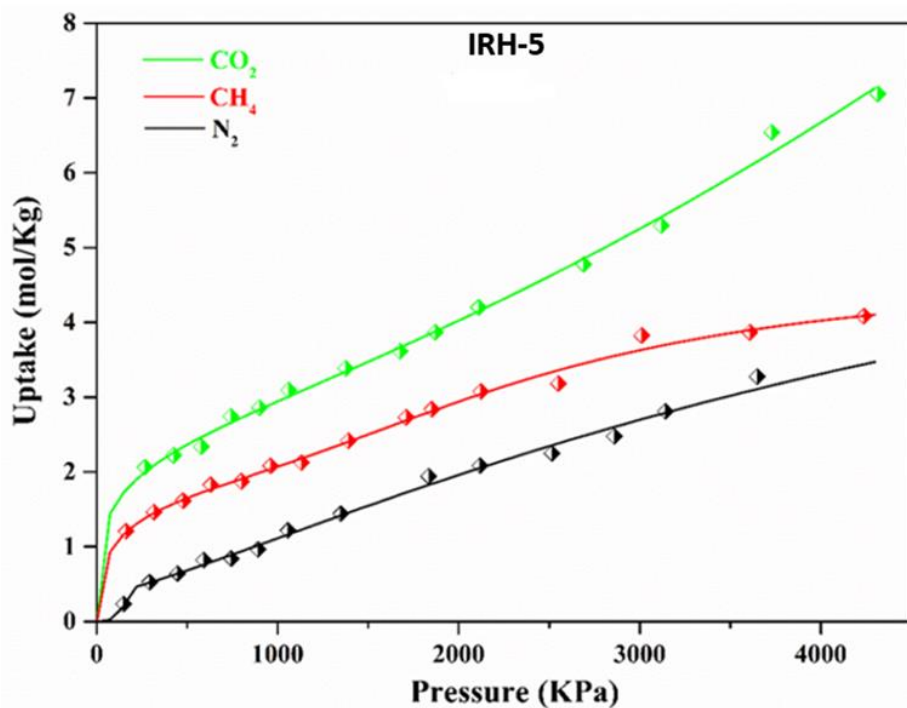


Figure S18. Pure gas isotherms data and dual-site Langmuir–Freundlich (DSLFF) fitting models for IRH-5. DSLFF fitting models are shown in lines, real data in Symbols.

Annexe 2. Informations supplémentaires de l'article 2

Table S21. Dual-site Langmuir–Freundlich model parameters for real adsorption isotherms fitting of IRHs-(4 and 5).

Adsorbent	Adsorbate	q_1	k_1	n_1	q_2	k_2	n_2	R^2
	CO ₂	1.5774	0.0195	3.2×10^{-5}	72.3885	0.0001	0.4993	0.99846
IRH-4	CH ₄	23.9304	0.0082	3.0181	4.7535	0.0393	0.52768	0.99969
	N ₂	0.4638	0.0426	4.8367	1.9805	0.0783	0.9198	0.99980
IRH-5	CO ₂	150.1230	0.0028	1.7631	12.7272	0.0009	0.27895	0.99938
	CH ₄	4.0377	0.0798	0.4205	1.8489	0.0430	2.8609	0.99924
	N ₂	7.2334	0.0188	1.2717	0.3486	0.6637	15.9276	0.99855

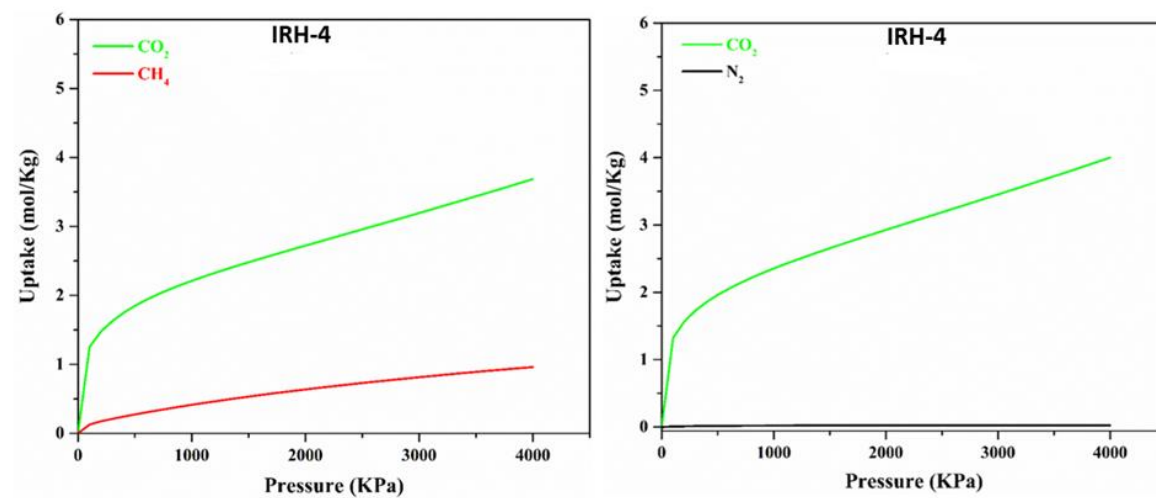


Figure S19. IAST simulated adsorption isotherms for the equimolar (a) CO₂/CH₄ and (b) CO₂/N₂ mixtures at 298 K from IAST for IRH-4.

Annexe 2. Informations supplémentaires de l'article 2

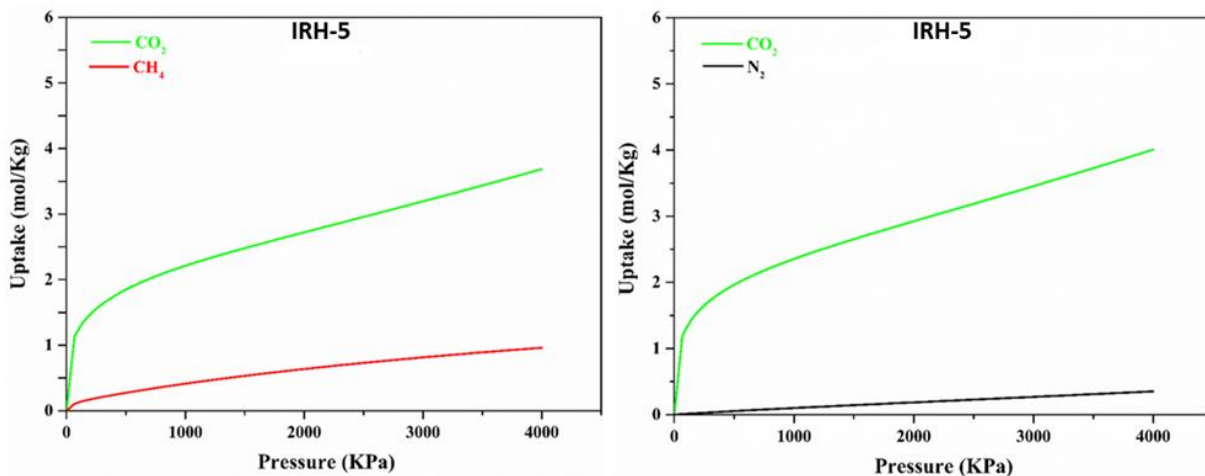


Figure S20. IAST simulated adsorption isotherms for the equimolar CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ mixtures at 298 K for IRH-5.

