

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

CONCEPTION DE NOUVEAUX POLYMÈRES DE COORDINATION POREUX
POUR DES APPLICATIONS ÉNERGÉTIQUES :
ÉTUDES EXPÉRIMENTALES ET SIMULATIONS MOLÉCULAIRES

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

PAR
MOHAMED ESSALHI

JUIN 2024

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

SERVICE DE LA BIBLIOTHÈQUE

AVERTISSEMENT

L'auteur 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 de cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie 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

| | |
|----------------|-------------------------------------|
| Mihaela Cibian | Directrice de recherche (2023/2024) |
| Adam Duong | Directeur de recherche (2020/2022) |

Membres de jury d'évaluation de la thèse

| | |
|-------------------|-------------------|
| Phuong Nguyen-Tri | Président de jury |
|-------------------|-------------------|

| | |
|----------------------|--------------------|
| François Brouillette | Évaluateur interne |
|----------------------|--------------------|

| | |
|---------------|--------------------|
| Frank Schaper | Évaluateur externe |
|---------------|--------------------|

| | |
|----------------|-------------------------|
| Mihaela Cibian | Directrice de recherche |
|----------------|-------------------------|

Thèse soutenue le : 04 avril 2024.

« Si vous pouvez l'imaginer, vous pouvez le créer. Si vous pouvez le rêver, vous pouvez le devenir »

« If you can imagine it, you can make it. If you can dream it, you can become it »

William Arthur Ward (1921-1994)

Remerciements

J'adresse mon immense gratitude à ma directrice de recherche, la professeure Mihaela Cibian ainsi que mon ancien directeur de recherche, le professeur Adam Duong pour leur soutien durant cette thèse, de m'avoir accordé leur confiance et d'avoir su me faire profiter de leur expertise dans le domaine des matériaux avancés. Je les remercie non seulement pour leur dynamisme, leur ingéniosité et leur rigueur scientifique, mais aussi pour leur générosité, leur grand cœur et leur soutien permanent. Leurs précieux conseils, leur disponibilité et leur enthousiasme ont été d'une importance inestimable pour la réussite de mes travaux de recherche.

À cette occasion, je remercie vivement l'Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR), le département de la Chimie Biochimie et Physique (DCBP), l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène (IRH) et l'Institut de l'Innovation en Éco-matériaux, Écoproduits et Éco-énergies à base de biomasse (I2E3) pour la mise à disposition des différentes instrumentations d'analyses pour réaliser les travaux de cette thèse. Je remercie particulièrement Marie-Ève Marchand-Lamarche, Anik Surprenant et Raphaël Gervais Lavoie ainsi que l'ensemble du personnel de l'IRH et l'UQTR pour leurs précieuses aides et soutiens.

Mes plus vifs remerciements vont au Dr. Thierry Maris de l'Université de Montréal (UdeM), pour son soutien précieux pour la résolution des structures cristallographiques. Je remercie également le professeur Pierre D. Harvey de l'Université de Sherbrooke (UdeS) pour son soutien pour la réalisation des études de photoluminescence. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes collègues Dr. Midhun Mohan, Najmeddine Ferhi, Adela Abidi et Nour Dissem pour leur professionnalisme, leur travail collaboratif et pour tout le temps agréable que nous avons passé ensemble au laboratoire.

Je remercie vivement Agnès Lejeune et Keziah Milette pour la réalisation des analyses de microscopie électronique. Je souhaite remercier également le professeur Cyril Muehlethaler pour sa généreuse permission d'utiliser sa plateforme de microscopie optique. Par la même occasion, je remercie infiniment Jocelyn Bouchard et Jean-Philippe

Marineau pour leur inestimable soutien pour l'utilisation des instruments au laboratoire d'analyse chimique de l'UQTR.

Mes remerciements ne seront pas complets sans remercier infiniment Dr. Sadesh Kumar Natarajan, Dr. Follivi Kloutse Ayevide et Dr. Benjamin Angers pour leur soutien technique. Un grand merci à *Micromeritics Analysis* pour les analyses de surface et de porosité des échantillons.

Que tous les membres de mon équipe de recherche trouvent dans mes mots l'expression de ma plus profonde gratitude. Qu'ils soient remerciés pour leur aide quotidienne et l'ambiance conviviale au sein de l'équipe. Je remercie tous ceux qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Je remercie infiniment tous les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail. Je voudrais les remercier pour leur temps, leur expertise et leur effort consacrés à l'évaluation de mon travail.

Mes plus profonds remerciements vont à mes chers parents et mes chères sœurs, mes neveux et mes nièces pour leur amour inépuisable et leurs encouragements durant ces longues années d'étude.

Résumé

À la lumière de nos jours, les effets dévastateurs du réchauffement climatique sont de plus en plus ressentis dans les quatre coins du monde, signalant ainsi le besoin immanent des ressources d'énergie propres et des solutions efficaces pour réduire les émissions excessives du gaz carbonique (CO₂). Feux de forêts, inondations et sécheresse, sont tous des alarmes éloquentes sur le début du scénario circonstanciel d'un siècle d'utilisation des ressources d'énergie polluantes. Sommet après sommet, les efforts politiques s'intensifient pour lutter contre les enjeux du réchauffement planétaire. Par conséquent, nombreux pays ont commencé d'établir de nouvelles stratégies de transition énergétique, qui consistent principalement à remplacer les énergies polluantes par les sources des énergies propres tel que l'énergie électrique obtenus à partir de sources propres telles que l'énergie solaire, l'hydrogène vert, l'énergie éolienne et hydraulique.

Pour assurer une transition énergétique rapide qui réponde aux différents besoins technologiques et un coût raisonnable, la recherche scientifique s'est intensifiée ces dernières décennies pour concevoir les matériaux de base et développer la technologie et l'ingénierie qui encadrent les nouvelles plateformes d'énergie propre, telles que les navires propulsés par le moteur à hydrogène, les véhicules électriques et à pile d'hydrogène, etc.

Les matériaux poreux fonctionnels sont parmi les matériaux avancés de pointe largement utilisés dans les différents systèmes énergétiques. Une famille particulière de polymères de coordination poreux (MOFs) a retenu l'attention des scientifiques de matériaux en raison de leurs propriétés prometteuses pour plusieurs applications potentielles telles que la séparation et le stockage des gaz et d'énergie. Grâce à leurs surfaces spécifiques élevées, leur porosité modulable ainsi que leurs surfaces fonctionnelles, les MOFs sont des matériaux de choix pour accueillir sélectivement les espèces chimiques ciblées, les retenir dans des conditions prédéfinies et les libérer aux moments désirés. Ces propriétés décrivent méticuleusement le potentiel des MOFs pour servir d'excellente plateforme pour les technologies de stockage d'énergie. Les travaux de recherche continuent pour développer des MOFs moins coûteux, augmenter leurs stabilités chimiques et thermiques et améliorer leur sélectivité et leurs capacités de stockage de gaz et d'énergies.

Dans cette perspective, la présente dissertation porte sur la conception rationnelle de nouvelles séries de polymères de coordination microporeux en utilisant un système

aromatique (s-heptazine) riche en azote et la série des terres rares. Nous avons examiné les différentes possibilités de coordination de ces deux entités et nous avons étudié leurs systèmes cristallographiques et optimisé la formation de plusieurs réseaux de coordination microporeux à la base de ces deux précurseurs. Nous avons étudié la stabilité thermique et chimique ainsi que la porosité des différents matériaux synthétisés et nous avons étudié l'adsorption sélective du CO₂ de ces matériaux dans des conditions de pression et de température ambiantes. L'ingénierie cristalline a permis l'ajustement de la taille et la forme des pores des réseaux de coordination synthétisés afin d'augmenter leur sélectivité pour le CO₂. De plus, nous avons aussi utilisé les outils de simulation moléculaire pour étudier l'adsorption sélective du gaz H₂S par les réseaux de coordination poreux à base du s-heptazine dans les conditions ambiantes pour des mélanges binaires simulant l'air et le biogaz.

Mots clés : Polymères de coordination poreux, Metal-Organic Frameworks, Cyamelurate, S-heptazine, Lanthanoïdes, Diffraction des rayons-X, Capture du CO₂, Capture du H₂S, Adsorption et séparation de gaz.

Abstract

Nowadays, the devastating effects of global warming are increasingly being felt in all parts of the earth, highlighting the urgent need for clean energy resources and effective solutions to reduce excessive carbon dioxide (CO₂) emissions. Forest fires, floods, and droughts are eloquent alarm signals for the scenario of a century in which polluting energy resources have been used to fuel the main engines of technological, economic, and social progress. From summit to summit, political resolutions pile up to combat the challenges of global warming. At the same time, many countries have started building new energy transition chains, which mainly consist of replacing polluting energy with green hydrogen and electrical energy from clean sources such as solar, wind, and hydropower. To ensure a rapid energy transition that meets diverse technological needs at a reasonable cost, scientific research in recent decades has focused intensively on developing materials, technologies, and processes to support new clean energy platforms (e.g., ships powered by water electrolyzers electric vehicles, and hydrogen vehicles).

Functional porous materials are among the most advanced materials widely used in various energy systems. The family of Metal-Organic Frameworks (MOFs) has attracted the attention of materials scientists due to their promising properties for various potential applications such as the separation and storage of gases and energy. Due to their high specific surface areas and tunable porosity, as well as their functional internal surfaces, MOFs are the materials of choice for selectively accommodating desired chemical species, holding them under predefined conditions, and releasing them at desired times. These properties accurately describe the potential of MOFs to serve as an excellent platform for energy storage technologies. Scientific research continues to design less expensive MOFs, increase their chemical and thermal stabilities, and improve their selectivity for gases and their storage capacities for gas and other forms of energy.

In this perspective, the present dissertation focuses on the rational design of a new series of coordination polymers and microporous MOFs using a nitrogen-rich aromatic system (S-heptazine) with rare earth metals. We examined the different possibilities of coordination of the two entities as well as used and studied their crystallographic systems favoring the formation of microporous organometallic networks.

We investigated the thermal and chemical stability as well as the porosity of the synthesized materials and studied the selective adsorption of CO₂ of these materials under ambient pressure and temperature conditions. Crystal engineering has allowed the adjustment of the size and shape of the pores of the metal-organic networks to increase their selectivity for CO₂. Furthermore, we have used molecular simulation tools to study the selective adsorption of H₂S under ambient conditions for binary mixtures simulating air and biogas.

Keywords: Porous coordination polymers, Metal-Organic Frameworks, Cyamelurate, S-heptazine, Lanthanoïdes, X-ray diffraction, CO₂ capture, H₂S capture, Gaz adsorption and separation.

Table des Matières

| | |
|---|------|
| Remerciement..... | i |
| Résumé..... | iii |
| Abstract..... | v |
| Table des matières..... | vii |
| Liste des Figures..... | x |
| Liste des Tableaux..... | xiv |
| Liste des Schémas..... | xv |
| Liste des Équations..... | xvi |
| Listes des Abréviations et Nomenclatures..... | xvii |
| Préambule..... | 1 |
| Introduction générale..... | 3 |
| Chapitre I. Réseau de coordination poreux : état de l'art..... | 6 |
| I. Généralité sur les matériaux poreux..... | 7 |
| I.1. Porosité et matériau poreux..... | 7 |
| I.2. Techniques d'analyse de porosité..... | 8 |
| II. Les réseaux de coordination poreux..... | 12 |
| II.1. Contexte historique..... | 12 |
| II.2. Émergence des <i>Metal-Organic Frameworks</i> (MOFs)..... | 16 |
| II.3. Conception des MOFs..... | 17 |
| II.4. Méthode de synthèse des MOFs..... | 20 |
| II.5. Expansion des structures des MOFs..... | 22 |
| II.6. Fonctionnalisation des MOFs..... | 23 |
| II.7. Application et grandes avancées des MOFs..... | 25 |
| Chapitre II. Matériels et méthodologies..... | 48 |
| I. Introduction..... | 49 |
| II. Conception de projet..... | 49 |
| III. Choix de ligand organique..... | 50 |

| | | |
|----------------------|--|------------|
| III.1. | Généralité sur le système s-heptazine | 50 |
| III.2. | Synthèse organique et organométallique | 52 |
| IV. | Matériels et méthodes..... | 54 |
| IV.1. | Techniques de caractérisation..... | 54 |
| IV.2. | Mesures d'adsorption..... | 58 |
| IV.3. | Simulations moléculaires | 61 |
| Chapitre III. | Nouveaux réseaux organométalliques à base du système s-heptazine.... | 67 |
| I. | Introduction | 70 |
| II. | Procédure de synthèse..... | 73 |
| III. | Étude structurelle..... | 73 |
| III.1. | Analyse cristallographique..... | 73 |
| III.2. | Analyse Hirshfeld | 78 |
| IV. | Caractérisations | 82 |
| V. | Étude de photoluminescence | 86 |
| V.1. | Signature photo-physique du ligand Cy..... | 86 |
| V.2. | Calculs DFT et TDDFT sur le noyau Cy | 88 |
| V.3. | Propriétés photo-physiques des réseaux Ln-Cy | 90 |
| VI. | Conclusion..... | 99 |
| Chapitre IV. | Cadres organométalliques microporeux pour la capture du CO₂..... | 113 |
| I. | Introduction | 116 |
| II. | Protocoles de synthèses..... | 117 |
| III. | Résultats et discussion | 120 |
| III.1. | Étude structurelle | 120 |
| III.2. | Caractérisations..... | 124 |
| III.3. | Études de la porosité et d'adsorption de gaz | 129 |
| IV. | Simulation moléculaire..... | 132 |

| | | |
|----------------------------|---|-----|
| IV.1. | Simulation Monte-Carlo Grand Canonique | 132 |
| IV.2. | Solution de la Théorie d'Adsorbat Idéale (IAST)..... | 134 |
| V. | Conclusions..... | 138 |
| Chapitre V. | Étude théorique d'adsorption du H ₂ S par les MOFs à base du système s-heptazine | 146 |
| I. | Introduction | 150 |
| II. | Description structurelle..... | 151 |
| III. | Simulation d'adsorption des gaz purs par GCMC..... | 153 |
| IV. | Étude des mélanges de gaz par l'IAST | 158 |
| V. | Conclusions..... | 161 |
| Chapitre VI. | Conclusions et perspectives | 169 |
| I. | Conclusions | 170 |
| II. | Perspectives..... | 173 |
| Annexes/Appendices. | | 175 |

Liste des Figures

| | |
|--|----|
| Figure I. Augmentation de température mondiale (1850-2020) observée et simulée par les facteurs (humains et naturels) et uniquement naturels..... | 4 |
| Figure I.2 Exemple d'images SEM et distributions de tailles de pores..... | 9 |
| Figure I.3. Différents types d'isothermes d'adsorption selon la classification de l'IUPAC | 11 |
| Figure I.4. Modèle d'Alfred Werner pour le complexe de coordination $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ | 14 |
| Figure I.5. Représentation de la structure cristalline du clathrate d'Hofmann original..... | 15 |
| Figure I.6. La croissance du Cambridge Structural Data base (CSD) entre 1972 et 2023 | 17 |
| Figure I.7. Structure cristalline du MOF-2 vu le long de l'axe cristallographique (a) | 18 |
| Figure I.8. Structures cristallines du MOF-5 | 19 |
| Figure I.9. Exemples de ligands organiques utilisés dans la synthèse des MOFs | 20 |
| Figure I.10. Vues en perspective de la série iso-réticulaire des IRMOF-74 I à XI avec l'expansion des tailles des pores en utilisant les ligands de I à XI | 23 |
| Figure I.11. Fonctionnalisation des MOFs par chimie organique covalente et chimie de coordination | 24 |
| Figure II.1. Modèle thermodynamique de Lenard-Jones pour la physisorption et la chimisorption | 58 |
| Figure III.1. Illustration des structures cristallines des séries Ln-Cy (1 à 4) | 75 |
| Figure III.2. Variation des rayons ioniques effectifs des ions Ln^{3+} en fonction du nombre de coordinations (CN) | 77 |
| Figure III.3. Vues illustratives des surfaces de Hirshfeld (HS) et des tracées d'empreintes digitales des contacts interatomiques réciproque (%) pour les structures des séries Ln-Cy de 1 à 4 | 80 |
| Figure III.4. Spectres FTIR des composés des séries 1 à 4 (Ln-Cy) en comparaison avec celui du cyamelurate de potassium (K_3Cy) | 83 |
| Figure III.5. Spectres PXRD expérimentaux et simulés des composés Ln-Cy..... | 84 |
| Figure III.6. Courbe d'analyse thermogravimétrique des séries des composés Ln-Cy..... | 86 |
| Figure III.7. À gauche : spectres d'absorption à l'état solide à angle rasant (noir), d'émission corrigée (rouge) et d'excitation corrigée (bleu) pour le K_3Cy à 298 K. À Droite : spectres | |

| | |
|---|-----|
| de décroissance d'émission (bleu) du K ₃ Cy à 298 K, ajustement de la courbe (rouge), réponse de l'instrument IRF (noir) et la réponse résiduelle (vert) | 87 |
| Figure III.8. Représentation 3D des frontières des orbitales moléculaires d'ion Cy ³⁻ en phase gazeuse (H = HOMO ; L = LUMO) | 88 |
| Figure III.9. Force d'oscillateur (graphique à barres) et spectre d'absorption (courbe bleue) pour Cy ³⁻ en phase gazeuse simulés par calculs TD-DFT | 90 |
| Figure III.10. Gauche : spectres d'absorption, d'excitation et d'émission corrigées pour La-Cy à 298 K à l'état solide. Droite : décroissance de l'intensité d'émission (bleu), ajustement (rouge), IRF (noir) et résiduel (vert) de La-Cy solide à 298 K | 91 |
| Figure III.11. Spectres d'absorption, d'excitation et d'émission pour Gd-Cy (gauche) et Tm-Cy (droite) à l'état solide à 298 K. Décroissance de l'intensité d'émission, ajustement, IRF et résidu de Gd-Cy à 298 K | 92 |
| Figure III.12. Spectres d'absorption, d'excitation et d'émission pour Yb-Cy à 298 K à l'état solide | 93 |
| Figure III.13. Gauche : spectres d'absorption, d'excitation et d'émission pour Sm-Cy à 298 K à l'état solide. Droite : profil de décroissance de l'intensité d'émission (bleu), ajustement (rouge), IRF (noir) et résiduel (vert) de Sm-Cy à 298 K | 94 |
| Figure III.14. Spectres d'absorption, d'excitation et d'émission à l'état solide pour Eu-Cy et Tb-Cy à 298 K, et leur profil de désintégrations d'émission (bleu), les ajustements (rouge), l'IRF (noir) et le résidu (vert) | 96 |
| Figure III.15. Spectre d'absorption, d'excitation et d'émission à 298 K pour Dy-Cy et Er-Cy à l'état solide. Décroissance de l'intensité d'émission, ajustement, réponse IRF et résidu pour Dy-Cy à 298 K | 97 |
| Figure III.16. Spectres d'absorption à 298 K pour Ce-Cy, Pr-Cy et Ho-Cy à l'état solide | 98 |
| Figure III.17. (1931) Diagramme de coordonnées de chromaticité (CIE) pour les séries émissives des Ln-Cy | 99 |
| Figure IV.1. Illustration de structure des pores (a), de l'unité asymétrique (b) et du polyèdre de coordination (c) pour le MOF IRH-6 | 121 |
| Figure IV.2. Illustration d'empilement (a), de l'unité asymétrique (b) et du polyèdre de coordination (c) dans la structure Cy-Nd | 122 |

| | |
|---|-----|
| Figure IV.3. Illustration de structure des pores (a), de l'unité asymétrique (b) et du polyèdre de coordination (c) pour le MOF IRH-7 | 123 |
| Figure IV.4. Illustration du volume vide accessible dans la structure IRH-6 et IRH-7..... | 123 |
| Figure IV.5. Comparaison des spectres de poudre expérimentaux et simulés de l'IRH-6, Cy-Nd et IRH-7 | 124 |
| Figure IV.6. Images de microscopie électronique à balayage des phases synthétisées de l'IRH-6, du Cy-Nd et de l'IRH-7 | 125 |
| Figure IV.7. Spectres d'absorption dans l'infrarouge (FTIR) de l'IRH-6 et IRH-7 synthétisé, après échange de solvant et activé | 127 |
| Figure IV.8. Courbe d'analyse thermogravimétrique (ATG) pour l'IRH-6 et IRH-7 synthétisé, après échange de solvant et activé | 128 |
| Figure IV.9. Isothermes d'adsorption du CO ₂ et distribution de la taille des pores de l'IRH-6 et IRH-7 | 129 |
| Figure IV.10. Isothermes d'adsorption expérimentale du CO ₂ , CH ₄ , N ₂ et H ₂ à 298 K pour IRH-6 et IRH-7 | 131 |
| Figure IV.11. Cycles d'adsorption du CO ₂ des IRHs 6 et 7 à 298 K | 132 |
| Figure IV.12. Capture de simulation Monte-Carlo de l'adsorption du CO ₂ à 100 kPa et 298 K pour (a) IRH-6 et (b) IRH-7 | 133 |
| Figure IV.13. Sites de liaison préférables des molécules du CO ₂ dans les IRHs (6 et 7) à partir de simulations GCMC | 134 |
| Figure IV.14. Isothermes d'adsorption simulée et sélectivité (IAST) de l'IRH-6 pour les mélanges CO ₂ /CH ₄ (50 : 50), CO ₂ /N ₂ (15 : 85) et CO ₂ /H ₂ (15 : 85) | 136 |
| Figure IV.15. Isothermes d'adsorption simulé et sélectivité IAST de l'IRH-7 pour les mélanges CO ₂ /CH ₄ (50 : 50), CO ₂ /N ₂ (15 : 85) et CO ₂ /H ₂ (15 : 85) | 137 |
| Figure IV.16. Sélectivité (IAST) des IRH 6 et 7 pour les mélanges CO ₂ /CH ₄ (50:50), CO ₂ /N ₂ (15:85) et CO ₂ /H ₂ (15:85) à 100 kPa et 298 K | 138 |
| Figure V.1. Mode de coordination du ligand cyamelurate et des ions métalliques La ³⁺ dans la structure IRH-1 (à droite). Structure cristalline du cadre 3D étendu de l'IRH-1 (à gauche) | 15 |

| | |
|--|-----|
| Figure V.2. Isotherme' d'adsorption (réels et simulés) d' l'IRH-1 pour le CO ₂ , CH ₄ et H ₂ S à 298 | 155 |
| Figure V.3. Densité d'adsorption de H ₂ S dans l'IRH-1 à 298 K; figures en haut à 100 kPa, figures en bas à 2 000 kPa | 157 |
| Figure V.4. Variation de l'énergie moyenne d'interaction du H ₂ S en fonction de la pression à 298 K | 158 |
| Figure V.5. Simulation IAST pour la séparation des mélanges binaires du H ₂ S/CH ₄ à 5 %, 10 %, 15 % et 20 % du H ₂ S à 298 K | 160 |

Liste des Tableaux

| | |
|--|-----|
| Tableau I.1. Les valeurs les plus élevées des propriétés typiques des MOFs | 26 |
| Tableau III.2. Longueur d'onde (λ), force de l'oscillateur (f) et contributions majeures (%) des 5 premières transitions électroniques singulet-singulet pour Cy^{3-} en utilisant sa géométrie optimisée en phase gazeuse | 89 |
| Tableau III.3. Propriétés photo-physiques (longueur d'onde d'absorption et d'émission, type de luminescence, durée de vie d'émission) des réseaux émissifs Ln-Cy à 298 K | 91 |
| Tableau III.4. Propriétés chimiques des solvants utilisés dans la réaction de synthèse et dans l'activation des IRH-6 IRH-7 | 126 |
| Tableau IV.5. Paramètres expérimentales et théoriques de la porosité des IRH-6 et IRH-7 | 129 |
| Tableau IV.6. Paramètres physiques des gaz étudiés | 130 |
| Tableau V.7. Géométries structurales, potentiels de Lennard-Jones et paramètres des charges des adsorbats | 153 |
| Tableau V.8. Les propriétés physiques des adsorbats gazeux | 155 |
| Tableau V.9. Paramètres d'ajustement Langmuir–Freundlich à double sites | 159 |

Listes des Schémas

| | |
|---|-----|
| Schéma II.1. Processus de condensation thermique de la mélamine en melam..... | 51 |
| Schéma II.2. Représentation schématique de l'appareil d'adsorption Sieverts..... | 96 |
| Schéma III.1. Modes de coordination possibles pour le ligand Cy | 108 |
| Schéma IV.1. Illustration des processus de synthèse de l'IRH-6, Cy-Nd et IRH-7..... | 154 |
| Schéma IV.2. Illustration du processus d'activation des IRHs 6 et 7..... | 161 |

Listes des Équations

| | |
|--|-----|
| Équation 1. Flux capillaire de Lucas–Washburn | 9 |
| Équation 2. Surface spécifique selon le modèle monocouche..... | 11 |
| Équation 3. Modèle de Brunauer-Emmett-Teller à adsorption multicouche..... | 11 |
| Équation 4. Surface spécifique selon le modèle BET..... | 12 |
| Équation 5. Modèle Langmuir-Freundlich à double site (DSLFF) | 62 |
| Équation 6. Équilibre d'adsorption de Gibbs..... | 62 |
| Équation 7. Intégrale d'équilibre d'adsorption de Gibbs..... | 62 |
| Équation 8. Facteur de sélectivité IAST..... | 63 |
| Équation 9. Distance de contact normalisée | 78 |
| Équation 10. Adsorption excédentaire..... | 154 |

Liste des Abréviations et Nomenclatures

| | |
|----------|--|
| 0D | : Zéro Dimensionnel |
| 1D | : Monodimensionnel |
| 2D | : Bidimensionnel |
| 3D | : Tridimensionnel |
| μ | : coefficient d'absorption |
| σ | : Écart-type |
| ν | : Fréquence de vibration en infrarouge |
| ATD | : Analyse Thermique Différentielle |
| ATG | : Analyse thermogravimétrique |
| a.u. | : Unité arbitraire |
| BDC | : Benzène-Dicarboxylate |
| BET | : Brunauer-Emmet-Teller |
| BTB | : Tris-Carboxyphenyle-Benzène |
| BTC | : Benzène-Tricarboxylate |
| BTCA | : Benzène-Tetracarboxylate |
| BPDC | : Biphényle-Dicarboxylate |
| BPTC | : Biphényle-Tétracarboxylate |
| BPYDC | : Bipyridine-Dicarboxylate |
| C | : Coulomb |
| CIF | : Crystallographic Information File |
| cm | : centimètre |
| CNF | : Carbon nanofibre |
| CNT | : Carbon nanotube |
| COF | : Covalent-Organic framework |
| CSD | : Cambridge Structural Database |
| d | : densité |
| DAT | : Diaminotriazine |
| DFT | : Density functional theory |
| DMF | : Dimethyl formamide |

| | |
|-------------------|---|
| DMSO | : Dimethyl sulfoxide |
| DUT | : Dresden university of technology |
| EDS | : Energy dispersive spectroscopy |
| Eq | : Equivalent |
| ESI | : Electro-spray ionisation |
| EtOH | : Éthanol |
| FTIR | : Fourier-transform infrared spectroscopy |
| FWHM | : Full width at half maximum |
| GCMC | : Grand Canonical Monte Carlo |
| GES | : Gaz à effet de serre |
| GNR | : Gaz naturel renouvelable |
| Goof | : Goodness-of-fit |
| HER | : Hydrogen evolution reaction |
| HKUST | : Hong Kong university of Science and technology |
| HOF | : Hydrogen-Organic framework |
| HRMS | : High-resolution mass spectrometry |
| HS | : Hirshfeld Surface |
| I | : Intensité (rayons X) |
| IRH | : Institut de Recherche sur L'Hydrogène |
| IAST | : Ideal adsorbed solution theory |
| IUPAC | : International union of pure and applied chemistry |
| IRMOF | : Isorecticular Metal-Organic framework |
| JT | : Jahn-Teller |
| kJ | : Kilojoule |
| kPa | : Kilopascal |
| L | : Litres |
| M | : Molaire |
| m ² /g | : mètres carrés par gramme |
| MCM | : Mobil Composition of Matter |
| MeOH | : Méthanol |
| MIL | : Materials of Institute Lavoisier |

| | |
|--------------|---|
| mg | : milligramme |
| mmol | : millimole |
| mmol/g | : millimoles par gramme |
| MOF | : Metal-Organic framework |
| mol | : mole |
| mol/kg | : moles par kilogramme |
| MS | : Mass spectrometry |
| nm | : nanometre |
| NMR | : Nuclear magnetic resonance |
| ns | : nanosecond |
| NU | : Northwestern University |
| ORTEP | : Oak Ridge Thermal Ellipsoid Program |
| P | : Pression |
| Pa | : Pascal |
| PCP | : Polymère de Coordination Poreux |
| pH | : Potential of Hydrogen |
| Ps | : Picosecond |
| PXRD | : Poudre X-ray diffraction |
| R | : Constante des gaz parfait |
| RMN | : Résonance magnétique nucléaire |
| RT | : Température de pièce |
| R^1 | : Facteur d'accord sur les réflexions observées |
| ωR^2 | : Facteur d'accord pondéré |
| SBU | : Secondary Building Units |
| SCXRD | : Single crystal X-ray diffraction |
| SEM | : Scanning electron microscopy |
| T | : Température |
| TEM | : Transmission electron microscopy |
| TEOS | : Tétraéthylorthosilicate |
| TMOS | : Tétraméthylorthosilicate |
| UiO | : University i Oslo |

| | |
|--------|--|
| UV-Vis | : Ultraviolet-visible |
| V | : Volume |
| VDW | : Van Der Waals |
| V_p | : Volume de pores |
| W | : Watt |
| w/v | : weight per volume |
| Z | : Nombre d'unités formulaires par maille |
| ZIF | : Zeolitic imidazolate framework |

Note : Pour donner suite à la recommandation de l'Union internationale de chimie pure et appliquée IUPAC, nous utilisons le terme lanthanoïdes au lieu du terme lanthanide pour faire référence à la série des terres rares.

Préambule

Depuis l'existence de l'être humain sur la Terre, sa curiosité et son instinct l'amenèrent progressivement à percevoir les mystères du monde qui l'entoure. Fascinés et inspirés par la beauté de la nature et l'ingéniosité des systèmes naturels, les êtres humains développèrent les outils et les inventions qui garantissent leur bien-être et leur dominance sur la planète à travers plusieurs siècles. Grâce à l'enchaînement des découvertes scientifiques et au développement continu des technologies révolutionnaires à travers les différentes civilisations, l'humanité se dota d'une arme sans pareille appelée la science. Toutes les civilisations humaines ont fait appel à la science pour surmonter les différents obstacles et parer tous les enjeux menaçant leurs existences, qu'il s'agissait de parcourir de grandes distances, de vaincre le temps ou bien de faire face à des famines et des pandémies.

Grâce au savoir scientifique accumulé, l'humain commença à voyager au-delà de son champ de vision, il atteignit les profondeurs des océans, explora le ciel et observa au plus profond de la matière. Inspirés de la beauté, l'ingéniosité et le perfectionnement des systèmes naturels, les scientifiques ne cessent de développer de nouvelles solutions technologiques pour répondre à un besoin spécifique ou bien pour résoudre une problématique particulière. Les chimistes n'ont jamais fait l'exception. Ils ont toujours été inspirés par les structures moléculaires et leurs arrangements dans l'espace partant des réseaux macromoléculaires que prend la matière jusqu'aux plus petites entités au cœur de la matière. Ils se sont inspirés de leurs architectures fascinantes répondant à la fois à des fonctions essentielles pour créer d'autres architectures moléculaires donnant naissance à tout un univers de chimie réticulaire. La chimie réticulaire est la science qui s'intéresse à la création et l'étude des structures cristallines étendues par la formation des liaisons fortes entre des entités chimiques discrètes (molécules et clusters).¹ Plusieurs familles de matériaux cristallins naturels ou synthétiques s'insèrent sous couvert de la chimie réticulaire, notamment les zéolites et les polymères organiques et organométalliques. Grâce à la maîtrise des lois régissant la chimie réticulaire, les chimistes ont pu conceptualiser et matérialiser des structures extrêmement poreuses avec des fonctionnalités variées. Pendant les dernières décennies, la communauté scientifique a recensé le besoin insistant de nouvelles sources d'énergie alternative et de technologies innovantes pour réduire les

émissions des gaz à effet de serre et les effets des changements climatiques. C'est ainsi que la recherche scientifique s'est accentuée sur les matériaux fonctionnels et plus précisément sur les matériaux poreux. De nos jours, les matériaux poreux sont parmi les matériaux les plus prometteurs dans le domaine de la chimie, ils représentent un grand potentiel pour une large variété d'applications industrielles.

Introduction

Les enjeux environnementaux liés à l'émission excessive des gaz à effet de serre (GES) principalement le CO₂ ont suscité beaucoup d'inquiétude au cours des dernières décennies. La croissance de l'économie mondiale et la prospérité du secteur industriel durant le dernier siècle a été bâtie sur l'utilisation exponentielle des énergies polluantes (le charbon, le gaz naturel et les combustibles pétroliers), utilisées pour des fins de production, de chauffage, de transport et de production d'électricité, etc. L'extraction, la transformation, le transport et la consommation des énergies fossiles entraînent l'émission des quantités colossales du CO₂ qui est considéré le principal responsable de l'effet de serre. Au cours du dernier siècle, nous avons assisté à une augmentation rapide des concentrations atmosphériques du CO₂. Particulièrement, les concentrations atmosphériques du CO₂ dépassent désormais les 400 ppm selon une étude récente.² L'émission excessive du CO₂ dans l'atmosphère terrestre entraînait des conséquences catastrophiques sur l'environnement mondial manifestées par le réchauffement de la planète et les différents phénomènes du changement climatique dans les quatre coins du globe.

Selon le rapport du Groupe d'Experts Intergouvernementaux sur l'Évolution du Climat (GIEC) publié en 2021, le réchauffement climatique a entraîné une augmentation inquiétante de la température moyenne de surface de la Terre durant les dernières décennies, atteignant les 1,25 °C en 2020 (Figure 1).³

Selon la plupart des scénarios possibles, le réchauffement climatique entraînera des conséquences irréversibles et néfastes à court et à long terme sur la population de la planète.

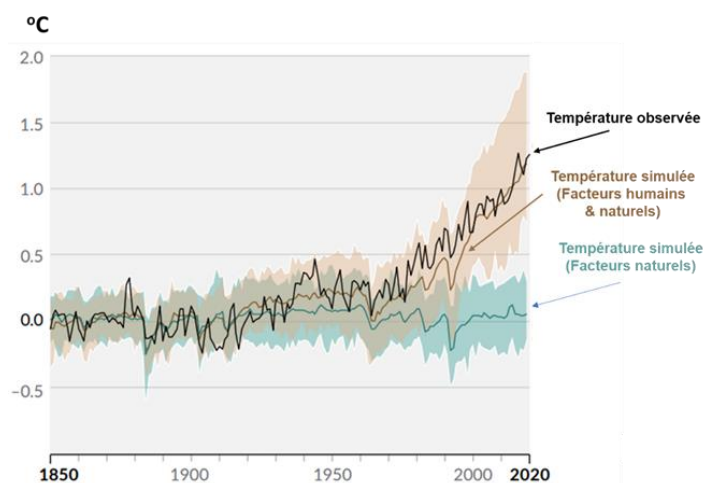


Figure 1. Augmentation de température mondiale (1850-2020) observée et simulée par les facteurs (humains et naturels) et uniquement naturels.³ Copyright ©2021 Intergovernmental Panel on Climate Change.

Depuis l'établissement du lien entre l'émission incontrôlée du CO₂ et le réchauffement climatique, de nombreuses initiatives mondiales ont été lancées pour lutter contre les changements climatiques et leurs effets néfastes notamment le Plan stratégique européen pour les technologies énergétiques (SETPlan)⁴ et le Groupe d'experts intergouvernementaux sur l'évolution du climat (GIEC)³. Ces efforts internationaux ont été couronnés par la signature du traité international juridiquement contraignant sur les changements climatiques lors de la conférence des Nations Unies sur le changement climatique à Paris (COP21) en décembre 2015.⁵ L'accord de Paris limite l'augmentation de la température mondiale de ce siècle à 2 °C (idéalement à 1,5 °C) et réduire substantiellement les émissions mondiales des gaz à effet de serre. Parallèlement, plusieurs économies mondiales ont adopté une transition énergétique afin de limiter les émissions du CO₂ en utilisant d'autres sources d'énergie propres et non polluantes comme l'énergie éolienne, l'énergie solaire ou hydraulique et l'énergie géothermique.⁶ Cependant, la cadence de la transition énergétique ne permet pas encore d'abandonner rapidement l'utilisation des énergies polluantes et réduire l'émission de CO₂. Pour faire face à cette situation, il devient indispensable de développer des technologies prometteuses pour la capture et la séquestration du CO₂ (CCS).⁷ Des efforts impressionnants ont été investis pour développer de manière significative de nouveaux matériaux prometteurs pour la capture du CO₂ tels que les zéolites et les polymères de coordination poreux (PCPs).^{8,9} Particulièrement, une famille spéciale des polymères de coordination poreux connus sous le nom *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) s'est avérée efficace pour la capture sélective du CO₂.¹⁰ Les MOFs disposent des micropores de dimensions convenables à la capture sélective du CO₂ vis-à-vis son diamètre cinétique, ce qui favorise sa capture à partir des mélanges des gaz, et en même temps les MOFs peuvent être fonctionnalisés pour avoir une surface de contact riche en atomes électronégatifs pour augmenter les forces d'interactions électrostatiques favorisant la rétention des molécules de CO₂. Le choix des MOFs pour la capture du CO₂ repose sur plusieurs facteurs intrinsèques, notamment le contrôle, le temps et le coût de la synthèse, la stabilité et la flexibilité des MOFs, leur durée de vie ainsi que leur régénération. L'amélioration de ces propriétés nécessite encore d'énormes efforts afin de concevoir le matériau idéal pour la capture du CO₂ pour réussir à lutter contre les changements climatiques.

Chapitre I. Réseau de coordination poreux : état de l'art

I. Généralité sur les matériaux poreux

Un matériau poreux se caractérise par la présence d'une porosité structurelle et un pourcentage de vide accessible dans l'architecture de son squelette. Le matériau poreux permet d'accueillir de la matière à l'échelle nano, micro et macromoléculaire.¹¹ La porosité permanente confère aux matériaux poreux des propriétés physiques et chimiques très prometteuses pour diverses applications, notamment la filtration, la capture et la séparation chimique, le stockage d'énergie et la catalyse réactionnelle, d'où le fort intérêt des chimistes et des scientifiques des matériaux envers leurs propriétés.¹²

I.1. Porosité et matériau poreux

Le matériau poreux est un composé solide constitué d'un squelette qui présente des cavités appelées pores. La présence des pores dans le squelette des matériaux poreux permet une certaine communication avec l'environnement extérieur en permettant à d'autres molécules de liquides, gaz ou encore solides de pénétrer et occuper ces pores. La nature de porosité des solides poreux est déterminée par la taille des pores, précisément leur volume accessible et leur diamètre d'ouverture qui peut varier de quelques nanomètres à des centaines de micromètres.¹³

La famille des matériaux poreux est distinguée par ses propriétés structurelles intéressantes telles que la taille et la géométrie des pores, la fonctionnalité de la surface des pores et la topologie de leurs cadres. Selon leurs diamètres de pores, les matériaux poreux sont répartis en trois catégories : microporeux, mésoporeux et macroporeux. Selon la classification de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), un matériau microporeux possède des pores avec un diamètre inférieur à 2 nm, un matériau mésoporeux dispose des pores de diamètre compris entre 2 nm et 50 nm, tandis qu'un matériau macroporeux possède des pores avec un diamètre supérieur à 50 nm.¹⁴

Un matériau poreux peut disposer à la fois de pores de plusieurs tailles selon sa méthode de synthèse ou de traitement. Le profil de variation des tailles de pore d'un matériau poreux est appelé distribution des pores. Les propriétés des pores sont différentes et varient en fonction de leurs formes, tailles, connectivité et leurs propriétés chimiques liées à la surface du matériau.¹⁵ Les pores peuvent se distribuer à la surface externe du matériau ou dans l'ensemble de sa structure interne. La connectivité des pores varie d'un matériau à l'autre

et peut-être partielle ou complète. L'accès à la porosité d'un matériau est fortement lié à la connectivité des pores, puisqu'il existe des matériaux poreux dont la distribution poreuse est isolée, alors qu'il existe d'autres matériaux qui ont des pores reliés pour former une charpente plus ou moins tortueuse.¹⁶ Les caractéristiques des pores d'un matériau déterminent son potentiel de séparation de stockage et de profilage des particules ou bien des molécules et son utilisation comme support de séparation et de stockage. L'autre caractéristique aussi importante pour un matériau poreux est sa surface spécifique. Cette grandeur désigne la surface totale disponible sur les parois de la charpente interne et externe du matériau poreux. Plus un matériau poreux dispose d'une surface spécifique élevée, plus ses propriétés chimiques et physiques seront élevées et son potentiel pour une application se verra amplifié. La surface spécifique des matériaux poreux peut varier de quelques m^2/g jusqu'à plusieurs milliers de m^2/g l'équivalent de la surface totale de plusieurs terrains de football, ce qui explique le potentiel amplifié des matériaux poreux dans la plupart des applications par rapport aux matériaux non-poreux qui disposent des mêmes propriétés chimiques.