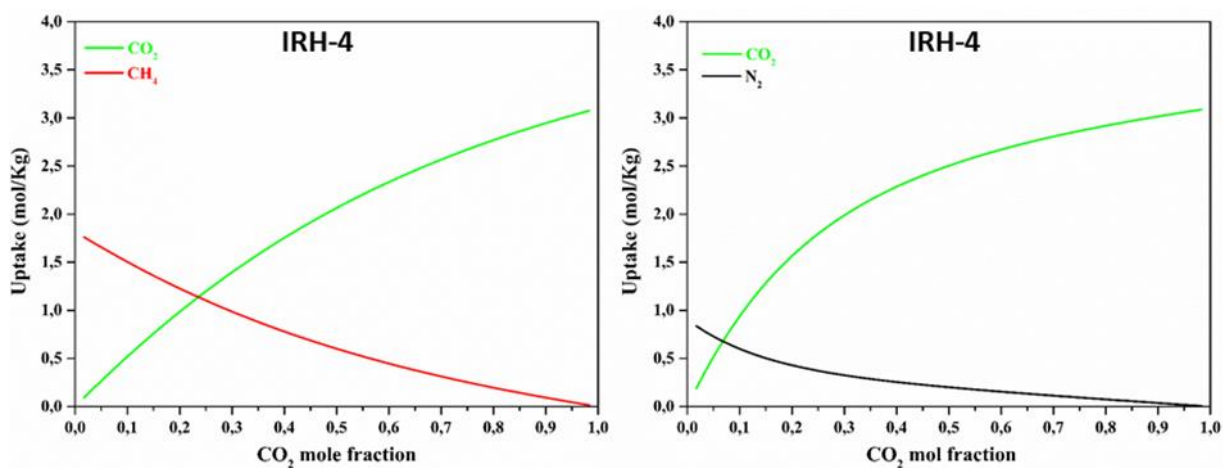


Figure S21. IAST simulated adsorption uptake of CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ mixtures in IRH-4 as a function of CO₂ mole fraction at 298 K and 1000 KPa.

Annexe 2. Informations supplémentaires de l'article 2

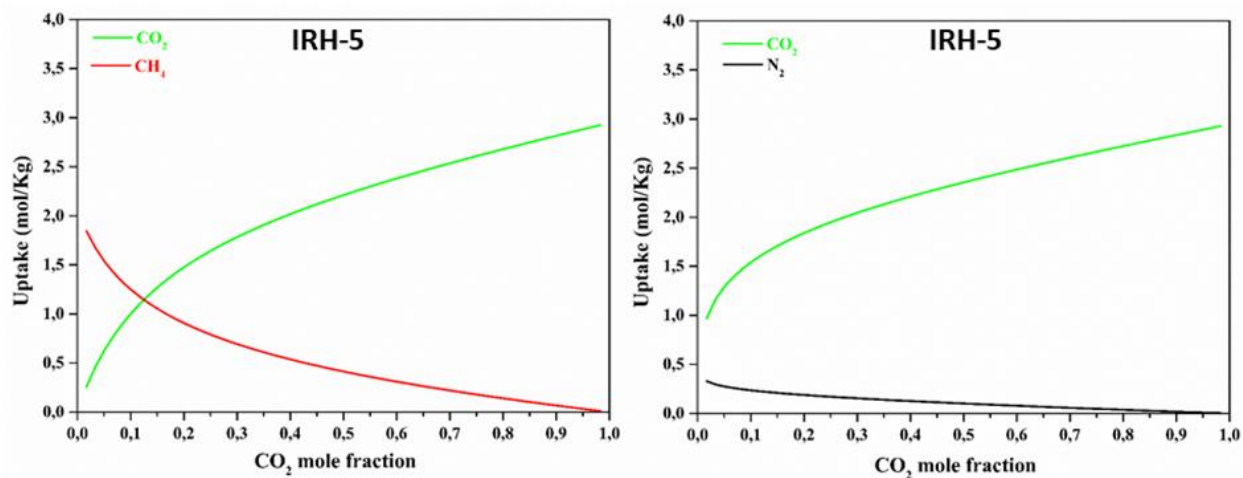


Figure S22. IAST simulated adsorption uptake of CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ mixtures in IRH-5 as a function of CO₂ mole fraction at 298 K and 1000 KPa.

References

- 1) A. L. Spek, *J. Appl. Crystallogr.*, 2003, **36**, 7-13.
- 2) P. Van Der Sluis and A. L. Spek, *Acta Crystallogr.*, 1990, **A46**, 194-201.

Annexe 3

Informations supplémentaires de l'article 3

Design, structural characterization and Hirshfeld surface analysis of Ni(II) and Zn(II) coordination polymers using mixed linker synthetic strategy based on tetratopic and macrocyclic N-donor ligands

Nour Dissem,¹ Najmeddine Ferhi,¹ Thierry Maris² and Adam Duong^{1,*}

¹ Département de Chimie, Biochimie et physique and Institut de Recherche sur l'Hydrogène, Université du Québec à Trois-Rivières, Trois-Rivières, Québec, G9A 5H7, Canada

² Département de Chimie, Université de Montréal, Montréal, Québec, H3C 3J7, Canada

*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: adam.duong@uqtr.ca (A. Duong)

Contents

Figure S1. Comparison of the FTIR spectra of 1 , 2 , H ₄ BPTC and cyclam ligands.....	208
Figure S2. Comparison of the FTIR spectra of 3 , 4 , H ₄ TPTC and cyclam ligands.	208
Figure S3. Thermal atomic displacement ellipsoid plot for 1	209
Figure S4. Thermal atomic displacement ellipsoid plot for 2	209
Figure S5. Thermal atomic displacement ellipsoid plot for 3	210
Figure S6. Thermal atomic displacement ellipsoid plot for 4	210
Table S1. Selected bond distances (Å) and angles (°) for 1	211
Table S2. Hydrogen bond geometry (Å, °) for 1	211
Table S3. Selected bond distances (Å) and angles (°) for 2	211
Table S4. Hydrogen bond geometry (Å, °) for 2	212
Table S5. Selected bond distances (Å) and angles (°) for 3	212
Table S6. Hydrogen bond geometry (Å, °) of 3	212

Annexe 3. Informations supplémentaires de l'article 3

Table S7. Selected bond distances (Å) and angles (°) for 4	213
Table S8. Hydrogen bond geometry (Å, °) of 4	213
Figure S7. Comparison of experimental PXRD patterns (at 25 and 380°C) with simulated patterns from the SCXRD data for 1	214
Figure S8. Comparison of experimental PXRD patterns (at 25 and 380°C) with simulated patterns from the SCXRD data for 2	214
Figure S9. Comparison of experimental PXRD patterns (at 25 and 380°C) with simulated patterns from the SCXRD data for 3	215
Figure S10. Comparison of experimental PXRD patterns (at 25 and 380°C) with simulated patterns from the SCXRD data for 4	215
Figure S11. PXRD pattern of the final residue obtained from the thermal decomposition of 1	216
Figure S12. PXRD pattern of the final residue obtained from the thermal decomposition of 2	216
Figure S13. PXRD pattern of the final residue obtained from the thermal decomposition of 3	217
Figure S14. PXRD pattern of the final residue obtained from the thermal decomposition of 4	217
Figure S15. Thermogravimetric analysis of complex 1	218
Figure S16. Thermogravimetric analysis of complex 2	218
Figure S17. Thermogravimetric analysis of complex 3	219
Figure S18. Thermogravimetric analysis of complex 4	219

Annexe 3. Informations supplémentaires de l'article 3

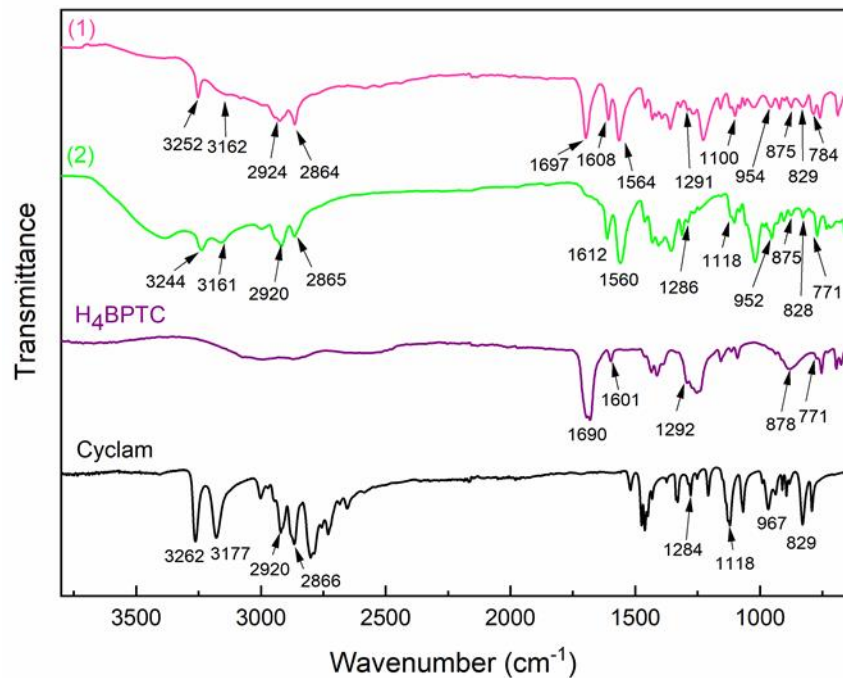


Figure S1. Comparison of the IR spectra of 1, 2, H₄BPTC and cyclam ligands.

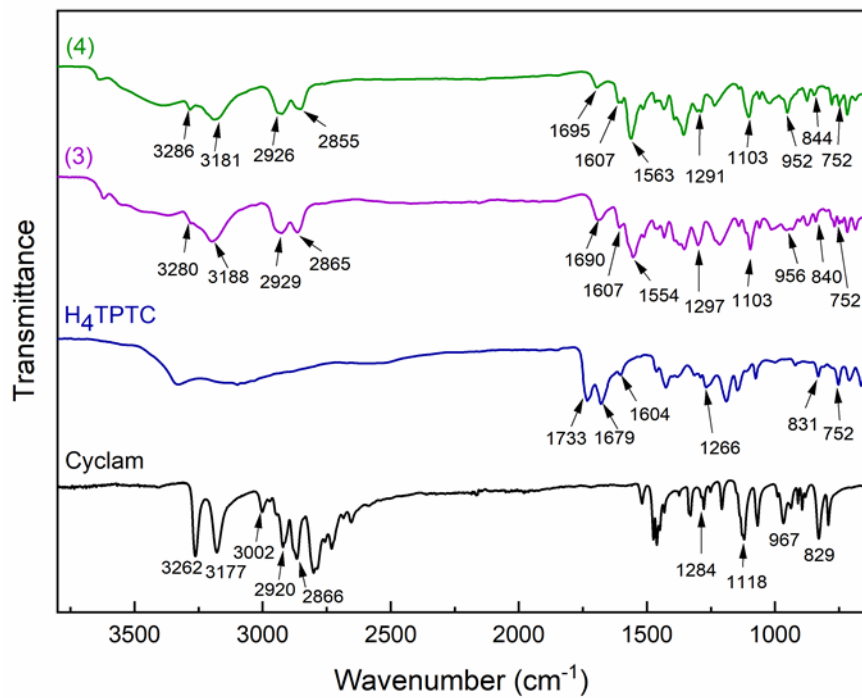


Figure S2. Comparison of the IR spectra of 4, 5, H₄TPTC and cyclam ligands.

Annexe 3. Informations supplémentaires de l'article 3

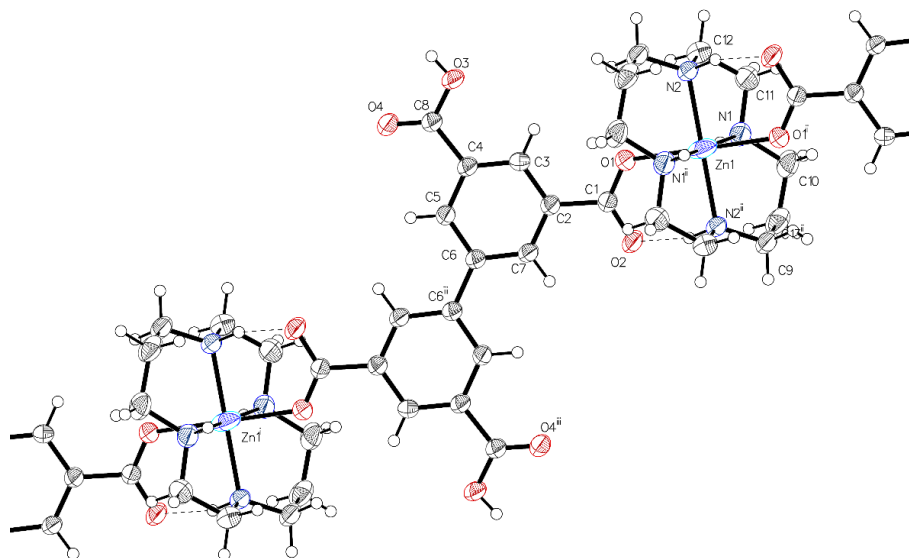


Figure S3. Thermal atomic displacement ellipsoid plot for **1** with the atomic numbering scheme. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level and hydrogen atoms are shown as sphere of arbitrary size.

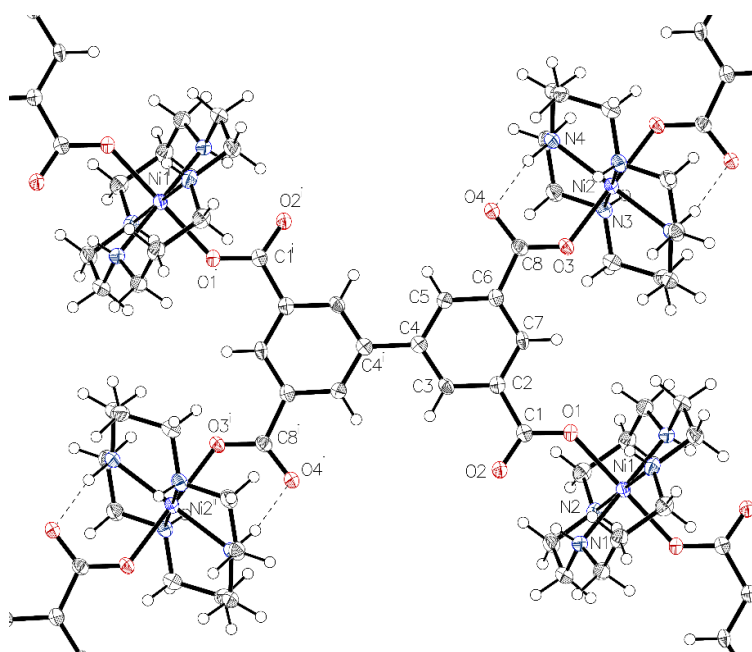


Figure S4. Thermal atomic displacement ellipsoid plot for **2** with the atomic numbering scheme. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level and hydrogen atoms are shown as sphere of arbitrary size.