I.2. Techniques d'analyse de porosité

Il existe plusieurs techniques d'analyse qui utilisent des modèles et des théories adéquates pour déterminer la porosité d'un matériau et qui permettent d'étudier les caractéristiques des pores, les paramètres liés à la surface et la perméabilité de sa structure aux différents éléments chimiques.

I.2.1. Techniques microscopiques

Les techniques microscopiques d'analyse de porosité permettent l'accès aux informations sur la surface des matériaux par un balayage superficiel à haute résolution à l'aide des faisceaux d'électrons pouvant distinguer les détails de surface à l'échelle de nanomètre. La microscopie électronique à balayage (SEM) et la microscopie électronique en transmission (TEM) sont deux techniques fortement utilisées pour observer la surface d'un échantillon et d'identifier sa composition grâce à la lecture du faisceau d'électrons rebondi. L'analyse de la porosité d'un matériau peut se faire par imagerie microscopique SEM ou TEM, par visionnement direct des images de la surface. Le calcul des diamètres des pores se fait par conversion des valeurs mesurées en valeur réelle en utilisant l'échelle de mesure et le profil

de distribution des pores se fait statistiquement en utilisant un logiciel de comptage (Figure I.2).

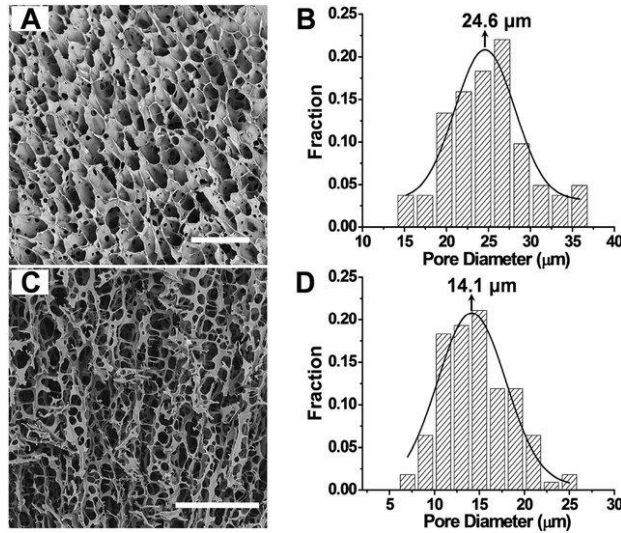


Figure I.2. Exemple d'images SEM et distributions de tailles de pores. Les barres d'échelle représentent 100 µm en taille réelle. Figure reproduite avec permission.¹⁷ Copyright ©2014 Royal Society of Chemistry.

I.2.2. Technique d'intrusion de fluide

L'utilisation du porosimètre d'intrusion au mercure permet la détermination du volume d'intrusion en fonction de la pression isostatique d'injection de mercure, ce qui donne la possibilité de caractériser des matériaux poreux avec un diamètre des pores de quelques nanomètres à plusieurs millimètres. L'intrusion du mercure dans la microstructure des matériaux permet l'accès aux informations structurales en utilisant l'équation du flux capillaire de *Lucas–Washburn*¹⁸ (équation 1) :

$$P = - \gamma \cos(\theta) / r_p \quad (1)$$

où, γ (N/m) est la tension superficielle, θ (°) est l'angle de contact, P (mmHg) est la pression du mercure et r_p (m) est le rayon des pores.

La tension superficielle du mercure est élevée, car il est un liquide non mouillant avec un angle de contact liquide-solide $\theta > 90^\circ$. Par conséquent la pénétration du mercure dans les pores des matériaux n'est pas spontanée et nécessite une pression isostatique pour franchir cette résistance et forcer le mercure à pénétrer les pores. L'équation de Washburn suppose que les pores sont de forme cylindrique et relie le rayon des pores r_p à la pression exercée.

I.2.3. Technique d'adsorption de gaz

Cette technique permet d'accéder aux informations sur la porosité des matériaux grâce au phénomène d'adsorption de molécules de gaz qui vont couvrir la surface interne du matériau dans un premier temps et par la suite, ils vont remplir les pores jusqu'à leur saturation qui caractérise le début de la condensation du gaz. Le phénomène d'adsorption peut être : i) réversible et se fait par le biais des interactions électrostatiques (physisorption) et la désorption se fait par l'emploi d'un sous-vide, ou ii) irréversible et se fait par le biais de liaisons chimiques (chimisorption), et la désorption se fait par le biais d'un apport énergétique (chauffage) pour rompre la liaison chimique retenant les molécules de gaz.

Au début du 19^e siècle, les premières études d'adsorption de gaz pour la détermination de la porosité des solides ont commencé à être rapportées, plus précisément, le développement d'un modèle d'adsorption localisée à monocouche idéal, publié par *Irving Langmuir* en 1916,¹⁹ qui suppose que le processus d'adsorption se fait sur une surface plane où tous les sites d'adsorption sont uniformes. Ce modèle était amélioré par la suite par *Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett et Edward Teller* et a mené à l'élaboration de la théorie BET publiée en 1938 dans le *Journal of the American Chemical Society*,²⁰ Cette théorie prend en considération la non-uniformité de la surface du solide et suppose que la première monocouche adsorbée est constituée de sphères compactes (molécules de gaz) couvrant la totalité de la surface et que chaque sphère couvre une surface moyenne correspondant à la surface transversale de la molécule de gaz utilisée, ce qui permet de calculer avec précision la surface spécifique du matériau poreux par le biais de son isotherme d'adsorption du gaz. L'union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) distingue entre 6 types différents des isothermes d'adsorption et les relie étroitement aux structures des pores (*Thommes et ses collaborateurs, 2015*).²¹ Tel qu'il est illustré dans la Figure I.3, les six types d'isothermes classifient les matériaux adsorbants selon leurs tailles de pores, microporeux (type I), non-poreux ou macroporeux (types II et III) ou mésoporeux (types IV et V).

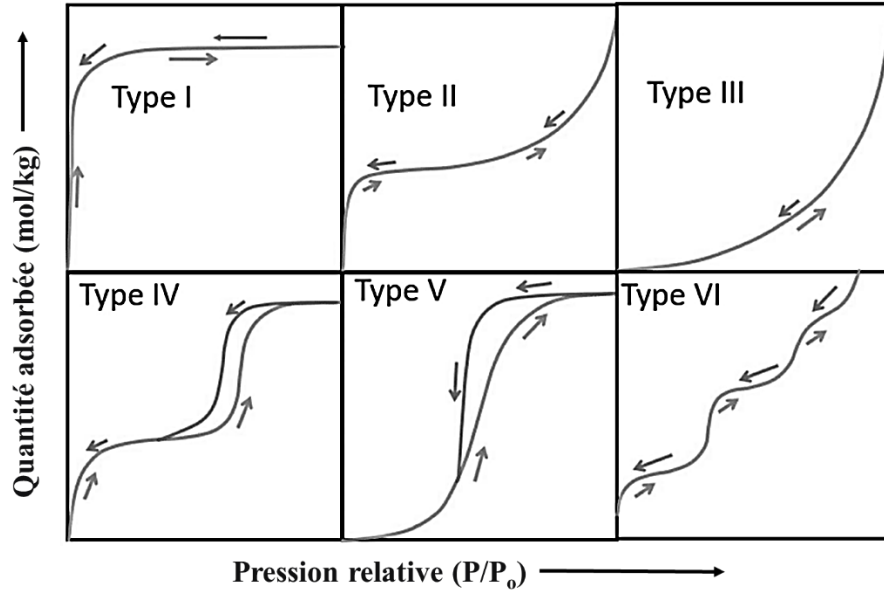


Figure I.3. Différents types d'isothermes d'adsorption selon la classification de l'IUPAC. Figure reproduite avec permission.²² Copyright ©2015 De Gruyter.

Selon le modèle BET, le calcul de la surface spécifique du matériau poreux se fait par sommation de l'ensemble des surfaces transversales des molécules de gaz de la première monocouche qui couvre le matériau selon l'équation 2 :

$$S_{\text{totale}} = N_{\text{gaz}} \times S_{\text{gaz}} \quad (2)$$

où $S_{\text{(totale)}}$ est la surface spécifique du matériau, N_{gaz} est le nombre de molécules de gaz dans la première monocouche couvrant le matériau et S_{gaz} (m^2) est la surface transversale de la molécule de gaz adsorbée.

La première monocouche correspond toujours au premier palier de l'isotherme d'adsorption comprise dans un intervalle de pression relative (P/P^0) de [0,05-0,35] qui satisfait les conditions de croissance linéaire de l'équation de *Brunauer-Emmett-Teller*²⁰ (équation 3) :

$$\frac{1}{V[(P/P^0) - 1]} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C-1}{C \cdot V_i} (P/P^0) \quad (3)$$

où V (m^3) est le volume de gaz adsorbé, P/P^0 est la pression relative du gaz, V_i (m^3) est le volume de gaz adsorbé constituant la première monocouche et C est la constante de BET.

Le tracé de l'équation BET permet de calculer le volume de gaz V_i qui constitue la première monocouche, ce qui permet de calculer la surface spécifique du matériau (S_{BET}) selon l'équation 4 :

$$S_{\text{BET}} = (V_i \cdot N \cdot S_{\text{gaz}}) / (V_m \cdot m) \quad (4)$$

où N est le nombre d'Avogadro ($6,022 \times 10^{23}$), S_{gaz} (m^2) est la surface de section transversale du gaz adsorbé, V_m (m^3) est le volume molaire et m (g) est la masse de l'adsorbant.

Les méthodologies décrites ci-dessus sont des méthodes macroscopiques et se basent sur l'analyse des données des isothermes d'adsorption de gaz pour la caractérisation des matériaux poreux. Les progrès des méthodes computationnelles telles que la dynamique moléculaire (MD)⁴³ et la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)⁴⁴ ainsi que les simulations *Monte-Carlo* (MC)⁴⁵, ont parallèlement ouvert les portes pour développer de nouvelles méthodes microscopiques basées sur la mécanique statistique des particules pour décrire le comportement d'adsorption de gaz dans les pores à l'échelle moléculaire, accéder aux caractéristiques des squelettes et des surfaces des matériaux poreux.

Les propriétés des matériaux poreux sont étroitement liées à la conformation structurale adoptée par leurs unités de construction et les propriétés physiques et chimiques de ces derniers. Les matériaux poreux ordonnés peuvent être regroupés sous plusieurs familles en fonction de leurs éléments de composition et la nature de leurs liaisons. On peut distinguer trois grandes familles émergentes de solides cristallins poreux en fonction de la nature de liaison chimique qui maintient leurs architectures, notamment les cadres organiques covalents, les cadres à liaison hydrogène et les cadres organométalliques. Dans le cadre de cette thèse, seulement les polymères de coordination poreux sont introduits.

II. Les réseaux de coordination poreux

L'un des piliers les plus avancés du domaine de la chimie réticulaire est celui de la synthèse des polymères de coordinations (PCPs). Ces matériaux sont formés principalement par l'agencement de deux types d'unités de construction, des ligands organiques polydentés avec des sites de coordination vacants et des nœuds sous forme d'ions ou clusters métalliques. Les deux unités sont infiniment connectées par des liaisons de coordination engendrant un réseau cristallin poreux.¹⁴⁴

II.1. Contexte historique

Le premier exemple de complexe de coordination dans l'histoire de la chimie remonte à la découverte du pigment «bleu de Prusse» de formule $\text{Fe}^{3+}_4[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.¹⁴⁵ Il a été

obtenu accidentellement au début du XVIII^e siècle par le marchand de couleurs *Johann Jacob Diesbach* à Berlin en Allemagne, lors de l'ajout d'une soude de source animale contaminée par le ferricyanure $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ à une préparation contenant le sulfate de fer FeSO_4 .¹⁴⁵ Grâce à des scénarios similaires, une grande variété des complexes de coordination ont été découverts et utilisés à travers l'histoire comme pigments en vue de leurs couleurs intenses (Exemple : Bleu de Prusse et l'Alizarine), sans connaître leur composition chimique ou leur structure.¹⁴⁶ Les structures de ces composés n'étaient pas encore résolues et les conclusions sur leurs propriétés reposaient exclusivement sur les observations de leurs caractères morphologiques et organoleptiques.

Au début du XX^e siècle, les concepts de base de la chimie de coordination furent proposés par le chimiste suisse *Alfred Werner*, qui a reçu le prix Nobel de chimie en 1913 pour ses efforts dans le domaine de la chimie de coordination.¹⁴⁶ Il a essayé d'élucider et de conceptualiser l'arrangement spatial des atomes dans les complexes de coordination. À cette époque, les formules chimiques furent données en utilisant la notation par points, ce qui donne pour le $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ seulement une description correcte de sa composition chimique. Cependant, *Alfred Werner* a déterminé que cette notation est restreinte aux proportions des atomes et ne décrivait pas l'architecture des complexes dans l'espace. Il a proposé des modèles de coordinence selon la valence secondaire et les atomes voisins (coordinat) de chaque élément décrivant ainsi une géométrie autour d'un atome central. Pour l'exemple précédent, *Werner* proposa la structure $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, avec l'ion Co^{3+} entouré de six ligands NH_3 formant les sommets d'un octaèdre, tandis que les ions Cl^- sont des ions dissociés en solution, ce qui fut confirmé par mesure de la conductivité électrique en solution aqueuse (Figure I.4). La compréhension des structures moléculaires acquise par les travaux d'*Alfred Werner* a servi d'inspiration pour passer des complexes de coordination finis à des dimensions structurales plus élevées, bidimensionnelles (2D) et tridimensionnelles (3D).

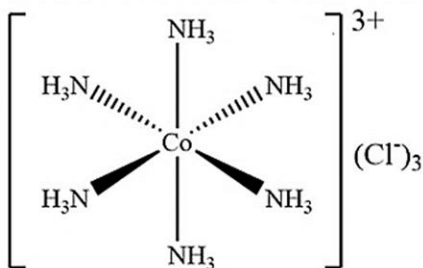


Figure I.4. Modèle d'*Alfred Werner* pour le complexe de coordination $\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3$.

La résolution des structures cristallines par diffraction des rayons X était l'évènement du siècle qui a permis la compréhension approfondie des structures des composés chimiques connues et d'accélérer la découverte d'autres nouvelles structures. L'un des premiers exemples de complexe de coordination est le clathrate de *Hofmann* dont la structure fut résolue par *Herbert M. Powell* et ses collaborateurs en 1952 (Figure I.5), synthétisé en 1897 par *Karl A. Hofmann*.^{147,148} Ce complexe était synthétisé par diffusion lente de benzène dans une solution de cyanure de nickel (II) dans de l'ammoniaque (NH_3). L'analyse cristallographique des cristaux obtenus par diffraction des rayons X a révélé une structure étendue de formule générale $[\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot (\text{NH}_3)](\text{C}_6\text{H}_6)$. La structure cristalline de ce complexe est construite à partir de couches 2D de deux types d'ions Ni^{2+} alternés avec une géométrie de polyèdre octaédrique et une autre de polyèdre carrée. Les couches 2D sont connectées grâce aux ions cyanure (CN^-) pour former une architecture 3D sous forme de canaux unidirectionnels avec une ouverture de pore carrée occupés par des molécules de benzène (C_6H_6). Les molécules de solvant piégées dans les pores lors de la synthèse du matériau fonctionnent comme des cadres et jouent donc un rôle important dans la formation du matériau clathrate. L'évacuation des molécules de solvant des pores du clathrate cause l'effondrement structurel de ce matériau.

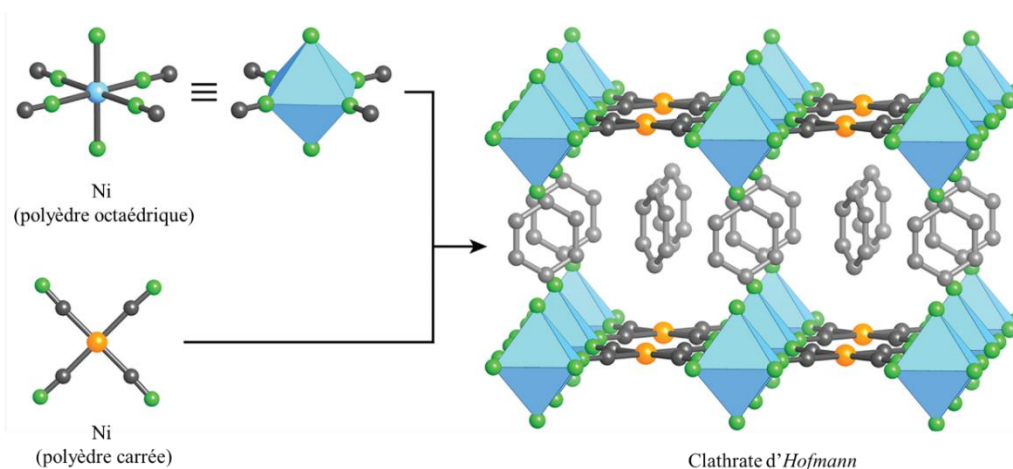


Figure I.5. Représentation de la structure cristalline du clathrate d'*Hofmann* original. Tous les atomes d'hydrogène sont omis pour plus de clarté. Code couleur : Ni (bleu et orange) ; C (gris) ; N (vert) ; benzénique (gris clair). Figure adaptée avec permission.¹⁴⁹ Copyright©2019 Wiley-VCH.

La découverte du premier clathrate d'*Hofmann* a occasionné le début d'une nouvelle filière des complexes de coordination étendus. Les chercheurs ont commencé à utiliser différents chélates organiques de longueur différente pour modifier la taille de la cavité dans la structure des complexes à l'état solide, afin d'aboutir à de nouveaux clathrates adaptés pour absorber des molécules invitées de différentes tailles. Quelques exemples de clathrate ont démontré une capacité limitée d'adsorption de gaz tel que le β [Ni(4-picoline)₄(thiocyanate)₂] rapporté en 1969 par *S.A. Allison* et *R.M. Barrer* pour son absorption de plusieurs gaz (azote, oxygène, gaz rares et hydrocarbures).¹⁵⁰ Cependant, la désorption de ces gaz déstabilise la structure cristalline des clathrates et leurs structures deviennent non-poreuses.

Les concepts définissant la chimie réticulaire telle qu'elle est connue aujourd'hui ont été énoncés pour la première fois en 1978 par *Jean-Marie Lehn* (Prix Nobel de chimie 1987).¹⁵¹ Il décrit cette discipline comme étant l'interface entre différents domaines scientifiques tels que la chimie, la physique et la biologie, offrant ainsi un immense potentiel pour de nombreuses applications industrielles. Pour passer des complexes de coordination finis aux réseaux de coordination multidimensionnels, les chimistes ont utilisé des molécules organiques polydentées servant de liens entre les nœuds métalliques (ions et clusters). Depuis cette époque, un certain contrôle sur les métriques des structures étendues

déclencha un nouvel axe de la chimie de coordination qui est maintenant connu sous le nom de chimie de coordination supramoléculaire (également appelée chimie réticulaire). Les premiers réseaux de coordination représentaient une certaine limitation, car ils s'effondrent et perdent leur porosité après l'évacuation des molécules de gaz de leurs pores. Cette limitation est due à la flexibilité et aux faibles interactions des liaisons de coordination autour du nœud métallique. Pour remédier à cet inconvénient et obtenir des structures poreuses permanentes, *Omar M. Yaghi* et ses collaborateurs ont utilisé des ligands chélateurs légers et porteurs de charges telles que les carboxylates pour synthétiser une nouvelle génération de cadres organométalliques avec une porosité permanente appelée *Metal Organic Frameworks*.¹⁵² Les ligands organiques chargés offrent une liaison beaucoup plus forte avec les ions métalliques et une stabilité architecturale plus élevée en raison de la formation d'amas polynucléaires appelés unités de construction secondaires (SBUs) et servent de nœuds d'ancrage plus rigide garantissant la robustesse architecturale de la charpente résultante. Ces dernières décennies, de grands progrès ont été accomplis dans la conception de nouveaux MOFs étendues dans les trois dimensions de l'espace (1D, 2D et 3D).¹⁵³

II.2. Émergence des *Metal-Organic Frameworks* (MOFs)

Les *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) également connues sous le nom de polymères de coordination poreux (PCPs), ont récemment émergé comme une nouvelle classe de matériaux cristallins extrêmement poreux.¹⁵⁴ Leur composition d'ions ou de clusters métalliques connectés par des ligands organiques polydentés via de fortes liaisons de coordination leur offrent la particularité de former des architectures poreuses avec des formes et des géométries très diversifiées. Ces matériaux offrent la surface spécifique la plus élevée de tous les matériaux connus.¹⁵⁵ Grâce à leur porosité ajustable, leurs fonctionnalités et propriétés, ils sont utilisés pour de nombreuses applications dans différents domaines industriels, notamment le stockage des gaz¹⁵⁶⁻¹⁵⁷, la capture¹⁵⁸ et la conversion¹⁵⁹ du CO₂ et des gaz toxiques, la catalyse réactionnelle¹⁶⁰ et les piles électrochimiques,¹⁶¹ ainsi que les applications de détection chimique,¹⁶² de traitement des eaux,¹⁶³ de transport des drogues¹⁶⁴ et d'émission de lumière.¹⁶⁵

Les MOFs ont attiré l'attention des chimistes, des physiciens et des scientifiques des matériaux en raison de la diversité de leurs structures et de leurs applications potentielles

en catalyse, stockage et séparation de gaz. Le nombre de structures rapportées a été exponentiellement amplifié durant les vingt dernières années et sont répertoriées dans la base de données *Cambridge Structural Database* (CSD), créée en 1970.¹⁶⁶ Les structures rapportées dans la CSD comptent aujourd'hui plus de 1 200 000 composés, dont 57 % sont des structures inorganiques/organométalliques et 43 % sont des composés organiques (Figure I.6).

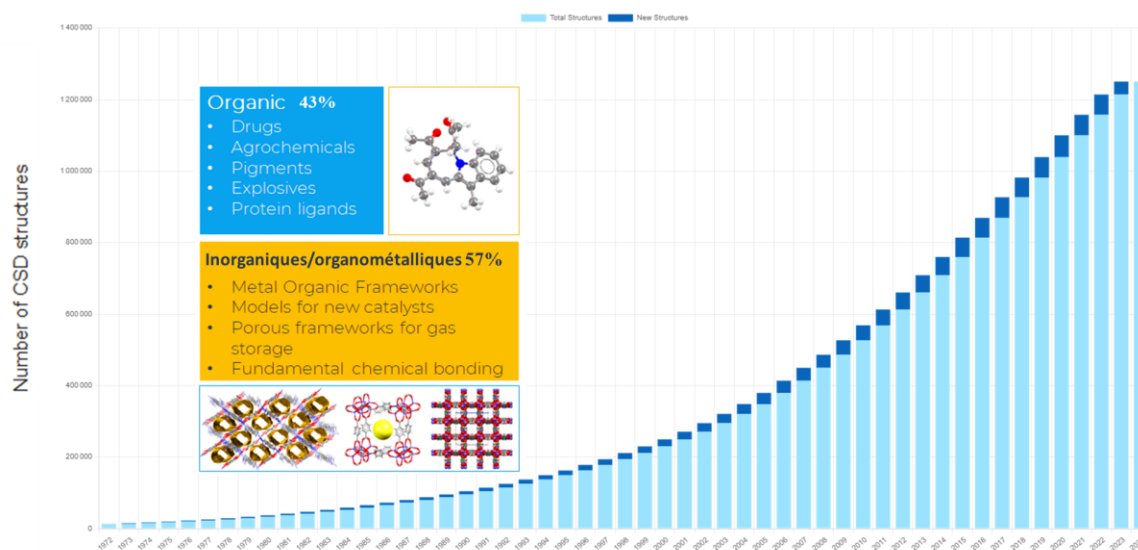


Figure I.6. La croissance du *Cambridge Structural Data base* (CSD) entre 1972 et 2023. Les barres bleu foncé montrent les structures ajoutées annuellement. Figure adaptée avec permission.¹⁶⁷ Copyright©2023 Cambridge Crystallographic Data Centre.

II.3. Conception des MOFs

L'autoassemblage des réseaux MOFs se base à la fois sur les principes fondamentaux de formation des liaisons de coordination et sur la théorie HSAB (*Hard Soft Acid Base*) encore appelé le concept acide-base de *Pearson*¹⁶⁸. L'assemblage des unités de constructions des MOFs se fait au niveau des sites de coordination des ligands utilisés avec les ions ou les clusters métalliques, notamment les différents types de cations du tableau périodique (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, Al^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zr^{4+} , $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, Nd^{3+} , $\text{Sm}^{2+}/\text{Sm}^{3+}$, Er^{3+} , Th^{4+} , $\text{U}^{4+}/\text{U}^{5+}$, etc.). Les ions métalliques avec des cases vides dans la leurs couches électroniques périphériques s'associent avec des ligands organiques porteurs d'atome donneurs d'électrons. Les entités métalliques sont considérées des acides de Lewis à cause de leur déficit d'électrons.¹⁶⁹ Selon la théorie HSAB, les

cations métalliques de valences élevées ont tendance à se coordonner avec des ligands polydentés possédant des groupements fonctionnels avec des doublés d'électrons (porteurs de charge ou neutre) considérés comme bases de Lewis (H_2O , NO_3^- , R-OH^- , R-OO^- , R-NH_2 , R-CN , etc.).

L'état de l'art fait sujet de nombreux MOFs intéressants à base de groupement carboxylate (R-COO^-). Le premier exemple de MOF à base d'acide carboxylique était celui du MOF-2, synthétisé par *Yaghi* et ses collaborateurs en 1998 à base d'acide 1,4-benzène dicarboxylique (H_2BDC).¹⁷⁰ Le MOF-2 possède une structure 2D de formule générale $[\text{Zn}_2(\text{BDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$, il est composé de nœuds métalliques di-nucléaires (SBU) $\text{Zn}_2(-\text{COO})_4$ connectés via des ligands BDC sous forme d'une grille carrée 2D (Figure I.7). Les SBUs polynucléaires confèrent aux structures des MOFs une stabilité architecturale et leur permettent de conserver leur structure poreuse. Le MOF-2 a été le premier à démontrer une porosité permanente par des expériences expérimentales d'adsorption de gaz.

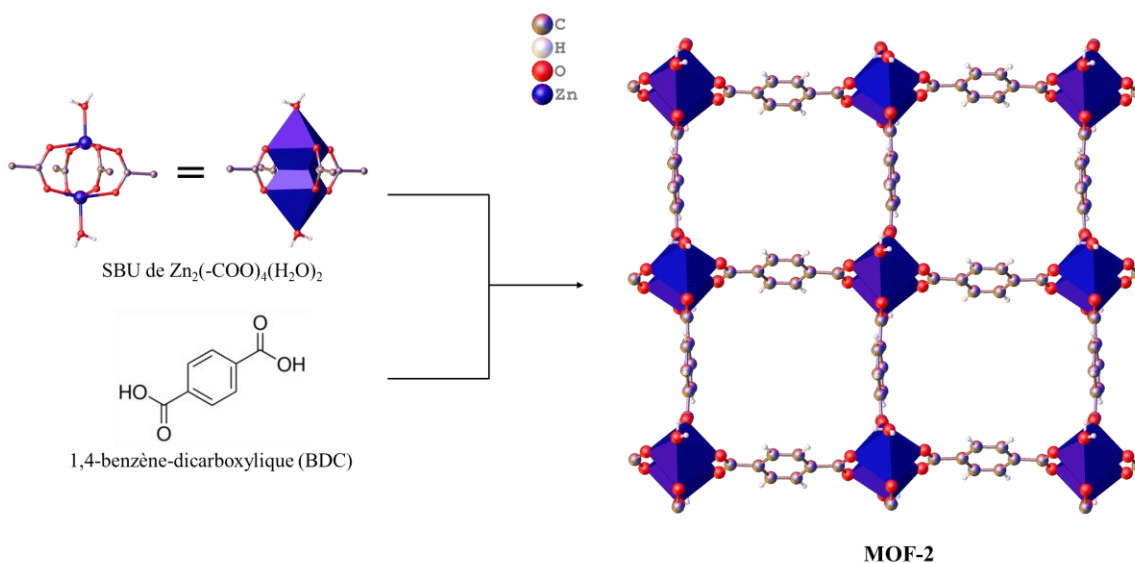


Figure I.7. Structure cristalline du MOF-2 vu le long de l'axe cristallographique (a).¹⁷⁰

La stabilité des MOFs est directement liée à la robustesse de leurs clusters métalliques, plus le nombre d'ions métalliques constituant le cluster est élevé plus il est rigide. Peu de temps après la découverte du MOF-2, la coordination du ligand BDC avec les ions Zn conduit à la formation du MOF-5 (Figure I.8), en 1999, la première structure de MOF 3D rapportée par *Yaghi* et ses collaborateurs.¹⁷¹ Le MOF-5 représentait le tout premier réseau

tridimensionnel étendu avec la formule générale $[Zn_4O(BDC)_3]$, construit à partir de fortes liaisons des ligands BDC avec des clusters métalliques tétra-nucléaires de zinc, résultant dans une géométrie octaédrique $Zn_4(-COO)_6$. À cette époque, le MOF-5 était remarquable en tant que premier MOF tridimensionnel offrant une porosité permanente, avec une surface spécifique de $3800 \text{ m}^2/\text{g}$, ce qui constituait la surface spécifique la plus élevée de toutes les structures rapportées à cette époque.¹⁷²

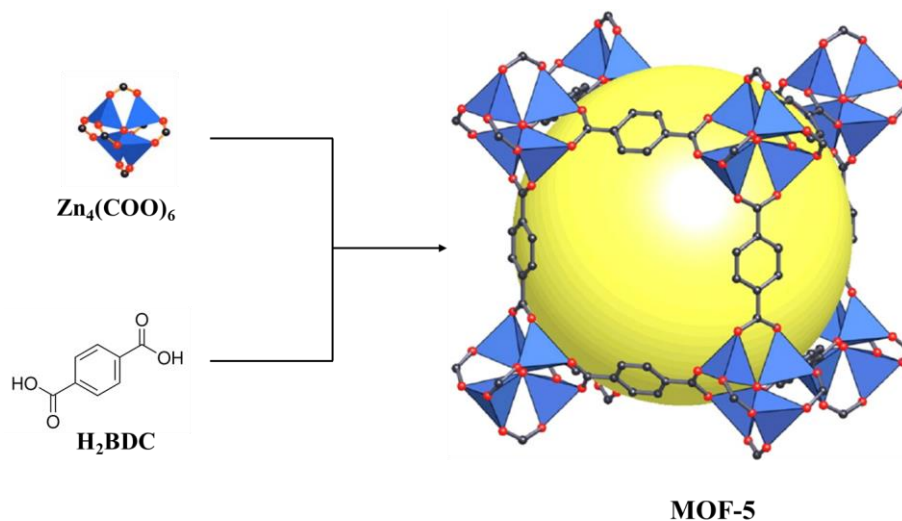


Figure I.8. Structures cristallines du MOF-5 (C, noir ; Zn, bleu ; O, rouge ; molécule BDC, gris), la sphère jaune représente le volume libre des pores du MOF-5. Adapté avec permission.¹⁷² Copyright ©2007 American Chemical Society.

Inspirées par ces travaux pionniers, les années suivantes ont vu un développement rapide de la chimie des MOFs. Plusieurs ligands organiques ont été utilisés pour concevoir des architectures structurales diversifiées et répondant à un besoin spécifique. L'étendue de choix des ligands organiques a rendu la conception structurale des MOFs plus rationnel. Le contrôle des métriques des ligands organiques utilisé dans la conception des MOFs garanti à un certain degré l'obtention des architectures ciblées. Le contrôle de la forme, la taille du ligand ainsi que le nombre de branchements qu'ils offrent permettent de favoriser l'obtention des structures préprogrammées. Le choix de ligand organique est plus diversifié grâce à la polyvalence structurale des composés organiques. Les ligands à structures rigides sont préférés, car ils permettent une prédiction plus avancée de la géométrie des MOFs et l'amélioration de la stabilité structurale et le maintien de la porosité permanente. On distingue trois types de ligands organiques : des espèces neutres, cationiques et

anioniques (Figure I.9). Les ligands organiques neutres et donneurs d'azote sont couramment utilisés dans la synthèse des MOFs en couches 2D superposées pour former des réseaux 3D. Parmi les différentes catégories de lieurs, les ligands organiques anioniques sont les préférés grâce à leur affinité élevée pour les ions métalliques cationiques, notamment les acides carboxyliques déprotonés sous forme de carboxylates qui peuvent regrouper les ions métalliques en clusters formant ainsi des MOFs très stables. Les ligands organiques cationiques sont les moins utilisés à cause de leur faible affinité pour les ions métalliques porteurs de la même charge positive, ce qui rend leur coordination relativement difficile.

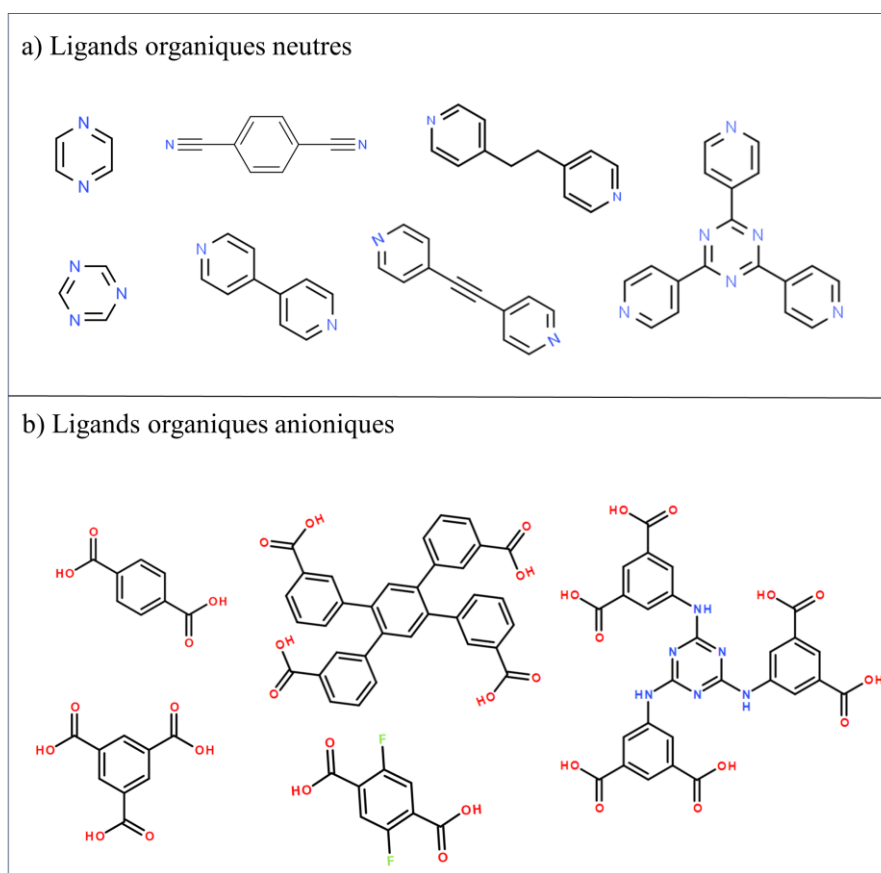


Figure I.9. Exemples de ligands organiques utilisés dans la synthèse des MOFs.

II.4. Méthode de synthèse des MOFs

La méthode de synthèse des MOFs est choisie selon plusieurs facteurs tels que le temps, la température et le solvant utilisé. Généralement, la synthèse des MOFs est réalisée en phase liquide en utilisant des sels métalliques tels que les nitrates, sulfates ou acétates métalliques

en vue de leur solubilité dans une large gamme de solvants organiques. Le choix de solvant organique se fait selon plusieurs critères, le premier facteur étant celui de sa température d'ébullition qui doit être supérieure à la température de réaction. Le second facteur est celui de sa capacité à solubiliser le ligand organique et le sel métallique. De plus, le solvant doit avoir également une réactivité et un potentiel redox adéquat à la thermodynamique et l'énergie d'activation de la réaction de coordination. Généralement, les solvants organiques polaires à haute température d'ébullition sont choisis comme solvants de synthèse des MOFs, typiquement l'eau, l'acétonitrile, ainsi que le méthanol, l'éthanol et les amides tels que le diméthylacétamide (DMA) et le diméthylformamide (DMF) ou les sulfoxydes tels que diméthylsulfoxyde (DMSO).

La méthode de synthèse des MOFs la plus utilisée dans la littérature est la méthode solvothermique. Il s'agit de la méthode classique de préparation des MOFs qui consistent à solubiliser le sel métallique et le ligand organique dans un solvant ou un mélange de solvants et ensuite chauffer la solution à des températures élevées pendant une durée déterminée pour obtenir les cristaux du MOF.¹⁷³ L'évaporation et la diffusion lente du solvant réactionnel sont aussi deux techniques souvent utilisées pour déstabiliser l'équilibre thermodynamique de la solution et faire croître les cristaux de MOFs.¹⁷⁴ Dans des cas particuliers où il est difficile de solubiliser le ligand organique, une méthode de synthèse de broyage à l'état solide appelé mécano-chimie est utilisée pour former une phase microcristalline du MOF.¹⁷⁵ D'autres nouvelles méthodes de synthèse alternatives, telles que les méthodes assistées par l'activation micro-ondes et les méthodes sono-chimiques et électrochimiques, ont été développées ces dernières années. Ces méthodes sont peu coûteuses, plus rapides et donnent des produits plus propres.

Les MOFs sont connus pour être des solides hautement cristallins et poreux. La diffraction des rayons X sur monocristal ou sur poudre est utilisée pour déterminer la structure cristallographique du MOF et la pureté de sa phase cristalline. Des détails structurels supplémentaires peuvent être obtenus avec la diffraction des neutrons et la microscopie électronique à balayage. L'étude de porosité des MOFs est réalisée par les isothermes d'adsorptions d'azote à 77 K ou d'argon à 87 K en appliquant le modèle théorique adéquat (Langmuir, Freundlich, BET, etc.) afin de déterminer la surface spécifique du MOF et la distribution des pores dans sa structure.

II.5. Expansion des structures des MOFs

La diversité structurelle des MOFs provient des combinaisons infinies des ligands organiques avec les SBU inorganiques. Le plus souvent, des molécules organiques robustes avec des noyaux rigides et des groupes carboxylates sont utilisées comme agents de construction des structures architecturalement stables. Pour un SBU donné, la connectivité et la géométrie globale de la structure du MOFs peuvent être reproduites en utilisant une série de ligands organiques de différentes tailles à condition que ces derniers possèdent le même nombre de sites de coordination et la même géométrie. Le rallongement des ligands organiques avec des noyaux aromatiques centraux et leur utilisation avec les mêmes SBUs inorganiques a permis de synthétiser plusieurs séries de MOFs avec la même architecture et différentes tailles de pores appelés séries iso-réticulaire de MOFs.

La série IRMOF-74 (I à XI) rapportée par *Yaghi* et ses collaborateurs (Figure I.10),¹⁷⁶ est un exemple réussi de l'expansion de la structure initiale du IRMOF-74-I avec une petite taille des pores (10Å x 14Å) à plusieurs structures de même topologie tout en augmentant la taille des pores jusqu'à 85Å x 98Å pour le IRMOF-74-XI. La stabilité du MOF a été ajustée après chaque rallongement du ligand carboxylique par l'incorporation des ramifications aliphatiques sur les noyaux aromatiques supplémentaires, et en gardant le groupement COOH côte à côte avec le groupement OH sur chaque extrémité du ligand pour moduler la nucléation du MOF. La série IRMOF-74 a recensé pour la première fois dans l'histoire de chimie réticulaire des MOFs avec des pores clairement visibles sous le microscope électronique à balayage et capables de transporter toute une protéine comme la myoglobine et la vitamine cobalamine B₁₂.