Annexe 3. Informations supplémentaires de l'article 3

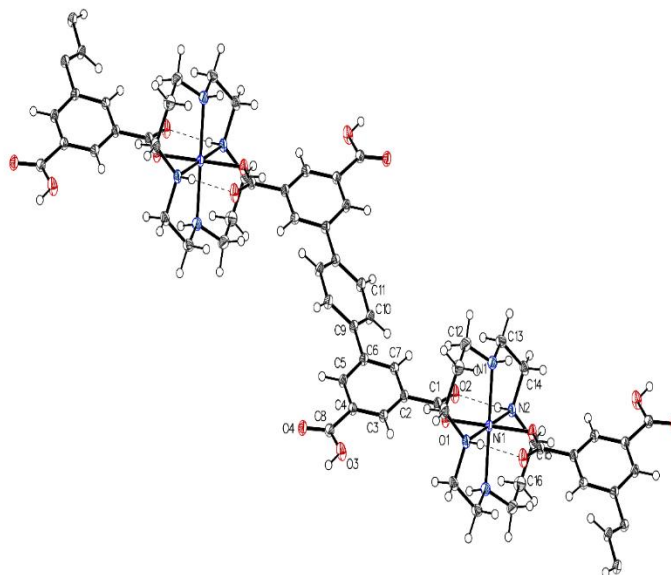


Figure S5. Thermal atomic displacement ellipsoid plot for **3** with the atomic numbering scheme. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level and hydrogen atoms are shown as sphere of arbitrary size.

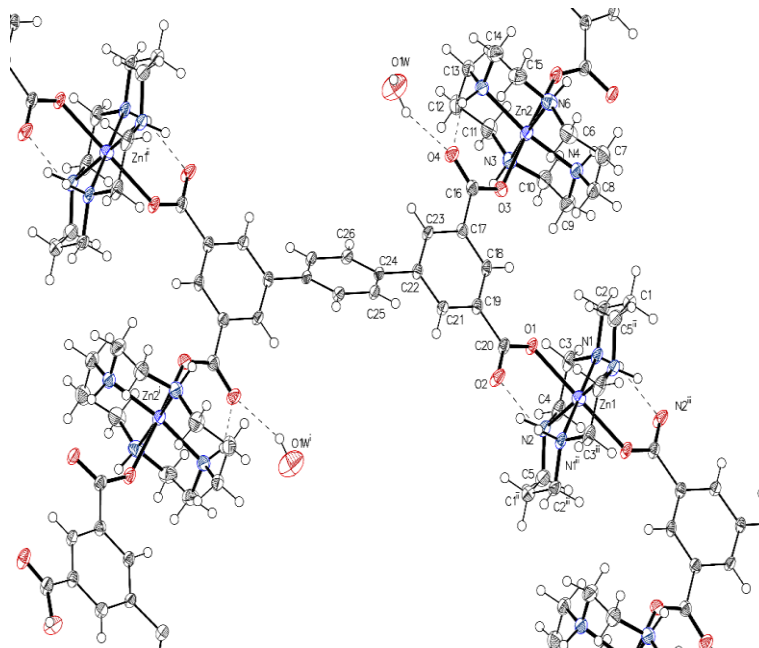


Figure S6. Thermal atomic displacement ellipsoid plot for **4** with the atomic numbering scheme. Ellipsoids are drawn at the 50% probability level and hydrogen atoms are shown as sphere of arbitrary size.

Annexe 3. Informations supplémentaires de l'article 3

Table S1. Selected bond distances (Å) and angles (°) for **1**

Atom–Atom	Length [Å]	Atom–Atom	Length [Å]
Zn1–O1 ^{#1}	2.3707(13)	Zn1–N1 ^{#1}	2.0937(18)
Zn1–O1	2.3707(13)	Zn1–N2	2.0667(16)
Zn1–N1	2.0938(18)	Zn1–N2 ^{#1}	2.0668(16)
Atom–Atom–Atom	Angle [°]	Atom–Atom–Atom	Angle [°]
O1–Zn1–O1 ^{#1}	180.00(8)	N2 ^{#1} –Zn1–O1 ^{#1}	88.40(5)
N1 ^{#1} –Zn1–O1	90.89(6)	N2–Zn1–O1 ^{#1}	91.60(5)
N1 ^{#1} –Zn1–O1 ^{#1}	89.11(6)	N2–Zn1–N1 ^{#1}	95.15(7)
N1–Zn1–O1 ^{#1}	90.89(6)	N2 ^{#1} –Zn1–N1	95.15(7)
N1–Zn1–O1	89.11(6)	N2 ^{#1} –Zn1–N1 ^{#1}	84.85(7)
N1 ^{#1} –Zn1–N1	180.0	N2–Zn1–N1	84.85(7)
N2–Zn1–O1	88.40(5)	N2–Zn1–N2 ^{#1}	180.0
N2 ^{#1} –Zn1–O1	91.60(5)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1: 1-X, -Y, 1-Z

Table S2. Hydrogen bond geometry (Å, °) for **1**

D H A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A/°
O3–H3...O2 ^{#1}	0.82	1.83	2.622(2)	161.2
N1–H1...O4 ^{#2}	0.85(3)	2.31(3)	3.109(2)	156(2)
N2–H2...O2 ^{#3}	0.96(3)	1.92(3)	2.864(2)	165(2)

Table S3. Selected bond distances (Å) and angles (°) for **2**

Atom–Atom	Length [Å]	Atom–Atom	Length [Å]
Ni1–O1	2.114(3)	Ni2–O3	2.153(3)
Ni1–O1 ^{#1}	2.114(3)	Ni2–O3 ^{#2}	2.153(3)
Ni1–N1 ^{#1}	2.057(4)	Ni2–N3	2.076(4)
Ni1–N1	2.057(4)	Ni2–N3 ^{#2}	2.076(4)
Ni1–N2	2.076(4)	Ni2–N4 ^{#2}	2.069(4)
Ni1–N2 ^{#1}	2.076(4)	Ni2–N4	2.069(4)
Atom–Atom–Atom	Angle [°]	Atom–Atom–Atom	Angle [°]
N1 ^{#1} –Ni1–O1 ^{#1}	94.71(14)	N3–Ni2–O3	90.53(13)
N1–Ni1–O1 ^{#1}	85.29(14)	N3 ^{#2} –Ni2–O3 ^{#2}	90.53(13)
N1–Ni1–O1	94.71(14)	N3–Ni2–O3 ^{#2}	89.47(13)
N1 ^{#1} –Ni1–N1	180.0(3)	N3 ^{#2} –Ni2–O3	89.47(13)
N1 ^{#1} –Ni1–N2 ^{#1}	85.86(16)	N3 ^{#2} –Ni2–N3	180.0
N1 ^{#1} –Ni1–N2	94.14(16)	N4 ^{#2} –Ni2–O3	86.02(13)
N1–Ni1–N2	85.86(16)	N4–Ni2–O3 ^{#2}	86.02(13)

Annexe 3. Informations supplémentaires de l'article 3

N1–Ni1–N2 ^{#1}	94.14(16)	N4 ^{#2} –Ni2–O3 ^{#2}	93.98(13)
N2–Ni1–O1 ^{#1}	86.32(14)	N4–Ni2–O3	93.98(13)
N2 ^{#1} –Ni1–O1	86.32(14)	N4 ^{#2} –Ni2–N3	95.13(15)
N2 ^{#1} –Ni1–O1 ^{#1}	93.68(14)	N4 ^{#2} –Ni2–N3 ^{#2}	84.87(15)
N2–Ni1–O1	93.68(14)	N4–Ni2–N3	84.87(15)
N2–Ni1–N2 ^{#1}	180.0		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1: 1-X, -Y, 1-Z; #2: 1-X, 1-Y, -Z