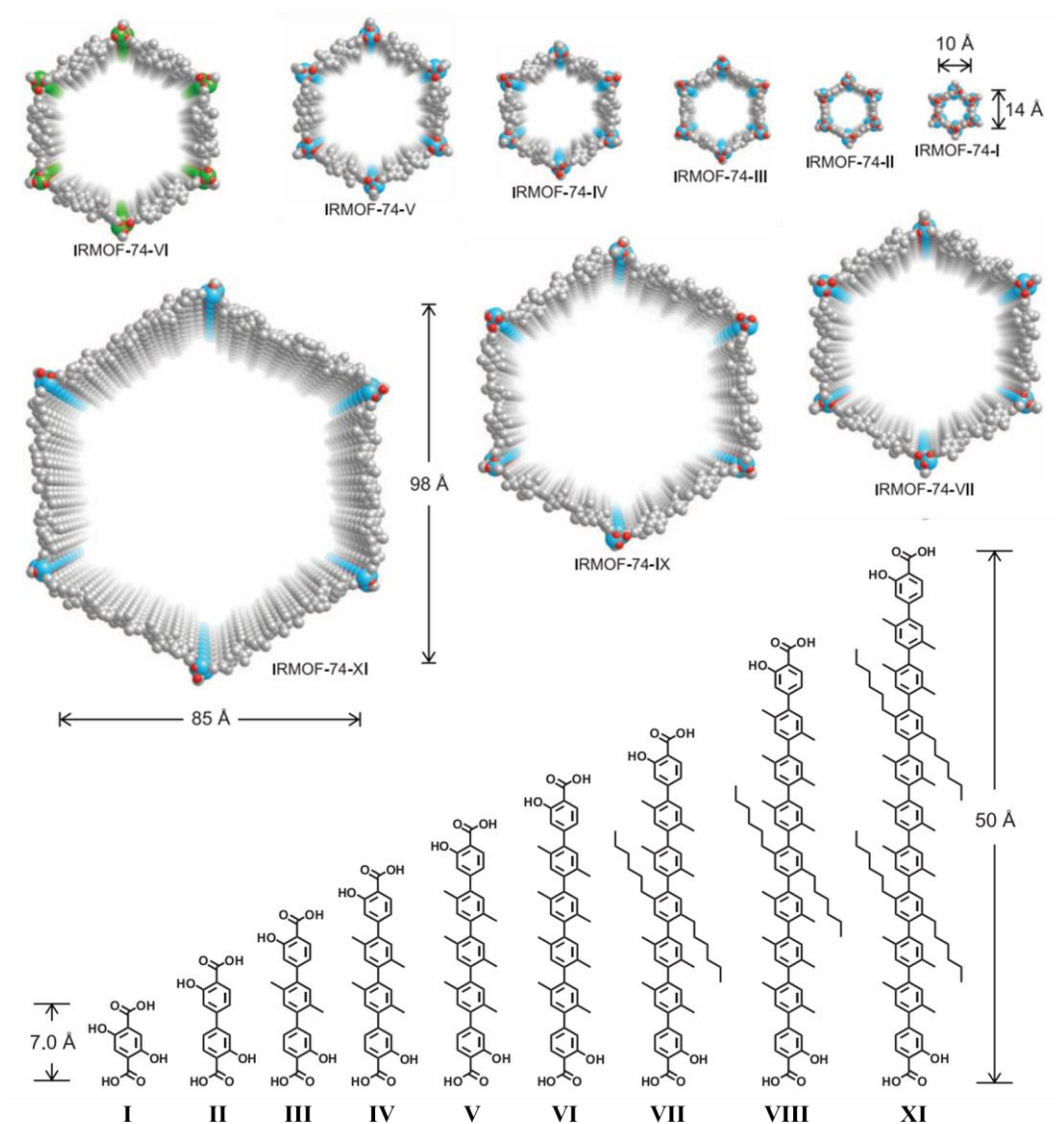


Figure I.10. Vues en perspective de la série iso-réticulaire des IRMOF-74 I à XI avec l'expansion des tailles des pores en utilisant les ligands de I à XI. Figure adaptée avec permission.¹⁷⁶ Copyright ©2012 Science AAAS.

II.6. Fonctionnalisation des MOFs

Le rôle des ligands organiques et des clusters métalliques va au-delà de définir l'architecture structurale et de garantir la robustesse du squelette du MOF. Le type de ligand définit aussi les fonctions potentielles du MOF et précise les types d'interactions de sa surface avec les différents types d'espèces chimiques et les différentes formes d'énergie (lumière, radiation, électrons, etc.). La fonctionnalisation d'un MOFs peut être réalisée par l'incorporation du groupement fonctionnel désiré dans la structure du ligand avant de synthétiser le MOF, ou bien par post-modification du MOF déjà synthétisé en incorporant

le groupement fonctionnel désiré dans le squelette du MOF au niveau du ligand organique et aussi sur le cluster métallique (Figure I.11).

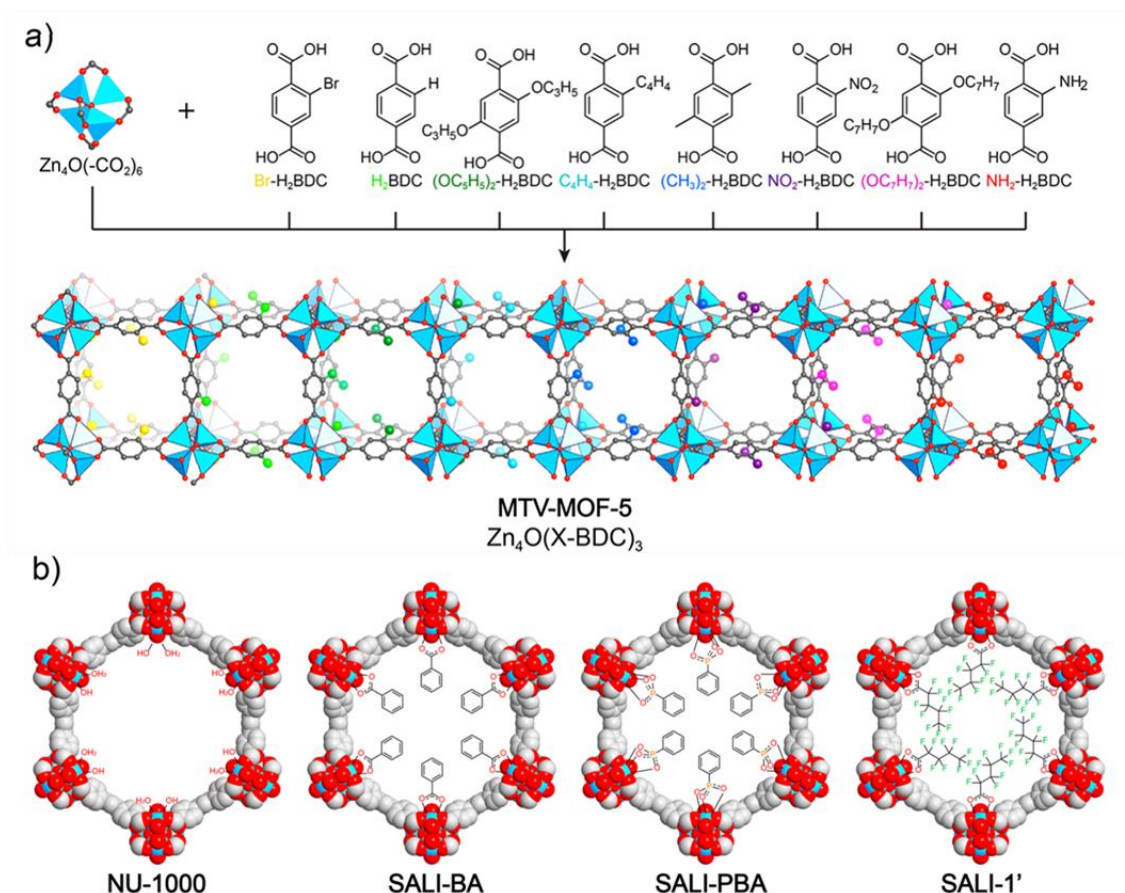


Figure I.11. Fonctionnalisation des MOFs par chimie organique covalente et chimie de coordination. (a) Fonctionnalisation du MOF-5 par incorporant préalable des groupements fonctionnels désirés dans la structure du ligand BDC. (b) Fonctionnalisation de NU1000 (NU=*Northwestern University*) par échange de ligands assisté par solvant. Code couleur : M (Mg, Zr), bleu ; C, gris ; O, rouge. Figure adaptée avec permission.¹⁷⁷ Copyright ©2018 American Chemical Society.

Depuis sa première synthèse, le MOF-5 a fait l'objet de plusieurs fonctionnalisations en ajoutant plusieurs types de groupement fonctionnel à la structure du ligand BDC. La série des MTV représentée dans la Figure I.11 est dérivée du MOF-5 [$Zn_4O(X-BDC)_3$, MTV = multivarié], elle représente jusqu'à huit dérivés de BDC avec huit groupes fonctionnels différents ajoutés à son noyau aromatique (X=H, NH₂, Br, NO₂, (CH₃)₂, C₄H₄, (OC₃H₅)₂ et (OC₇H₇)₂).

La modification post-synthétique des MOFs ne se limite pas à la modification de la structure du ligand organique, mais peut également être achevée par la coordination de

nouveaux groupements aux centres métalliques insaturés du SBU ou par le remplacement des groupements chargés déjà liés au cluster. L'un des exemples concrets de la modification post-synthétique des MOFs par remplacement du groupement chargé lié au cluster, est celui de l'échange de ligands assisté par solvant du MOF NU-1000. L'immersion du MOF NU-1000 (NU=*Northwestern University*) dans une solution concentrée de ligand chargé tel que les carboxylates ou les phosphates aromatiques entraîne leur échange partiel avec les coordinats $-OH$ et $-OH_2$ liés au cluster métallique (Zr_6O_8) du NU-1000 (Figure I.11). Le résultat de cet échange ne déforme pas la topologie de la structure du MOFs, mais il ajoute des propriétés intéressantes à son squelette.

Grâce à la diversité des ligands organiques et la possibilité de fonctionnalisation post-synthétique des MOFs, une large gamme de fonctionnalités a été acquise par les MOFs pour servir de plateforme prometteuse pour plusieurs applications industrielles.

II.7. Application et grandes avancées des MOFs

Aussi grands que soient les défis énergétiques et les enjeux environnementaux, les MOFs présente des performances prometteuses dans diverses applications potentielles, telles que la capture et la séquestration des gaz¹⁵⁶⁻¹⁵⁷, les applications de catalyse réactionnelle¹⁶⁰ et les applications électrochimiques.¹⁶¹ Le Tableau I.1 regroupe les valeurs les plus élevés des propriétés typiques enregistrées pour les MOFs à la date de cette thèse.

Tableau I.1. Les valeurs les plus élevées des propriétés typiques des MOFs.

| <i>Propriété étudiée</i> | <i>MOF</i> | <i>Valeur record</i> | <i>Référence</i> |
|--|---|---|------------------|
| <i>Volume de pore</i> | DUT-60 | 5,02 cm ³ /g | 178 |
| <i>Ouverture des pores</i> | IRMOF-74-XI | 98 Å | 176 |
| <i>Surface spécifique (BET)</i> | DUT-60 | 7839 m ² /g | 178 |
| <i>Stabilité acido-basique</i> <i>[pH = 2-14]</i> | Ni ₃ (BTP) ₂ | 2 semaines dans HCl, HNO ₃ , NaOH | 179 |
| <i>Stabilité dans l'eau</i> | MIL-100 (Cr) | 12 mois | 180 |
| <i>Stabilité thermique</i> | UL-MOF-1 | 610 °C | 181 |
| <i>Stabilité mécanique</i> | HKUST-1 | 30,7 GPa | 182 |
| <i>Stabilité à long terme</i> | MFM-300 (Al) | 4 ans | 183 |
| <i>Conductivité électrique</i> | Ni(S ₂ C ₂ Ph ₂) ₂ | 160 S/cm | 184 |
| <i>Adsorption du CO₂</i> | MOF-74 (Mg) | 27,5 % (poids) (STP) | 185 |
| <i>Adsorption du CH₄</i> | _{mono} HKUST-1 | 1770 mg/g (298 K, 40 bars) | 186 |
| <i>Adsorption du H₂</i> | NU-1501 (Al) | 14% (poids) (160 K, 5 bars) | 187 |
| <i>Adsorption du H₂O</i> | MOF-303 | 480 mg/g (P/P ₀ = 0,15) | 188 |

De nombreux groupes de recherches ont publié des MOFs avec des résultats très avancés dans différentes disciplines, notamment le DUT-60 (DUT=*Dresden University of Technology*) le MOF avec la surface interne la plus élevée de tous les matériaux poreux jusqu'à présent (7 839 m²/g) rapportés par *Stefan Kaskel* et ses collaborateurs en 2021.¹⁷⁸

L'expansion des structures des MOFs dans la série IRMOF-74 (I à XI) a permis d'obtenir pour la première fois des MOFs avec des pores clairement visibles sous le microscope électronique à balayage et capables de transporter toute une protéine comme la myoglobine et la vitamine B₁₂.¹⁷⁶

Les MOFs présentent aussi des capacités très élevées dans le domaine de stockage des gaz. En 2017, *David Fairen-Jimenez* et ses collaborateurs ont rapporté la structure monolithique du robuste _{mono}HKUST-1, qui atteint après son activation une capacité de stockage de 1770 mg/g du méthane à 298 K et 40 bars. Il s'agit de la valeur la plus élevée rapportée à ce jour pour les solides poreux et représente une amélioration de plus de 50 % par rapport à toute valeur expérimentale précédemment rapportée.¹⁸⁶

Les MOFs ont été largement utilisés comme plateforme d'adsorption du CO₂, et ils ont atteint des capacités très élevées dans certains cas. On peut citer dans ce domaine le Mg-MOF-74, rapporté par *Zongbi Bao* et ses collaborateurs. Ce MOF possède la capacité d'adsorption du CO₂ la plus élevée (27,5 % en poids) rapportée dans des conditions standard (298 K et 1 bar).¹⁸⁵

Les performances des MOFs sont aussi très remarquables dans le domaine de stockage d'hydrogène. Le NU-1501 (Al) rapporté par *Omar K. Farha* et ses collaborateurs avec une surface spécifique extra-élevée de l'ordre de 7 310 m²/g,¹⁸⁷ s'est avéré le matériau de stockage de H₂ le plus efficace dans son genre et présente l'une des meilleures capacités d'hydrogène livrables d'environ 14,0 % en poids, 46,2 g/L sous une variation combinée de température et de pression (77 K/100 bar → 160 K/5 bar).

Les MOFs ont été aussi testés pour la capture d'eau de l'air humide, *Omar M. Yaghi* et ses collaborateurs ont démontré que le MOF-303 à base d'aluminium peut effectuer un cycle d'adsorption-désorption d'eau de l'air humide en quelques minutes sous une légère variation de température. Ces résultats ont été mise en œuvre dans un récupérateur d'eau capable de générer 1,3 L par jours par kg de MOF en conditions aride (32 % d'humidité relative, 27 °C), et 0,7 L par jours par kg de MOF dans le désert de Mojave (10 % d'humidité relative, 27 °C).¹⁸⁸

La catalyse réactionnelle est l'une des applications les plus répandues pour les MOFs, en particulier ceux possédant des sites métalliques accessibles jouant le rôle d'acide de Lewis. La découverte de l'acidité de Lewis dans le MOF Cu₃(BTC)₂ a inspiré de nombreux chercheurs dans le domaine de la catalyse.¹⁸⁹ L'activité catalytique ainsi que la nature des sites catalytiques de ce MOF ont été étudiées minutieusement jusqu'à présent, le MOF Cu₃(BTC)₂ a été identifié comme un catalyseur acide de Lewis hautement sélectif avec des activités catalytiques très élevées pour un grand nombre de réactions, notamment les réactions de couplage, la fixation du CO₂ et la réaction de *Friedel-Crafts*.¹⁹⁰

Les MOFs sont aussi utilisés avec succès dans les applications biomédicales, que ça soit pour le transport des médicaments ou le traitement des tumeurs. La première utilisation des MOFs comme supports de médicaments a été démontrée en 2006 par *Gérard Férey* et ses collaborateurs en utilisant les deux MOFs MIL-100(Cr) et MIL-101(Cr) (MIL = *Materials Institute Lavoisier*) pour transporter un médicament analgésique (ibuprofène).¹⁹¹

Les deux matériaux présentaient une adsorption remarquablement de 0,35 g (MIL-100) et 1,38 g (MIL-101) de médicament par gramme de MOF et une libération prolongée sur trois et six jours à l'intérieur de l'hôte.

Le présent travail de thèse vise à mettre en lumière de nouveaux polymères de coordination poreux, étudier leurs propriétés physiques et chimiques, ainsi que tester leurs capacités de rétention de gaz, particulièrement le CO₂ afin de lutter contre les phénomènes de réchauffement climatique. Dans le cadre de ce travail, on s'intéresse à la conception de nouveaux polymères de coordination poreux qui disposent des architectures macromoléculaires robustes avec de pores de petites tailles qui sont convenables aux diamètres cinétiques des molécules de gaz à capturer, particulièrement le CO₂ et qui disposent aussi des surfaces de contact polarisable favorisant ainsi les interactions électrostatiques nécessaires à la rétention sélective et la séparation des mélanges de gaz dans des conditions de température et de pression ambiantes et stimulant les conditions industrielles.

À partir de l'objectif principal défini ci-dessus, plusieurs travaux de recherche ont été réalisés. Les détails et les résultats de ces travaux de recherche ont été répartis sur six chapitres. Tous les chapitres clés ont été publiés avant le dépôt de la thèse. Le corps de cette thèse de doctorat comprend six chapitres. Il est construit à base de la combinaison des articles scientifiques publiés dont le premier auteur est également l'auteur de cette thèse.

Chapitre II : Présentation générale des approches théoriques et méthodologiques utilisées dans la conception des matériaux synthétisés, ainsi que les différentes techniques utilisées dans leurs études et leurs caractérisations. De plus, les informations générales sur l'analyse et l'interprétation des résultats est fourni.

Chapitre III : Étude des réseaux de coordination à base du cyamelurate de potassium (K₃Cy) et les métaux lanthanoïdes (Ln), et l'analyse de leurs propriétés structurales et luminescentes. Ce chapitre est publié sous forme d'article de recherche dans le journal *Dalton Transaction* : Essalhi, M.; Mohan, M.; Marineau-Plante, G.; Schlachter, A.; Maris, T.; Harvey, P. D.; Duong, A. *S-Heptazine N-Ligand Based Luminescent Coordination Materials: Synthesis, Structural and Luminescent Studies of Lanthanide–Cyamelurate*

Networks. Dalton Transactions 2022, 51 (39), 15005–15016.
<https://doi.org/10.1039/D2DT01924H>.

Chapitre IV : Conception de nouveaux cadres de coordination microporeux intitulés IRH-6 et IRH-7 (IRH= Institut de recherche sur l'hydrogène) avec une surface polarisée et une architecture de pores convenables à la capture sélective et la séparation du CO₂. Ce chapitre est publié sous forme d'article de recherche dans le journal «*Innorganic Chemistry Frontier*» : Essalhi, M.; Mohan, M.; Dissem, N.; Ferhi, N.; Abidi, A.; Maris, T.; Duong, A. *Two Different Pore Architectures of Cyamelurate-Based Metal–Organic Frameworks for Highly Selective CO₂ Capture under Ambient Conditions. Inorg Chem Front* 2023, 10 (3), 1037–1048. <https://doi.org/10.1039/D2QI02208G>.

Chapitre V : Étude théorique et simulations moléculaires de la capacité des cadres de coordination poreux à base du système s-heptazine pour l'élimination du sulfure d'hydrogène dans les mélanges binaires de méthane simulant la purification du biogaz. Ce chapitre est publié sous forme d'article de recherche dans le journal «*Journal of Molecular Modeling*» : M. ESSALHI *et al.*, 'Theoretical investigation of hydrogen sulfide removal from methane binary mixture using s-heptazine-based Metal-Organic Framework'.

Chapitre VI. Conclusions générales et perspectives. Dans ce dernier chapitre, nous exposons les conclusions les plus importantes acquises des travaux réalisés. De plus, plusieurs perspectives et recommandations sont données pour les travaux futurs dans ce domaine.

Références

- (1) Yaghi, O. M. Reticular Chemistry - Construction, Properties, and Precision Reactions of Frameworks. *Journal of the American Chemical Society*. American Chemical Society December 7, 2016, pp 15507–15509. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b11821>.
- (2) Ritchie, H.; Rosr, M. CO₂ and Greenhouse Gas Emissions. *OurWorldInData.org* 2020, 1.
- (3) Masson-Delmotte, V.; Zhai, P.; Chen, Y.; Goldfarb, L.; Gomis, M. I.; Matthews, J. B. R.; Berger, S.; Huang, M.; Yelekçi, O.; Yu, R.; Zhou, B.; Lonnoy, E.; Maycock, T. K.; Waterfield, T.; Leitzell, K.; Caud, N. Working Group I Contribution to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change Edited By. 2021.
- (4) Lenssen, N. J. L.; Schmidt, G. A.; Hansen, J. E.; Menne, M. J.; Persin, A.; Ruedy, R.; Zyss, D. Improvements in the GISTEMP Uncertainty Model. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 2019, 124 (12), 6307–6326. <https://doi.org/10.1029/2018JD029522>.
- (5) Tollefson, J. COVID Curbed Carbon Emissions in 2020 - but Not by Much. *Nature* 2021, 589 (7842), 343. <https://doi.org/10.1038/D41586-021-00090-3>.
- (6) Liu, Z.; Ciais, P.; Deng, Z.; Lei, R.; Davis, S. J.; Feng, S.; Zheng, B.; Cui, D.; Dou, X.; Zhu, B.; Guo, R.; Ke, P.; Sun, T.; Lu, C.; He, P.; Wang, Y.; Yue, X.; Wang, Y.; Lei, Y.; Zhou, H.; Cai, Z.; Wu, Y.; Guo, R.; Han, T.; Xue, J.; Boucher, O.; Boucher, E.; Chevallier, F.; Tanaka, K.; Wei, Y.; Zhong, H.; Kang, C.; Zhang, N.; Chen, B.; Xi, F.; Liu, M.; Bréon, F. M.; Lu, Y.; Zhang, Q.; Guan, D.; Gong, P.; Kammen, D. M.; He, K.; Schellnhuber, H. J. Near-Real-Time Monitoring of Global CO₂ Emissions Reveals the Effects of the COVID-19 Pandemic. *Nat Commun* 2020, 11 (1). <https://doi.org/10.1038/S41467-020-18922-7>.
- (7) 2013 Technology map of the European Strategic Energy Technology Plan (SET-Plan) - Publications Office of the EU. <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/f5b60dd9-a0a1-447d-a64a-11c436f84492>.
- (8) United Nations climate change. L'Accord de Paris | CCNUCC. 2018.
- (9) Dresselhaus, M. S.; Thomas, I. L. Alternative Energy Technologies. *Nature* 2001 414:6861 2001, 414 (6861), 332–337. <https://doi.org/10.1038/35104599>.
- (10) Chu, S. Carbon Capture and Sequestration. *Science* (1979) 2009, 325 (5948), 1599. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1181637/ASSET/912F8BD3-D4BE-4B83-831A-1DEF828D4BEF>.
- (11) Kadota, K.; Duong, N. T.; Nishiyama, Y.; Sivaniah, E.; Horike, S. Synthesis of Porous Coordination Polymers Using Carbon Dioxide as a Direct Source. *Chemical Communications* 2019, 55 (63), 9283–9286. <https://doi.org/10.1039/C9CC04771A>.
- (12) Murge, P.; Dinda, S.; Roy, S. Zeolite-Based Sorbent for CO₂ Capture: Preparation and Performance Evaluation. *Langmuir* 2019.

https://doi.org/10.1021/ACS.LANGMUIR.9B02259/SUPPL_FILE/LA9B02259_SI_001.PDF.

(13) Yu, J.; Xie, L. H.; Li, J. R.; Ma, Y.; Seminario, J. M.; Balbuena, P. B. CO₂ Capture and Separations Using MOFs: Computational and Experimental Studies. *Chem Rev* 2017, 117 (14), 9674–9754. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.6B00626>.

(14) Kitagawa, S. Future Porous Materials. *Acc Chem Res* 2017, 50 (3), 514–516. <https://doi.org/10.1021/ACS.ACCOUNTS.6B00500>.

(15) Davis, M. E. Ordered Porous Materials for Emerging Applications. *Nature* 2002 417:6891 2002, 417 (6891), 813–821. <https://doi.org/10.1038/nature00785>.

(16) Anovitz, L. M.; Cole, D. R. Characterization and Analysis of Porosity and Pore Structures. *Rev Mineral Geochem* 2015, 80 (1), 61–164. <https://doi.org/10.2138/RMG.2015.80.04>.

(17) 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 and Applied Chemistry* 2015, 87 (9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

(18) Sun, B.; Yang, Q.; Zhu, J.; Shao, T.; Yang, Y.; Hou, C.; Li, G. Pore Size Distributions and Pore Multifractal Characteristics of Medium and Low-Rank Coals. *Scientific Reports* 2020 10:1 2020, 10 (1), 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-79338-3>.

(19) Kashif, M.; Cao, Y.; Yuan, G.; Asif, M.; Javed, K.; Mendez, J. N.; Khan, D.; Miruo, L. Pore Size Distribution, Their Geometry and Connectivity in Deeply Buried Paleogene Es1 Sandstone Reservoir, Nanpu Sag, East China. *Pet Sci* 2019, 16 (5), 981–1000. <https://doi.org/10.1007/S12182-019-00375-3>.

(20) Chen, L.; Zhao, X.; Lin, Y.; Su, Z.; Wang, Q. Dual Stimuli-Responsive Supramolecular Hydrogel of Bionanoparticles and Hyaluronan. *Polym Chem* 2014, 5 (23), 6754–6760. <https://doi.org/10.1039/C4PY00819G>.

(21) Cai, J.; Jin, T.; Kou, J.; Zou, S.; Xiao, J.; Meng, Q. Lucas-Washburn Equation-Based Modeling of Capillary-Driven Flow in Porous Systems. *Langmuir* 2021, 37 (5), 1623–1636. <https://doi.org/10.1021/ACS.LANGMUIR.0C03134>.

(22) Langmuir, I. The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. Part I. Solids. *J Am Chem Soc* 1916, 38 (11), 2221–2295. <https://doi.org/10.1021/JA02268A002>.

(23) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J Am Chem Soc* 1938, 60 (2), 309–319. <https://doi.org/10.1021/JA01269A023>.

(24) 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 and Applied Chemistry* 2015, 87 (9–10), 1051–1069. <https://doi.org/10.1515/PAC-2014-1117>.

(25) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. IUPAC Technical Report Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem* 2015, aop. <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

(26) Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J Am Chem Soc* 1951, 73 (1), 373–380. <https://doi.org/10.1021/JA01145A126>.

(27) Al-Kindi, I.; Babadagli, T. Revisiting Kelvin Equation and Peng–Robinson Equation of State for Accurate Modeling of Hydrocarbon Phase Behavior in Nano Capillaries. *Scientific Reports* 2021 11:1 2021, 11 (1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-86075-8>.

(28) Shull, C. G. The Determination of Pore Size Distribution from Gas Adsorption Data. *J Am Chem Soc* 1948, 70 (4), 1405–1410. <https://doi.org/10.1021/JA01184A034>.

(29) Joo, Y.; Joo, J. H.; Jeon, Y.; Lee, S. U.; Sohn, D. Opening and Blocking the Inner-Pores of Halloysite. *Chemical Communications* 2013, 49 (40), 4519–4521. <https://doi.org/10.1039/C3CC40465J>.

(30) Terzyk, A. P.; Furmaniak, S.; Harris, P. J. F.; Gauden, P. A.; Włoch, J.; Kowalczyk, P.; Rychlicki, G. How Realistic Is the Pore Size Distribution Calculated from Adsorption Isotherms If Activated Carbon Is Composed of Fullerene-like Fragments? *Physical Chemistry Chemical Physics* 2007, 9 (44), 5919–5927. <https://doi.org/10.1039/B710552E>.

(31) Ojeda, M. L.; Esparza, J. M.; Campero, A.; Cordero, S.; Kornhauser, I.; Rojas, F. On Comparing BJH and NLDFT Pore-Size Distributions Determined from N₂ Sorption on SBA-15 Substrata. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2003, 5 (9), 1859–1866. <https://doi.org/10.1039/B300821E>.

(32) Ning, H.; Li, G.; Chen, Y.; Zhang, K.; Gong, Z.; Nie, R.; Hu, W.; Xia, Q. Porous N-Doped Carbon-Encapsulated CoNi Alloy Nanoparticles Derived from MOFs as Efficient Bifunctional Oxygen Electrocatalysts. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019, 11 (2), 1957–1968. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.8B13290>.

(33) Hu, Z.; Kundu, T.; Wang, Y.; Sun, Y.; Zeng, K.; Zhao, D. Modulated Hydrothermal Synthesis of Highly Stable MOF-808(Hf) for Methane Storage. *ACS Sustain Chem Eng* 2020, 8 (46), 17042–17053. <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.0C04486>.

(34) Jang, S.; Kang, S. W.; Chun, D. H.; Lee, H. T.; Yang, J. Il; Jung, H.; Jeong, H. Do; Nam, K. M.; Park, J. C. Robust Iron-Carbide Nanoparticles Supported on Alumina for Sustainable Production of Gasoline-Range Hydrocarbons. *New Journal of Chemistry* 2017, 41 (7), 2756–2763. <https://doi.org/10.1039/C7NJ00437K>.

- (35) Barth, J. O.; Kornatowski, J.; Lercher, J. A. Synthesis of New MCM-36 Derivatives Pillared with Alumina or Magnesia-Alumina. *J Mater Chem* 2002, 12 (2), 369–373. <https://doi.org/10.1039/B104824B>.
- (36) Dubinin, M. M. The Potential Theory of Adsorption of Gases and Vapors for Adsorbents with Energetically Nonuniform Surfaces. *Chem Rev* 1960, 60 (2), 235–241. <https://doi.org/10.1021/CR60204A006>.
- (37) Lippens, B. C.; de Boer, J. H. Studies on Pore Systems in Catalysts: V. The t Method. *J Catal* 1965, 4 (3), 319–323. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(65\)90307-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(65)90307-6).
- (38) Haul, R. S. J. Gregg, K. S. W. Sing: Adsorption, Surface Area and Porosity. 2. Auflage, Academic Press, London 1982. 303 Seiten, Preis: \$ 49.50. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 1982, 86 (10), 957–957. <https://doi.org/10.1002/BBPC.19820861019>.
- (39) Robens, E. Adsorption by Powders and Porous Solids. F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Academic Press, San Diego 1999, ISBN: 0-12-598920-2, 467 S. £79.95. *Vakuum in Forschung und Praxis* 1999, 11 (3), 191–191. <https://doi.org/10.1002/VIPR.19990110317>.
- (40) Horváth, G.; Kawazoe, K. METHOD FOR THE CALCULATION OF EFFECTIVE PORE SIZE DISTRIBUTION IN MOLECULAR SIEVE CARBON. *JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING OF JAPAN* 1983, 16 (6), 470–475. <https://doi.org/10.1252/JCEJ.16.470>.
- (41) Saito, A.; Foley, H. C. Curvature and Parametric Sensitivity in Models for Adsorption in Micropores. *AIChE Journal* 1991, 37 (3), 429–436. <https://doi.org/10.1002/AIC.690370312>.
- (42) Dubinin, M. M.; Astakhov, V. A. Development of the Concepts of Volume Filling of Micropores in the Adsorption of Gases and Vapors by Microporous Adsorbents - Communication 2. General Bases of the Theory of Adsorption of Gases and Vapors on Zeolites. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science* 1971, 20 (1), 8–12. <https://doi.org/10.1007/BF00849308>.
- (43) Dollimore, D.; Heal, G. R. An Improved Method for the Calculation of Pore Size Distribution from Adsorption Data. *Journal of Applied Chemistry* 1964, 14 (3), 109–114. <https://doi.org/10.1002/JCTB.5010140302>.
- (44) Pomonis, P. J.; Tsaousi, E. T. Frenkel-Halsey-Hill Equation, Dimensionality of Adsorption, and Pore Anisotropy. *Langmuir* 2009, 25 (17), 9986–9994. <https://doi.org/10.1021/LA901121C>.
- (45) Neimark, A. V. Calculating Surface Fractal Dimensions of Adsorbents. *Adsorption Science & Technology* 1990, 7 (4), 210–219. <https://doi.org/10.1177/026361749000700402>.

- (46) Liu, B.; Li, Z.; Li, W.; Pan, Y.; Wu, W. Molecular Dynamics Simulation of the Porosity Effect on Transformation Mechanism of Nanocrystalline Porous NiTi Shape Memory Alloy. *Mater Today Commun* 2023, 34, 105320. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2023.105320>.
- (47) Brodawka, E.; Balys, M. R.; Jagiello, J. Carbon Materials Porosity Analysis Using DFT Models for Potential Application in the Recovery of Methane from Its Low-Concentration Mixtures. *Chemical Engineering Journal* 2022, 436, 135259. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2022.135259>.
- (48) Datar, A.; Witman, M.; Lin, L. C. Monte Carlo Simulations for Water Adsorption in Porous Materials: Best Practices and New Insights. *AIChE Journal* 2021, 67 (12), e17447. <https://doi.org/10.1002/AIC.17447>.
- (49) Vedrine, J. C. ZEOLITE CHEMISTRY IN CATALYSIS. ACS Symposium Series 1985, 257–274. <https://doi.org/10.1021/BK-1985-0279.CH016>.
- (50) Masoudian, S. K.; Sadighi, S.; Abbasi, A. Synthesis and Characterization of High Aluminum Zeolite X from Technical Grade Materials. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis* 2013, 8 (1), 54–60. <https://doi.org/10.9767/BCREC.8.1.4321.54-60>.
- (51) McBain, J. W. The Sorption of Gases and Vapours by Solids. *J Phys Chem* 2002, 37 (1), 149–150. <https://doi.org/10.1021/J150343A021>.
- (52) Dai, H.; Shen, Y.; Yang, T.; Lee, C.; Fu, D.; Agarwal, A.; Le, T. T.; Tsapatsis, M.; Palmer, J. C.; Weckhuysen, B. M.; Dauenhauer, P. J.; Zou, X.; Rimer, J. D. Finned Zeolite Catalysts. *Nature Materials* 2020 19:10 2020, 19 (10), 1074–1080. <https://doi.org/10.1038/s41563-020-0753-1>.
- (53) Ginting, A. B.; Siti, A.; Noviarty; Yanlinastuti; Nugroho, A.; Boybul. Natural Zeolite as a Replacement for Resin in the Cation Exchange Process of Cesium on Post-Irradiated Nuclear Fuel. *Nukleonika* 2021, 66 (1), 11–19. <https://doi.org/10.2478/NUKA-2021-0002>.
- (54) Zagho, M. M.; Hassan, M. K.; Khraisheh, M.; Al-Maadeed, M. A. A.; Nazarenko, S. A Review on Recent Advances in CO₂ Separation Using Zeolite and Zeolite-like Materials as Adsorbents and Fillers in Mixed Matrix Membranes (MMMs). *Chemical Engineering Journal Advances* 2021, 6, 100091. <https://doi.org/10.1016/J.CEJA.2021.100091>.
- (55) Ren, Y.; Ma, Z.; Bruce, P. G. Ordered Mesoporous Metal Oxides: Synthesis and Applications. *Chem Soc Rev* 2012, 41 (14), 4909–4927. <https://doi.org/10.1039/C2CS35086F>.
- (56) Pontón, I.; del Rio, A. M.; Gómez, M. G.; Sánchez-García, D. Preparation and Applications of Organo-Silica Hybrid Mesoporous Silica Nanoparticles for the Co-Delivery of Drugs and Nucleic Acids. *Nanomaterials* 2020, Vol. 10, Page 2466 2020, 10 (12), 2466. <https://doi.org/10.3390/NANO10122466>.

- (57) Yanagisawa, T.; Shimizu, T.; Kuroda, K.; Kato, C. The Preparation of Alkyltrimethylammonium-Kanemite Complexes and Their Conversion to Microporous Materials. *Bull Chem Soc Jpn* 1990, 63 (4), 988–992. <https://doi.org/10.1246/BCSJ.63.988>.
- (58) Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature* 1992 359:6397 1992, 359 (6397), 710–712. <https://doi.org/10.1038/359710a0>.
- (59) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B.; Higgins, J. B.; Schlenker, J. L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J Am Chem Soc* 1992, 114 (27), 10834–10843. <https://doi.org/10.1021/JA00053A020>.
- (60) Rohani, R.; Pakizeh, M.; Chenar, M. P. Toluene/Water Separation Using MCM-41/PEBA Mixed Matrix Membrane via Pervaporation Process. *J Memb Sci* 2022, 662, 120988. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2022.120988>.
- (61) Costa, J. A. S.; de Jesus, R. A.; Santos, D. O.; Mano, J. F.; Romão, L. P. C.; Paranhos, C. M. Recent Progresses in the Adsorption of Organic, Inorganic, and Gas Compounds by MCM-41-Based Mesoporous Materials. *Microporous and Mesoporous Materials* 2020, 291, 109698. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2019.109698>.
- (62) Wu Chunfei, C.; Wang Leizhi, L.; Williams, P. T.; Shi Jeffrey, J.; Huang, J. Hydrogen Production from Biomass Gasification with Ni/MCM-41 Catalysts: Influence of Ni Content. *Appl Catal B* 2011, 108–109, 6–13. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2011.07.023>.
- (63) Fu, L.; Engqvist, H.; Xia, W. Glass–Ceramics in Dentistry: A Review. *Materials* 2020, Vol. 13, Page 1049 2020, 13 (5), 1049. <https://doi.org/10.3390/MA13051049>.
- (64) Ayode Otitoju, T.; Ugochukwu Okoye, P.; Chen, G.; Li, Y.; Onyeka Okoye, M.; Li, S. Advanced Ceramic Components: Materials, Fabrication, and Applications. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2020, 85, 34–65. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2020.02.002>.
- (65) Pajonk, G. M.; Teichner, S. J. On Some Recent Applications of Aerogels. 1986, 193–199. https://doi.org/10.1007/978-3-642-93313-4_25.
- (66) Soleimani Dorcheh, A.; Abbasi, M. H. Silica Aerogel; Synthesis, Properties and Characterization. *J Mater Process Technol* 2008, 199 (1–3), 10–26. <https://doi.org/10.1016/J.JMATPROTEC.2007.10.060>.
- (67) Wang, J.; Petit, D.; Ren, S. Transparent Thermal Insulation Silica Aerogels. *Nanoscale Adv* 2020, 2 (12), 5504–5515. <https://doi.org/10.1039/D0NA00655F>.

- (68) Wang, D.; Zhang, C.; Ren, L.; Li, D.; Yu, J. Biodegradable AIEgen-Functionalised Mesoporous Bioactive Glass Nanoparticles for Drug Delivery and Cell Imaging. *Inorg Chem Front* 2018, 5 (2), 474–480. <https://doi.org/10.1039/C7QI00575J>.
- (69) Soundrapandian, C.; Datta, S.; Kundu, B.; Basu, D.; Sa, B. Porous Bioactive Glass Scaffolds for Local Drug Delivery in Osteomyelitis: Development and in Vitro Characterization. *AAPS PharmSciTech* 2010, 11 (4), 1675–1683. <https://doi.org/10.1208/S12249-010-9550-5>.
- (70) Chen, Y.; Wang, N.; Ola, O.; Xia, Y.; Zhu, Y. Porous Ceramics: Light in Weight but Heavy in Energy and Environment Technologies. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 2021, 143, 100589. <https://doi.org/10.1016/J.MSER.2020.100589>.
- (71) Ma, B.; Su, C.; Ren, X.; Gao, Z.; Qian, F.; Yang, W.; Liu, G.; Li, H.; Yu, J.; Zhu, Q. Preparation and Properties of Porous Mullite Ceramics with High-Closed Porosity and High Strength from Fly Ash via Reaction Synthesis Process. *J Alloys Compd* 2019, 803, 981–991. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2019.06.272>.
- (72) Zhang, B.; Huang, H.; Lu, X. Fabrication and Properties of C/SiC Porous Ceramics by Grinding-Mould Pressing-Sintering Process. *J Eur Ceram Soc* 2019, 39 (5), 1775–1780. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2019.01.004>.
- (73) Qiao, J.; Wen, Y. Mechanical and Dielectric Properties of Porous Magnesium Aluminate (MgAl₂O₄) Spinel Ceramics Fabricated by Direct Foaming-Gelcasting. *Ceram Int* 2020, 46 (2), 1442–1447. <https://doi.org/10.1016/J.CERAMINT.2019.09.108>.
- (74) Zheng, Y.; Luo, X.; You, J.; Li, T.; Hou, Q. Hierarchical Porous Ceramics with Multiple Open Pores from Boehmite Gel Emulsions. *Journal of the American Ceramic Society* 2021, 104 (4), 1902–1907. <https://doi.org/10.1111/JACE.17489>.
- (75) Han, Y.; Kim, S.; Kim, H.; Park, J. Preparation of Sizable and Uniform-Sized Spherical Ceramic Foams: Drop-in-Oil and Agar Gelation. *Journal of the American Ceramic Society* 2011, 94 (9), 2742–2745. <https://doi.org/10.1111/J.1551-2916.2011.04681.X>.
- (76) Vakifahmetoglu, C.; Zeydanli, D.; Colombo, P. Porous Polymer Derived Ceramics. *Materials Science and Engineering: R: Reports* 2016, 106, 1–30. <https://doi.org/10.1016/J.MSER.2016.05.001>.
- (77) Li, Z.; Liu, S.; Song, S.; Xu, W.; Sun, Y.; Dai, Y. Porous Ceramic Nanofibers as New Catalysts toward Heterogeneous Reactions. *Composites Communications* 2019, 15, 168–178. <https://doi.org/10.1016/J.COCO.2019.07.004>.
- (78) Hu, M. L.; Lin, H.; Jiang, R. D.; Dong, L. M.; Huang, L.; Zheng, G. Porous Zirconia Ceramic as an Alternative to Dentin for in Vitro Dentin Barriers Cytotoxicity Test. *Clin Oral Investig* 2018, 22 (5), 2081–2088. <https://doi.org/10.1007/S00784-017-2302-0>.