Table S4. Hydrogen bond geometry (Å, °) of **2**

D H A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A/°
N4-H4...O4	0.823	1.998	2.807	167.506

Table S5. Selected bond distances (Å) and angles (°) for **3**

Atom–Atom	Length [Å]	Atom–Atom	Length [Å]
Ni1–O1	2.1228(8)	Ni1–N1 ^{#1}	2.0789(10)
Ni1–O1 ^{#1}	2.1228(8)	Ni1–N2	2.0630(9)
Ni1–N1	2.0789(10)	Ni1–N2 ^{#1}	2.0630(9)
Atom–Atom–Atom	Angle [°]	Atom–Atom–Atom	Angle [°]
O1–Ni1–O1 ^{#1}	180.0	N2–Ni1–O1	93.87(3)
N1 ^{#1} –Ni1–O1 ^{#1}	93.75(4)	N2–Ni1–O1 ^{#1}	86.13(3)
N1 ^{#1} –Ni1–O1	86.25(4)	N2 ^{#1} –Ni1–N1 ^{#1}	85.05(4)
N1–Ni1–O1 ^{#1}	86.25(4)	N2–Ni1–N1 ^{#1}	94.95(4)
N1–Ni1–O1	93.75(4)	N2–Ni1–N1	85.05(4)
N1–Ni1–N1 ^{#1}	180.00(4)	N2 ^{#1} –Ni1–N1	94.95(4)
N2 ^{#1} –Ni1–O1	86.13(3)	N2–Ni1–N2 ^{#1}	180.0
N2 ^{#1} –Ni1–O1 ^{#1}	93.87(3)		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#1: 1-X, -Y, 1-Z;

Table S6. Hydrogen bond geometry (Å, °) of **3**

D–H...A [Å]	d(D–H) [Å]	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	<(DHA) [°]
N2–H2...O2	0.857(17)	2.043(17)	2.8411(13)	154.7(15)
O3–H3...O2 ^{#2}	0.82(2)	1.80(2)	2.5998(12)	166(2)
C15–H15A...O1 ^{#3}	0.99	2.63	3.1302(15)	111.1
C16–H16B...O4 ^{#4}	0.99	2.62	3.3501(16)	130.7

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#2: -1+X, +Y, +Z; #3: 1-X, -Y, 1-Z; #4: 1+X, -1+Y, +Z;

Annexe 3. Informations supplémentaires de l'article 3

Table S7. Selected bond distances (Å) and angles (°) for **4**

Atom–Atom	Length [Å]	Atom–Atom	Length [Å]
Zn1-O1 ^{#1}	2.2805(19)	Zn2-O3	2.169(2)
Zn1-O1	2.2805(19)	Zn2-O5	2.272(2)
Zn1-N1 ^{#1}	2.082(2)	Zn2-N5	2.078(3)
Zn1-N1	2.082(2)	Zn2-N3	2.108(3)
Zn1-N2	2.104(3)	Zn2-N4	2.106(3)
Zn1-N2 ^{#1}	2.104(3)	Zn2-N6	2.108(3)
Atom–Atom–Atom	Angle [°]	Atom–Atom–Atom	Angle [°]
N1 ^{#1} -Zn1-O1	95.82(8)	N5-Zn2-O5	84.23(9)
N1-Zn1-O1	84.18(8)	N3-Zn2-O3	91.04(9)
N1-Zn1-O1 ^{#1}	95.82(8)	N3-Zn2-O5	90.77(9)
N1 ^{#1} -Zn1-O1 ^{#1}	84.18(8)	N3-Zn2-N5	97.48(11)
N1 ^{#1} -Zn1-N1	180.0	N4-Zn2-O3	90.98(9)
N2-Zn1-O1 ^{#1}	92.80(9)	N4-Zn2-O5	87.17(9)
N2-Zn1-O1	87.20(9)	N4-Zn2-N5	171.26(10)
N2 ^{#1} -Zn1-O1 ^{#1}	87.20(9)	N4-Zn2-N3	84.18(11)
N2 ^{#1} -Zn1-O1	92.80(9)	N6-Zn2-O3	95.27(9)
N2 ^{#1} -Zn1-N1	94.59(10)	N6-Zn2-O5	82.82(10)
N2-Zn1-N1	85.41(10)	N6-Zn2-N5	84.88(11)
N2-Zn1-N1 ^{#1}	94.59(1)	N6-Zn2-N3	172.93(10)
N2 ^{#1} -Zn1-N1 ^{#1}	85.41(10)	N6-Zn2-N4	92.51(11)
N2 ^{#1} -Zn1-N2	180.0		

Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

#2: -1+X, +Y, +Z; #3: 1-X, -Y, 1-Z; #4: 1+X, -1+Y, +Z;

Table S8. Hydrogen bond geometry (Å, °) of **4**

D H A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A/°
O8-H8...O2	0.820	1.697	2.515	175.715
N5-H5...O4	0.910	2.132	2.890	140.148
O1w-H1wa-O4	0.850	2.059	2.851	154.866

Annexe 3. Informations supplémentaires de l'article 3

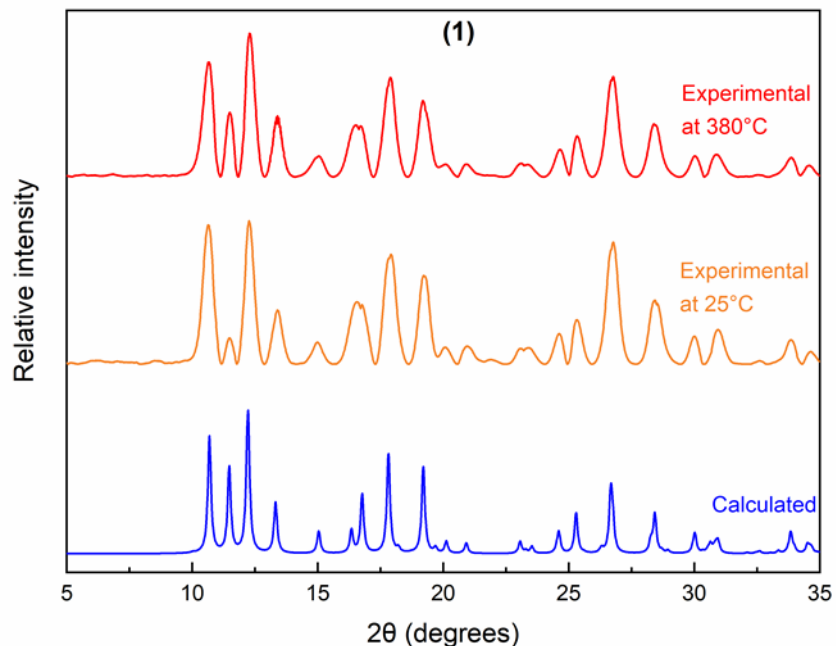


Figure S7. Comparison of experimental PXRD patterns (at 25 and 380°C) with simulated patterns from the SCXRD data for **1**.

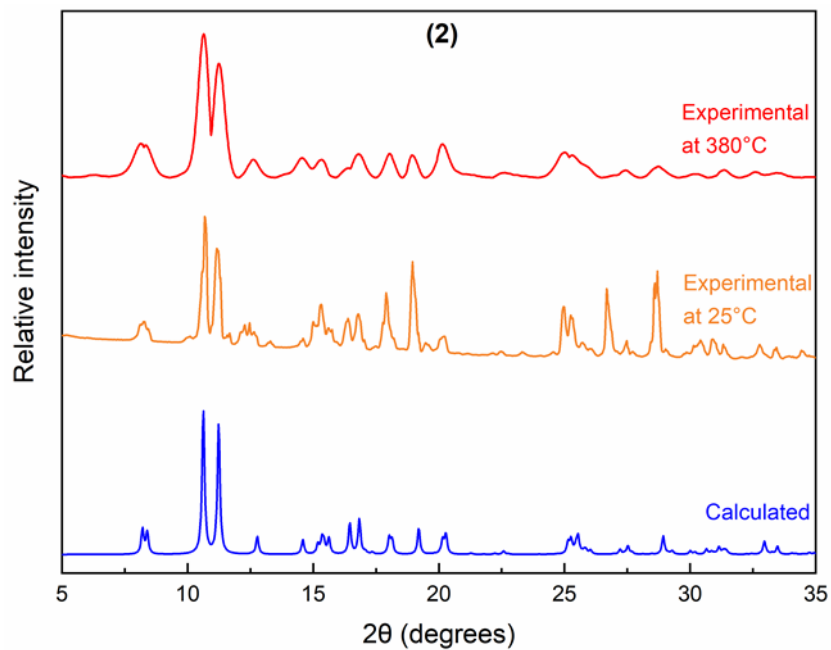


Figure S8. Comparison of experimental PXRD patterns (at 25 and 380°C) with simulated patterns from the SCXRD data for **2**.

Annexe 3. Informations supplémentaires de l'article 3

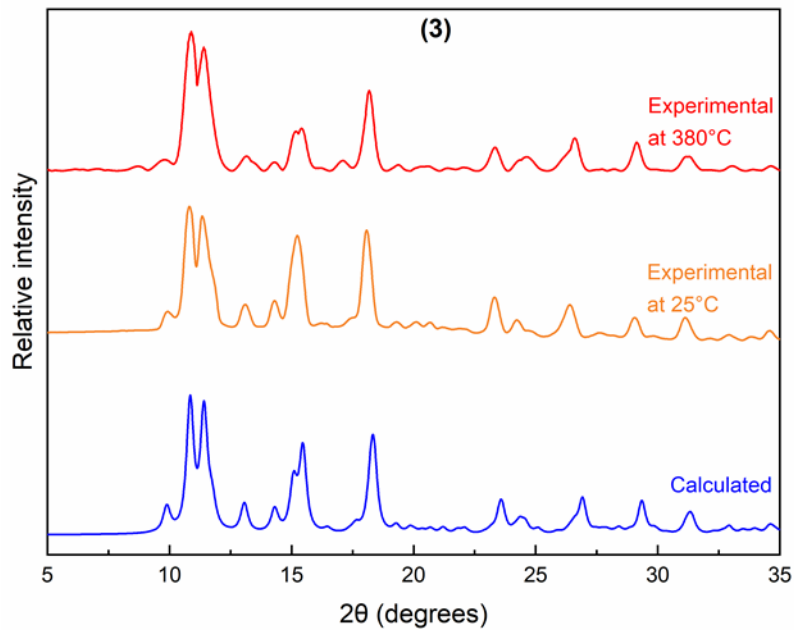


Figure S9. Comparison of experimental PXRD patterns (at 25 and 380°C) with simulated patterns from the SCXRD data for **3**.

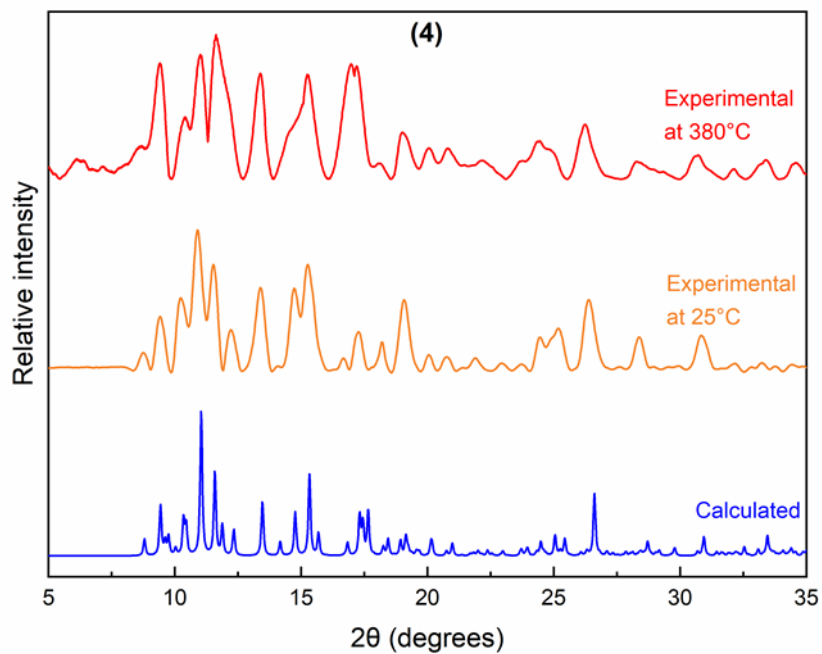


Figure S10. Comparison of experimental PXRD patterns (at 25 and 380°C) with simulated patterns from the SCXRD data for **4**.

Annexe 3. Informations supplémentaires de l'article 3

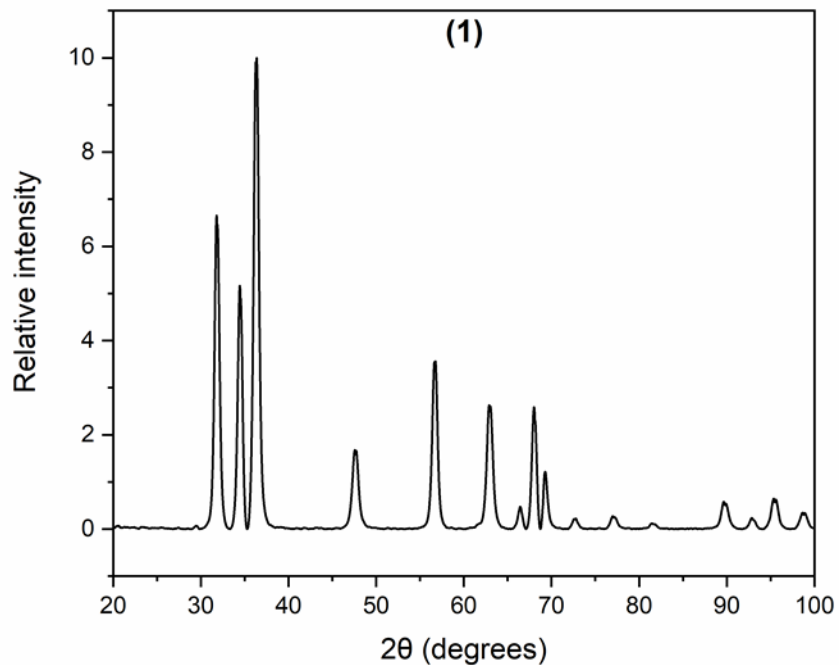


Figure S11. PXRD pattern of the final residue (ZnO) obtained from the thermal decomposition of **1** [1].