- (79) Yang, X. Y.; Chen, L. H.; Li, Y.; Rooke, J. C.; Sanchez, C.; Su, B. L. Hierarchically Porous Materials: Synthesis Strategies and Structure Design. *Chem Soc Rev* 2017, 46 (2), 481–558. <https://doi.org/10.1039/C6CS00829A>.
- (80) Yin, Y.; Liu, Q.; Zhao, Y.; Chen, T.; Wang, J.; Gui, L.; Lu, C. Recent Progress and Future Directions of Biomass-Derived Hierarchical Porous Carbon: Designing, Preparation, and Supercapacitor Applications. *Energy and Fuels* 2023, 37 (5), 3523–3554. <https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.2C04093>.
- (81) Hu, J.; Zou, H.; Li, F.; Wei, S.; Cheng, M.; Dai, H.; Song, T.; Duan, L. Review on Electrochemical Reduction of Nitrogen by Graphdiyne-Based Catalysts: Recent Advances and Outlook. *Energy and Fuels* 2023, 37 (5), 3501–3522. <https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.2C04028>.
- (82) Georgakilas, V.; Perman, J. A.; Tucek, J.; Zboril, R. Broad Family of Carbon Nanoallotropes: Classification, Chemistry, and Applications of Fullerenes, Carbon Dots, Nanotubes, Graphene, Nanodiamonds, and Combined Superstructures. *Chem Rev* 2015, 115 (11), 4744–4822. <https://doi.org/10.1021/CR500304F>.
- (83) Zhang, C.; Dong, H.; Liu, Z.; Yang, Q.; Cao, L.; Li, S.; Zeng, X.; Zhou, W.; Zhang, C. Synthesis and Application of Porous Carbon Nanomaterials from Pomelo Peels: A Review. *Molecules* 2023, Vol. 28, Page 4429 2023, 28 (11), 4429. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES28114429>.
- (84) Gaur, M.; Misra, C.; Yadav, A. B.; Swaroop, S.; Maolmhuaidh, F.; Bechelany, M.; Barhoum, A. Biomedical Applications of Carbon Nanomaterials: Fullerenes, Quantum Dots, Nanotubes, Nanofibers, and Graphene. *Materials* 2021, Vol. 14, Page 5978 2021, 14 (20), 5978. <https://doi.org/10.3390/MA14205978>.
- (85) Wigmans, T. Industrial Aspects of Production and Use of Activated Carbons. *Carbon N Y* 1989, 27 (1), 13–22. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(89\)90152-8](https://doi.org/10.1016/0008-6223(89)90152-8).
- (86) Nasir, S.; Hussein, M. Z.; Zainal, Z.; Yusof, N. A. Carbon-Based Nanomaterials/Allotropes: A Glimpse of Their Synthesis, Properties and Some Applications. *Materials* 2018, Vol. 11, Page 295 2018, 11 (2), 295. <https://doi.org/10.3390/MA11020295>.
- (87) Dillon, E. C.; Wilton, J. H.; Barlow, J. C.; Watson, W. A. Large Surface Area Activated Charcoal and the Inhibition of Aspirin Absorption. *Ann Emerg Med* 1989, 18 (5), 547–552. [https://doi.org/10.1016/S0196-0644\(89\)80841-8](https://doi.org/10.1016/S0196-0644(89)80841-8).
- (88) Zhang, B.; Jiang, Y.; Balasubramanian, R. Synthesis, Formation Mechanisms and Applications of Biomass-Derived Carbonaceous Materials: A Critical Review. *J Mater Chem A Mater* 2021, 9 (44), 24759–24802. <https://doi.org/10.1039/D1TA06874A>.
- (89) Enomoto-Rogers, Y.; Kimura, S.; Iwata, T. Soft, Tough, and Flexible Curdlan Hydrogels and Organogels Fabricated by Covalent Cross-Linking. *Polymer (Guildf)* 2016, 100, 143–148. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMER.2016.08.032>.

- (90) Esquirol, A. L.; Sarazin, P.; Virgilio, N. Tunable Porous Hydrogels from Cocontinuous Polymer Blends. *Macromolecules* 2014, 47 (9), 3068–3075. <https://doi.org/10.1021/MA402603B>.
- (91) Côté, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; O’Keeffe, M.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M. Chemistry: Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks. *Science* (1979) 2005, 310 (5751), 1166–1170. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1120411>.
- (92) Abuzeid, H. R.; EL-Mahdy, A. F. M.; Kuo, S. W. Covalent Organic Frameworks: Design Principles, Synthetic Strategies, and Diverse Applications. *Giant* 2021, 6, 100054. <https://doi.org/10.1016/J.GIANT.2021.100054>.
- (93) Abuzeid, H. R.; EL-Mahdy, A. F. M.; Kuo, S. W. Covalent Organic Frameworks: Design Principles, Synthetic Strategies, and Diverse Applications. *Giant* 2021, 6, 100054. <https://doi.org/10.1016/J.GIANT.2021.100054>.
- (94) Geng, K.; He, T.; Liu, R.; Dalapati, S.; Tan, K. T.; Li, Z.; Tao, S.; Gong, Y.; Jiang, Q.; Jiang, D. Covalent Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Functions. *Chem Rev* 2020, 120 (16), 8814–8933. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.9B00550>.
- (95) Jiang, D. Covalent Organic Frameworks: An Amazing Chemistry Platform for Designing Polymers. *Chem* 2020, 6 (10), 2461–2483. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMPR.2020.08.024>.
- (96) Pang, Z. F.; Zhou, T. Y.; Liang, R. R.; Qi, Q. Y.; Zhao, X. Regulating the Topology of 2D Covalent Organic Frameworks by the Rational Introduction of Substituents. *Chem Sci* 2017, 8 (5), 3866–3870. <https://doi.org/10.1039/C6SC05673C>.
- (97) Zhu, D.; Zhu, Y.; Chen, Y.; Yan, Q.; Wu, H.; Liu, C. Y.; Wang, X.; Alemany, L. B.; Gao, G.; Senftle, T. P.; Peng, Y.; Wu, X.; Verduzco, R. Three-Dimensional Covalent Organic Frameworks with Pto and Mhq-z Topologies Based on Tri- and Tetratopic Linkers. *Nature Communications* 2023 14:1 2023, 14 (1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-023-38538-x>.
- (98) Shan, Z.; Wu, M.; Zhu, D.; Wu, X.; Zhang, K.; Verduzco, R.; Zhang, G. 3D Covalent Organic Frameworks with Interpenetrated Pcb Topology Based on 8-Connected Cubic Nodes. *J Am Chem Soc* 2022, 144 (13), 5728–5733. <https://doi.org/10.1021/JACS.2C01037>.
- (99) Côté, A. P.; Benin, A. I.; Ockwig, N. W.; O’Keeffe, M.; Matzger, A. J.; Yaghi, O. M. Chemistry: Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks. *Science* (1979) 2005, 310 (5751), 1166–1170. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1120411>.
- (100) El-Kaderi, H. M.; Hunt, J. R.; Mendoza-Cortés, J. L.; Côté, A. P.; Taylor, R. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Designed Synthesis of 3D Covalent Organic Frameworks. *Science* (1979) 2007, 316 (5822), 268–272. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1139915>.

- (101) Wang, X.; Liu, H.; Zhang, J.; Chen, S. Covalent Organic Frameworks (COFs): A Promising CO₂ Capture Candidate Material. *Polym Chem* 2023, 14 (12), 1293–1317. <https://doi.org/10.1039/D2PY01350A>.
- (102) Spitler, E. L.; Koo, B. T.; Novotney, J. L.; Colson, J. W.; Uribe-Romo, F. J.; Gutierrez, G. D.; Clancy, P.; Dichtel, W. R. A 2D Covalent Organic Framework with 4.7-Nm Pores and Insight into Its Interlayer Stacking. *J Am Chem Soc* 2011, 133 (48), 19416–19421. <https://doi.org/10.1021/JA206242V>.
- (103) Kuhn, P.; Antonietti, M.; Thomas, A. Porous, Covalent Triazine-Based Frameworks Prepared by Ionothermal Synthesis. *Angewandte Chemie International Edition* 2008, 47 (18), 3450–3453. <https://doi.org/10.1002/ANIE.200705710>.
- (104) Zhao, W.; Xia, L.; Liu, X. Covalent Organic Frameworks (COFs): Perspectives of Industrialization. *CrystEngComm* 2018, 20 (12), 1613–1634. <https://doi.org/10.1039/C7CE02079A>.
- (105) Stegbauer, L.; Schwinghammer, K.; Lotsch, B. V. A Hydrazone-Based Covalent Organic Framework for Photocatalytic Hydrogen Production. *Chem Sci* 2014, 5 (7), 2789–2793. <https://doi.org/10.1039/C4SC00016A>.
- (106) Uribe-Romo, F. J.; Doonan, C. J.; Furukawa, H.; Oisaki, K.; Yaghi, O. M. Crystalline Covalent Organic Frameworks with Hydrazone Linkages. *J Am Chem Soc* 2011, 133 (30), 11478–11481. <https://doi.org/10.1021/JA204728Y>.
- (107) Stegbauer, L.; Hahn, M. W.; Jentys, A.; Savasci, G.; Ochsenfeld, C.; Lercher, J. A.; Lotsch, B. V. Tunable Water and CO₂ Sorption Properties in Isostructural Azine-Based Covalent Organic Frameworks through Polarity Engineering. *Chemistry of Materials* 2015, 27 (23), 7874–7881. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.5B02151>.
- (108) Alahakoon, S. B.; McCandless, G. T.; Karunathilake, A. A. K.; Thompson, C. M.; Smaldone, R. A. Enhanced Structural Organization in Covalent Organic Frameworks Through Fluorination. *Chemistry – A European Journal* 2017, 23 (18), 4255–4259. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201700412>.
- (109) Guan, P.; Qiu, J.; Zhao, Y.; Wang, H.; Li, Z.; Shi, Y.; Wang, J. A Novel Crystalline Azine-Linked Three-Dimensional Covalent Organic Framework for CO₂ Capture and Conversion. *Chemical Communications* 2019, 55 (83), 12459–12462. <https://doi.org/10.1039/C9CC05710B>.
- (110) Fang, Q.; Zhuang, Z.; Gu, S.; Kaspar, R. B.; Zheng, J.; Wang, J.; Qiu, S.; Yan, Y. Designed Synthesis of Large-Pore Crystalline Polyimide Covalent Organic Frameworks. *Nature Communications* 2014 5:1 2014, 5 (1), 1–8. <https://doi.org/10.1038/ncomms5503>.
- (111) Fang, Q.; Wang, J.; Gu, S.; Kaspar, R. B.; Zhuang, Z.; Zheng, J.; Guo, H.; Qiu, S.; Yan, Y. 3D Porous Crystalline Polyimide Covalent Organic Frameworks for Drug Delivery. *J Am Chem Soc* 2015, 137 (26), 8352–8355. <https://doi.org/10.1021/JACS.5B04147>.

- (112) Hunt, J. R.; Doonan, C. J.; LeVangie, J. D.; Côté, A. P.; Yaghi, O. M. Reticular Synthesis of Covalent Organic Borosilicate Frameworks. *J Am Chem Soc* 2008, 130 (36), 11872–11873. <https://doi.org/10.1021/JA805064F>.
- (113) Wang, H.; Yang, Y.; Yuan, X.; Liang Teo, W.; Wu, Y.; Tang, L.; Zhao, Y. Structure–Performance Correlation Guided Applications of Covalent Organic Frameworks. *Materials Today* 2022, 53, 106–133. <https://doi.org/10.1016/J.MATTOD.2022.02.001>.
- (114) Zhao, X.; Pachfule, P.; Thomas, A. Covalent Organic Frameworks (COFs) for Electrochemical Applications. *Chem Soc Rev* 2021, 50 (12), 6871–6913. <https://doi.org/10.1039/D0CS01569E>.
- (115) Liu, R.; Tan, K. T.; Gong, Y.; Chen, Y.; Li, Z.; Xie, S.; He, T.; Lu, Z.; Yang, H.; Jiang, D. Covalent Organic Frameworks: An Ideal Platform for Designing Ordered Materials and Advanced Applications. *Chem Soc Rev* 2021, 50 (1), 120–242. <https://doi.org/10.1039/D0CS00620C>.
- (116) Lawson, H. D.; Walton, S. P.; Chan, C. Metal–Organic Frameworks for Drug Delivery: A Design Perspective. *ACS Appl Mater Interfaces* 2021, 13 (6), 7004–7020. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.1C01089>.
- (117) Chang, Z.; Zhang, D. S.; Chen, Q.; Bu, X. H. Microporous Organic Polymers for Gas Storage and Separation Applications. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2013, 15 (15), 5430–5442. <https://doi.org/10.1039/C3CP50517K>.
- (118) Furukawa, H.; Yaghi, O. M. Storage of Hydrogen, Methane, and Carbon Dioxide in Highly Porous Covalent Organic Frameworks for Clean Energy Applications. *J Am Chem Soc* 2009, 131 (25), 8875–8883. <https://doi.org/10.1021/JA9015765>.
- (119) Alsudairy, Z.; Brown, N.; Campbell, A.; Ambus, A.; Brown, B.; Smith-Petty, K.; Li, X. Covalent Organic Frameworks in Heterogeneous Catalysis: Recent Advances and Future Perspective. *Mater Chem Front* 2023, 7 (16), 3298–3331. <https://doi.org/10.1039/D3QM00188A>.
- (120) Li, Y.; Song, X.; Zhang, G.; Wang, L.; Liu, Y.; Chen, W.; Chen, L. 2D Covalent Organic Frameworks Toward Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution. *ChemSusChem* 2022, 15 (15), e202200901. <https://doi.org/10.1002/CSSC.202200901>.
- (121) Sarkar, P.; Chowdhury, I. H.; Das, S.; Islam, S. M. Recent Trends in Covalent Organic Frameworks (COFs) for Carbon Dioxide Reduction. *Mater Adv* 2022, 3 (22), 8063–8080. <https://doi.org/10.1039/D2MA00600F>.
- (122) Izumi, Y. Recent Advances in the Photocatalytic Conversion of Carbon Dioxide to Fuels with Water and/or Hydrogen Using Solar Energy and Beyond. *Coord Chem Rev* 2013, 257 (1), 171–186. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2012.04.018>.

- (123) Hazra Chowdhury, I.; Hazra Chowdhury, A.; Sarkar, P.; Islam, S. M. Chemical Fixation of Carbon Dioxide by Heterogeneous Porous Catalysts. *ChemNanoMat* 2021, 7 (6), 580–591. <https://doi.org/10.1002/CNMA.202100074>.
- (124) Lu, M.; Li, Q.; Liu, J.; Zhang, F. M.; Zhang, L.; Wang, J. L.; Kang, Z. H.; Lan, Y. Q. Installing Earth-Abundant Metal Active Centers to Covalent Organic Frameworks for Efficient Heterogeneous Photocatalytic CO₂ Reduction. *Appl Catal B* 2019, 254, 624–633. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2019.05.033>.
- (125) Wang, B.; Lin, R. B.; Zhang, Z.; Xiang, S.; Chen, B. Hydrogen-Bonded Organic Frameworks as a Tunable Platform for Functional Materials. *J Am Chem Soc* 2020, 142 (34), 14399–14416. <https://doi.org/10.1021/JACS.0C06473>.
- (126) Kuo, S.-W. Hydrogen Bonding in Polymeric Materials. *Hydrogen Bonding in Polymeric Materials* 2018, 1–8. <https://doi.org/10.1002/9783527804276.CH1>.
- (127) Smulders, M. M. J.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W. Insight into the Mechanisms of Cooperative Self-Assembly: The “Sergeants-and-Soldiers” Principle of Chiral and Achiral C₃-Symmetrical Discotic Triamides. *J Am Chem Soc* 2008, 130 (2), 606–611. <https://doi.org/10.1021/JA075987K>.
- (128) 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>.
- (129) Chen, L.; Zhang, B.; Chen, L.; Liu, H.; Hu, Y.; Qiao, S. Hydrogen-Bonded Organic Frameworks: Design, Applications, and Prospects. *Mater Adv* 2022, 3 (9), 3680–3708. <https://doi.org/10.1039/D1MA01173A>.
- (130) Lin, R. B.; Chen, B. Hydrogen-Bonded Organic Frameworks: Chemistry and Functions. *Chem* 2022, 8 (8), 2114–2135. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMPR.2022.06.015>.
- (131) Maly, K. E.; Gagnon, E.; Maris, T.; Wuest, J. D. Engineering Hydrogen-Bonded Molecular Crystals Built from Derivatives of Hexaphenylbenzene and Related Compounds. *J Am Chem Soc* 2007, 129 (14), 4306–4322. <https://doi.org/10.1021/JA067571X>.
- (132) Brück, A.; McCoy, L. L.; Kilway, K. V. Hydrogen Bonds in Carboxylic Acid-Carboxylate Systems in Solution. 1. In Anhydrous, Aprotic Media. *Org Lett* 2000, 2 (14), 2007–2009. <https://doi.org/10.1021/OL005776J>.
- (133) Hu, F.; Liu, C.; Wu, M.; Pang, J.; Jiang, F.; Yuan, D.; Hong, M. An Ultrastable and Easily Regenerated Hydrogen-Bonded Organic Molecular Framework with Permanent Porosity. *Angewandte Chemie* 2017, 129 (8), 2133–2136. <https://doi.org/10.1002/ANGE.201610901>.
- (134) Wang, B.; Lv, X. L.; Lv, J.; Ma, L.; Lin, R. B.; Cui, H.; Zhang, J.; Zhang, Z.; Xiang, S.; Chen, B. A Novel Mesoporous Hydrogen-Bonded Organic Framework with High

Porosity and Stability. *Chemical Communications* 2019, 56 (1), 66–69. <https://doi.org/10.1039/C9CC07802A>.

(135) Luo, X. Z.; Jia, X. J.; Deng, J. H.; Zhong, J. L.; Liu, H. J.; Wang, K. J.; Zhong, D. C. A Microporous Hydrogen-Bonded Organic Framework: Exceptional Stability and Highly Selective Adsorption of Gas and Liquid. *J Am Chem Soc* 2013, 135 (32), 11684–11687. <https://doi.org/10.1021/JA403002M>.

(136) Zheng, X.; Xiao, N.; Long, Z.; Wang, L.; Ye, F.; Fang, J.; Shen, L.; Xiao, X. Hydrogen Bonded-Directed Pure Organic Frameworks Based on TTF-Tetrabenzoic Acid and Bipyridine Base. *Synth Met* 2020, 263, 116365. <https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2020.116365>.

(137) Lü, J.; Perez-Krap, C.; Suyetin, M.; Alsmail, N. H.; Yan, Y.; Yang, S.; Lewis, W.; Bichoutskaia, E.; Tang, C. C.; Blake, A. J.; Cao, R.; Schröder, M. A Robust Binary Supramolecular Organic Framework (SOF) with High CO₂ adsorption and Selectivity. *J Am Chem Soc* 2014, 136 (37), 12828–12831. <https://doi.org/10.1021/JA506577G>.

(138) Russell, V. A.; Etter, M. C.; Ward, M. D. Guanidinium Para-Substituted Benzenesulfonates: Competitive Hydrogen Bonding in Layered Structures and the Design of Nonlinear Optical Materials. *Chemistry of Materials* 1994, 6 (8), 1206–1217. <https://doi.org/10.1021/CM00044A019>.

(139) Karmakar, A.; Illathvalappil, R.; Anothumakkool, B.; Sen, A.; Samanta, P.; Desai, A. V.; Kurungot, S.; Ghosh, S. K. Hydrogen-Bonded Organic Frameworks (HOFs): A New Class of Porous Crystalline Proton-Conducting Materials. *Angewandte Chemie* 2016, 128 (36), 10825–10829. <https://doi.org/10.1002/ANGE.201604534>.

(140) Lin, Z. J.; Mahammed, S. A. R.; Liu, T. F.; Cao, R. Multifunctional Porous Hydrogen-Bonded Organic Frameworks: Current Status and Future Perspectives. *ACS Cent Sci* 2022, 8 (12), 1589–1608. <https://doi.org/10.1021/ACSCENTSCI.2C01196>.

(141) Mastalerz, M.; Oppel, I. M. Rational Construction of an Extrinsic Porous Molecular Crystal with an Extraordinary High Specific Surface Area. *Angewandte Chemie International Edition* 2012, 51 (21), 5252–5255. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201201174>.

(142) He, Y.; Xiang, S.; Chen, B. A Microporous Hydrogen-Bonded Organic Framework for Highly Selective C₂H₂/C₂H₄ Separation at Ambient Temperature. *J Am Chem Soc* 2011, 133 (37), 14570–14573. <https://doi.org/10.1021/JA2066016>.

(143) Kang, D. W.; Kang, M.; Kim, H.; Choe, J. H.; Kim, D. W.; Park, J. R.; Lee, W. R.; Moon, D.; Hong, C. S. A Hydrogen-Bonded Organic Framework (HOF) with Type IV NH₃ Adsorption Behavior. *Angewandte Chemie International Edition* 2019, 58 (45), 16152–16155. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201911087>.

(144) Han, B.; Wang, H.; Wang, C.; Wu, H.; Zhou, W.; Chen, B.; Jiang, J. Postsynthetic Metalation of a Robust Hydrogen-Bonded Organic Framework for Heterogeneous Catalysis. *J Am Chem Soc* 2019, 141 (22), 8737–8740. <https://doi.org/10.1021/JACS.9B03766>.

- (145) Yin, Q.; Zhao, P.; Sa, R.-J.; Chen, G.-C.; Lü, J.; Liu, T. I.-F.; Cao, R. An Ultra-Robust and Crystalline Redeemable Hydrogen-Bonded Organic Framework for Synergistic Chemo-Photodynamic Therapy. *Angewandte Chemie* 2018, 130 (26), 7817–7822. <https://doi.org/10.1002/ANGE.201800354>.
- (146) Wang, Y.; Ma, K.; Bai, J.; Xu, T.; Han, W.; Wang, C.; Chen, Z.; Kirlikovali, K. O.; Li, P.; Xiao, J.; Farha, O. K. Chemically Engineered Porous Molecular Coatings as Reactive Oxygen Species Generators and Reservoirs for Long-Lasting Self-Cleaning Textiles. *Angewandte Chemie* 2022, 134 (8), e202115956. <https://doi.org/10.1002/ANGE.202115956>.
- (147) K. M. Fromm, “Coordination Polymers. Design, Analysis and Application” *Angewandte Chemie*, vol. 48, no. 27, pp. 4890–4891, Jun. 2009, doi: 10.1002/anie.200902588.
- (148) “Mitteilungen der Fachgruppe online | Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.,” GDCh. <https://www.gdch.de/netzwerk-strukturen/fachstrukturen/geschichte-der-chemie/mitteilungen-der-fachgruppe-online.html>
- (149) C. Wunderlich and G. Bergerhoff, “Konstitution und Farbe von Alizarin- und Purpurin-Farblacken,” *Chemische Berichte*, vol. 127, no. 7, pp. 1185–1190, Jul. 1994, doi: 10.1002/cber.19941270703.
- (150) Hofmann, K. A.; Küspert, F. Verbindungen von Kohlenwasserstoffen Mit Metallsalzen. *Zeitschrift für anorganische Chemie* 1897, 15 (1), 204–207. <https://doi.org/10.1002/ZAAC.18970150118>.
- (151) Rayner, J. H.; Powell, H. M. 67. Structure of Molecular Compounds. Part X. Crystal Structure of the Compound of Benzene with an Ammonia–Nickel Cyanide Complex. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* 1952, No. 0, 319–328. <https://doi.org/10.1039/JR9520000319>.
- (152) Omar M, Y.; Markus J, K.; Christian S, D. Emergence of Metal-Organic Frameworks. In *Introduction to Reticular Chemistry*; John Wiley & Sons, Ltd, 2019; pp 1–27. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527821099.ch1>.
- (153) Allison, S. A.; Barrer, R. M. Sorption in the β -Phases of Transition Metal(II) Tetra-(4-Methylpyridine) Thiocyanates and Related Compounds. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* 1969, No. 0, 1717–1723. <https://doi.org/10.1039/J19690001717>.
- (154) Lehn, J. -M. Supramolecular Chemistry—Scope and Perspectives Molecules, Supermolecules, and Molecular Devices (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition in English* 1988, 27 (1), 89–112. <https://doi.org/10.1002/ANIE.198800891>.
- (155) Rosi, N. L.; Eckert, J.; Eddaoudi, M.; Vodak, D. T.; Kim, J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks. *Science* (1979) 2003, 300 (5622), 1127–1129. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1083440>.

- (156) Batten, S. R.; Neville, S. M.; Turner, D. R. *Coordination Polymers*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2008. <https://doi.org/10.1039/9781847558862>.
- (157) Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. *The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks*. *Science* (1979) 2013, 341 (6149). <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1230444>.
- (158) 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>.
- (159) Murray, L. J.; Dinc, M.; Long, J. R. *Hydrogen Storage in Metal-Organic Frameworks*. *Chem Soc Rev* 2009, 38 (5), 1294–1314. <https://doi.org/10.1039/b802256a>.
- (160) Mason, J. A.; Veenstra, M.; Long, J. R. *Evaluating Metal-Organic Frameworks for Natural Gas Storage*. *Chemical Science*. The Royal Society of Chemistry January 26, 2014, pp 32–51. <https://doi.org/10.1039/c3sc52633j>.
- (161) Chaemchuen, S.; Kabir, N. A.; Zhou, K.; Verpoort, F. *Metal-Organic Frameworks for Upgrading Biogas via CO₂ Adsorption to Biogas Green Energy*. *Chemical Society Reviews*. The Royal Society of Chemistry December 21, 2013, pp 9304–9332. <https://doi.org/10.1039/c3cs60244c>.
- (162) Ding, M.; Flaig, R. W.; Jiang, H. L.; Yaghi, O. M. *Carbon Capture and Conversion Using Metal-Organic Frameworks and MOF-Based Materials*. *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry May 21, 2019, pp 2783–2828. <https://doi.org/10.1039/c8cs00829a>.
- (163) Liu, J.; Chen, L.; Cui, H.; Zhang, J.; Zhang, L.; Su, C. Y. *Applications of Metal-Organic Frameworks in Heterogeneous Supramolecular Catalysis*. *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry August 21, 2014, pp 6011–6061. <https://doi.org/10.1039/c4cs00094c>.
- (164) Xia, W.; Mahmood, A.; Zou, R.; Xu, Q. *Metal-Organic Frameworks and Their Derived Nanostructures for Electrochemical Energy Storage and Conversion*. *Energy and Environmental Science*. Royal Society of Chemistry July 1, 2015, pp 1837–1866. <https://doi.org/10.1039/c5ee00762c>.
- (165) Lustig, W. P.; Mukherjee, S.; Rudd, N. D.; Desai, A. V.; Li, J.; Ghosh, S. K. *Metal-Organic Frameworks: Functional Luminescent and Photonic Materials for Sensing Applications*. *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry June 7, 2017, pp 3242–3285. <https://doi.org/10.1039/c6cs00930a>.
- (166) Ramanayaka, S.; Vithanage, M.; Sarmah, A.; An, T.; Kim, K. H.; Ok, Y. S. *Performance of Metal-Organic Frameworks for the Adsorptive Removal of Potentially Toxic Elements in a Water System: A Critical Review*. *RSC Advances*. Royal Society of Chemistry October 23, 2019, pp 34359–34376. <https://doi.org/10.1039/c9ra06879a>.

- (167) Kotzabasaki, M.; Froudakis, G. E. Review of Computer Simulations on Anti-Cancer Drug Delivery in MOFs. *Inorganic Chemistry Frontiers*. Royal Society of Chemistry June 1, 2018, pp 1255–1272. <https://doi.org/10.1039/c7qi00645d>.
- (168) Duan, T. W.; Yan, B. Lanthanide Ions (Eu³⁺, Tb³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺) Activated ZnO Embedded Zinc 2,5-Pyridinedicarboxylic Metal-Organic Frameworks for Luminescence Application. *J Mater Chem C Mater* 2015, 3 (12), 2823–2830. <https://doi.org/10.1039/c4tc02893g>.
- (169) CSD Statistics and Insights - The Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC). <https://www.ccdc.cam.ac.uk/CCDCStats/> (accessed 2020-10-05).
- (170) CSD Statistics | CCDC. <https://www.ccdc.cam.ac.uk/solutions/about-the-csd/csd-statistics/> (accessed 2023-10-08).
- (171) Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases, HSAB, Part I: Fundamental Principles. *Journal of Chemical Education*. September 1968, pp 581–587. <https://doi.org/10.1021/ed045p581>.
- (172) Lewis, G. N. Acids and Bases. *J Franklin Inst* 1938, 226 (3), 293–313. [https://doi.org/10.1016/S0016-0032\(38\)91691-6](https://doi.org/10.1016/S0016-0032(38)91691-6).
- (173) Li, H.; Eddaoudi, M.; Groy, T. L.; Yaghi, O. M. Establishing Microporosity in Open Metal-Organic Frameworks: Gas Sorption Isotherms for Zn(BDC) (BDC = 1,4-Benzenedicarboxylate) [28]. *J Am Chem Soc* 1998, 120 (33), 8571–8572. <https://doi.org/10.1021/JA981669X>.
- (174) Li, H.; Eddaoudi, M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework. *Nature* 1999 402:6759 1999, 402 (6759), 276–279. <https://doi.org/10.1038/46248>.
- (175) Kaye, S. S.; Dailly, A.; Yaghi, O. M.; Long, J. R. Impact of Preparation and Handling on the Hydrogen Storage Properties of Zn₄O(1,4-Benzenedicarboxylate)₃ (MOF-5). *J Am Chem Soc* 2007, 129 (46), 14176–14177. <https://doi.org/10.1021/JA076877G>.
- (176) McKinstry, C.; Cathcart, R. J.; Cussen, E. J.; Fletcher, A. J.; Patwardhan, S. V.; Sefcik, J. Scalable Continuous Solvothermal Synthesis of Metal Organic Framework (MOF-5) Crystals. *Chemical Engineering Journal* 2016, 285, 718–725. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2015.10.023>.
- (177) Howlader, P.; Mukherjee, P. S. Solvent Directed Synthesis of Molecular Cage and Metal Organic Framework of Copper(II) Paddlewheel Cluster. *Isr J Chem* 2019, 59 (3–4), 292–298. <https://doi.org/10.1002/IJCH.201800155>.
- (178) Beamish-Cook, J.; Shankland, K.; Murray, C. A.; Vaqueiro, P. Insights into the Mechanochemical Synthesis of MOF-74. *Cryst Growth Des* 2021, 21 (5), 3047–3055. <https://doi.org/10.1021/ACS.CGD.1C00213>.

- (179) Deng, H.; Grunder, S.; Cordova, K. E.; Valente, C.; Furukawa, H.; Hmadeh, M.; Gándara, F.; Whalley, A. C.; Liu, Z.; Asahina, S.; Kazumori, H.; O’Keeffe, M.; Terasaki, O.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. Large-Pore Apertures in a Series of Metal-Organic Frameworks. *Science* (1979) 2012, 336 (6084), 1018–1023. <https://doi.org/10.1126/science.1220131>.
- (180) Diercks, C. S.; Kalmutzki, M. J.; Diercks, N. J.; Yaghi, O. M. Conceptual Advances from Werner Complexes to Metal-Organic Frameworks. *ACS Cent Sci* 2018, 4 (11), 1457–1464. <https://doi.org/10.1021/ACSCENTSCI.8B00677>.
- (181) Hönicke, I. M.; Senkovska, 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. *Angewandte Chemie International Edition* 2018, 57 (42), 13780–13783. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201808240>.
- (182) Colombo, V.; Galli, S.; Choi, H. J.; Han, G. D.; Maspero, A.; Palmisano, G.; Masciocchi, N.; Long, J. R. High Thermal and Chemical Stability in Pyrazolate-Bridged Metal–Organic Frameworks with Exposed Metal Sites. *Chem Sci* 2011, 2 (7), 1311–1319. <https://doi.org/10.1039/C1SC00136A>.
- (183) Cychosz, K. A.; Matzger, A. J. Water Stability of Microporous Coordination Polymers and the Adsorption of Pharmaceuticals from Water. *Langmuir* 2010, 26 (22), 17198–17202. <https://doi.org/10.1021/LA103234U>.
- (184) Banerjee, D.; Kim, S. J.; Li, W.; Wu, H.; Li, J.; Borkowski, L. A.; Philips, B. L.; Parise, J. B. Synthesis and Structural Characterization of a 3-D Lithium Based Metal-Organic Framework Showing Dynamic Structural Behavior. *Cryst Growth Des* 2010, 10 (6), 2801–2805. <https://doi.org/10.1021/CG100449Z>.
- (185) Yang, K.; Zhou, G.; Xu, Q. The Elasticity of MOFs under Mechanical Pressure. *RSC Adv* 2016, 6 (44), 37506–37514. <https://doi.org/10.1039/C5RA23149C>.
- (186) Carter, J. H.; Morris, C. G.; Godfrey, H. G. W.; Day, S. J.; Potter, J.; Thompson, S. P.; Tang, C. C.; Yang, S.; Schröder, M. Long-Term Stability of MFM-300(Al) toward Toxic Air Pollutants. *ACS Appl Mater Interfaces* 2020, 12 (38), 42949–42954. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.0C11134>.
- (187) Kambe, T.; Sakamoto, R.; Kusamoto, T.; Pal, T.; Fukui, N.; Hoshiko, K.; Shimojima, T.; Wang, Z.; Hirahara, T.; Ishizaka, K.; Hasegawa, S.; Liu, F.; Nishihara, H. Redox Control and High Conductivity of Nickel Bis(Dithiolene) Complex π -Nanosheet: A Potential Organic Two-Dimensional Topological Insulator. *J Am Chem Soc* 2014, 136 (41), 14357–14360. <https://doi.org/10.1021/JA507619D>.
- (188) Bao, Z.; Yu, L.; Ren, Q.; Lu, X.; Deng, S. Adsorption of CO₂ and CH₄ on a Magnesium-Based Metal Organic Framework. *J Colloid Interface Sci* 2011, 353 (2), 549–556. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.09.065>.
- (189) Tian, T.; Zeng, Z.; Vulpe, D.; Casco, M. E.; Divitini, G.; Midgley, P. A.; Silvestre-Albero, J.; Tan, J. C.; Moghadam, P. Z.; Fairen-Jimenez, D. A Sol–Gel Monolithic Metal–

Organic Framework with Enhanced Methane Uptake. *Nature Materials* 2017 17:2 2017, 17 (2), 174–179. <https://doi.org/10.1038/nmat5050>.

(190) Chen, Z.; Li, P.; Anderson, R.; Wang, X.; Zhang, X.; Robison, L.; Redfern, L. R.; Moribe, S.; Islamoglu, T.; Gómez-Gualdrón, D. A.; Yildirim, T.; Stoddart, J. F.; Farha, O. K. Balancing Volumetric and Gravimetric Uptake in Highly Porous Materials for Clean Energy. *Science* (1979) 2020, 368 (6488), 297–303. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.AAZ8881>.

(191) Hanikel, N.; Prévot, M. S.; Fathieh, F.; Kapustin, E. A.; Lyu, H.; Wang, H.; Diercks, N. J.; Glover, T. G.; Yaghi, O. M. Rapid Cycling and Exceptional Yield in a Metal–Organic Framework Water Harvester. *ACS Cent Sci* 2019, 5 (10), 1699–1706. <https://doi.org/10.1021/ACSCENTSCI.9B00745>.

(192) Alaerts, L.; Séguin, E.; Poelman, H.; Thibault-Starzyk, F.; Jacobs, P. A.; De Vos, D. E. Probing the Lewis Acidity and Catalytic Activity of the Metal–Organic Framework [Cu₃(Btc)₂] (BTC=Benzen-1,3,5-Tricarboxylate). *Chemistry – A European Journal* 2006, 12 (28), 7353–7363. <https://doi.org/10.1002/CHEM.200600220>.

(193) Bavykina, A.; Kolobov, N.; Khan, I. S.; Bau, J. A.; Ramirez, A.; Gascon, J. Metal–Organic Frameworks in Heterogeneous Catalysis: Recent Progress, New Trends, and Future Perspectives. *Chem Rev* 2020, 120 (16), 8468–8535. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.9B00685>.

(194) Horcajada, P.; Serre, C.; Vallet-Regí, M.; Sebban, M.; Taulelle, F.; Férey, G. Metal–Organic Frameworks as Efficient Materials for Drug Delivery. *Angewandte Chemie International Edition* 2006, 45 (36), 5974–5978. <https://doi.org/10.1002/ANIE.200601878>.

Chapitre II. Matériels et méthodes

I. Introduction

La conception de tout nouveau matériau dépend des fonctions pour lesquelles il est appelé à remplir, autrement dit, dépend de la solution qu'il apportera à un problème spécifique. Beaucoup de facteurs interfèrent dans la conception de nouveaux MOFs, notamment l'utilité, la nouveauté, le coût et le temps de production, la durée de vie et la réutilisabilité. En fonction des propriétés, physiques, chimiques et structurelles ciblées, une démarche de synthèse est adoptée. Le choix des unités de construction du MOF est au cœur de la stratégie de synthèse, notamment le ligand organique et les ions/clusters métalliques qui favorisent l'aboutissement aux structures désirées. La synthèse des structures 3D est soutenue par le choix des ligands organiques avec au moins deux sites de coordination. Quant à la forme et au diamètre des pores, ils peuvent être ajustés en fonction de la longueur du ligand choisi. La stabilité chimique et thermique du ligand de base favorise la stabilité du MOF, de même que la formation des clusters métalliques polynucléaires. Les propriétés catalytiques, magnétiques et luminescentes dépendent simultanément des propriétés du ligand organique et des ions métalliques. La capacité d'adsorption sélective des gaz est liée à l'accessibilité des molécules de gaz aux pores des MOFs, ainsi qu'aux interactions électrostatiques entre la surface des MOFs et les molécules invitées du gaz. Certains ligands nécessitent l'inclusion des groupements fonctionnels polarisables pour favoriser le potentiel des MOFs à retenir les molécules de gaz polaires afin d'augmenter leurs sélectivités et leurs capacités de rétention des gaz. Pour favoriser l'obtention d'un MOF 3D avec un diamètre des pores convenable aux molécules du CO₂, et une surface interne polarisable favorisant la rétention des molécules polaires du gaz carbonique, nous avons choisi de travailler avec le ligand s-heptazine (cyamelurate) sous sa forme de sel potassique. On propose de synthétiser de cette façon un MOF microporeux disposant d'une surface polarisable et des ouvertures de pores conçues sur mesure pour la capture du CO₂.

II. Conception de projet

Le sel potassique du ligand cyamelurate a été adopté pour concevoir de nouveau MOFs microporeux avec des pores convenables à la capture des molécules de gaz polaire dans un intervalle de diamètres cinétiques prédéfini. Le choix de ce ligand repose essentiellement sur (i) sa structure aromatique et riche en azote avec trois sites de coordination, ce qui augmente ainsi la polarisabilité de surface; (ii) sa solubilité dans l'eau et sa grande stabilité

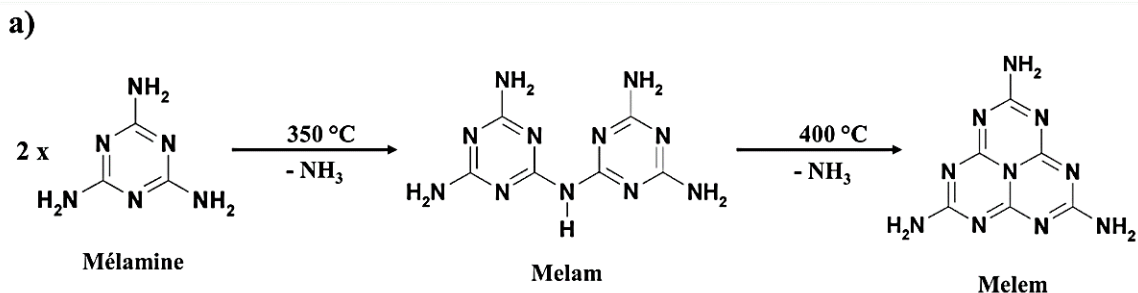
thermique et chimique; (iii) sa grande affinité de coordination avec les métaux de transition et des lanthanoïdes; (iv) sa petite taille convenable pour former des structures microporeuses.

Ce ligand était testé auparavant avec des métaux de transition, cependant les résultats de ces travaux ont abouti à des polymères de coordination 1D non-poreux en raison de l'affinité élevée des métaux de transition pour les molécules d'eau et la faible coordination avec les molécules de cyamelurate.¹ Pour ces raisons, nous avons fait le choix d'utiliser la série des lanthanoïdes (valences et nombres de coordinations élevés) pour favoriser l'obtention d'un réseau de coordination 3D poreux, et en même temps exploiter le potentiel de la série des lanthanoïdes dans l'absorption et l'émission de lumières, le transfert d'énergie et la création des sites métalliques ouverts afin d'augmenter les interactions avec les molécules d'adsorbat de gaz pour favoriser leur rétention.

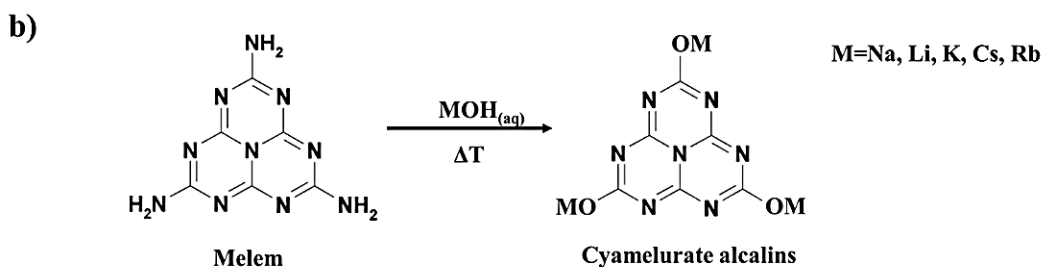
III. Choix de ligand organique

III.1. Généralité sur le système s-heptazine

La s-heptazine et ses dérivés se composent principalement de trois noyaux aromatiques fusionnés soutenue par six liaisons C=N qui entourent un atome central d'azote hybridé sp^2 . Les 14 électrons d'orbitales moléculaires des liaisons C=N forment un système aromatique planaire doublement conjugué, d'où sa grande stabilité thermique et chimique (Schéma II.1).