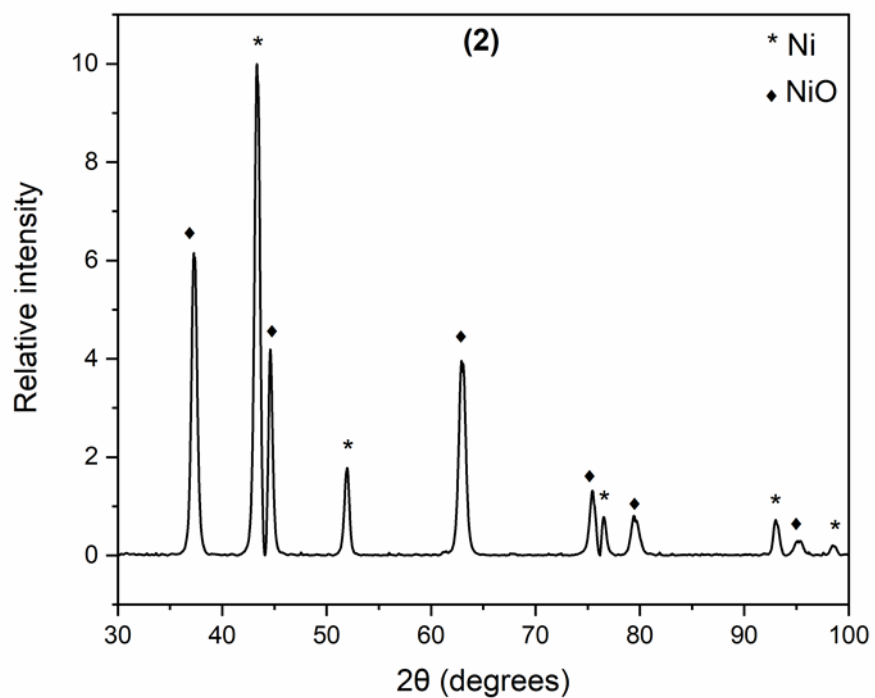


Figure S12. PXRD pattern of the final residue (Ni and NiO) obtained from the thermal decomposition of **2** [2].

Annexe 3. Informations supplémentaires de l'article 3

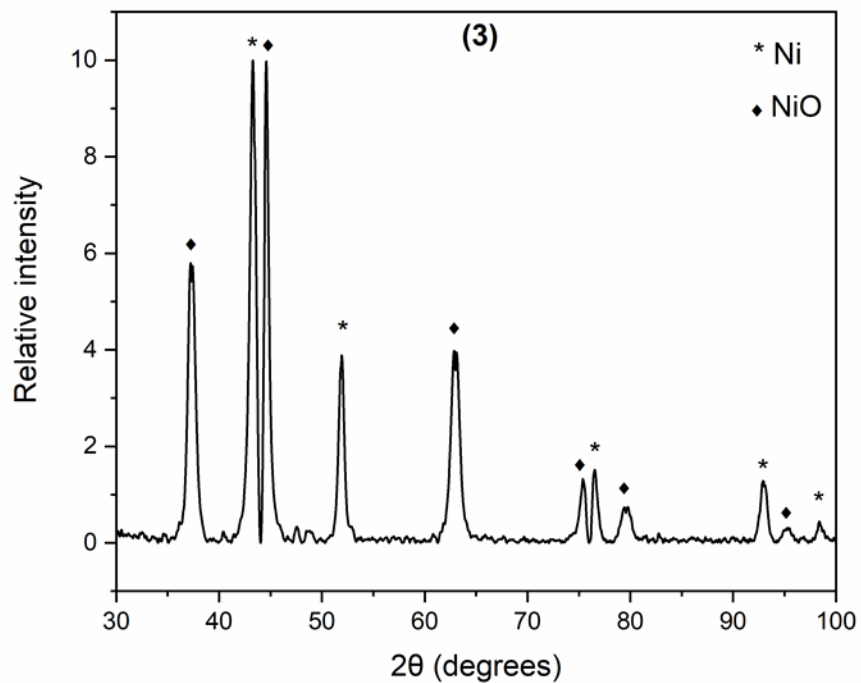


Figure S13. PXRD pattern of the final residue (Ni and NiO) obtained from the thermal decomposition of **3** [2].

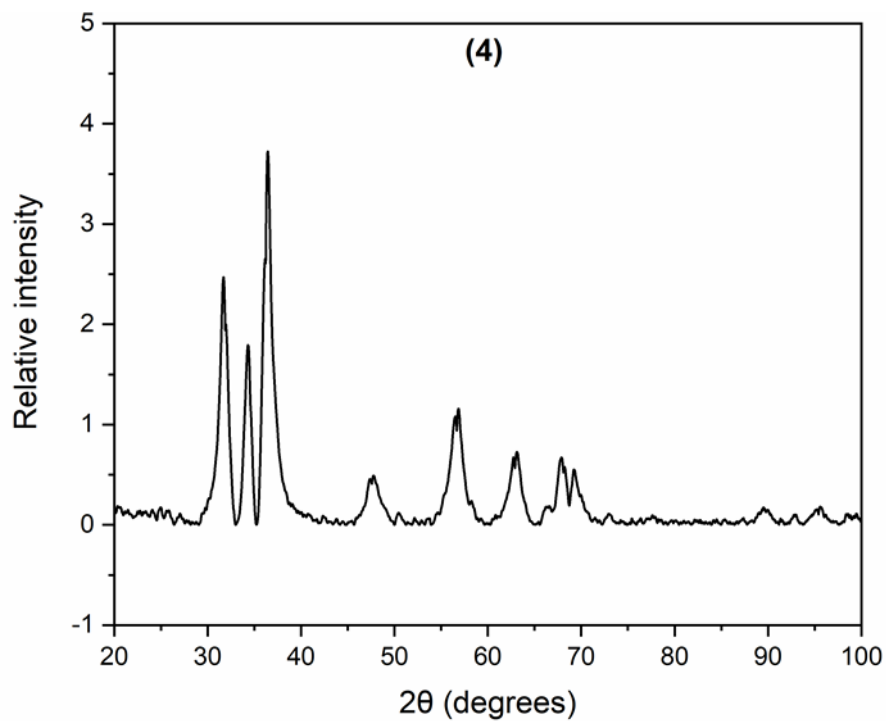


Figure S14. PXRD pattern of the final residue (ZnO) obtained from the thermal decomposition of **4** [1].

Annexe 3. Informations supplémentaires de l'article 3

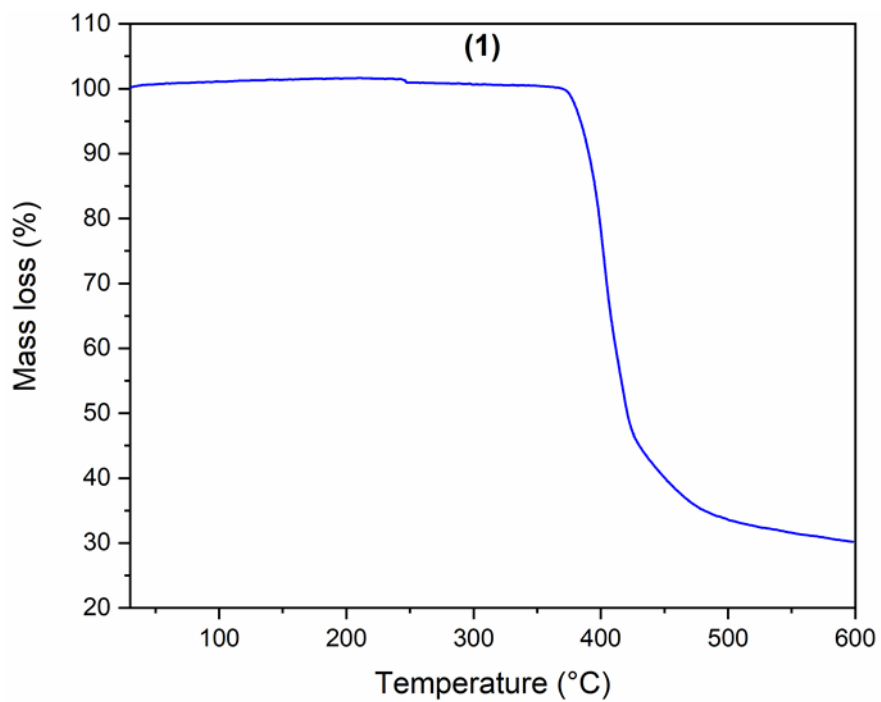


Figure S15. Thermogravimetric analysis of 1.