Schnick et al. [J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 34, 10288–10300]



Kroke et al. [Dalton Trans., 2004, 3900-3908]

Schéma II.1. a) Processus de condensation thermique de la mélamine en melam, melem selon *Schnick* et ses collaborateurs.² b) Synthèse hydrothermale de cyamelurate alcalins selon *Kroke* et ses collaborateurs.³

La synthèse des systèmes organiques d'heptazine dans la littérature est marquée par deux succès importants :

(1) la synthèse du première s-heptazine moléculaire (melem) de formule $\text{C}_6\text{N}_7(\text{NH}_2)_3$ à base de mélamine au 19^e siècle. En 1834, *Justus Liebig* décrit la synthèse du melam [$\text{C}_6\text{N}_7\text{H} \cdot (\text{NH}_2)_4$] et du melem [$\text{C}_6\text{N}_7 \cdot (\text{NH}_2)_3$] à base de la mélamine [$\text{C}_3\text{N}_3 \cdot (\text{NH}_2)_3$] (Schéma II.1).⁴ Depuis la découverte du melem plusieurs études ont été réalisées pour examiner ses propriétés, ces études ont été couronnées par la cristallisation et la résolution de la structure cristalline du melem en 2003 par *Wolfgang Schnick* et ses collaborateurs.²

(2) La synthèse du tri-H-s-heptazine (acide cyamelurique) de formule $\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_3\text{H}_3$ et ses sels alcalins $\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_3\text{M}_3$ (M = Na, K, Li, Cs, Rb) en 1835 par *Léopold Gmelin* en chauffant du ferrocyanure de potassium avec du soufre,⁵ *Léopold Gmelin* établit le lien entre la structure décrite par *Justus Liebig* (melem) et les structures qu'il synthétisa qu'il nomma les sels hydromélonates et l'acide correspondant hydromélonique. En 1982, *Leonard* et ses collaborateurs publièrent finalement la première structure cristallographique du tri-H-s-heptazine résolue par diffraction des rayons X.⁶ Plus tard en 2004, une procédure simple

de synthèse des sels alcalins du cyamelurate a été rapportée par *Edwin Kroke* et ses collaborateurs.³ Durant les deux dernières décennies, les propriétés physiques et chimiques ainsi que la stabilité remarquable des dérivées de la s-heptazine ont attiré l'attention des chercheurs pour développer de nouveaux systèmes macromoléculaires et d'élargir la recherche sur leurs dérivés monomères et polymères.⁷

III.2. Synthèse organique et organométallique

Les réactifs et les solvants employés dans les synthèses des matériaux dans cette étude étaient disponibles dans le commerce. Tous les produits chimiques et les solvants organiques ont été achetés auprès des fournisseurs certifiés tels que Sigma Aldrich, Alfa Aesar et Fischer Scientific. Tous les produits chimiques ont été achetés avec une pureté supérieure à 99 % et utilisés sans purification supplémentaire.

1) Synthèse de Melem $C_6N_7 \cdot (NH_2)_3$: 100 g (793 mmol) de mélamine (Sigma Aldrich, 99 %) ont été introduits dans une ampoule en verre borosilicate pyrex de 10 cm de diamètre. L'ampoule a été scellée sur une longueur de 120 mm et chauffée à 400 °C dans un four à moufle Nabertherm connecté à une cheminée de gaz. Après 12 heures de séjour au four, l'ampoule a été lentement refroidie à l'intérieur du four jusqu'à température ambiante. Après l'ouverture de l'ampoule, une odeur typique d'ammoniaque a été détectée et une poudre blanc-beige contenant du melem a été isolée du fond de l'ampoule et dégazée dans un four sous vide pendant une nuit.²

2) Synthèse de cyamelurate de potassium : Le cyamelurate de potassium a été synthétisé selon la méthode rapportée par *Edwin Kroke* et ses collaborateurs. Une suspension de 25 g de poudre de melem dans 250 ml d'une solution aqueuse de KOH 2,5 M a été chauffée au reflux pendant 45 minutes. Le mélange réactionnel chaud a été filtré et refroidi lentement. À 20 °C, de fines aiguilles de cyamelurate de potassium précipitent du filtrat. Le cyamelurate de potassium a été séparé, lavé avec l'éthanol et séché à 100 °C sous vide pendant une nuit.³

3) Synthèse des polymères organométalliques : Les polymères de coordinations ainsi que les MOFs conçus au cours de cette thèse ont été tous synthétisés selon la méthode de synthèse solvothermique.

La première partie de synthèse des polymères de coordination à base du sel potassique de cyamelurate et des nitrates des lanthanoïdes consiste à utiliser un mélange binaire d'eau et de solvants organiques pour favoriser la coordination et la cristallisation des réseaux organométalliques synthétisés. Plusieurs combinaisons d'eau et d'un autre solvant organique (Méthanol, Acétone, Éthanol, Chloroforme, Pyridine, DMF, DMSO, etc.) ont été testées avec différent ratio molaire et différentes températures. Nous avons adopté seulement les conditions optimales avec lesquelles une phase cristalline pure a été obtenue. Le résultat de coordination du ligand cyamelurate (Cy) et les ions lanthanoïdes met en évidence quatre séries de réseaux différents du Ln-Cy : Série (1) Ln = Pr³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺; série (2) Ln = Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺; série (3) Ln = Ce³⁺; série (4) Ln = La³⁺. Les phases cristallines des différentes séries ont été récupérées par filtration et ont été lavées deux fois avec de l'éthanol et séchées à l'air libre. Le rendement des réactions a été calculé à partir de la quantité molaire obtenue par rapport à celle théoriquement calculée.

La deuxième partie de synthèse consiste à exploiter les conclusions tirées de la première partie afin d'optimiser les conditions de synthèse et le choix de l'ion lanthanoïde possédant le meilleur mode de coordination avec le ligand cyamelurate pour obtenir un cadre organométallique microporeux. Grâce à son mode de coordination très variable selon les conditions solvothermiques, l'ion néodyme (Nd³⁺) a été choisi pour construire des MOFs microporeux. Le MOF à base de néodyme a été synthétisé en utilisant le cyamelurate de potassium (K₃Cy) et le nitrate de néodyme (Nd(NO₃)₃•6H₂O) (ratio molaire 1:3) dans un mélange de solvants équimolaires de *N,N*-diméthylformamide (DMF) et d'eau (H₂O) à 90 °C pendant 24 heures. Les cristaux octaédriques violets du MOF synthétisé ont été récupérés par filtration et lavés deux fois avec du méthanol. Le MOF synthétisé a été intitulé IRH-6 (IRH= Institut de recherche sur l'hydrogène). Le rendement de réaction a été de 90 % sur la base du ligand cyamelurate utilisé.

Afin de moduler le diamètre et l'architecture des pores du MOF obtenue et augmenter sa sélectivité pour les molécules du CO₂, nous avons procédé à une modification post-synthétique de ce MOF en deux étapes. La première étape consiste à réduire la structure 3D de l'IRH-6 en une structure de complexe Cy-Nd non étendue pour changer la sphère de coordination de l'ion Nd³⁺. Cette étape a été réalisée par un séjour des cristaux de l'IRH-6

dans des conditions solvothermiques riches en eau (90 %) à 100 °C pendant 72 heures jusqu'aux transformations complètes des cristaux octaédriques de l'IRH-6 en aiguille parallélépipédique du complexe Cy-Nd.

La deuxième étape de modification post-synthétique consiste à reconnecter les molécules du Cy-Nd pour former à nouveau un réseau MOFs. Pour moduler la taille des pores, nous avons changé les molécules de DMF utilisés dans la synthèse de l'IRH-6 par celles d'acétonitrile dans un nouveau mélange réactionnel. Nous avons utilisé le complexe Cy-Nd comme précurseur avec un excès de nitrate de néodyme à 80 °C pendant 24 heures. Après refroidissement, une nouvelle phase cristalline de MOF a été constatée sous forme de cristaux en aiguille violets. Le nouveau MOF a été intitulé IRH-7 et le rendement de la réaction a été de 90 % sur la base du ligand cyamelurate utilisé.

Les conditions de chacune des synthèses utilisées sont décrites en détail dans la partie expérimentale dans chacun des chapitres suivants.

IV. Matériels et méthodes

IV.1. Techniques de caractérisation

Les premiers progrès de développement des nouveaux matériaux portent sur la conception et la synthèse grâce à une compréhension approfondie des propriétés et des interactions des matières premières dans les milieux réactionnels. La deuxième étape, et de loin la plus importante, est celle de la caractérisation des matériaux synthétisés à l'aide de diverses techniques, notamment les techniques de spectroscopie, de microscopie, de thermogravimétrie, de diffraction et d'adsorption. Ces techniques sont destinées à fournir des informations précieuses, notamment sur l'architecture structurale, la stabilité des matériaux, l'homogénéité, la pureté, la compréhension des propriétés des composés analysés. Plusieurs techniques de caractérisation structurale ont été utilisées afin de confirmer l'identité et la pureté cristalline des composés synthétisés. Ces techniques sont : (i) la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) qui consiste à déterminer la présence des principaux groupements fonctionnels et à prédire leur mode de coordination; (ii) la diffraction des rayons X sur monocristal (SCXRD) qui permet de déterminer les structures cristallographiques des matériaux synthétisés; (iii) la diffraction des rayons X sur poudre (PXRD) qui permet de valider la pureté de la phase cristalline

synthétisée et de confirmer l'absence des phases secondaires. Une comparaison entre les spectres simulée et expérimentale permet de connaître l'homogénéité et la pureté de phase du matériau; (iv) l'analyse de porosité (BET) qui permet de mesurer l'aire de la surface interne, la taille des pores, ainsi que le volume des pores des matériaux poreux; (v) l'analyse thermogravimétrique (ATG) qui sert à investiguer la stabilité thermique des composés et de déterminer également les températures idéales d'évacuation des solvants résiduels dans les structures poreuses; (vi) la spectroscopie UV-Visible (UV-Vis) qui permet d'inspecter les caractéristiques d'absorption, de transmission et de réflectance de la lumière dans la région du visible et de l'ultraviolet afin de tirer des informations sur leurs propriétés optiques et photo-catalytiques. De plus amples détails sur ces techniques de caractérisation ainsi que les différents modes opératoires adoptés pour étudier nos matériaux sont répertoriés ci-dessous.

(i) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La comparaison des spectres IR du ligand de départ et ceux des matériaux synthétisés a été utilisée pour confirmer l'incorporation du ligand dans la structure du matériau synthétisé. Les spectres FTIR ont été enregistrés à température de pièce dans la plage de 550 à 4 000 cm^{-1} avec le spectromètre Nicolet™ iS™ 10 FTIR de Thermo Scientific™. Les échantillons de poudre des matériaux tels que synthétisés ont été utilisés pour la collecte des spectres FTIR. Le logiciel OMNIC™ de Thermo Scientific™ été utilisé pour la collecte, la visualisation, le traitement et l'analyse de données FTIR.

(ii) Diffraction des rayons X sur monocristal (SCXRD)

La diffraction des rayons X sur monocristal (SCDRX) a été utilisé afin de déterminer les structures cristallographiques des phases cristallines de chacun des composés synthétisés.⁹ Un monocristal de chacun des matériaux synthétisés était monté sur un goniomètre à l'aide d'une micro loupe et du l'huile de Paraton et refroidi grâce à un flux de vapeur cryogéniques alimenté par l'azote liquide. Les données cristallographiques ont été collectées à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 VENTURE équipé d'un générateur METALJET MC délivrant un faisceaux de rayons X de haute intensité (rayonnement $\text{CuK}\alpha$), et assisté par le logiciel APEX5. Les données de diffraction collectés ont été traités avec le logiciel Olex², et les structures ont été résolues par phasage intrinsèque à l'aide de SHELXT-2018,¹⁰ et les atomes autres que l'hydrogène ont été raffinés de manière

anisotrope avec la minimisation des moindres carrés à l'aide de SHELXL-2018.¹¹ Les atomes d'hydrogène ont été localisés par transformée de Fourier et raffinés de manière isotrope. Ces données sont validées et sauvegardées sous forme de fichier CIF (*Crystallographic Informations File*).

(iii) Diffraction des rayons X sur poudre (PXRD)

Dans la diffraction des rayons X sur poudre, le diagramme de diffraction expérimental est obtenu à partir d'une poudre du matériau bien broyé et homogène, plutôt qu'un cristal individuel, afin de vérifier la pureté du matériau.¹² Le diagramme de diffraction obtenu expérimentalement à partir de la poudre est comparé avec celui généré à partir des données expérimentales collectées sur un monocristal (Fichier CIF). Lorsque les deux diagrammes présentent une bonne correspondance, la phase analysée est considérée pure.

Les données de diffraction des rayons X sur poudre ont été recueillies sur le diffractomètre Xcalibur & Gemini Rigaku avec une double source de rayons X à focalisation fine (rayonnement Cu K α) à température ambiante. Les échantillons ont été légèrement broyés et montés 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 les modèles de diffraction des rayons X 1D finaux. Des modèles de diffraction de poudre simulés ont été générés à partir des fichiers CIFs correspondants aux résultats de l'analyse monocristal SCXRD à l'aide du logiciel *Mercury* du *Cambridge Crystallographic Data Center*.¹³

(iv) Analyse de porosité (BET)

L'analyse de porosité par adsorption de gaz permet de mesurer l'aire de surface, la taille des pores, ainsi que le volume des pores des matériaux poreux en appliquant un modèle de calcul mathématique (*Langmuir*, BET, etc.) approprié sur les isothermes d'adsorption expérimentale.¹⁴ La surface spécifique et la distribution des tailles de pores des matériaux synthétisés ont été mesurées à l'aide de la méthode d'analyse de surface *Brunauer-Emmett-Teller* (BET) à l'aide de l'analyseur *Autosorb ASAP™ 2020* de *Micromeritics*. Environ 150 mg d'échantillons ont été préalablement dégazés à 100 °C pendant 16 heures et utilisés sans modifications. Les matériaux ont été analysés en utilisant du CO₂ et N₂ comme adsorbats à 0 °C (bain de glace) et -196 °C (bain d'azote liquide), respectivement.

(v) L'analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique permet le suivi de la masse d'un échantillon au cours de son chauffage jusqu'à des températures élevées (1 000 °C). L'ATG est généralement utilisé pour identifier les pourcentages en masse des solvants résiduels dans la structure et leurs identités grâce à leurs températures de départ.¹⁵ L'analyse ATG permet aussi de déterminer la température limite de stabilité des matériaux analysés avant la destruction de leurs structures et leur transformation en cendre et résidus inorganiques à plus haute température. L'analyse thermogravimétrique des différents matériaux synthétisés a été effectuée à l'aide de l'analyseur thermique simultanée STA-6000 ATG/ATD assisté par le logiciel Diamond Pyris de Perkin Elmer. Les matériaux analysés ont été échantillonnés à 10 mg dans des creusets en alumine frittée (Al₂O₃). Toutes les données ont été recueillies entre 30 et 800 °C à une vitesse de chauffage de 5 °C/min et sous un flux constant de N₂ de 20 ml/min.

(vi) Spectroscopie UV-Visible et photoluminescence

Les spectres d'absorption dans l'UV-Visible à l'état solide des matériaux Ln-Cy ont été collectés sur un spectrophotomètre Varian Cary de transmission à angle élevé à 298 K. La largeur à mi-hauteur (LMH) pour les pics de diffraction a été ajustée pour obtenir une meilleure correspondance entre la résolution des motifs expérimentaux et calculés. Les échantillons ont été dispersés entre deux plaques de quartz. L'émission à l'état solide, l'excitation, les durées de vie d'émission et les diagrammes de chromaticité (CIE 1931) ont été acquis sur un spectrofluorimètre FLS980 d'Edinburgh équipé de monochromateur simple. Les échantillons ont été introduits dans un capillaire ou dispersés entre deux plaques de quartz. Les spectres obtenus ont été corrigés pour la réponse de l'instrument. Des mesures à basse température ont été effectuées dans un tube de quartz RMN. Les mesures de durée de vie d'émission ont été réalisées à l'aide d'une lampe pulsée « flash » ou de lasers à diode pulsée picoseconde. Les valeurs de durée de vie ont été obtenues à l'aide d'un système de comptage de photons uniques corrélé dans le temps (TCSPC) et les données ont été traitées à la fois à partir de la déconvolution de l'analyse multi-exponentielle et de la méthode des séries exponentielles. [$f_i(\%) = (B_i\tau_i) / \sum (B_i\tau_i) \times 100 \%$; soit $(t) = B_1 \exp(-t/\tau_1) + B_2 \exp(-t/\tau_2) + B_3 \exp(-t/\tau_3) + \dots$].

IV.2. Mesures d'adsorption

Les mesures d'adsorption de gaz sont utilisées pour évaluer la capacité des matériaux poreux à stocker et retenir des quantités de gaz sous forme d'adsorbat en état gazeux.¹⁷ L'adsorption est un phénomène de surface dans lequel les molécules d'adsorbat se fixent sur la surface du solide poreux (adsorbant). Dans le cas de la présente étude, il s'agit de la fixation des molécules de gaz sur la surface interne du MOF. La quantité de gaz adsorbé dépend généralement du volume des pores et de la surface accessible du MOF et varie en fonction de pression (P) et de température (T). On distingue entre deux types de phénomène d'adsorption selon la nature des interactions adsorbat-adsorbant décrivant l'énergie de liaison qui se produit entre le solide et le gaz adsorbé, notamment l'adsorption physique ou physisorption et l'adsorption chimique ou chimisorption.

Selon le modèle thermodynamique de *Lenard-Jones* (Figure II.1),¹⁸ la physisorption est un phénomène exothermique, faiblement énergétique (< 20 kJ/mol)¹⁹ et consiste à la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant seulement grâce aux faibles interactions électrostatiques et de *Van der Waals*. Ce phénomène est totalement réversible et nécessite un apport énergétique modéré (chauffage ou sous-pression) pour l'inverser et évacuer les molécules de gaz de la porosité du solide (désorption).

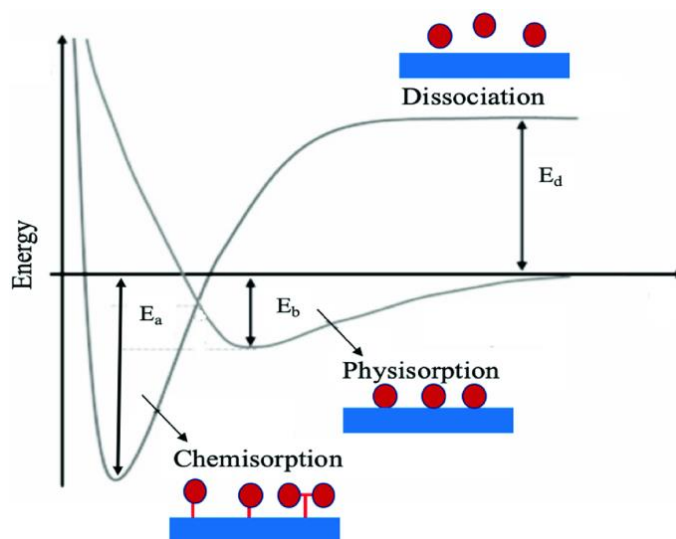


Figure II.1. Modèle thermodynamique de *Lenard-Jones* pour la physisorption et la chimisorption. Figure reproduite avec permission.¹¹ Copyright ©2021 Springer Nature Switzerland AG.

Le processus de chimisorption est un phénomène rapide et relativement plus énergétique et repose sur la formation des liaisons chimiques de fortes intensités (covalentes ou ioniques) entre la surface du solide et les molécules d'adsorbats dont l'énergie varie entre 30 kJ/mol et 600 kJ/mol.¹⁹ En effet, la chimisorption est un phénomène très exothermique et irréversible (Figure II.1). L'apport énergétique nécessaire pour rompre les fortes interactions caractérisant l'adsorption chimique est très élevé et peut même modifier significativement les structures chimiques de l'adsorbant ou de l'adsorbat.

Le type d'adsorption adopté dans la présente thèse est celui de physisorption, la stabilité structurelle des MOFs étudiés et leur surface polarisable favorise la rétention des molécules d'adsorbat de gaz en fonction de leur polarité. La rétention des gaz se fait exclusivement grâce aux interactions électrostatiques sans formation de lien chimique. Avant de procéder aux mesures d'adsorption, tous les échantillons des MOFs synthétisés ont été activés selon deux étapes, la première étape consiste à échanger les molécules des solvants de synthèse à hauts points d'ébullition qui occupent les pores du MOF, avec des molécules de solvant à bas point d'ébullition afin de diminuer la température de leur évacuation et de préserver la cristallinité du MOF. L'étape finale d'activation consiste à évaporer le solvant échangé par chauffage modéré sous pression réduite.

L'activation des deux matériaux IRH-6 et RH-7 a été réalisée par échange de solvant grâce à un séjour prolongé dans du méthanol anhydre pendant 72 heures. Ensuite, les phases cristallines ont été activées sous vide à une température de 120 °C pendant une nuit.

Les isothermes d'adsorption des gaz purs ont été mesurées à l'aide d'un appareil volumétrique statique également appelé appareil 'Sieverts' (Schéma II.2) qui permet de mesurer les isothermes d'adsorption de gaz à haute pression selon les principes d'adsorption excessive de Gibbs.²⁰ L'appareil était fabriqué localement à l'institut de recherche sur l'hydrogène (IRH) en 2018 par *Follivi Kloutse* et ses collaborateurs.²¹

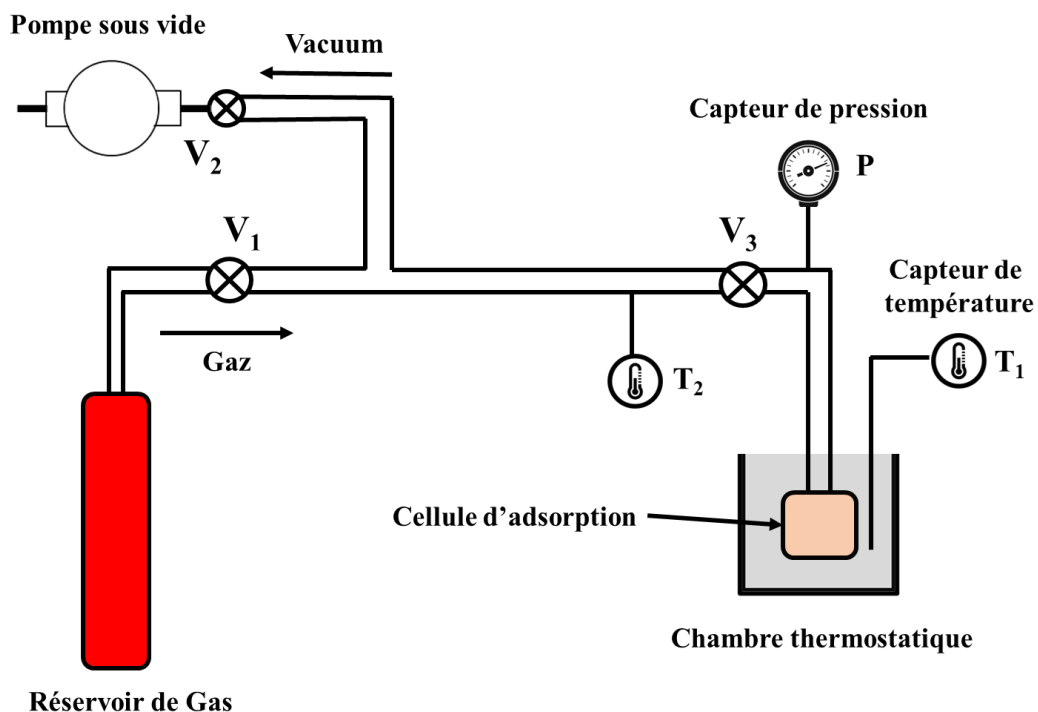


Schéma II.2. Représentation schématique de l'appareil d'adsorption Sieverts (V_1 , V_2 et V_3 : valves; T_1 et T_2 : thermocouples; P: manomètre).

Au cours de l'expérience, les échantillons préalablement activés ont été pesés et transvidés dans une cellule d'adsorption bien scellée et déposée dans une chambre thermostatique à température contrôlée T_2 . La cellule d'adsorption est interconnectée à la ligne d'injection de gaz par des valves (V_1 , V_2 et V_3) qui permettent de contrôler la pression de gaz dans la phase d'adsorption et désorption. Le volume total disponible dans la cellule d'adsorption après l'introduction de la masse d'échantillons analysés est déterminé en utilisant un gaz inerte non-adsorbable (Hélium) à une température connue. Le suivi de la cinétique d'adsorption au cours de l'expérience est réalisé grâce au suivi des pressions croissantes dans la cellule d'adsorption avant et après chaque équilibre thermodynamique à la suite de chaque injection de gaz. La différence de pression avant et après l'équilibre dans la cellule d'adsorption correspond à la quantité de gaz adsorbé par le MOF. Pour calculer la quantité de gaz absorbée par l'échantillon pour chaque pression donnée, ceci se fait par un bilan de matière sur la 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).

IV.3. Simulations moléculaires

Grand Canonical Monte Carlo (GCMC)

Dans un ensemble canonique, le système macroscopique peut être décrit en utilisant plusieurs variables notamment le nombre de particules (N), l'énergie (E) et le volume de l'ensemble (V). Ces variables pratiques sont étroitement liées à la mécanique classique, et sont utilisées pour décrire la densité d'états $\Omega(N,E,V)$ du système et sert à calculer ses propriétés thermodynamiques telles que son entropie et son énergie interne.²²

Les grands ensembles canoniques : Dans le grand ensemble canonique, les conditions d'invariabilité d'énergie et de nombre de particules deviennent négligées, ainsi le potentiel chimique μ est utilisé pour remplacer le nombre de particules N dans le système étudié. Par conséquent, la fonction de densité d'état prend un caractère macroscopique et sera exprimée en fonction des trois nouvelles variables, μ, T, V .

Les simulations Monte-Carlo (GCMC) ont été réalisées pour étudier plus loin l'adsorption préférentielle du CO_2 des IRH 6 et 7 à l'échelle moléculaire. Fondamentalement, le GCMC est une méthode de calcul mathématique appliquée sur les modèles atomiques des structures étudiées. La GCMC considère les molécules en mouvement dans un volume d'espace structural comme de grands ensembles canoniques. Plus spécifiquement, elle applique des étapes de mouvement d'essai aléatoire (insertion, translation, rotation) sur les molécules d'adsorbat (gaz) à l'intérieur d'une boîte de simulation contenant le cadre rigide (MOF). Dans ce système, le potentiel chimique, la température et le volume sont maintenus fixes, tandis que les interactions électrostatiques ainsi que les interactions de Van der Waals adsorbat-adsorbat et adsorbat-adsorbant sont évalués en continu à l'aide des paramètres de champ de force universel (UFF) et du potentiel de Lennard-Jones (LJ).²³⁻²⁵ Les simulations ont été réalisées à l'aide du logiciel MS©2017 Dassault System 5.0 [Accelrys Software Inc., San Diego, CA]. Les IRHs (6 et 7) étaient considérés comme des cadres rigides. La méthode QEq et les paramètres QEq_neutral1.0 ont été utilisés pour déterminer les charges partielles des atomes dans les IRHs (6 et 7). Les charges partielles des atomes du CO_2 étaient $q(\text{C})=+0,70e$ et $q(\text{O}) -0,35e$ ($e = 1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$). L'énergie d'interaction entre la charpente et le CO_2 a été calculée à l'aide des potentiels Coulomb et Lennard-Jones 6-12 (LJ) avec un rayon de coupure de 15,2 Å. La méthode de sommation d'Ewald & Group a été utilisée pour calculer les interactions électrostatiques entre la charpente et les molécules

du CO₂. Toutes les étapes de simulations (chargement, équilibrage et production) étaient reproduites 1×10⁶ fois à une température choisie de 298 K.

Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST)

Pour explorer davantage la sélectivité d'adsorption du CO₂ pour les IRH 6 et 7, des simulations de la théorie de la solution d'adsorbant idéale (IAST) ont été utilisées pour prédire la sélectivité pour le CO₂ dans les mélanges de gaz binaires du CO₂/CH₄ (50:50), CO₂/N₂ (15:85) et CO₂/H₂ (15:85), imitant ainsi les conditions de capture du CO₂ dans les procédés de post et précombustion et les procédés d'adoucissement du gaz naturel.^{26,27} Les isothermes expérimentales d'adsorption des gaz purs du CO₂, CH₄, N₂ et H₂ ont été ajustées avec le modèle Langmuir-Freundlich à double site (DSLFF)²⁸ selon l'équation 5:

$$\text{Quantité adsorbée (P)} = q_1 * \frac{(k_1 * P)^{n_1}}{1 + (k_1 * P)^{n_1}} + q_2 * \frac{(k_2 * P)^{n_2}}{1 + (k_2 * P)^{n_2}} \quad (5)$$

Par la suite, les isothermes d'adsorption dans les mélanges de gaz ont été prédits en utilisant l'équation d'état de l'équilibre d'adsorption de Gibbs (Équation 6) :

$$\Phi_i = - RT \int_0^{P_i} N_i^o(P_i) d \ln P_i \quad (6)$$

où N_i^o est l'isotherme d'adsorption du gaz pur (i) et Φ_i est le composant de potentiel de surface (i). Le processus de mélange est effectué à un potentiel de surface constant $\Phi_i = \text{constant}$.

On admet que le mélange est sous forme d'adsorbats idéaux et que les interactions gaz-gaz sont négligeables. Ce qui signifie que l'adsorption est effectuée à un potentiel de surface constant ($\Phi_i = \text{constant}$) pour tous les composants. Par conséquent, l'IAST est utilisé pour prédire la quantité d'adsorption de chaque gaz dans le mélange par intégration numérique de l'approche d'adsorption de Gibbs à partir des isothermes d'adsorption de gaz pur (équation 7) :

$$P \cdot y_i \cdot \phi_i = x_i \cdot P_i^o \cdot \mu_i \quad (7)$$

P : la pression totale

y_i : fraction molaire dans la phase gazeuse

x_i : fraction molaire dans la phase adsorbée

ϕ_i : est le coefficient de fugacité, ici supposé égal à 1

P_i^o : est la pression partielle du composant (i) à un état d'équilibre standard

μ_i : est le coefficient d'activité chimique du composant (i) dans la phase adsorbée, pour un mélange parfait dans la phase adsorbée, $\mu_i = 1$.

Les calculs IAST ont été effectués à l'aide du logiciel (pyIAST⁺⁺) pour prédire les isothermes d'adsorption dans un mélange de gaz à partir des isothermes d'adsorption de gaz pur. On suppose que les adsorbats dans le mélange sont idéaux et que l'équilibre d'adsorption entre les phases adsorbée et gazeuse suit l'état standard spécifié par le potentiel de surface Φ_i donné par l'équilibre d'adsorption de Gibbs. Les sélectivités IAST (S_{CO_2}) ont été calculées selon l'équation 8 :

$$S_{i/j} = (x_i/x_j) / (y_i/y_j) \quad (8)$$

où $(x_{i/j})$ désigne la fraction molaire du gaz dans les phases adsorbées dans le solide, et $(y_{i/j})$ désigne la fraction molaire dans la phase gazeuse.

Référence

- (1) Mohan, M.; Rajak, S.; Tremblay, A. A.; Maris, T.; Duong, A. Syntheses of Mono and Bimetallic Cyamelurate Polymers with Reversible Chromic Behaviour. *Dalton Transactions* 2019, 48 (20), 7006–7014. <https://doi.org/10.1039/c9dt01278h>.
- (2) Jürgens, B.; Irran, E.; Senker, J.; Kroll, P.; Müller, H.; Schnick, W. Melem (2,5,8-Triamino-Tri-s-Triazine), an Important Intermediate during Condensation of Melamine Rings to Graphitic Carbon Nitride: Synthesis, Structure Determination by x-Ray Powder Diffractometry, Solid-State NMR, and Theoretical Studies. *J Am Chem Soc* 2003, 125 (34), 10288–10300. <https://doi.org/10.1021/JA0357689>.
- (3) Horvath-Bordon, E.; Kroke, E.; Svoboda, I.; Fueß, H.; Riedel, R.; Neeraj, S.; Cheetham, A. K. Alkalicymelurates, $M_3[C_6N_7O_3] \cdot xH_2O$, $M = Li, Na, K, Rb, Cs$: UV-Luminescent and Thermally Very Stable Ionic Tri-s-Triazine Derivatives. *Dalton Transactions* 2004, No. 22, 3900–3908. <https://doi.org/10.1039/B412517G>.
- (4) LIEBIG, J. Uber Einige Stickstoff - Verbindungen. *Annalen der Pharmacie* 1834, 10 (1), 1–47. <https://doi.org/10.1002/JLAC.18340100102>.
- (5) Gmelin, L. Ueber Einige Verbindungen Des Melon's. *Annalen der Pharmacie* 1835, 15 (3), 252–258. <https://doi.org/10.1002/JLAC.18350150306>.
- (6) Hosmane, R. S.; Rossman, M. A.; Leonard, N. J. Synthesis and Structure of Tri-s-Triazine. *J Am Chem Soc* 1982, 104 (20), 5497–5499. <https://doi.org/10.1021/JA00384A046>.
- (7) Audebert, P.; Kroke, E.; Posern, C.; Lee, S. H. State of the Art in the Preparation and Properties of Molecular Monomeric S Heptazines: Syntheses, Characteristics, and Functional Applications. *Chem Rev* 2021, 121 (4), 2515–2544. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c00955>
- (8) Kondo, T.; Kataoka, Y.; Hishikawa, Y. Novel Approaches Using FTIR Spectroscopy to Study the Structure of Crystalline and Noncrystalline Cellulose. *ACS Symposium Series* 1998, 688, 173–183. <https://doi.org/10.1021/BK-1998-0688.CH012>.
- (9) Cole, J. M. Single-Crystal X-Ray Diffraction Studies of Photo-Induced Molecular Species. *Chem Soc Rev* 2004, 33 (8), 501–513. <https://doi.org/10.1039/B205339J>.
- (10) Sheldrick, G. M. SHELXT - Integrated Space-Group and Crystal-Structure Determination. *Acta Crystallogr A* 2015, 71 (1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053273314026370>.

- (11) Sheldrick, G. M. Crystal Structure Refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr C Struct Chem* 2015, 71 (1), 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.
- (12) Chauhan, A.; Chauhan, P. Powder XRD Technique and Its Applications in Science and Technology. *Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques* 2014 5:5 2014, 5 (5), 1–5. <https://doi.org/10.4172/2155-9872.1000212>.
- (13) Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; Van De Streek, J. Mercury: Visualization and Analysis of Crystal Structures. *Journal of Applied Crystallography*. International Union of Crystallography June 10, 2006, pp 453–457. <https://doi.org/10.1107/S002188980600731X>.
- (14) Walton, K. S.; Snurr, R. Q. Applicability of the BET Method for Determining Surface Areas of Microporous Metal-Organic Frameworks. *J Am Chem Soc* 2007, 129 (27), 8552–8556. <https://doi.org/10.1021/JA071174K>.
- (15) Menczel, J. D.; Prime, R. B. Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications. *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications* 2008, 1–688. <https://doi.org/10.1002/9780470423837>.
- (16) Veenas, C. L.; Asitha, L. R.; Bose, V. C.; Raj, A. S. A.; Madhu, G.; Biju, V. Studies on the Uv- Visible and Photoluminescent Emission in Nanocrystalline Tungsten Oxide. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 2015, 73 (1), 012119. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/73/1/012119>.
- (17) Broom, D. P.; Thomas, K. M. Gas Adsorption by Nanoporous Materials: Future Applications and Experimental Challenges. *MRS Bull* 2013, 38 (5), 412–421. <https://doi.org/10.1557/MRS.2013.105>.
- (18) Farrukh, S.; Fan, X.; Mustafa, K.; Hussain, A.; Ayoub, M.; Younas, M. Physisorption. *Green Energy and Technology* 2021, 73–82. https://doi.org/10.1007/978-3-030-60402-8_7.
- (19) Huber, F.; Berwanger, J.; Polesya, S.; Mankovsky, S.; Ebert, H.; Giessibl, F. J. Chemical Bond Formation Showing a Transition from Physisorption to Chemisorption. *Science* (1979) 2019, 366 (6462), 235–238. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.AAY3444>.
- (20) Tadros, T. Gibbs Adsorption Isotherm. *Encyclopedia of Colloid and Interface Science* 2013, 626–626. https://doi.org/10.1007/978-3-642-20665-8_97.
- (21) Kloutse, F. A.; Hourri, A.; Natarajan, S.; Benard, P.; Chahine, R. Experimental Benchmark Data of CH₄, CO₂ and N₂ Binary and Ternary Mixtures Adsorption on

- MOF-5. Sep Purif Technol 2018, 197, 228–236. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2018.01.013>.
- (22) Nosé, S. A Molecular Dynamics Method for Simulations in the Canonical Ensemble. Mol Phys 1984, 52 (2), 255–268. <https://doi.org/10.1080/00268978400101201>.
- (23) Frenkel, Daan, B. S. Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications. Vol. 1. Elsevier. 2001, 638. eBook ISBN: 9780080519982.
- (24) Pham, T.; Forrest, K. A.; Hogan, A.; Tudor, B.; McLaughlin, K.; Belof, J. L.; Eckert, J.; Space, B. Understanding Hydrogen Sorption in In-Soc-MOF: A Charged Metal-Organic Framework with Open-Metal Sites, Narrow Channels, and Counterions. Cryst Growth Des 2015, 15 (3), 1460–1471. <https://doi.org/10.1021/CG5018104>.
- (25) Pham, T.; Forrest, K. A.; Franz, D. M.; Space, B. Experimental and Theoretical Investigations of the Gas Adsorption Sites in Rht-Metal–Organic Frameworks. CrystEngComm 2017, 19 (32), 4646–4665. <https://doi.org/10.1039/C7CE01032J>.
- (26) Myers, A. L.; Prausnitz, J. M. Thermodynamics of Mixed-gas Adsorption. AIChE Journal 1965, 11 (1), 121–127. <https://doi.org/10.1002/aic.690110125>.
- (27) Simon, C. M.; Smit, B.; Haranczyk, M. PyIAST: Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) Python Package. Comput Phys Commun 2016, 200, 364–380. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2015.11.016>.
- (28) Wang, J.; Wei, Y.; Ma, Z. Modified Dual-Site Langmuir Adsorption Equilibrium Models from A GCMC Molecular Simulation. Applied Sciences 2020, Vol. 10, Page 1311 2020, 10 (4), 1311. <https://doi.org/10.3390/APP10041311>.

Chapitre III. Nouveaux réseaux organométalliques à
base du système s-heptazine

Le chapitre III met en lumière la synthèse et l'étude de nouveaux réseaux de coordination à base du cyamelurate de potassium (K_3Cy) et des métaux lanthanoïdes (Ln), et l'analyse de leurs propriétés structurales et luminescentes. Ce chapitre est publié sous forme d'article de recherche dans le journal *Dalton Transaction* :

[Issue 39, 2022](#)

[Previous Article](#)

[Next Article](#)



From the journal:
Dalton Transactions

S-Heptazine N-ligand based luminescent coordination materials: synthesis, structural and luminescent studies of lanthanide–cyamelurate networks†



[Mohamed Essalhi](#), ^a [Midhun Mohan](#), ^a [Gabriel Marineau-Plante](#), ^b [Adrien Schlachter](#), ^b [Thierry Maris](#), ^c [Pierre D. Harvey](#), ^{*b} and [Adam Duong](#), ^{*a}

Contribution des auteurs :

- Mohamed Essalhi : Conception et synthèse des matériaux. Caractérisations physico-chimiques et interprétation des résultats. Étude structurale et analyse Hirshfeld. Rédaction et révision de l'article.
- Midhun Mohan : Synthèse organique préliminaire. Révision et édition de l'article.
- Gabriel Marineau-Plante : Mesures d'absorption UV-Visible et photoluminescence. Révision et édition de l'article.
- Adrien Schlachter : Mesures d'absorption UV-Visible et photoluminescence.
- Thierry Maris : Résolution et affinement des structures cristallographiques. Révision et édition de l'article.
- Pierre D. Harvey : Étude d'absorption UV-Visible et de photoluminescence des matériaux. Révision et édition de l'article.
- Adam Duong : Conception du projet. Supervision et financement du travail. Révision et édition de l'article.

Résumé

Une nouvelle série de réseaux de coordination organométalliques Ln-Cy (Ln = La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺, Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺) a été synthétisée à base de ligand cyamelurate de potassium (K₃Cy) et des sels de nitrate de lanthanoïdes dans diverses conditions de synthèse solvothermiques. Les différents matériaux ont été caractérisés par spectroscopie FTIR et UV-Vis et leur stabilité thermique a été testée par analyse thermogravimétrique. Les différents types de réseaux de coordination obtenues dans la série Ln-Cy ont été structurellement étudiés par diffraction des rayons X sur monocristal. Quatre types de modes de coordination ont été élucidés pour la série Ln-Cy avec différentes géométries de coordination des ions métalliques Ln³⁺. Le changement des environnements de coordination dans les différents réseaux de coordination des Ln-Cy a été justifié par la réduction du rayon ionique effectif des ions Ln³⁺ et l'augmentation simultanée de leur densité de charge dans la sphère de coordination selon le phénomène de contraction des lanthanoïdes. L'analyse de surface de Hirshfeld a été réalisée pour comprendre la nature des interactions intermoléculaires dans l'ensemble de la série Ln-Cy et donne des détails sur leur comportement de compactage cristallin. De plus, le ligand cyamelurate riche en sites de base de Lewis et en instaurations π conjuguées a été utilisé comme chromophore absorbant pour améliorer l'efficacité quantique de luminescence, l'émission de bande et la durée de vie de luminescence des centres métalliques Ln³⁺ coordonnés.

Mots clés: S-heptazine N-ligand, Cyamelurate, Lanthanoïdes, Réseaux de coordination, Luminescence, Calculs TD-DFT.

I. Introduction

La chimie de coordination a toujours été un domaine exceptionnel pour l'exploitation des caractéristiques physiques et chimiques des ions métalliques associés à des ligands organiques.¹⁻³ Au cours des dernières décennies, de nombreux composés de coordination ont été utilisés dans plusieurs applications, telles que la catalyse homogène et hétérogène⁴⁻⁶ l'émission de la lumière,⁷ le stockage d'énergie électrochimique,^{8,9} le stockage et la séparation des gaz,¹⁰⁻¹² la détection chimique,^{13,14} les applications biomédicales.^{15,16} En fonction des propriétés ciblées telles que la photoluminescence, l'activité catalytique, la conductivité électrique ou la porosité sur mesure, les chimistes utilisent plusieurs stratégies conceptuelles pour synthétiser des systèmes de coordination avec des caractéristiques particulières fixées au préalable. Afin d'obtenir des composés de coordination spécifiques, plusieurs facteurs intrinsèques peuvent être variés et optimisés, tels que le milieu réactionnel, la température, le pH, le temps de réaction, etc.¹⁷⁻¹⁹ Le contrôle de ces facteurs détermine la formation de liaisons de coordination entre les ions métalliques et les ligands organiques, ainsi que la disposition de chaque composant impliquant les interactions intermoléculaires telles que les liaisons hydrogène, les interactions de Van der Waals et dipôle-dipôle, etc. Les caractéristiques des composés de coordination résultent généralement des propriétés des ions métalliques et des ligands organiques constituant leurs squelettes.²⁰ Les structures des ligands organiques sont très diverses et peuvent être modifiées ou soudées pour donner naissance à tout un éventail de nouvelles structures, garantissant ainsi toujours la synthèse de nouveaux réseaux de coordination aux propriétés prometteuses. Les dérivés de l'heptazine (également appelés tri-s-triazine ou cyamelurine) et leurs analogues cyamelurate sont des ligands de base assez polyvalents pour la conception de matériaux intelligents.²¹ Ils sont utilisés comme précurseurs du nitrure de carbone graphitique (g-CN)²² pour la photocatalyse de la réaction d'évolution d'hydrogène,²³⁻²⁶ comme matériaux à haute énergie,²⁷ et pour la synthèse des cristaux liquides,^{28,29} et des matériaux présentant des propriétés optiques non linéaires.³⁰ Ces dernières années, le cyamelurate (Cy) a suscité un grand intérêt en raison de son système riche en azote de trois anneaux hétéro-aromatiques fusionnés dans une conformation plane.³¹ Récemment, les sels de cyamelurate ont été utilisés comme précurseurs efficaces pour construire des réseaux de coordination robustes avec des propriétés intéressantes.^{32,33}

Dans le passé, plusieurs matériaux de coordination à base du cyamelurate ont été rapportés avec des applications remarquables. On peut citer particulièrement la mise en évidence de la coordination du ligand cyamelurate avec les métaux de transition (Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} et Zn^{2+}) qui se traduit par une série de polymères de coordination ordonnés présentant un comportement chromique commutable associé à une réaction réversible de transformation structurale.³⁴ Il a été également démontré que la rigidité et la nature planaire du ligand cyamelurate offrent la possibilité de concevoir des cadres organiques de lanthanoïdes microporeux bien ordonnés présentant une sélectivité élevée en CO_2 .³⁵ Parce que les sels de cyamelurate sont connus pour être hautement fluorescents,³⁶ la synthèse de nouveaux polymères de coordination à l'aide de lanthanoïdes permet de sonder les propriétés d'antenne de ce ligand polyvalent, plus précisément les transferts d'énergie inter-système et la migration de l'énergie d'excitation au sein du réseau à l'état solide. Les systèmes de coordination basés sur le cyamelurate sont intéressants non seulement en raison de leurs propriétés, mais aussi pour la chimie intéressante derrière leur autoassemblage. Le ligand cyamelurate peut adopter de plusieurs modes de coordination en fonction des conditions de réaction (Schéma III.1), y compris les modes mono-, bi- et tridentés pour former respectivement des complexes moléculaires, des chaînes polymériques et des cadres tridimensionnels étendus. De plus, la stabilité thermique et chimique du cyamelurate permet d'effectuer des transformations structurales post-synthétiques pour modifier la géométrie structurale des systèmes ou l'environnement de coordination des nœuds métalliques.³⁷ Les lanthanoïdes trivalents (Ln^{3+}) ont de fortes bandes d'émission et une longue durée de vie de luminescence avec un rendement quantique élevé, ce qui en fait des précurseurs potentiels pour la préparation d'excellents matériaux luminescents.³⁸ Cependant, sous excitation directe, les ions Ln^{3+} sont connus pour avoir des bandes d'émission très faibles en raison de leurs transitions électroniques $f-f$ interdites par la règle de Laporte.³⁹ De ce fait, il est très important de renforcer le faible coefficient d'absorption molaire de Ln^{3+} par la coordination avec des ligands organiques contenant des groupes chromophores fortement absorbant la lumière, qui fonctionnent comme absorbant de la lumière incidente et transférant ensuite cette énergie d'excitation à l'ion métallique via le phénomène de transfert de charge ligand à métal (LMCT).⁴⁰ En parallèle, le noyau cyamelurate est un motif aromatique riche en atome d'azote, qui consiste en un système π

conjugué planaire possédant de fortes bandes d'absorbance sous la lumière visible. Il peut donc renforcer considérablement les bandes d'émission des ions Ln^{3+} via la transition électronique $d-f$ et les phénomènes LMCT.⁴¹ Nous croyons fermement que la combinaison des anions Cy^{3-} et cations Ln^{3+} pour créer de nouveaux composés de coordination aura un fort potentiel pour le développement des nouveaux matériaux luminescents. Dans cette perspective, nous avons étudié les différents modes de coordination du cyamelurate avec les ions Ln^{3+} pour créer différentes géométries de réseaux de coordination intitulés Ln-Cy série 1 à 4 (série 1 : $\text{Ln} = \text{Pr}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}, \text{Dy}^{3+}$; série 2 : $\text{Ln} = \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$; série 3 : $\text{Ln} = \text{Ce}^{3+}$; série 4 : $\text{Ln} = \text{La}^{3+}$). Nous avons également étudié l'effet des géométries de coordination des Ln^{3+} sur les propriétés luminescentes des systèmes de coordination Ln-Cy. Dans ce chapitre, nous rapportons la synthèse réussie des quatre séries Ln-Cy synthétisée par la voie de la réaction solvothermique. Ces composés ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal (SCXRD) et sur poudre (PXRD), par spectroscopie d'absorption dans l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et par analyse thermogravimétrique (ATG).

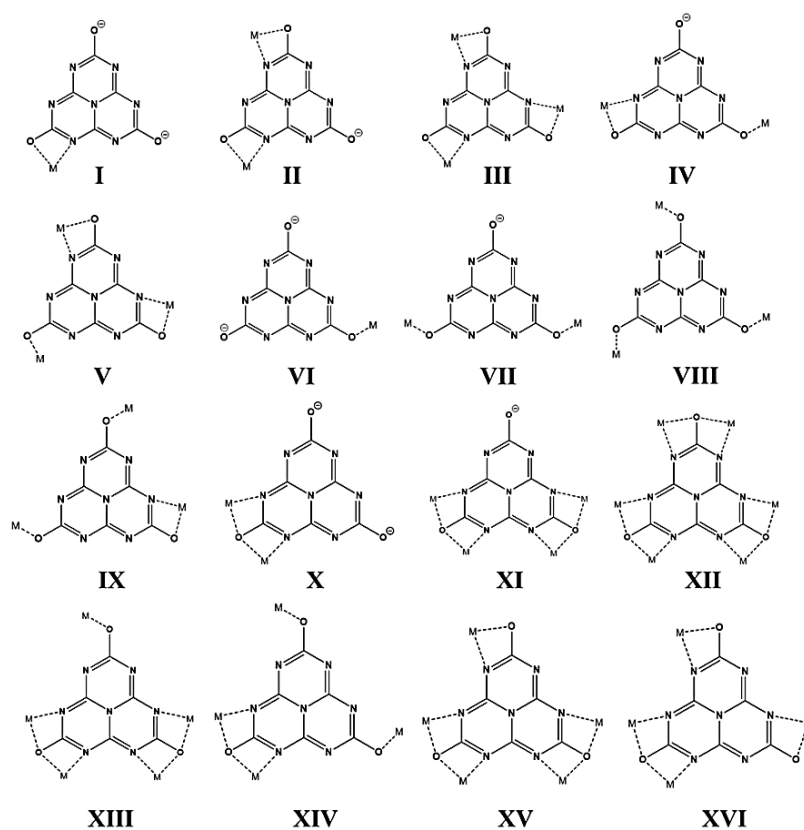


Schéma III.1 Modes de coordination possibles pour le ligand Cy (M = métal).

II. Procédure de synthèse

Synthèse de cyamelurate de potassium

Le cyamelurate de potassium (K_3Cy) a été synthétisé selon la méthode décrite dans la littérature rapportée par *E. Horvath-Bordon* et collaborateurs.⁴²

Typiquement, le cyamelurate de potassium a été synthétisé par le reflux d'une suspension de 25 g de poudre de melem ($C_6N_7(NH_2)_3$) dans 250 ml d'une solution aqueuse de KOH 2,5 M pendant 45 minutes. Le mélange réactionnel chaud a été filtré et lentement refroidi. De fines aiguilles cristallines de cyamelurate de potassium ($C_6N_7O_3(K_3)$) ont précipité du filtrat à température ambiante avec un rendement de 99 % (melem). Le cyamelurate de potassium a été séparé, lavé avec de l'éthanol et séché à 100 °C sous vide.

Série des cyamelurate de lanthanoïdes

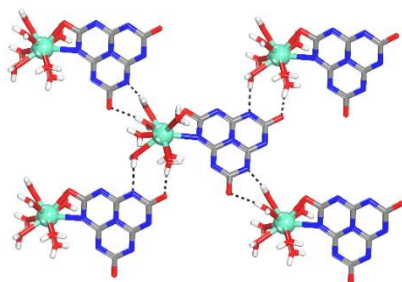
Les quatre séries du Ln-Cy : (1) Ln = Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} ; (2) Ln = Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm, Yb^{3+} ; (3) Ln = Ce^{3+} ; (4) Ln = La^{3+} , ont été préparés selon la méthode solvothermique dans un mélange volumétrique d'eau déminéralisée et d'éthanol (2:8). Typiquement, 33,5 mg (0,1 mmol) de cyamelurate de potassium (K_3Cy) ont été solubilisés dans 8 ml de H_2O et 177,0 mg (0,3 mmol) de sels de lanthanoïdes ($Ln(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) ont été solubilisés dans 2 ml d'éthanol (EtOH). Les solutions ont été mélangées à température ambiante, agitées et laissées sous ultrason pendant 15 min. Ensuite, le mélange a été scellé et chauffé à 70 °C pendant 24 heures. Après refroidissement à température ambiante, les phases cristallines de la Ln-Cy telles que synthétisées ont été récupérées par filtration et lavées deux fois avec de l'éthanol. (Rendement=75-80 % de K_3Cy).

III. Étude structurale

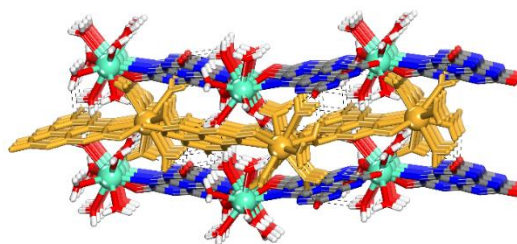
III.1. Analyse cristallographique

Les structures cristallographiques de tous les matériaux Ln-Cy synthétisés ont été étudiées par diffraction des rayons X sur monocristal (SCXRD). Quatre systèmes structuraux différents ont été révélés pour les différents matériaux Ln-Cy et étaient classifiés selon des séries iso-structurales de 1 à 4. Tel qu'illustré dans la Figure III.1, la même structure cristalline avec la formule chimique générale $[Ln(C_6N_7O_3) \cdot (H_2O)_7]$ a été observée pour la série (1) des Ln-Cy (Ln = Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} et Dy^{3+}). Les composés de la série (1) cristallisent dans le groupe d'espace $P2_1/n$ du système monoclinique. Dans cette série,

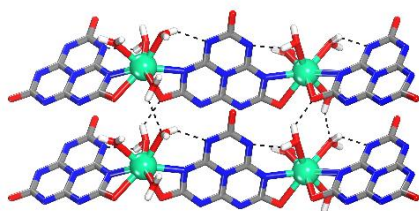
les ions métalliques sont liés par une liaison de coordination avec un anion cyamelurate et sept molécules d'eau. L'unité asymétrique de cette structure montre une géométrie moléculaire prismatique trigonale tricapée légèrement déformée autour de l'ion Ln^{3+} . Le centre métallique possède un environnement de coordination ennéa avec la formule simplifiée LnNO_8 composée de 9 coordinats (Annexe.1 Figure. S1), sept atomes d'oxygène appartenant aux sept molécules d'eau, et d'un atome d'azote et un autre d'oxygène appartenant à l'anion cyamelurate selon le mode de coordination (I) de ce ligand (Figure 1). La structure de ces complexes est soutenue par de fortes liaisons hydrogène assemblées en conformation « tête-queue » pour générer une couche (Figure III.1 a). Les couches sont en outre compactées par de multiples liaisons hydrogène impliquant des molécules d'eau hydrate et les sites d'oxygène non coordonnés de l'anion cyamelurate pour former un réseau structural tridimensionnel compact (Figure III.1 b).

Série 1 ($\text{Ln} = \text{Pr}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$)

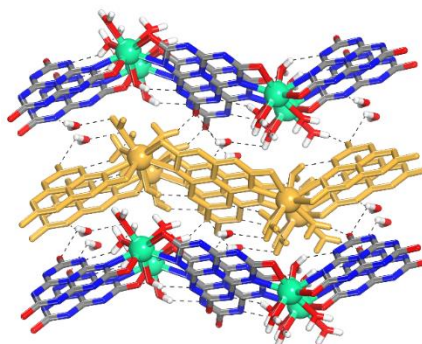
(a)



(b)

Série 2 ($\text{Ln} = \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$)

(c)



(d)

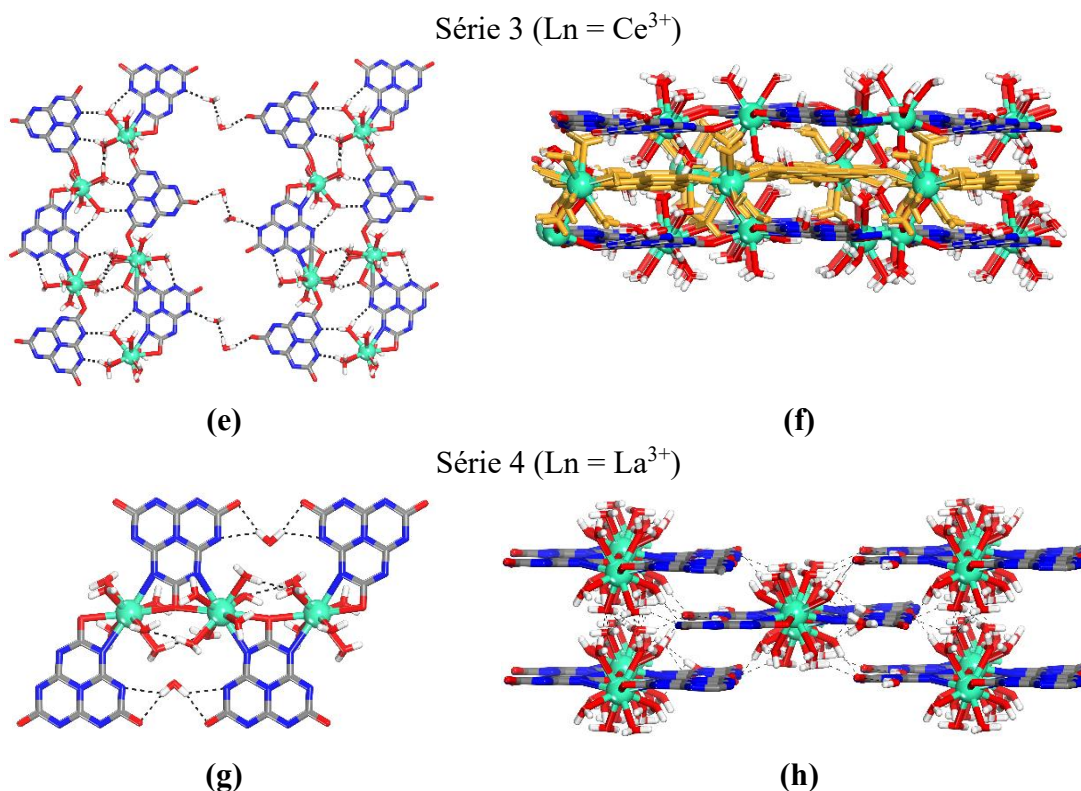


Figure III.1. Illustration des structures cristallines des séries Ln-Cy (1 à 4). Les liaisons hydrogène sont représentées par des lignes brisées. Code couleur : Carbone en gris; oxygène en rouge; azote en bleu; hydrogène en blanc, Lanthanoïdes en cyan.

La série (2) des matériaux Ln-Cy s'est avérée avoir un mode de coordination différent du ligand Cy observée pour les ions métalliques Ho, Er, Tm et Yb (Figure III.1 c-d). L'étude structurale par diffraction des rayons X de cette série révèle des réseaux Ln-Cy tétrahydratés cristallisant dans le groupe d'espace *Cc* du système monoclinique avec la formule générale $[\text{Ln}(\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})_5]_n$. Dans cette structure cristalline, chaque centre métallique Ln³⁺ est coordonné à quatre molécules d'eau et deux ligands Cy suivant son mode de coordination II (Schéma III.1). Les centres métalliques dans la série (2) se retrouvent dans un environnement de coordination (LnN₂O₆) prismatique légèrement déformée (Annexe-1 Figure S2). La structure étendue de la série (2) consiste en un mode de pontage polydenté du ligand Cy pour générer des chaînes polymériques, linéairement infinies qui sont en outre interconnectées par de multiples liaisons hydrogène (O₂-H_{7B}, O₄-H_{6B}) et des interactions d'empilement (π - π) pour former des couches organométalliques empilées (Figure III.1 c). Il est à noter que l'atome d'oxygène libre du ligand Cy est engagé dans des liaisons hydrogène avec la molécule d'eau d'hydratation pour maintenir

l'empilement des couches dans le réseau structural des cristaux de la série (2) (Figure III.1 d).

La série (3) des matériaux Ln-Cy est de formule générale $[\text{Ln}(\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})_6]_n$ dans laquelle l'unité asymétrique montre deux types de centres d'ions Ce^{3+} entouré de six molécules d'eau pontées, deux ligands Cy et deux molécules d'eau hydrate (Annexe-1 Figure S3). Dans cette structure, les deux centres métalliques Ce_1 et Ce_2 affichent l'environnement de coordination ennéa de CeNO_8 formé par six atomes d'oxygène de six molécules d'eau pontées, et un atome d'azote et deux atomes d'oxygène de deux ligands Cy différents de modes de coordination respectives II et VII. Cette configuration forme une géométrie dodécaédrique trigonale légèrement déformée autour des ions Ce^{3+} (Annexe-1 Figure S3). Le réseau cristallin du Ce-Cy est en effet un polymère de coordination étendue dans les trois axes de l'espace, ces chaînes polymériques sont appariées par des liaisons hydrogène impliquant des molécules d'eau coordonnées pour générer une chaîne. Les chaînes sont ensuite reliées par les molécules d'eau non coordonnées pour former une couche. Les couches sont ensuite empilées par des interactions de type $(\pi-\pi)$ pour produire le réseau organométallique tridimensionnel (Figure III.1 f).

Une autre structure cristalline (série 4) a été observée pour l'ion La^{3+} cristallisée dans le système orthorhombique sous le groupe d'espace $I2_12_12_1$ (Figure III.1 d). Le complexe La-Cy possède une formule générale $[\text{La}(\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})_7]$. La croissance complète de l'unité asymétrique de la structure La-Cy affiche un seul type de centre ionique La^{3+} entouré de six molécules d'eau pontées, un ligand Cy de mode de coordination X (Schéma III.1) et une molécule d'eau hydrate. Ainsi, l'environnement de coordination LaO_8N_2 du centre métallique montre une géométrie de sphénocorone légèrement déformée (Annexe.1 Fig. S4). La structure étendue de l'hexahydrate La-Cy montre des chaînes polymériques infinies le long de l'axe b d'unités asymétriques répétées sur les plans réticulaires de la structure (Figure III.1 g). Le polymère La-Cy est maintenu par de multiples liaisons hydrogène impliquant les molécules d'eau d'hydratation pour produire un réseau de liaisons hydrogène 3D.

Les systèmes structuraux des séries Ln-Cy (1 à 4) ont différents modes de coordination des ions Ln^{3+} en termes de nombre de coordination (CN), d'environnement et de géométrie de coordination. Puisque toutes les séries Ln-Cy ont été synthétisées dans les mêmes conditions, les différences dans leurs structures cristallines peuvent être reliées aux propriétés atomiques des ions Ln^{3+} . Tel qu'illustré dans la Figure III.2, la réduction du rayon ionique effectif et l'augmentation simultanée de la densité de charge des ions Ln^{3+} conduisent à l'élargissement de leurs sphères de coordination qui est manifestée par l'augmentation du nombre de coordinations (CN) selon le phénomène de contraction des lanthanoïdes.⁴³ Pour autant que l'on sache, la distribution de la densité de charge cationique dans les sphères de coordination des ions Ln^{3+} , résulte directement de la variation de leurs rayons ioniques effectifs, de façon que plus le rayon ionique diminue plus le nombre de coordinats diminue à cause du rétrécissement de la sphère de coordination. Cela conduit à différents modes de coordination pour les ions Ln^{3+} dans les séries des réseaux de coordination à base des lanthanoïdes.⁴⁴

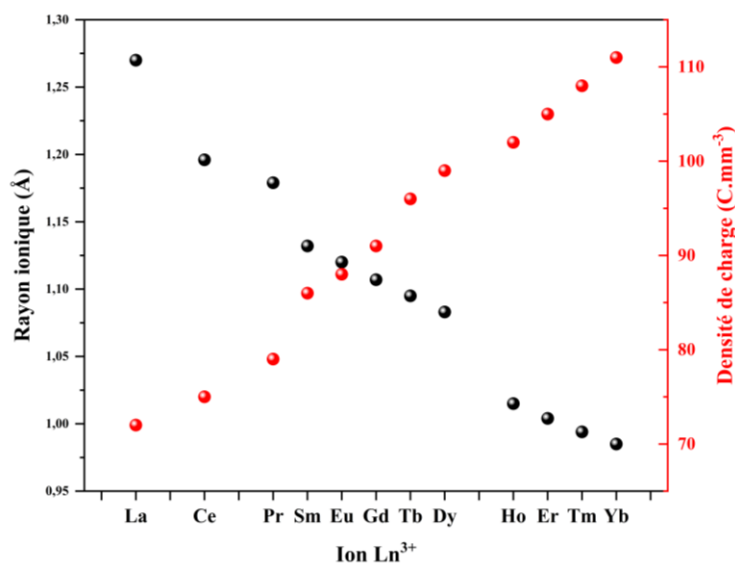


Figure III.2. Variation des rayons ioniques effectifs des ions Ln^{3+} en fonction du nombre de coordinations (CN).

L'ion La^{3+} avec le plus grand rayon ionique (1,270 Å) dans la série Ln^{3+} conduit à la géométrie de coordination sphénocorone du réseau La-Cy avec le nombre de coordinations le plus élevé des séries Ln-Cy (CN = 10). Le deuxième cation (Ce^{3+}) a un rayon ionique relativement plus petit (1,196 Å), résultant en deux types de centres ioniques Ce^{3+} ayant le

même environnement de coordination ennée avec un nombre de coordinations de l'ordre de 9. De plus, les séries 1 et 2 des matériaux Ln-Cy ont un rayon ionique plus rapproché dans un intervalle de valeurs de 1,179 à 1,083 Å et 1,015 à 0,985 Å, respectivement, ce qui mène à deux environnements de coordination différents, un prisme trigonal tricapé (CN=9) pour Ln-Cy série (1) et un environnement octaédrique (CN=8) pour Ln-Cy série (2).

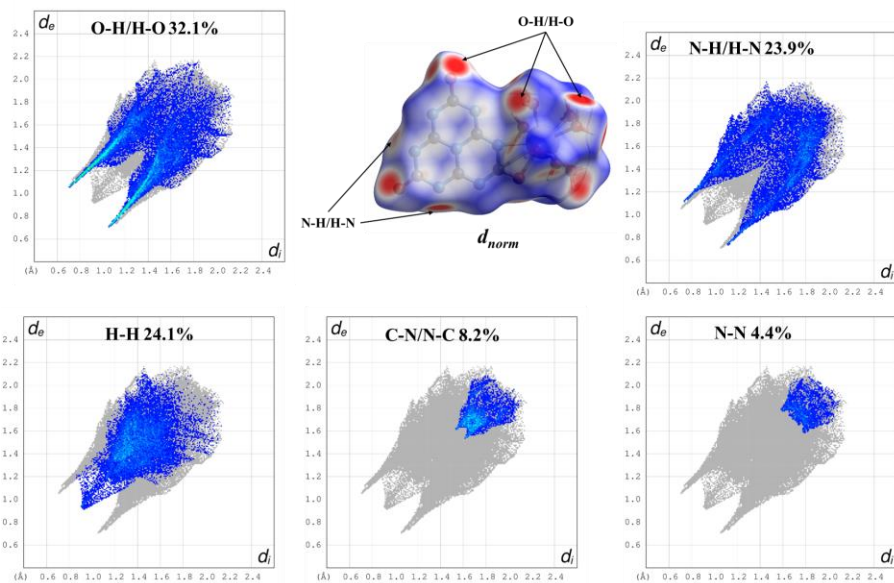
III.2. Analyse Hirshfeld

L'analyse de surface de Hirshfeld a été réalisée pour comprendre la nature des interactions intermoléculaires dans l'ensemble des séries 1 à 4 des composés Ln-Cy et pour obtenir plus de détails sur leur comportement de compactage cristallin. Les surfaces de Hirshfeld (HS) et les tracés d'empreintes digitales (FP) des séries Ln-Cy 1 à 4 ont été générés et cartographiés à l'aide du logiciel Crystal Explorer.⁴⁵ Les contacts courts normalisés et la force des interactions intermoléculaires au sein de la structure moléculaire ont été cartographiés sur les surfaces HS en utilisant la distance de contact normalisée (d_{norm}) (équation 9) :

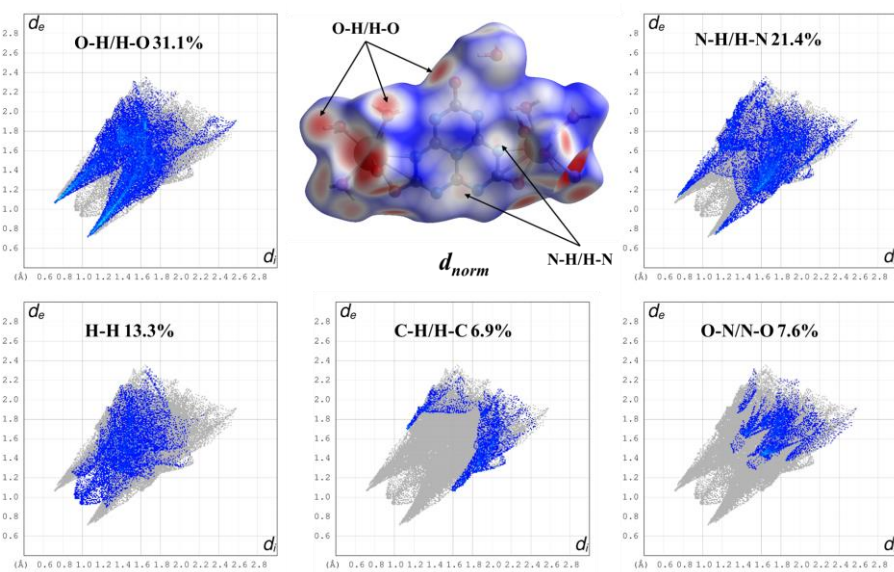
$$d_{norm} = \frac{d_i - r_i^{vdw}}{r_i^{vdw}} - \frac{d_e - r_e^{vdw}}{r_e^{vdw}} \quad (9)$$

La distance de contact normalisée d_{norm} est calculée à base des rayons atomiques de Van der Waals (r_i^{vdw}), la distance avec l'atome accepteur le plus proche à l'extérieur de la surface (d_e) et la distance à l'atome accepteur le plus proche à l'intérieur de la surface (d_i).⁴⁶

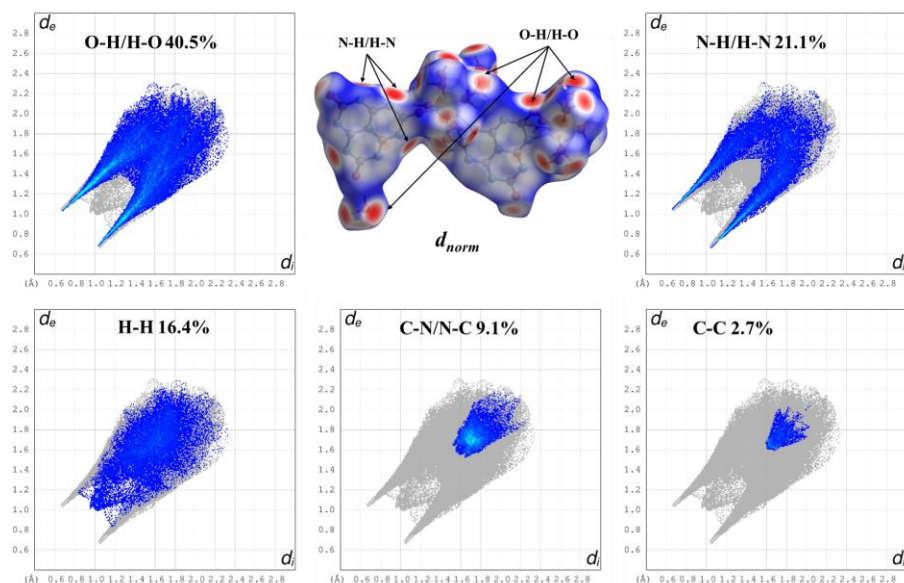
Tel qu'illustré dans la Figure III.3, les distances de contact normalisées (d_{norm}) ont été cartographiées sur les surfaces HS pour les séries Ln-Cy 1 à 4 avec les codes de couleur correspondants rouge, bleu et blanc, qui indiquent des contacts plus proches et plus longs avec des valeurs d_{norm} négatives et positives et les rayons de séparation de Van der Waals (r^{vdw}) avec une valeur d_{norm} de zéro, respectivement. Les tracés d'empreintes digitales 2D et la contribution de tous les contacts intermoléculaires (%) dans HS pour les séries Ln-Cy 1-4 sont résumés dans la Figure III.3.



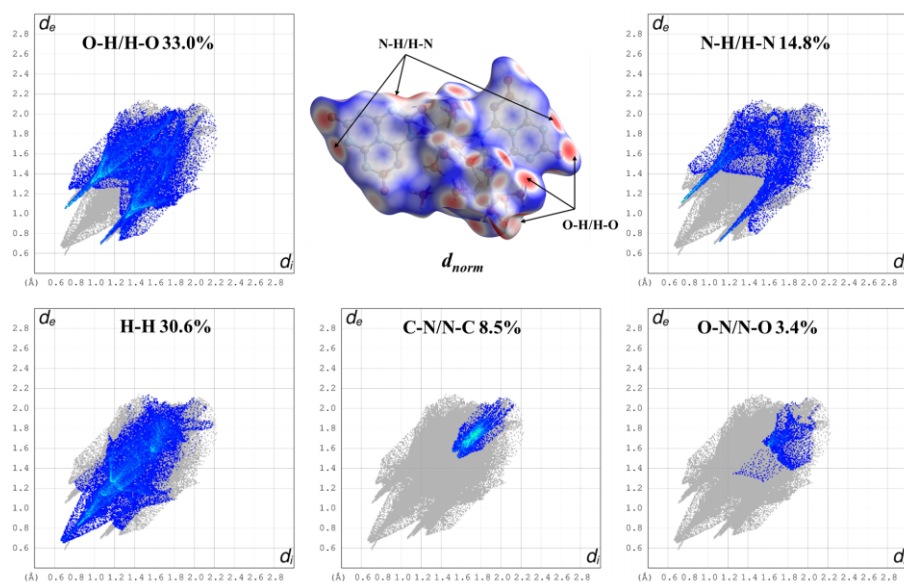
a. Série 1 (Ln = Pr³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Gd³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺)



b. Série 2 (Ln = Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺)



c. Série 3 ($\text{Ln} = \text{Ce}^{3+}$)



d. Série 4 ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}$)

Figure III.3. Vues illustratives des surfaces de Hirshfeld (HS) et des tracés d'empreintes digitales des contacts interatomiques réciproque (%) pour les structures des séries Ln-Cy de 1 à 4.

Les surfaces de Hirshfeld en fonction des distances d_{norm} pour les séries Ln-Cy de 1 à 4 visualisées en 3D dans la Figure III.3 ont été cartographiées sur une échelle de couleurs fixe à haute résolution de -0,5250 (rouge) à 0,8990 (bleu). Les contacts réciproques forts et modérés contribuant à l'empilement des couches structurales par des ponts hydrogène dans les séries Ln-Cy de 1 à 4 sont représentés par des zones rouge sombre et claires situées

autour des atomes d'oxygène, d'azote et d'hydrogène. Ils correspondent aux contacts des hétéroatomes électro-négatifs avec les atomes d'hydrogène ($O\cdots H / H\cdots O$, $N\cdots H / H\cdots N$, $H\cdots H$). Aucune interaction intermoléculaire impliquant les centres métalliques ($Ln\cdots A$, $A=C, N, H, O$) n'a été observée en raison de leurs environnements de coordination comblés par les molécules de coordinats dans toutes les séries Ln-Cy.

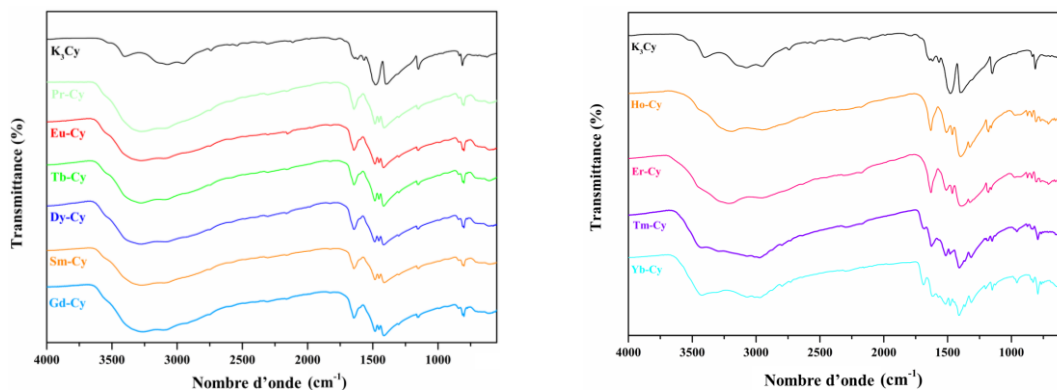
Les contacts les plus observés dans la structure de série (1) des Ln-Cy avec une contribution totale de 80,1% sont manifestés respectivement par deux pics symétriques de pointes dispersées qui correspondent aux contacts ($O\cdots H/H\cdots O$) avec un pourcentage de contribution relative de 32,1 %, deux pics symétriques aigus de 23,9 % correspondent aux contacts ($N\cdots H/H\cdots N$) et un seul pic large correspondent aux contacts ($H\cdots H$) de 24,1 %. Des interactions (π - π) d'intensité modérées correspondantes aux contacts ($C\cdots N/C\cdots N$) et ($N\cdots N$) entre les ligands Cy voisins ont été observées avec des contributions respectives de 8,2 et 4,4 %.

La surface de contact 3D (d_{norm}) de la série (2) des Ln-Cy présente divers ponts hydrogène caractérisés par des zones de couleur rouge autour des atomes d'oxygène libres Cy et des molécules d'eau coordonnées, qui correspondent à des contacts $O\cdots H/H\cdots O$ (deux pics symétriques), des contacts $N\cdots H/H\cdots N$ (deux pics symétriques) et des contacts $H\cdots H$ (pic large dispersé). Leurs contributions à la surface totale de Hirshfeld sont respectivement de 31,1, 21,4 et 13,3 %. Par ailleurs, les interactions modérées $O\cdots N/N\cdots O$ avec une contribution relative de 7,6 % ont été également observées en plus des interactions modérées de type (π - π) correspondant à des contacts réciproques $C\cdots H$ d'une contribution relative de 6,9 %. Les surfaces 3D (d_{norm}) pour la série (3) des composés Ln-Cy montrent des zones de couleur rouge intense autour des atomes d'oxygène, d'azote et d'hydrogène de la structure du ligand Cy ainsi qu' autour des deux types de molécules d'eau structurale. Dans le tracé d'empreintes digitales 2D, ces zones de couleur correspondent respectivement aux interactions $O\cdots H/H\cdots O$ (40,5 %) représentées par deux ailes symétriques, aux interactions $N\cdots H/H\cdots N$ (21,1 %) illustrées sous forme de deux pics symétriques nets et aux interactions $H\cdots H$ (16,4 %) illustrés par un seul pic large. De plus, les interactions d'empilement de types (π - π) prévenant des contacts réciproques $C\cdots N/C\cdots N$ et $C\cdots C$, contribuent modérément à la surface de Hirshfeld avec 9,1 % et 2,7 %, respectivement. De la même façon, les interactions intermoléculaires dans la structure de série (4) consistaient

principalement en liaisons hydrogène avec une contribution totale de 78,4 %, ce qui correspond aux interactions $O\cdots H/H\cdots O$ (33,0 %) illustrées par deux ailes symétriques, des interactions $N\cdots H/H\cdots N$ (14,8 %) illustrée par deux pics symétriques nets et des interactions $H\cdots H$ (30,6 %) illustrées par un seul pic large. Des contacts relativement mineurs ($O\cdots N/N\cdots O$) ont également été identifiés avec une contribution relative de 3,4 %. Les interactions d'empilement (π - π) contribuent modérément à la surface de Hirshfeld et correspondent aux interactions $C\cdots N/C\cdots N$ avec une contribution relative de 8,5 %. Par conséquent, les systèmes cristallins des séries Ln-Cy de 1 à 4 sont majoritairement détenus par de fortes liaisons hydrogène et des interactions de type (π - π) de diverses contributions.

IV. Caractérisations

Les analyses FTIR et PXRD ont été utilisées pour confirmer les structures chimiques et la pureté de phase des échantillons synthétisés. Une comparaison des spectres FTIR du sel cyamelurate de potassium (K_3Cy) avec les différentes séries des Ln-Cy a été réalisée pour confirmer la présence du ligand cyamelurate inchangé dans les différents composés Ln-Cy synthétisés. Les résultats d'analyse IR collectés étaient tracés en fonction du pourcentage de transmittance (%) et sont regroupés dans la Figure III.4.



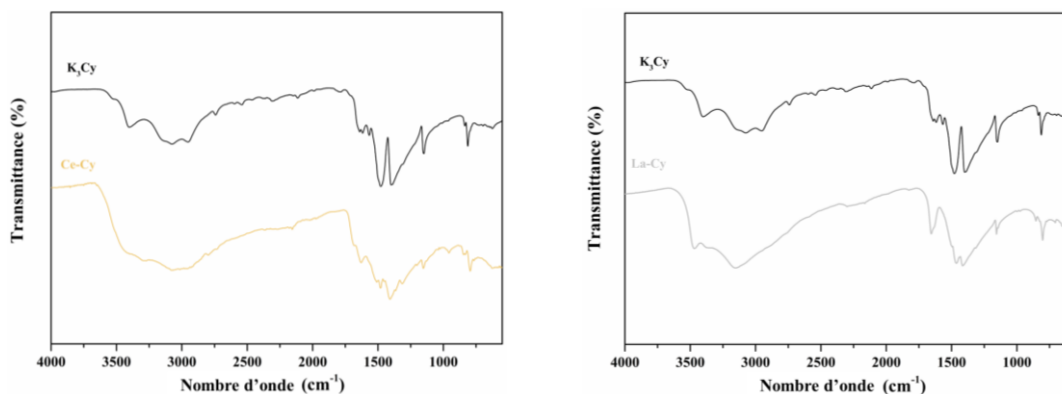


Figure III.4. Spectres FTIR des composés des séries 1 à 4 (Ln-Cy) en comparaison avec celui du cyamelurate de potassium (K_3Cy) .

L’empreinte digitale observée dans tous les spectres IR des composés Ln-Cy montre quatre modes vibrationnels caractéristiques distincts à ≈ 1650 , 1450 , 1180 et 840 cm^{-1} provenant du noyau C_6N_7 du ligand Cy rapportés dans la littérature.³⁴ La large bande dans la région entre $\approx 2500\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ est attribuée au groupement OH appartenant aux molécules d’eau structurales (Figure III.4).