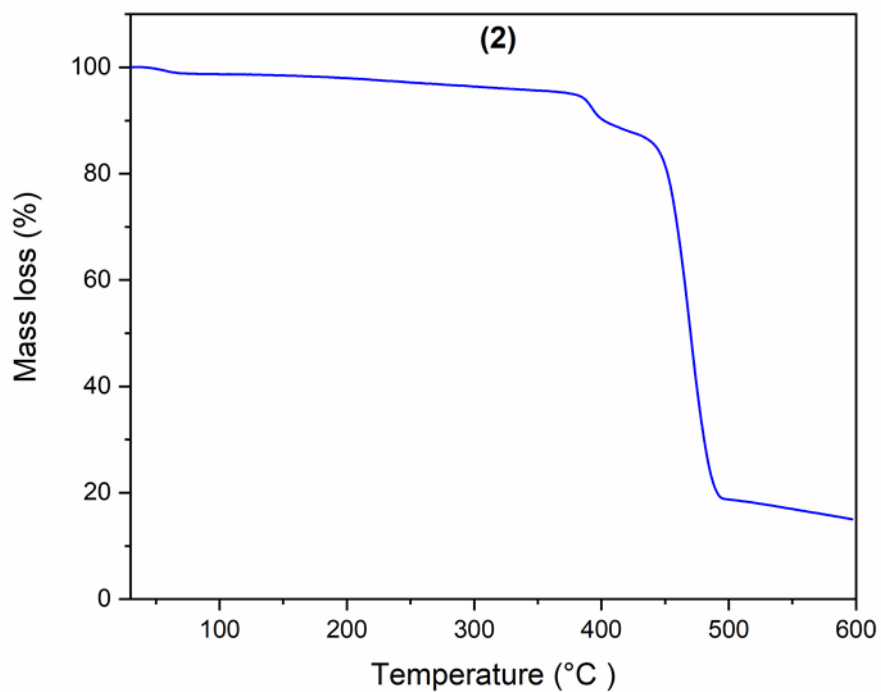


Figure S16. Thermogravimetric analysis of 2.

Annexe 3. Informations supplémentaires de l'article 3

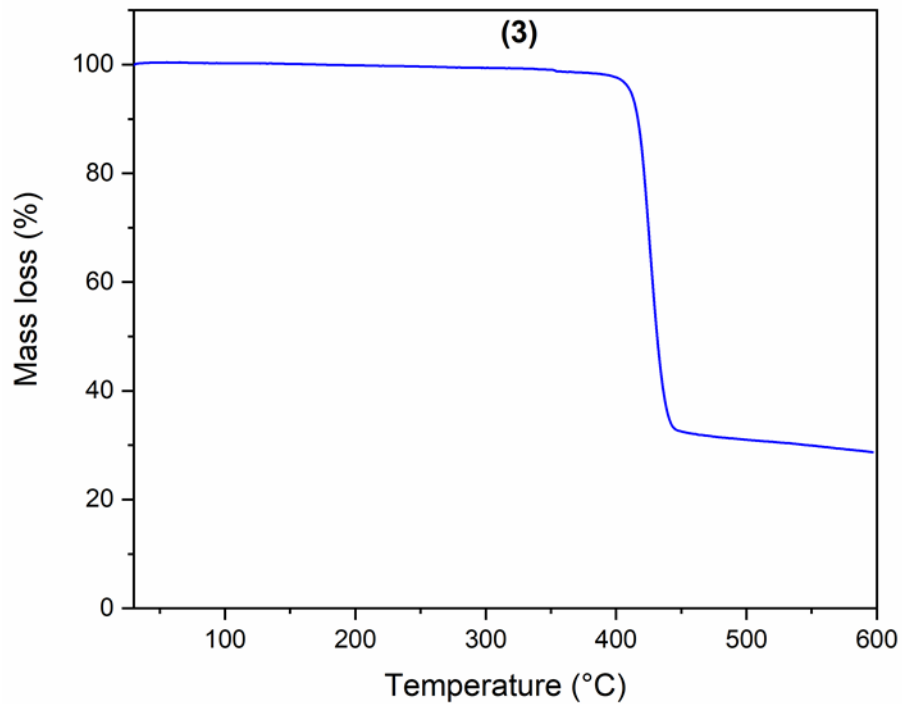


Figure S17. Thermogravimetric analysis of 3.

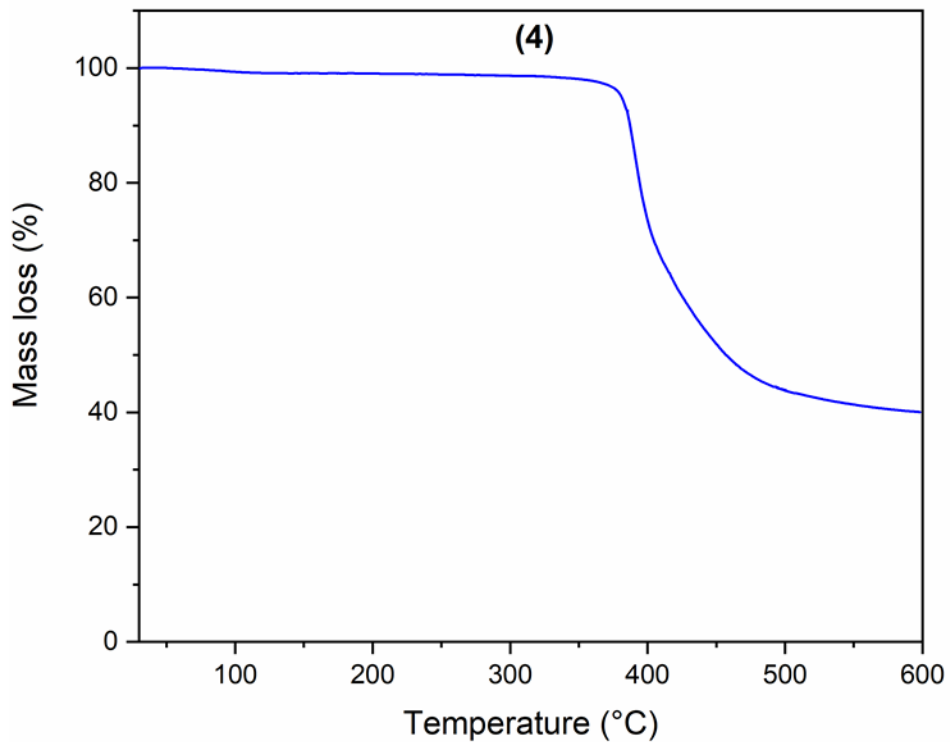


Figure S18. Thermogravimetric analysis of 4.

Annexe 3. Informations supplémentaires de l'article 3

[1] Z. Ahmad, F. UllahKha, S. Mahmood, T. Mahmood, A. Shamim, Different Approaches for the Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles, *Open J. Chem.* 1 (2018) 19–25. <https://doi.org/10.30538/psrp-ojc2018.0003>.

[2] M. Niculescu, P. Budrugaec, Structural characterization of nickel oxide obtained by thermal decomposition of polynuclear coordination compound $[\text{Ni}_2(\text{OH})_2(\text{H}_3\text{CCH}(\text{OH})\text{COO}^-)_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}]_n$, *Rev. Roum. Chim.* 58 (2013) 381-386.