L’homogénéité des phases synthétisées des séries Ln-Cy 1 à 4 a été déterminée par comparaison des diffractogrammes de poudres collectées expérimentalement (PXRD) et les diffractogrammes simulés à partir des données cristallographiques collectées à partir des monocristaux (SCXRD) des séries Ln-Cy de 1 à 4 (Figure III.5). Les diffractogrammes expérimentales des composés Ln-Cy étaient en bon accord avec ceux simulés, en termes de positions et d’intensité des signaux pour toutes les séries 1 à 4, ce qui confirme la pureté et l’homogénéité des phases synthétisée et prouve l’absence des phases cristallines secondaires pour les composés des séries 1 à 4.

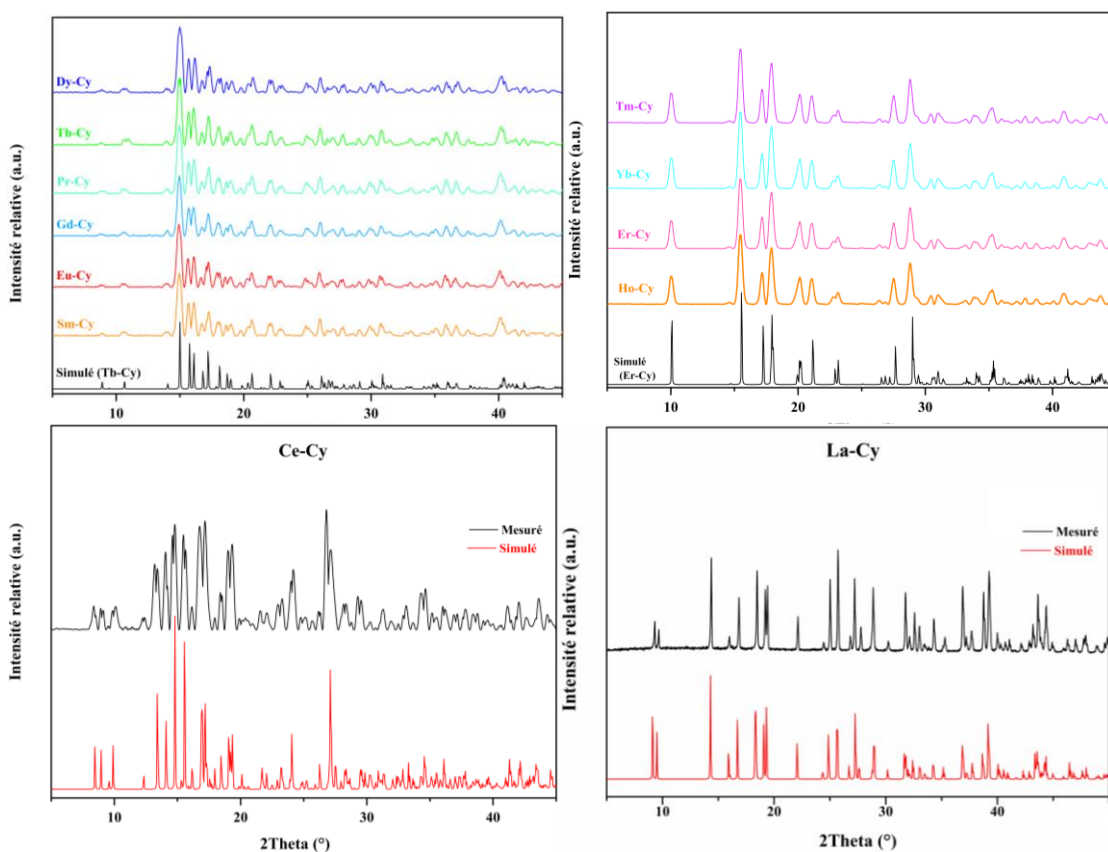


Figure III.5. Spectres PXRD expérimentaux et simulés des composés Ln-Cy.

La stabilité thermique des échantillons synthétisés des composés Ln-Cy a été testée par analyse thermogravimétrique (ATG) sous atmosphère inerte (N_2) dans une plage de température entre 30 et 800 °C et une vitesse de chauffage de 5 °C/min. Les courbes ATG représentent la variation de pourcentage de masse en fonction de la température de chauffage (La Figure III.6). Les courbes ATG des composés tels que synthétisés de la série (1) montrent la même première perte de masse à la même température de ~ 90 °C. Les composés Pr-Cy et Eu-Cy représentent une perte de ~ 12 % comparativement au composé Sm-Cy qui représente une perte de ~ 10 %, tandis que le Gd-Cy, Tb-Cy et Dy-Cy montrent une première perte de masse de ~ 15 %. Cette première perte de masse indique la déshydratation de ces composés par évaporation des molécules d'eau structurales. Par la suite, aucune perte de poids n'a été observée pour la série (1) jusqu'à ~ 400 °C. Après cette température les complexes déshydratés commencent à se décomposer. Des résultats similaires ont été observés pour la série (2) : des premières pertes de masse de $\sim 14\%$, $\sim 16\%$, et ~ 17 % à environ 90 °C ont été observées pour le Ho-Cy, Tm-Cy/Er-Cy et Yb-

Cy, respectivement, ce qui peut être attribué au départ des molécules d'eau structurales. Par la suite, aucune perte de masse n'a été observée jusqu'à ~400 °C.

Les courbes ATG des composés Ce-Cy et La-Cy ont montré une perte de poids respective de ~20 % et ~19 % à environ 100 °C, ce qui indique la libération des molécules d'eau dans leurs réseaux cristallins. Par la suite, aucune perte de masse n'a été observée jusqu'à ~400°C, où commence la décomposition des composés déshydratés. En outre, différentes températures de libération des molécules d'eau ont été trouvées pour les séries 1 à 4 des composés de Ln-Cy. Cette différence de température de déshydratation peut être liée aux différentes forces et énergies de liaison des cations Ln^{3+} avec les molécules d'eau structurales et les liaisons hydrogène qu'elles détiennent dans les quatre différentes structures des séries Ln-Cy. Les séries (3) et (4) montrent une température de déshydratation légèrement plus élevée de 100 °C par rapport aux séries (1) et (2), qui montrent une déshydratation à 90 °C. Cette différence indique de fortes liaisons de coordination de l'eau avec les cations Ln^{3+} dans les séries (3) et (4) par rapport aux séries (1) et (2), en plus de leurs différences en termes de nombres de molécules d'eau présentes dans chacune des structures Ln-Cy et de pourcentages de contribution des liaisons hydrogènes aux surfaces de Hirshfeld et de leurs différents nombres de molécules d'eau structurale dans chacune des structures des séries Ln- Cy.

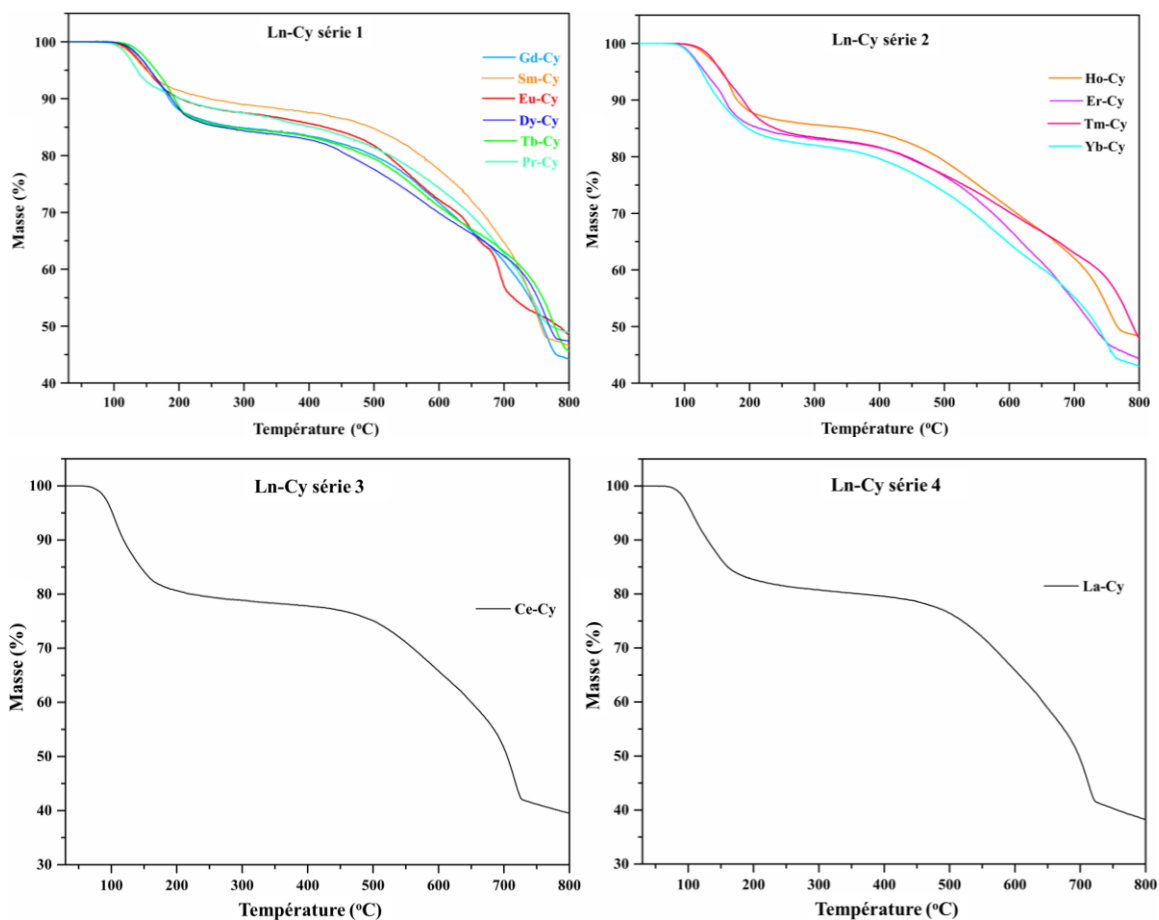


Figure III.6. Courbe d'analyse thermogravimétrique des séries des composés Ln-Cy.

V. Étude de photoluminescence

V.1. Signature photo-physique du ligand Cy

Les dérivés substitués du noyau heptazine sont connus pour leur fluorescence retardée et thermiquement activée due au positionnement très proche de l'état triplet par rapport à celui du singulet.^{47,48} Par conséquent, les bandes de fluorescence et de phosphorescence du ligand sont presque parfaitement superposées. La présence d'une fluorescence retardée activée thermiquement est facilement démontrée par la présence d'une décroissance biphasique (deux pentes) où la composante courte (fluorescence) est observée dans l'échelle de temps en picoseconde (ps) ou en nanoseconde (ns), alors que la composante longue (phosphorescence) est observée dans l'échelle de temps en microseconde (μs).⁴⁹⁻⁵¹ Les propriétés photo-physiques du sel potassique du ligand cyamelurate K_3Cy ont été étudiés d'abord à l'état solide (poudre) à 298 K. Le spectre mesuré en solution aqueuse est placé en annexe (Annexe-1 Figure S22). Les mesures d'absorption et d'émission de

lumière dans la Figure III.7, ont montré que le sel absorbe à $\lambda_{\text{abs}} = 300 \text{ nm}$ et émet à $\lambda_{\text{émi}} = 348 \text{ nm}$, ce qui est cohérent avec un rapport précédent.³⁶ Le petit déplacement de Stokes de (48 nm) suggère la présence d'une fluorescence. Cependant, l'émission décroît dans l'échelle de temps en μs , qui est plus longue que ce qui est attendu pour la fluorescence (c'est-à-dire ns). Par conséquent, on peut facilement soupçonner la présence d'une émission triplet sur la base des découvertes de la littérature sur ce chromophore. Parallèlement, la bande de basse énergie (transition $S_0 \rightarrow S_1$) présente un caractère interdit puisque l'absorptivité n'est que de $\sim 0,9 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, au lieu de $10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ normalement attendu pour les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$.³⁶ Ce caractère interdit de quatre ordres de grandeur peut en effet se traduire par la longue échelle de temps de la décroissance de la fluorescence (de quelques ns à $\sim 68 \mu\text{s}$). La composante multi-exponentielle de cette décroissance peut indiquer la présence de plusieurs états émissifs (singulet; triplet) ou sites émissifs (surfaces, coins, arêtes, volumes, défauts...etc.) dans le solide. La nature de l'état fluorescent de ce ligand n'a apparemment pas été abordée au mieux de nos connaissances. Les transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$ comme états émissifs pour le ligand cyamelurate sont des candidats appropriés pour ces assignations, ce qui était conclu également à l'aide des calculs DFT et TDDFT.

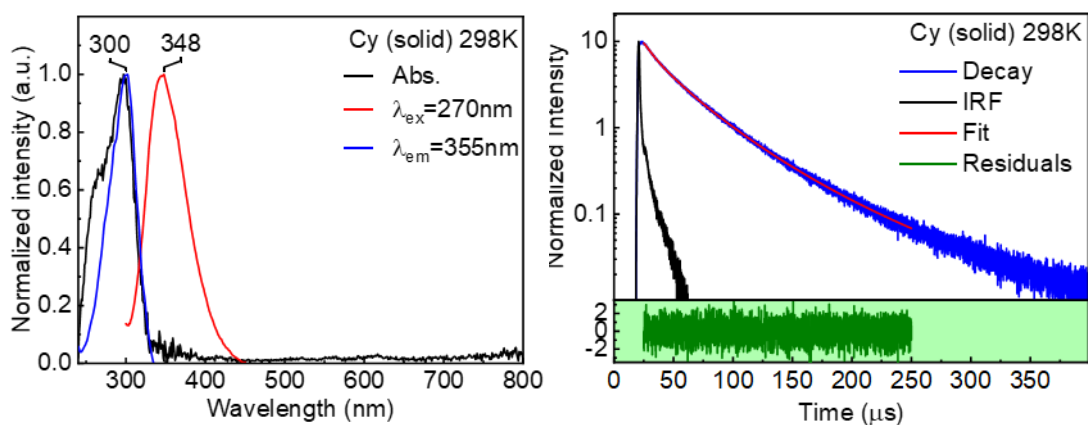


Figure III.7. À gauche : spectres d'absorption à l'état solide à angle rasant (noir), d'émission corrigée (rouge) et d'excitation corrigée (bleu) pour le K_3Cy à 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 348 \text{ nm}$). À Droite : spectres de décroissance d'émission (bleu) du K_3Cy à 298 K, ajustement de la courbe (rouge), réponse de l'instrument IRF (noir) et la réponse résiduelle (vert). $\lambda = 350 \text{ nm}$ ($\lambda_{\text{ex}} = 270 \text{ nm}$), $\tau_e \{f\% \} = 0,74 \mu\text{s} \{2,2\}$, $7,50 \mu\text{s} \{17,1\}$, $30,9 \mu\text{s} \{51,4\}$, $67,5 \mu\text{s} \{29,4\}$, $\chi^2 = 1,002$.

V.2. Calculs DFT et TDDFT sur le noyau Cy

Les calculs *Density Functional Theory* (DFT) et *Time-Dependent Density Functional Theory* (TDDFT) ont été effectués sur la forme anionique Cy^{3-} du ligand cyamelurate en utilisant sa géométrie optimisée en phase gazeuse (Annexe.1 Figure S23 et Tableau. S5). Les orbitales moléculaires frontières (MO) d'HOMO⁻⁴ à HOMO et LUMO à LUMO⁺⁴ sont présentées dans la Figure III.8. À l'exception d'HOMO⁻⁴ et HOMO⁻³, tous les MO sont des orbitales π , donc la transition d'énergie la plus basse (c'est-à-dire HOMO \rightarrow LUMO) est une transition $\pi \rightarrow \pi^*$.

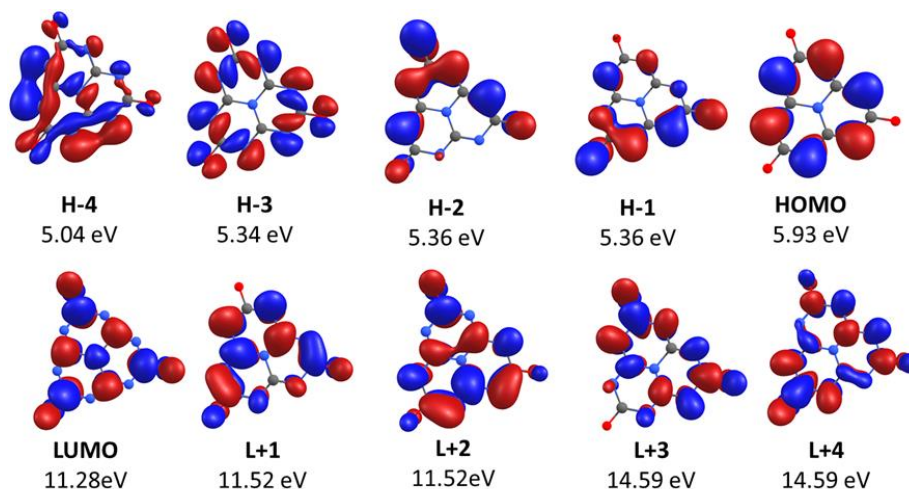


Figure III.8. Représentation 3D des frontières des orbitales moléculaires d'ion Cy^{3-} en phase gazeuse (H = HOMO ; L = LUMO).

Ce résultat de calcul est corroboré par les calculs TDDFT, qui fournissent les contributions relatives des transitions données, la force de l'oscillateur (f) et les positions où les transitions sont prévues (Annexe.1 Tableau S6). Des données partielles sont fournies dans le Tableau III.2. Les deux premières transitions calculées correspondent respectivement au $\pi \rightarrow \pi^*$ ($\lambda = 289 \text{ nm}$; $f = 0$; HOMO \rightarrow LUMO, 97 %) et $n \rightarrow \pi^*$ ($\lambda = 257 \text{ nm}$; $f = 0$; H-3 \rightarrow LUMO, 90 %). L'écart entre les longueurs d'onde de ces deux transitions confirme qu'ils sont bien séparés. Plus important encore, la force de l'oscillateur est nulle ($f = 0$) dans les deux cas et indique un fort caractère interdit par un faible chevauchement de l'orbital moléculaire (MO) entre les collecteurs remplis et vide.

Tableau III.2. Longueur d'onde (λ), force de l'oscillateur (f) et contributions majeures (%) des 5 premières transitions électroniques singulet-singulet pour Cy^{3-} en utilisant sa géométrie optimisée en phase gazeuse.

| N°. | λ (nm) | f | Contributions majeures (%) |
|-----|----------------|--------|---|
| 1 | 289 | 0 | HOMO→LUMO (97%) |
| 2 | 257 | 0 | H-3→LUMO (90%) |
| 3 | 248 | 0 | H-5→LUMO (11%), H-4→LUMO (19%), H-3→L+1 (57%) |
| 4 | 248 | 0 | H-5→LUMO (20%), H-4→LUMO (11%), H-3→L+2 (56%) |
| 5 | 246 | 0,0464 | HOMO→ L+1 (87%) |

Le spectre d'absorption simulé, fourni dans la Figure III.9, montre une caractéristique d'absorption plus intense en dessous de 250 nm. La première conclusion de ces calculs est que la fluorescence du ligand libre Cy^{3-} survient pour un état $\pi\pi^*$ et que la longue durée de vie de fluorescence est éventuellement due au fort caractère interdit de la transition électronique, corroborant ainsi très bien le faible capacité d'absorption de $0,9 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. La deuxième conclusion est que la décroissance des émissions (Figure III.7), qui présente un comportement multiphasique allant de long ns à μs , est très certainement associée à deux émissions ; fluorescence (faible) et phosphorescence (dominante), influencées par l'effet à l'état solide (c'est-à-dire dépendant du site). Cette conclusion est corroborée par les spectres d'émission du ligand libre en phase aqueuse (Annexe.1 Figure S5) où un signal faible attribuable à la fluorescence est représenté à $\sim 305 \text{ nm}$, qui est placé près de l'origine de la phosphorescence intense (l'émission triplet commence à $\sim 310 \text{ nm}$, culminant à 364 nm).

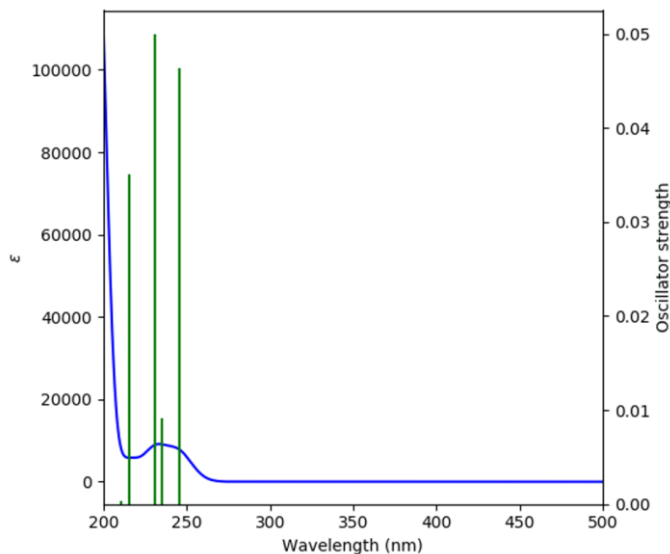


Figure III.9. Force d'oscillateur (graphique à barres) et spectre d'absorption (courbe bleue) pour Cy^{3-} en phase gazeuse simulés par calculs TD-DFT.

V.3. Propriétés photo-physiques des réseaux Ln-Cy

Les données de photoluminescence pour les réseaux de coordination Ln-Cy ont été réparties en quatre séries en fonction de leur comportement photo-physique pour simplifier l'interprétation des résultats : série (A) seul le ligand est émissif dans la région visible (pour les composés à base de La^{3+} , Gd^{3+} , Tm^{3+}); série (B) le ligand et l'ion métallique sont émissifs dans la région visible (pour le composé à base de Yb^{3+}); série (C) seul l'ion métallique est émissif (pour les composés à base de Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+}); série (D) ni le ligand ni l'ion métallique ne sont émissifs (pour les composés à base de Ce^{3+} , Pr^{3+} , Ho^{3+}). Les spectres d'absorption d'excitation et d'émission mesurés à 298 K sont présentés dans ce chapitre et ceux mesurés à 77 K sont répertoriés en annexe 1. Les propriétés photo-physiques (longueur d'onde d'absorption et d'émission, type de luminescence, durée de vie d'émission) des séries Ln-Cy à 298 K sont répertoriées dans le Tableau III.3.

Tableau III.3. Propriétés photo-physiques (longueur d'onde d'absorption et d'émission, type de luminescence, durée de vie d'émission) des réseaux émissifs Ln-Cy à 298 K.

| | λ_{ex} (nm) | λ_{em} (nm) | τ_e {f%} | χ^2 |
|-------|----------------------------|----------------------------|---|----------|
| La-Cy | 270 | 360 | 3.3 μs {67,80}, 76.2 μs {32,20} | 1.044 |
| Sm-Cy | 310 | 641 | 44.9 μs {6,4}, 270 μs {8,5}, 1,1 ms {16,3}, 4,0 ms {68,9} | 1.072 |
| Eu-Cy | 300 | 615 | 6.7 μs {2,37}, 150 μs {89,5}, 53 μs {8,1} | 1.004 |
| Gd-Cy | 277 | 339 | 15 μs {100} | 1.070 |
| Tb-Cy | 270 | 545 | 49 μs {100} | 1.021 |
| Dy-Cy | 270 | 570 | 3.48 μs {100} | 1.034 |
| Er-Cy | 300 | 336 | ---- | ---- |
| Tm-Cy | 270 | 620 | ---- | ---- |
| Yb-Cy | 270 | 328 | ---- | ---- |

Généralement, l'ion lanthane La^{3+} n'est pas connu pour être émissif, sauf si le ligand est fortement émissif.⁵² En fait, il est considéré comme extrêmement rare qu'un complexe La^{3+} soit trouvé émissif.⁵³ Cependant, les ions La^{3+} sont connus pour être de bons sensibilisants et sont parfois utilisés comme agent dopant.⁵⁴ Pour la série (A) (Figure III.10), les spectres d'absorption, d'émission et d'excitation et la décroissance d'émission multi-exponentielle de La-Cy présentent la signature distinctive du ligand Cy^{3-} et l'absence du caractère émissif de l'ion La^{3+} . Le fait que la composante longue de la décroissance de la phosphorescence n'ait pas diminué lors de la coordination avec La^{3+} indique que cet ion ne contribue pas aux phénomènes de transfert d'énergie dans ce réseau.

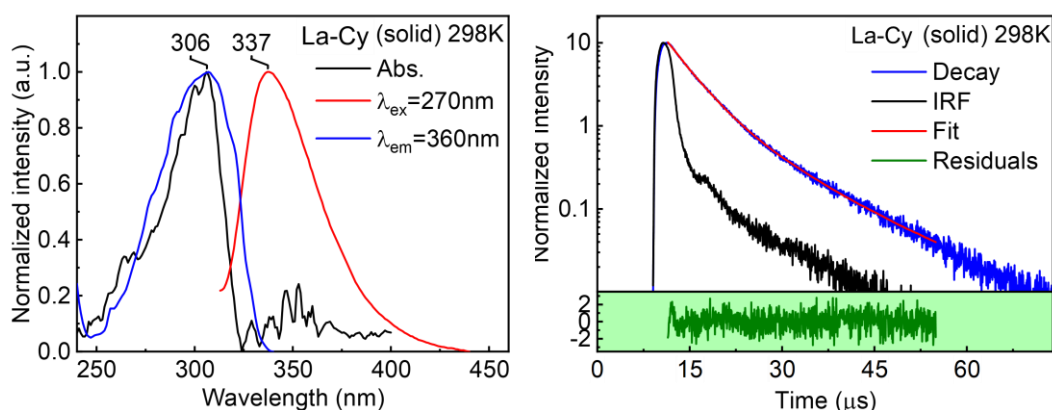


Figure III.10. Gauche : spectres d'absorption, d'excitation et d'émission corrigées pour La-Cy à 298 K ($\lambda_{\text{ex}}=270$ nm, $\lambda_{\text{em}}=360$ nm) à l'état solide. Les spectres mesurés à 77 K sont placés en Annexe-1 Figure-S7. Droite : décroissance de l'intensité d'émission (bleu), ajustement (rouge), IRF (noir) et résiduel (vert) de La-Cy solide à 298 K. $\lambda=360$ nm ($\lambda_{\text{ex}}=270$ nm), τ_e {f%}=3,3 μs {67,80}, 76,2 μs {32,20}, $\chi^2=1,044$.

Le réseau Gd-Cy présente les réponses d'absorption et d'émission associées au ligand Cy (Figure III.11). Le signal intense et étroit associé à l'émission de Gd^{3+} (${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$) attendue au voisinage de 312,5 nm n'a pas été observé.⁵⁵ La décroissance de la phosphorescence de Cy^{3-} à 339 nm est mono-exponentielle avec une valeur de temps de demi-vie (τ_F) de 15 μs (Figure III.11). Le fait que la décroissance soit mono-exponentielle confirme l'unicité du signal d'émission. L'absence d'émission dans l'ultraviolet pour l'ion Gd^{3+} indique un transfert d'énergie efficace du Gd^{3+} excité vers le ligand. Notez que le spectre d'absorption du ligand Cy s'étend jusqu'à 320 nm couvrant ainsi très bien le pic d'émission.

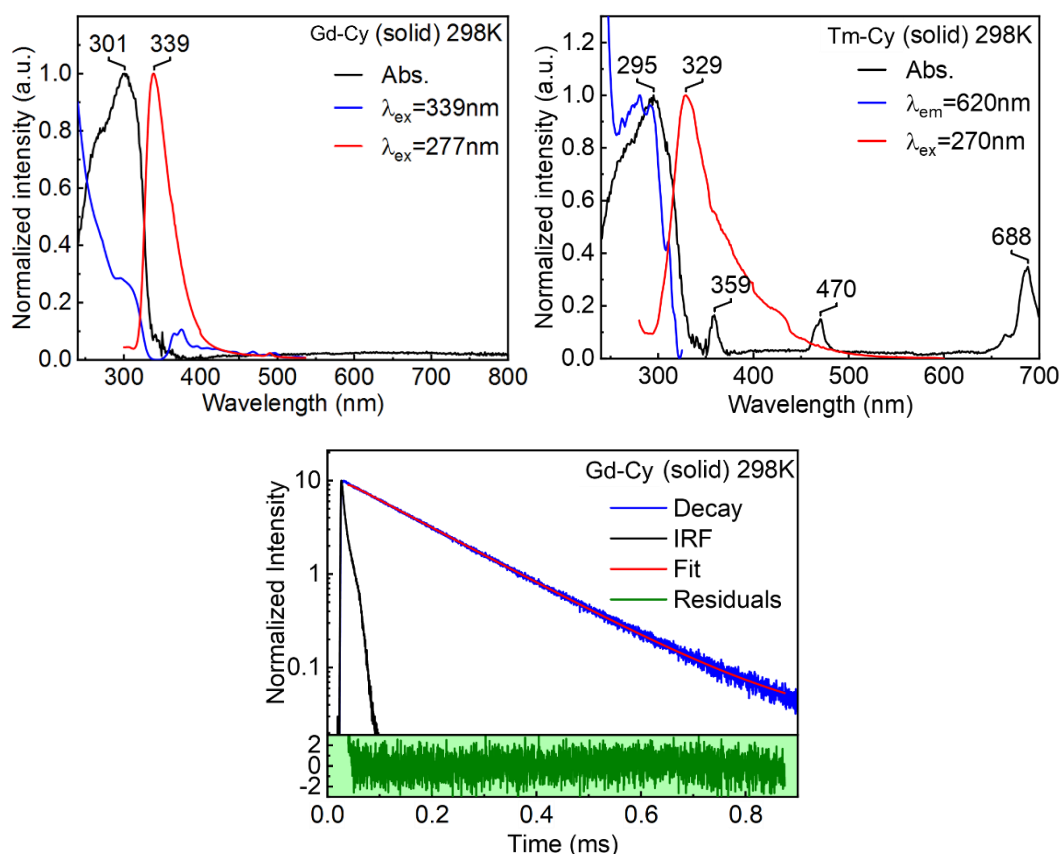


Figure III.11. Spectres d'absorption, d'excitation et d'émission pour Gd-Cy (gauche ; $\lambda_{ex}=277$ nm, $\lambda_{em}=339$ nm) et Tm-Cy (droite) à 298 K ($\lambda_{ex}=270$ nm, $\lambda_{em}=620$ nm) à l'état solide. Décroissance de l'intensité d'émission, ajustement, IRF et résidu de Gd-Cy à 298 K. $\lambda=339$ nm ($\lambda_{ex}=277$ nm), τ_e {f%}=15 μs {100}, $\chi^2=1,070$.

Le réseau Tm-Cy présente les caractéristiques optiques associées à l'ion Tm^{3+} (Absorption à 350, 470 et 688 nm (Figure III.11), ces résultats sont conformes à celles rapportées dans

la littérature.⁵⁶ D'autre part, la signature d'émission de l'ion Tm^{3+} s'avère extrêmement faible,⁵⁷ ce qui n'est pas rare pour les complexes de coordination associés à cet ion.⁵⁸ Parallèlement, la phosphorescence du ligand Cy est également faible, mais reste perceptible. Les désintégrations d'émission se sont avérées superposer la réponse de l'instrument (IRF), signifiant que les durées de vie d'émission des ions Cy^{3-} et Tm^{3+} sont inférieures à 2 μs , et l'extinction de l'état excité S_1 du ligand Cy, alors que la durée de vie d'émission des ions Tm^{3+} est inférieure à $\sim 1 \mu\text{s}$. Cette dernière conclusion est tout à fait cohérente avec les durées d'émission de $\tau_{\text{em}}=10 \text{ ns}$ rapportées pour la série des sels de tetrakis(acetylacetonato) thulate (III).⁵⁹ La diminution de l'intensité de la phosphorescence simultanée avec la durée de vie du ligand Cy indique une extinction de l'état S_1 , très probablement par un mécanisme de transfert d'énergie.^{59,60} Cette hypothèse de sensibilisation efficace ($^1\text{Cy}^* \rightarrow \text{Tm}^{3+}$) est étayée par la bonne superposition des spectres d'excitation et d'absorption lors du suivi à 620 nm.

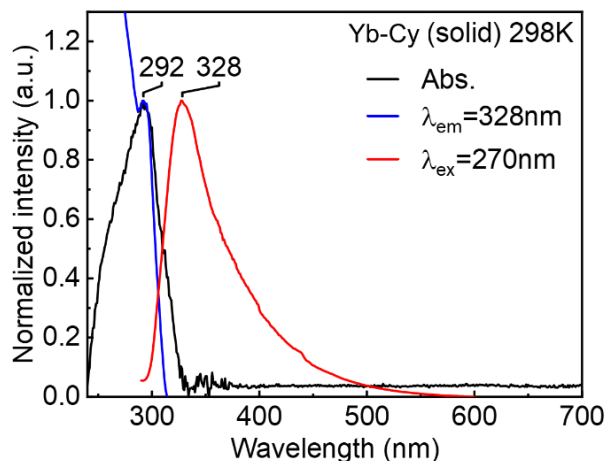


Figure III.12. Spectres d'absorption, d'excitation et d'émission pour Yb-Cy à 298 K ($\lambda_{\text{ex}}=270 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=328 \text{ nm}$) à l'état solide.

Le réseau Yb-Cy présente la bande de phosphorescence du ligand Cy (Figure III.12), mais encore une fois, le τ_{F} est plus courte que la réponse de l'instrument (IRF), ce qui signifie également un transfert d'énergie efficace $^1\text{Cy}^* \rightarrow \text{Yb}^{3+}$. Les pics d'émission des ions Yb^{3+} sont généralement connus pour se situer dans le proche infrarouge entre 900 et 1100 nm,⁶¹⁻⁶³ ce qui rend cet ion normalement inactif dans la région du visible. Le taux de transfert d'énergie (k_{TE}), a été évalué à partir de $k_{\text{TE}} = [(1/\tau_{\text{Phos}}) - (1/\tau_{\text{Phos}}^{\circ})]$ où τ_{Phos} et $\tau_{\text{Phos}}^{\circ}$ sont la durée de vie de phosphorescence du donneur d'énergie (ici le ligand Cy) en présence et en

l'absence de transfert d'énergie, respectivement. Nous avons étudié la région du proche infrarouge, mais aucun signal n'a été observé. Étant donné que la durée de vie de la phosphorescence est supérieure à $1\mu\text{s}$ (IRF), puis $k_{\text{TE}} \sim (1/\tau_{\text{Phos}})$, et $k_{\text{TE}} > 10^6 \text{ s}^{-1}$. Cette vitesse est considérée assez rapide pour un état triplet et s'explique facilement par la proximité du donneur d'énergie (Cy) qui est directement coordonné à l'accepteur (Ln^{3+}). Cette observation est cohérente avec des processus de transfert spatiaux observés pour des séparations donneur-accepteur plus longues de $k_{\text{TE}} = 4,9 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ et $6,7 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ respectivement rapportés pour un complexe de coordination portant un groupe donneur triphénylène, et pour un binucléaire contenant des ligands acétylacétonate ($\text{EuYb}(\mu\text{-acac})_2(\text{acac})_4$).⁶⁴ Cette conclusion ($k_{\text{TE}} > 10^6 \text{ s}^{-1}$) est également cohérente avec la constante de vitesse d'excitation estimée à 10^{10} s^{-1} pour les complexes Yb^{3+} avec l'éthioporphyrine et la tétratolylporphine (où l'ion Yb^{3+} est directement lié au noyau porphyrine).⁶⁵

Pour la série (C) seuls les lanthanoïdes sont émissifs (Sm-Cy, Eu-Cy, Tb-Cy, Dy-Cy, Er-Cy). Les spectre d'absorption d'émission et d'excitation, ainsi que le profil de décroissance d'émission de Sm-Cy à 298 K sont présentés dans la Figure III.13 à titre d'exemple (les spectres d'absorption à 77 K pour Sm-Cy, Eu-Cy, Tb-Cy, Dy-Cy, Er-Cy sont donnés en annexe-1 Figures S8-S13) L'absence d'émission du ligand à son état d'excitation $^3\text{Cy}^*$ suggère fortement une extinction efficace par transfert d'énergie. Cependant, l'absence de la valeur τ_{Phos} d' l'espèce $^3\text{Cy}^*$ au sein de ces réseaux, il n'est pas possible d'estimer le k_{TE} .

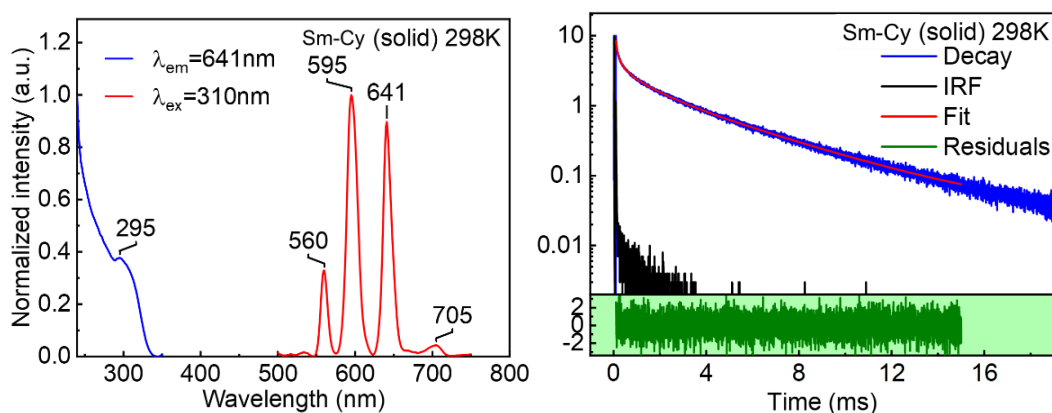
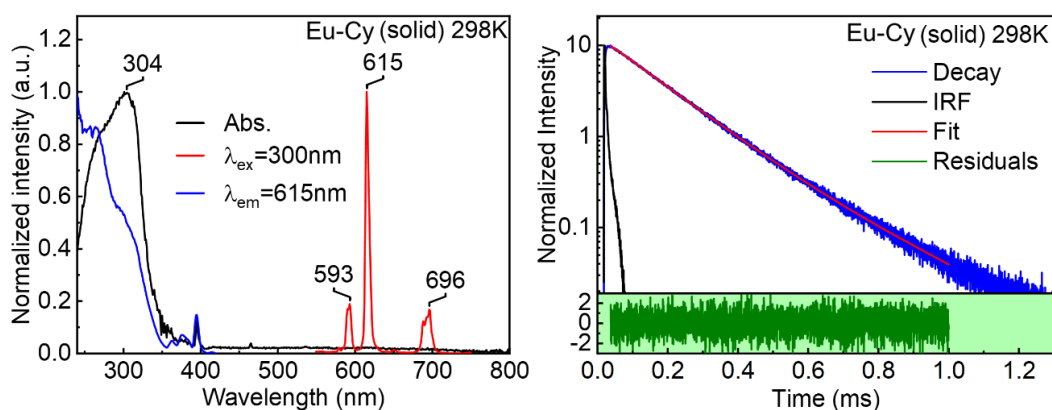


Figure III.13. Gauche : spectre d'absorption d'excitation et d'émission pour Sm-Cy à 298 K ($\lambda_{\text{ex}}=310 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}}=641 \text{ nm}$) l'état solide. Droite : profil de décroissance d'intensité d'émission (bleu), ajustement (rouge), IRF (noir) et résiduel (vert) de Sm-Cy à 298 K,

$\lambda=641$ nm ($\lambda_{\text{ex}}=341$ nm), τ_e {f%} =44,9 μs {6,4}, 270 μs {8,5}, 1,1 ms {16,3}, 4,0 ms {68,9}, $\chi^2=1,072$

L'ion Sm^{3+} est bien connu pour sa forte intensité d'émission,⁶⁶ et est souvent utilisé comme dopant émissif.⁶⁷ Il a également été incorporé en tant que blocs de construction de polymères de coordination émissifs.^{68,69} Le réseau Sm-Cy à 298 K présente l'émission rougeâtre caractéristique des ions Sm^{3+} . Une bande d'excitation située à 300 nm est observée, qui rappelle l'absorption du ligand Cy, conduisant à la conclusion que le ligand Cy agit comme une antenne dans ce réseau. Les désintégrations du signal d'émission dans l'échelle de temps ms présentent un comportement multiphasique, qui est également courant pour les ions Sm^{3+} .⁷⁰⁻⁷²

Les spectres d'absorption et d'émission et les décroissances d'émission des réseaux Eu-Cy et Tb-Cy à 298 K sont présentés dans la Figure III.14. Les ions Eu^{3+} et Tb^{3+} sont des espèces fortement émettrices⁷³ et sont des luminophores couramment utilisés dans la conception de dispositifs luminescents.⁷⁴⁻⁷⁷ Les réseaux Eu-Cy et Tb-Cy n'en font pas l'exception et montrent leurs signaux nets et leurs intenses caractéristiques dans les régions respectivement rouge et vert des spectres. Les décroissances d'émission sont mono- ou quasi-mono-exponentielles (Figure III.14), et sont conformes à la littérature. En effet, les durées de vie d'émission sont parfois rapportées comme supérieures à 1,0 ms dans d'autres polymères de coordination contenant les ions Eu^{3+} et Tb^{3+} ,^{78,79} mais généralement on rencontre des valeurs de plusieurs centaines de μs .⁸⁰⁻⁸³



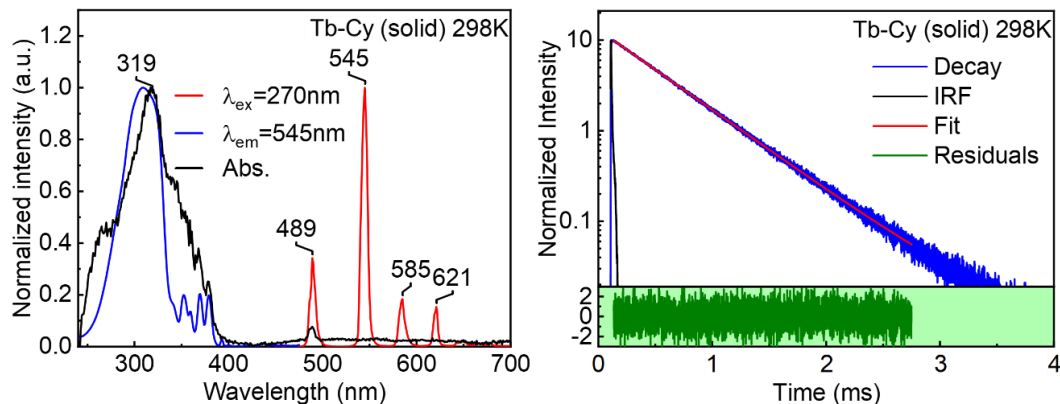


Figure III.14. Spectre d'absorption, d'excitation et d'émission à l'état solide pour Eu-Cy ($\lambda_{\text{ex}}=300$ nm, $\lambda_{\text{em}}=615$ nm) et Tb-Cy ($\lambda_{\text{ex}}=270$ nm, $\lambda_{\text{em}}=545$ nm) à 298 K, et leur profil de désintégration d'émission (bleu), les ajustements (rouge), l'IRF (noir) et le résidu (vert) [Eu -Cy: $\lambda = 615$ nm ($\lambda_{\text{ex}}=300$ nm), τ_e {f%}=6,7 μs {2,37}, 150 μs {89,5}, 53 μs {8,1}, $\chi^2=1,004$] et [Tb -Cy: en bas à droite, $\lambda=545$ nm ($\lambda_{\text{ex}}=270$ nm), τ_e {f%} = 49 μs {100}, $\chi^2=1,021$].

Les spectre d'absorption, d'excitation et d'émission et les profils de décroissance d'émission des réseaux Dy-Cy et Er-Cy à 298 K, représentent la signature d'émission typique des ions Dy^{3+} et Er^{3+} . Pour le Dy-Cy, la durée de vie d'émission est de 3,48 μs à 298 K, ce qui est dans l'intervalle habituel pour les polymères de coordination contenant Dy^{3+} (2,7 à 25,9 ms).⁸⁴⁻⁸⁶ Pour les polymères de coordination à base de l'ion Er^{3+} , trois régions devraient montrer des signaux d'émission : visible (350-700 nm), proche infrarouge (900-1400 nm) et au-dessus de 1400 nm.^{87-8'} L'émission de Er-Cy dans la région 350-700 nm est facilement observée (Figure III.15), mais le signal s'est avéré faible. Cette très faible intensité peut expliquer, en partie, pourquoi il n'a pas été possible de mesurer la durée de vie d'émission de ce signal dans le visible. De même, aucune émission n'a été détectée dans la région du proche infrarouge.

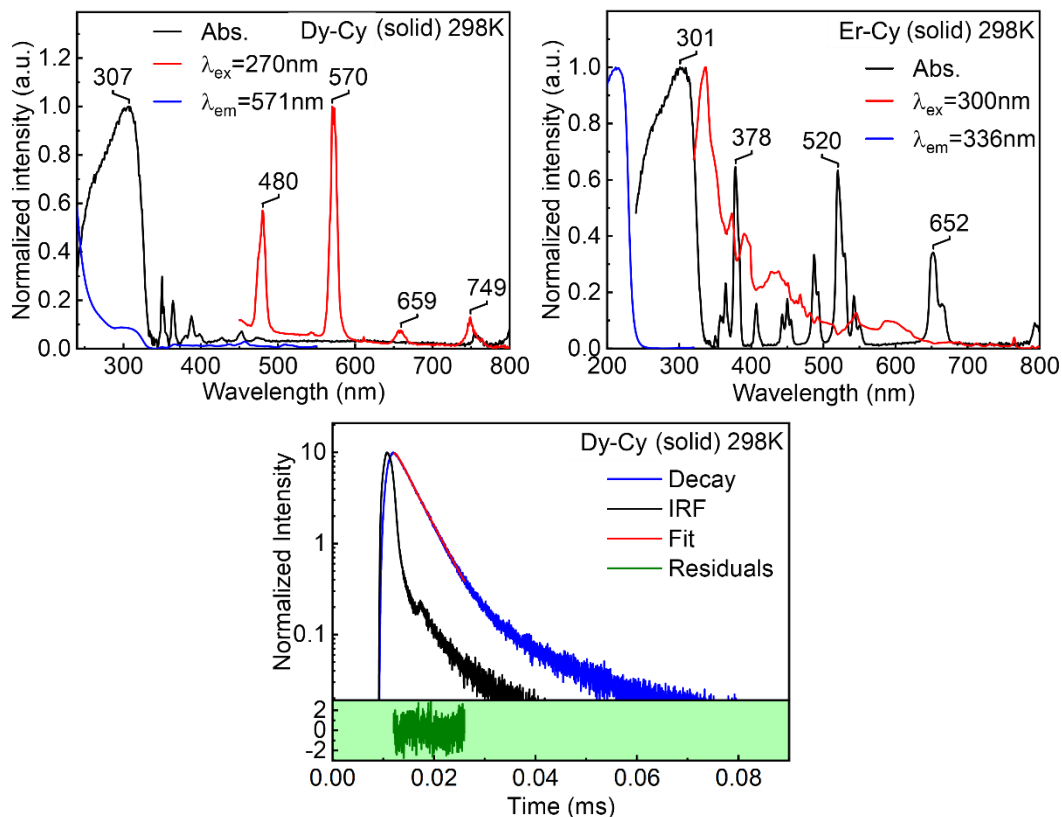


Figure III.15. Spectre d'absorption, d'excitation et d'émission à 298 K pour Dy-Cy ($\lambda_{\text{ex}}=270$ nm, $\lambda_{\text{em}}=571$ nm) et Er-Cy ($\lambda_{\text{ex}}=300$ nm, $\lambda_{\text{em}}=336$ nm) à l'état solide. Décroissance de l'intensité d'émission, ajustement, réponse IRF et résidu pour Dy-Cy à 298 K [$\lambda=570$ nm ($\lambda_{\text{ex}}=270$ nm), τ_e {f%}=3,48 μs {100}, $\chi^2=1,034$].

Le résultat le plus intéressant de cette étude est l'absence totale d'émission pour les composés Ce-Cy, Pr-Cy et Ho-Cy (Figure III.16). Pour le réseau de coordination contenant les ions Ce^{3+} , la bande d'émission est généralement rapportée à 375 nm,^{90,91} qui est au voisinage de la bande d'émission du ligand Cy ($\sim 338 \pm 1$ nm). L'absence de toute phosphorescence du ligand Cy pour le réseau Ce-Cy peut s'expliquer en partie par un transfert d'énergie efficace ${}^3\text{Cy}^* \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ ion (${}^5\text{D}_{3/2}$). Cependant, l'absence d'émission de Ce^{3+} est déconcertante et suggère la présence d'une autre voie de désactivation non-radiative efficace. De manière très spéculative, cette désactivation de l'état excité peut provenir de vibrations et de collisions métal-ligand.

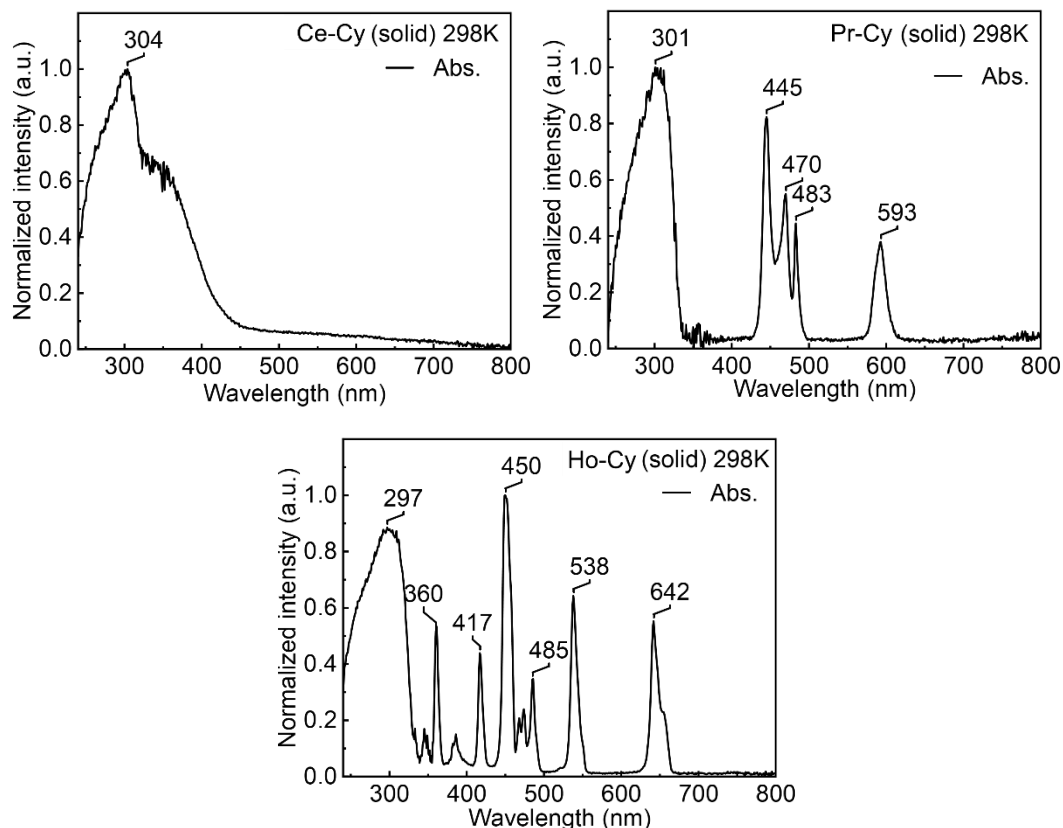


Figure III.16. Spectres d'absorption à 298 K pour Ce-Cy, Pr-Cy et Ho-Cy à l'état solide.

De même, les bandes d'émission issues du polymère de coordination construit avec les ions Er^{3+} devraient se situer dans la fenêtre 400-500 nm,^{92,93} et la région proche infrarouge (850-1300 nm).^{94,95} Parallèlement, l'ion Ho^{3+} est également connu pour ses multiples gammes d'émission,⁹⁶ mais encore une fois aucune émission n'a été détectée dans la région du visible pour Ho-Cy. Là encore, les raisons de cette absence d'émission pour ce réseau ne sont pas totalement comprises. Enfin, au cours de cette enquête, des tentatives ont été faites pour mesurer les spectres d'absorption transitoire et les spectres d'émission résolus en temps ultrarapides de ces réseaux, mais comme le ligand libre, ces réseaux se sont avérés rapidement se décomposer lorsqu'ils sont soumis à une excitation laser à 266 nm.

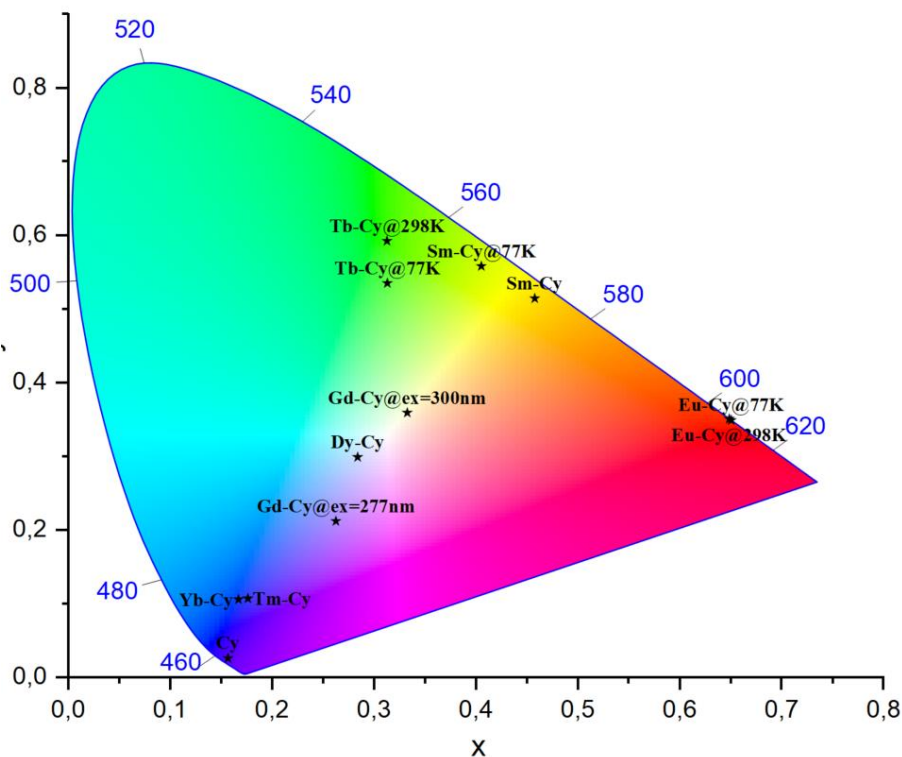


Figure III.17. (1931) Diagramme de coordonnées de chromaticité (CIE) pour les séries émissives des Ln-Cy.

Les coordonnées de diagramme de chromaticité (CIE) correspondant aux émissions des séries Ln-Cy sont résumées dans la Figure III.17. Aucun de ces systèmes monométalliques ne présente une couleur émise se rapprochant de la région de la lumière blanche. Cependant, l'incorporation des lanthanoïdes émissifs de lumière élémentaire rouge, bleu et vert (RBG) dans un systèmes iso-structuraux tels que le Eu-Cy (rouge $X=0.650$; $Y=0.361$), Tb-Cy (vert $X=0.651$; $Y=0.349$) et Tm-Cy (bleu $X=0.176$; $Y=0.107$) peut potentiellement donner naissance à une nouvelle phase cristalline émettrice de lumière blanche.

VI. Conclusion

En résumé, ce chapitre rapporte la synthèse et la caractérisation de quatre nouvelles séries de réseaux de coordination Ln-Cy à base des lanthanoïdes coordonnés au ligand cyamelurate. Nous avons mis en évidence les différents modes de coordination du ligand cyamelurate en présence des lanthanoïdes (La^{3+} , Ce^{3+} , Pr^{3+} , Gd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} et Yb^{3+}). La stabilité thermique et chimique du ligand Cy a été préservée dans toutes les séries Ln-Cy de 1 à 4. Nous avons rapporté la synthèse réussie d'une

nouvelle série de réseaux de coordination photoluminescents à base des ions lanthanoïdes et du ligand cyamelurate. Ce ligand présente deux niveaux d'énergie $S_1(\pi\pi^*)$ et $T_1(\pi\pi^*)$ avec $E(S_1) > E(T_1)$. Le cyamelurate est utilisé dans ce travail comme chromophore susceptible de présenter une fluorescence retardée et thermiquement activée. Cependant, seule la phosphorescence a été détectée et aucune preuve de fluorescence ou de fluorescence retardée et thermiquement activés n'a été obtenue pour ce ligand. On s'attend à ce que les séries Ln-Cy soient émissives ou fortement émissives, mais à cause de leur réseaux structuraux différents et leurs comportements assez complexes, quatre situations ont été observées : (A) seul le ligand est émissif dans la région visible (pour les composés à base de La^{3+} , Gd^{3+} , Tm^{3+}), (B) à la fois le ligand et l'ion lanthanoïde sont émissifs dans la région visible (pour le composé à base de Yb^{3+}), (C) seul l'ion lanthanoïde est émissif (pour les composés à base de Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+}), et (D) ni le ligand ni l'ion lanthanoïde ne sont émissifs (pour les composés à base de Ce^{3+} , Pr^{3+} , Ho^{3+}). Alors que les transferts d'énergie ${}^3Cy^* \rightarrow Ln^{3+}$ peuvent expliquer l'absence d'émission du ${}^3Cy^*$ l'absence d'émission provenant d'états excités de plus faible énergie dans plusieurs ions Ln^{3+} est inattendue et suggère des processus non-radiatifs simultanés efficaces.

Références

- (1) Alcarazo, M.; Lehmann, C. W.; Anoop, A.; Thiel, W.; Fürstner, A. Coordination Chemistry at Carbon. *Nature Chemistry* 2009, 1 (4), 295–301. <https://doi.org/10.1038/nchem.248>.
- (2) Best, S. JOAN RIBAS GISPERT Coordination Chemistry Wiley–VCH, 2008, 600 Pp. (Paperback) ISBN-10 3-527-31802-X ISBN-13 978-3-527-31802-5. *Appl Organomet Chem* 2009, 23 (11), 482–483. <https://doi.org/10.1002/AOC.1550>.
- (3) Gale, P. Anion Coordination Chemistry. Edited by Kristin Bowman-James, Antonio Bianchi and Enrique García-España. *Angewandte Chemie International Edition* 2012, 51 (17), 4003–4003. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201200821>.
- (4) Qin, R.; Liu, K.; Wu, Q.; Zheng, N. Surface Coordination Chemistry of Atomically Dispersed Metal Catalysts. *Chem Rev* 2020, 120 (21), 11810–11899. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.0C00094>.
- (5) Copéret, C.; Comas-Vives, A.; Conley, M. P.; Estes, D. P.; Fedorov, A.; Mougel, V.; Nagae, H.; Núñez-Zarur, F.; Zhizhko, P. A. Surface Organometallic and Coordination Chemistry toward Single-Site Heterogeneous Catalysts: Strategies, Methods, Structures, and Activities. *Chem Rev* 2016, 116 (2), 323–421. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.5B00373>.
- (6) Bavykina, A.; Kolobov, N.; Khan, I. S.; Bau, J. A.; Ramirez, A.; Gascon, J. Metal–Organic Frameworks in Heterogeneous Catalysis: Recent Progress, New Trends, and Future Perspectives. *Chem Rev* 2020, 120 (16), 8468–8535. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.9B00685>.
- (7) Pan, M.; Liao, W. M.; Yin, S. Y.; Sun, S. S.; Su, C. Y. Single-Phase White-Light-Emitting and Photoluminescent Color-Tuning Coordination Assemblies. *Chem Rev* 2018, 118 (18), 8889–8935. <https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.8B00222>.
- (8) Li, Y.; Xu, Y.; Yang, W.; Shen, W.; Xue, H.; Pang, H.; Li, Y.; Xu, Y.; Yang, W.; Shen, W.; Xue, H.; Pang, H. MOF-derived Metal Oxide Composites for Advanced Electrochemical Energy Storage. *Wiley Online Library* 2018, 14 (25). <https://doi.org/10.1002/sml.201704435>.
- (9) Zhang, S.; Li, D.; Chen, S.; Yang, X.; Zhao, X.; Zhao, Q.; Komarneni, S.; Yang, D. Highly Stable Supercapacitors with MOF-Derived Co₉S₈/Carbon Electrodes for High Rate Electrochemical Energy Storage. *J Mater Chem A Mater* 2017, 5 (24), 12453–12461. <https://doi.org/10.1039/C7TA03070C>.

- (10) Wu, D.; Zhang, P. F.; Yang, G. P.; Hou, L.; Zhang, W. Y.; Han, Y. F.; Liu, P.; Wang, Y. Y. Supramolecular Control of MOF Pore Properties for the Tailored Guest Adsorption/Separation Applications. *Coord Chem Rev* 2021, 434, 213709. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2020.213709>.
- (11) Wang, H.; Li, J. General Strategies for Effective Capture and Separation of Noble Gases by Metal–Organic Frameworks. *Dalton Transactions* 2018, 47 (12), 4027–4031. <https://doi.org/10.1039/C8DT00030A>.
- (12) Wang, G. D.; Wang, H. H.; Shi, W. J.; Hou, L.; Wang, Y. Y.; Zhu, Z. A Highly Stable MOF with F and N Accessible Sites for Efficient Capture and Separation of Acetylene from Ternary Mixtures. *J Mater Chem A Mater* 2021, 9 (43), 24495–24502. <https://doi.org/10.1039/D1TA05720K>.
- (13) D’Vries, R. F.; Gomez, G. E.; Lionello, D. F.; Fuertes, M. C.; Soler-Illia, G. J. A. A.; Ellena, J. Luminescence, Chemical Sensing and Mechanical Properties of Crystalline Materials Based on Lanthanide–Sulfonate Coordination Polymers. *RSC Adv* 2016, 6 (111), 110171–110181. <https://doi.org/10.1039/C6RA23516F>.
- (14) Hasegawa, Y.; Kitagawa, Y. Luminescent Lanthanide Coordination Polymers with Transformative Energy Transfer Processes for Physical and Chemical Sensing Applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 2022, 51, 100485. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2022.100485>.
- (15) Casini, A.; Woods, B.; Wenzel, M. The Promise of Self-Assembled 3D Supramolecular Coordination Complexes for Biomedical Applications. *Inorg Chem* 2017, 56 (24), 14715–14729. <https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.7B02599>.
- (16) Ali, B.; Iqbal, M. A. Coordination Complexes of Manganese and Their Biomedical Applications. *ChemistrySelect* 2017, 2 (4), 1586–1604. <https://doi.org/10.1002/SLCT.201601909>.
- (17) Beheshti, A.; Clegg, W.; Nobakht, V.; Harrington, R. W. Metal-to-Ligand Ratio as a Design Factor in the One-Pot Synthesis of Coordination Polymers with [Ms₄Cun] (M = W or Mo, n = 3 or 5) Cluster Nodes and a Flexible Pyrazole-Based Bridging Ligand. *Cryst Growth Des* 2013, 13 (3), 1023–1032. <https://doi.org/10.1021/CG301106G>.
- (18) Hu, X. X.; Xu, J. Q.; Cheng, P.; Chen, X. Y.; Cui, X. B.; Song, J. F.; Yang, G. di; Wang, T. G. A New Route for Preparing Coordination Polymers from

- Hydrothermal Reactions Involving in Situ Ligand Synthesis. *Inorg Chem* 2004, 43 (7), 2261–2266. <https://doi.org/10.1021/IC0351646>.
- (19) Tripuramallu, B. K.; Manna, P.; Reddy, S. N.; Das, S. K. Factors Affecting the Conformational Modulation of Flexible Ligands in the Self-Assembly Process of Coordination Polymers: Synthesis, Structural Characterization, Magnetic Properties, and Theoretical Studies. *Cryst Growth Des* 2012, 12 (2), 777–792. <https://doi.org/10.1021/CG201111R>.
- (20) Yaghi, O. M.; Kalmutzki, M. J.; Diercks, C. S. Introduction to Reticular Chemistry: Metal-Organic Frameworks and Covalent Organic Frameworks.
- (21) Schwarzer, A.; Saplinova, T.; Kroke, E. Tri-s-Triazines (s-Heptazines)—From a “Mystery Molecule” to Industrially Relevant Carbon Nitride Materials. *Coord Chem Rev* 2013, 257 (13–14), 2032–2062. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2012.12.006>.
- (22) Ricci, P. C.; Laidani, N.; Chiriu, D.; Salis, M.; Carbonaro, C. M.; Corpino, R. ALD Growth of Metal Oxide on Carbon Nitride Polymorphs. *Appl Surf Sci* 2018, 456, 83–94. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2018.06.021>.
- (23) Kailasam, K.; Schmidt, J.; Bildirir, H.; Zhang, G.; Blechert, S.; Wang, X.; Thomas, A. Room Temperature Synthesis of Heptazine-Based Microporous Polymer Networks as Photocatalysts for Hydrogen Evolution. *Macromol Rapid Commun* 2013, 34 (12), 1008–1013. <https://doi.org/10.1002/MARC.201300227>.
- (24) Lau, V. W. H.; Moudrakovski, I.; Botari, T.; Weinberger, S.; Mesch, M. B.; Duppel, V.; Senker, J.; Blum, V.; Lotsch, B. v. Rational Design of Carbon Nitride Photocatalysts by Identification of Cyanamide Defects as Catalytically Relevant Sites. *Nature Communications* 2016, 7:1 2016, 7 (1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/ncomms12165>.
- (25) Battula, V. R.; Kumar, S.; Chauhan, D. K.; Samanta, S.; Kailasam, K. A True Oxygen-Linked Heptazine Based Polymer for Efficient Hydrogen Evolution. *Appl Catal B* 2019, 244, 313–319. <https://doi.org/10.1016/J.APCATB.2018.11.027>.
- (26) Kang, H. J.; Lee, T. G.; Bari, G. A. K. M. R.; Seo, H. W.; Park, J. W.; Hwang, H. J.; An, B. H.; Suzuki, N.; Fujishima, A.; Kim, J. H.; Shon, H. K.; Jun, Y. S. Sulfuric Acid Treated G-CN as a Precursor to Generate High-Efficient g-CN for Hydrogen Evolution from Water under Visible Light Irradiation. *Catalysts* 2021, Vol. 11, Page 37 2020, 11 (1), 37. <https://doi.org/10.3390/CATAL11010037>.

- (27) Hanumantha Rao, M.; Ghule, V. D.; Muralidharan, K. Nitrogen-Rich Compounds: S-Triazine and Tri-s-Triazine Derivatives as High Energy Materials. *Journal of Chemical Sciences* 2021, 133 (1). <https://doi.org/10.1007/S12039-020-01865-3>.
- (28) Bala, I.; Singh, H.; Battula, V. R.; Gupta, S. P.; De, J.; Kumar, S.; Kailasam, K.; Pal, S. K. Hep tazine: An Electron-Deficient Fluorescent Core for Discotic Liquid Crystals. *Chemistry – A European Journal* 2017, 23 (59), 14718–14722. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201703364>.
- (29) Bala, I.; Gupta, S. P.; Kumar, S.; Singh, H.; De, J.; Sharma, N.; Kailasam, K.; Pal, S. K. Hydrogen-Bond Mediated Columnar Liquid Crystalline Assemblies of C3-Symmetric Heptazine Derivatives at Ambient Temperature. *Soft Matter* 2018, 14 (30), 6342–6352. <https://doi.org/10.1039/C8SM00834E>.
- (30) Traber, B.; Oeser, T.; Gleiter, R.; Goebel, M.; Wortmann, R. Donor-Substituted Heptaazaphenalene as a Nonlinear Optically Active Molecule with Multiple Charge-Transfer Transitions. *European J Org Chem* 2004, 2004 (21), 4387–4390. <https://doi.org/10.1002/EJOC.200400308>.
- (31) Holst, J. R.; Gillan, E. G. From Triazines to Heptazines: Deciphering the Local Structure of Amorphous Nitrogen-Rich Carbon Nitride Materials. *J Am Chem Soc* 2008, 130 (23), 7373–7379. <https://doi.org/10.1021/ja709992s>.
- (32) Isbjakowa, A. S.; Chernyshev, V. v.; Tafeenko, V. A.; Aslanov, L. A. Metal Cyamelurates: Structural Diversity Caused by Kinetic and Thermodynamic Controls. *Struct Chem* 2021, 32 (5), 1745–1754. <https://doi.org/10.1007/S11224-021-01815-W>.
- (33) Isbjakowa, A. S.; Chernyshev, V. v.; Tafeenko, V. A.; Shiryayev, A. A.; Kudryavtsev, I. K.; Aslanov, L. A. Kinetic Control of Zinc Cyamelurate Crystal Formations. *Structural Chemistry* 2021, 32 (2), 719–729. <https://doi.org/10.1007/S11224-020-01721-7>.
- (34) Mohan, M.; Rajak, S.; Tremblay, A. A.; Maris, T.; Duong, A. Syntheses of Mono and Bimetallic Cyamelurate Polymers with Reversible Chromic Behaviour. *Dalton Transactions* 2019, 48 (20), 7006–7014. <https://doi.org/10.1039/c9dt01278h>.
- (35) Mohan, M.; Essalhi, M.; Durette, D.; Rana, L. K.; Ayevide, F. K.; Maris, T.; Duong, A. A Rational Design of Microporous Nitrogen-Rich Lanthanide Metal-Organic Frameworks for CO₂/CH₄ Separation. *ACS Appl Mater Interfaces* 2020, 12 (45), 50619–50627. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c15395>.
- (36) Horvath-Bordon, E.; Kroke, E.; Svoboda, I.; Fueß, H.; Riedel, R.; Neeraj, S.; Cheetham, A. K. Alkalicyamelurates, M₃[C₆N₇O₃]·xH₂O, M = Li, Na, K, Rb,

- Cs: UV-Luminescent and Thermally Very Stable Ionic Tri-s-Triazine Derivatives. Dalton Transactions 2004, No. 22, 3900–3908. <https://doi.org/10.1039/B412517G>.
- (37) Ma, L. L.; Yang, G. P.; Li, G. P.; Zhang, P. F.; Jin, J.; Wang, Y.; Wang, J. M.; Wang, Y. Y. Luminescence Modulation, near White Light Emission, Selective Luminescence Sensing, and Anticounterfeiting via a Series of Ln-MOFs with a π -Conjugated and Uncoordinated Lewis Basic Triazolyl Ligand. Inorg Chem Front 2021, 8 (2), 329–338. <https://doi.org/10.1039/D0QI01100B>.
- (38) Li, X.-Y.; Shi, W.-J.; Wang, X.-Q.; Ma, L.-N.; Hou, L.; Wang, Y.-Y. Luminescence Modulation, White Light Emission, and Energy Transfer in a Family of Lanthanide Metal–Organic Frameworks Based on a Planar π -Conjugated Ligand. Cryst Growth Des 2017, 17 (8), 4217–4224. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00530>.
- (39) O'Brien, J.; Teaching, J. O.-J. of C. S.; 1999, undefined. The Laporte Selection Rule in Electronic Absorption Spectroscopy. search.proquest.com.
- (40) C. London, H.; J. Whittemore, T.; G. Gale, A.; D. McMillen, C.; Y. Pritchett, D.; R. Myers, A.; D. Thomas, H.; C. Shields, G.; S. Wagenknecht, P. Ligand-to-Metal Charge-Transfer Photophysics and Photochemistry of Emissive D0 Titan ocenes: A Spectroscopic and Computational Investigation. Inorg Chem 2021, 60 (18), 14399–14409. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.1c02182>.
- (41) Holst, J. R. Synthesis of Inorganic Heptazine-Based Materials By. Reactions 2009.
- (42) Horvath-Bordon, E.; Kroke, E.; Svoboda, I.; Fueß, H.; Riedel, R.; Neeraj, S.; Cheetham, A. K. Alkalicynamelurates, $M_3[C_6N_7O_3] \cdot xH_2O$, $M = Li, Na, K, Rb, Cs$: UV-Luminescent and Thermally Very Stable Ionic Tri-s-Triazine Derivatives. Dalton Transactions 2004, No. 22, 3900–3908. <https://doi.org/10.1039/b412517g>.
- (43) Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. Acta Crystallographica Section A 1976, 32 (5), 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- (44) Peters, J. A.; Djanashvili, K.; Geraldès, C. F. G. C.; Platas-Iglesias, C. The Chemical Consequences of the Gradual Decrease of the Ionic Radius along the Ln-Series. Coord Chem Rev 2020, 406. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2019.213146>.
- (45) Spackman, P. R.; Turner, M. J.; McKinnon, J. J.; Wolff, S. K.; Grimwood, D. J.; Jayatilaka, D.; Spackman, M. A. CrystalExplorer: A Program for Hirshfeld Surface Analysis, Visualization and Quantitative Analysis of Molecular Crystals. *Acta Crystallographica Section B* 2021, 54 (3), 1006–1011. <https://doi.org/10.1107/S1600576721002910>.

- (46) Chęcińska, L.; Grabowsky, S.; Maecka, M.; Rybarczyk-Pirek, A. J.; Józwiak, A.; Paulmann, C.; Luger, P. Experimental and Theoretical Electron-Density Study of Three Isoindole Derivatives: Topological and Hirshfeld Surface Analysis of Weak Intermolecular Interactions. *Acta Crystallogr B* 2011, 67 (6), 569–581. <https://doi.org/10.1107/S0108768111041747>.
- (47) Pollice, R.; Friederich, P.; Lavigne, C.; Dos, G.; Gomes, P.; Aspuru-Guzik, A. Organic Molecules with Inverted Gaps between First Excited Singlet and Triplet States and Appreciable Fluorescence Rates. [2020. https://doi.org/10.26434/CHEMRXIV.13087319.V1](https://doi.org/10.26434/CHEMRXIV.13087319.V1).
- (48) Li, J.; Zhang, J.; Gong, H.; Tao, L.; Wang, Y.; Guo, Q. Efficient Deep-Blue Electroluminescence Employing Heptazine-Based Thermally Activated Delayed Fluorescence. *Photonics* 2021, Vol. 8, Page 293 2021, 8 (8), [293. https://doi.org/10.3390/PHOTONICS8080293](https://doi.org/10.3390/PHOTONICS8080293).
- (49) Le, T.; Galmiche, L.; Masson, G.; Allain, C.; Audebert, P. A Straightforward Synthesis of a New Family of Molecules: 2,5,8-Trialkoxyheptazines. Application to Photoredox Catalyzed Transformations. *Chemical Communications* 2020, 56 (73), 10742–10745. <https://doi.org/10.1039/D0CC05118G>.
- (50) Li, J.; Gong, H.; Zhang, J.; Zhou, S.; Tao, L.; Jiang, L.; Guo, Q. Enhanced Electroluminescence Based on a π -Conjugated Heptazine Derivative by Exploiting Thermally Activated Delayed Fluorescence. *Front Chem* 2021, 9, [360. https://doi.org/10.3389/FCHEM.2021.693813](https://doi.org/10.3389/FCHEM.2021.693813).
- (51) Kim, J. H.; Han, S. H.; Lee, J. Y. Concentration Quenching Resistant Donor-Acceptor Molecular Structure for High Efficiency and Long Lifetime Thermally Activated Delayed Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes via Suppressed Non-Radiative Channel. *Chemical Engineering Journal* 2020, 395, [125159. https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.125159](https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2020.125159).
- (52) Li, Y.; Chen, X.; Gong, Y. Photoluminescence of LaI₃ Switched on and off by Association and Dissociation of Non-Luminescent Tetrahydrofuran. *Dalton Transactions* 2021, 50 (11), 3797–3800. <https://doi.org/10.1039/D1DT00162K>.
- (53) Zhao, Q.; Liu, X. M.; Li, H. R.; Zhang, Y. H.; Bu, X. H. High-Performance Fluorescence Sensing of Lanthanum Ions (La³⁺) by a Polydentate Pyridyl-Based Quinoxaline Derivative. *Dalton Transactions* 2016, 45 (26), 10836–10841. <https://doi.org/10.1039/C6DT01161F>.

- (54) Shih, H. R.; Liu, K. T.; Teoh, L. G.; Wei, L. K.; Chang, Y. S. Synthesis and Photoluminescence Properties of (La, Pr) Co-Doped InVO₄ Phosphor. *Microelectron Eng* 2015, 148, 10–13. <https://doi.org/10.1016/J.MEE.2015.07.007>.
- (55) Silva, I. G. N.; Brito, H. F.; Souza, E. R.; Mustafa, D.; Felinto, M. C. F. C.; Carlos, L. D.; Malta, O. L. Red (Eu³⁺), Green (Tb³⁺) and Ultraviolet (Gd³⁺) Emitting Nitrilotriacetate Complexes Prepared by One-Step Synthesis. *Zeitschrift für Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences* 2014, 69 (2), 231–238. <https://doi.org/10.5560/ZNB.2014-3263>.
- (56) Feng, J.; Zhang, H. J.; Song, S. Y.; Li, Z. F.; Sun, L. N.; Xing, Y.; Guo, X. M. Syntheses, Crystal Structures, Visible and near-IR Luminescent Properties of Ternary Lanthanide (Dy³⁺, Tm³⁺) Complexes Containing 4,4,4-Trifluoro-1-Phenyl-1,3-Butanedione and 1,10-Phenanthroline. *J Lumin* 2008, 128 (12), 1957–1964. <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2008.06.006>.
- (57) Marin, R.; Halimi, I.; Errulat, D.; Mazouzi, Y.; Lucchini, G.; Speghini, A.; Murugesu, M.; Hemmer, E. Harnessing the Synergy between Upconverting Nanoparticles and Lanthanide Complexes in a Multiwavelength-Responsive Hybrid System. *ACS Photonics* 2019, 6 (2), 436–445. <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.8b01381>.
- (58) August Ridenour, J.; Carter, K. P.; Cahill, C. L. RE-p-Halobenzoic Acid–Terpyridine Complexes, Part III: Structural and Supramolecular Trends in a Series of p-Iodobenzoic Acid Rare-Earth Hybrid Materials. *CrystEngComm* 2017, 19 (8), 1190–1203. <https://doi.org/10.1039/C6CE02356H>.
- (59) Guedes, M. A.; Paolini, T. B.; Felinto, M. C. F. C.; Kai, J.; Nunes, L. A. O.; Malta, O. L.; Brito, H. F. Synthesis, Characterization and Spectroscopic Investigation of New Tetrakis(Acetylacetonato)Thulium(III) Complexes Containing Alkaline Metals as Counterions. *J Lumin* 2011, 131 (1), 99–103. <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2010.09.006>.
- (60) Feng, J.; Song, S. Y.; Xing, Y.; Zhang, H. J.; Li, Z. F.; Sun, L. N.; Guo, X. M.; Fan, W. Q. Synthesis, Characterization, and near-Infrared Luminescent Properties of the Ternary Thulium Complex Covalently Bonded to Mesoporous MCM-41. *J Solid State Chem* 2009, 182 (3), 435–441. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2008.11.007>.
- (61) Masuya-Suzuki, A.; Goto, S.; Kambe, T.; Karashimada, R.; Kubota, Y.; Iki, N. Short Radiative Lifetime and Non-Triplet Sensitization in Near-Infrared-Luminescent Yb(III) Complex with Tripodal Schiff Base. *ChemistryOpen* 2021, 10 (1), 46–55. <https://doi.org/10.1002/OPEN.202000224>.

- (62) Liu, Z.; Zhang, Y.; Chen, B.; Zhao, X.; Pun, E. Y. B.; Lin, H. Cooperatively Responding Thermal Sensing in Erbium(III)-Functionalized NaGdF₄/PAN Crystal-Implanted Fiber. *The Journal of Physical Chemistry C* 2021, 125 (38), 21018–21029. <https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.1C05897>.
- (63) Metlin, M. T.; Goryachii, D. O.; Aminev, D. F.; Datskevich, N. P.; Korshunov, V. M.; Metlina, D. A.; Pavlov, A. A.; Mikhalchenko, L. v.; Kiskin, M. A.; Garaeva, V. v.; Taydakov, I. v. Bright Yb³⁺ Complexes for Efficient Pure Near-Infrared OLEDs. *Dyes and Pigments* 2021, 195, 109701. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2021.109701>.
- (64) I. Klink, S.; Grave, L.; N. Reinhoudt, D.; C. J. M. van Veggel, F.; H. V. Werts, M.; A. J. Geurts, F.; W. Hofstraat, J. A Systematic Study of the Photophysical Processes in Polydentate Triphenylene-Functionalized Eu³⁺, Tb³⁺, Nd³⁺, Yb³⁺, and Er³⁺ Complexes. *J Phys Chem A* 2000, 104 (23), 5457–5468. <https://doi.org/10.1021/jp994286>.
- (65) Mikhalyova, E. A.; Zeller, M.; Goreshnik, E. A.; Jasinski, J. P.; Butcher, R. J.; Nelyubina, Y. v.; Hunter, J. L.; Sedykh, A. E.; Shishkina, S. v.; Müller-Buschbaum, K.; Eremenko, I. L.; Addison, A. W.; Pavlishchuk, V. v. Lanthanide Complexes with 4,4'-Bis(2-Sulfonatostyryl)-Bi phenyl: Crystal Structures and Luminescence Properties. *Eur J Inorg Chem* 2022, 2022 (4), e202100941. <https://doi.org/10.1002/EJIC.202100941>.
- (66) Cao, R.; Wang, W.; Ren, Y.; Hu, Z.; Zhou, X.; Xu, Y.; Luo, Z.; Liang, A. Synthesis, Energy Transfer and Tunable Emission Properties of Ba₂La₂ZnW₂O₁₂:Sm³⁺ Phosphors. *J Lumin* 2021, 235, 118054. <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2021.118054>.
- (67) Chen, X.; Luo, W. Optical Spectroscopy of Rare Earth Ion-Doped TiO₂ Nanophosphors. *J Nanosci Nanotechnol* 2010, 10 (3), 1482–1494. <https://doi.org/10.1166/JNN.2010.2034>.
- (68) Bo, Q. B.; Sun, G. X.; Geng, D. L. Novel Three-Dimensional Pillared-Layer Ln(III)-Cu(I) Coordination Polymers Featuring Spindle-Shaped Heterometallic Building Units. *Inorg Chem* 2010, 49 (2), 561–571. <https://doi.org/10.1021/IC901730F>.
- (69) Lu, Y. L.; Ma, Y.; Sun, L. Z.; Kuang, X. N.; Xin, X. L.; Han, H. L.; Liu, M.; Li, Z. F.; Jin, Q. H. 1D Lanthanide Coordination Polymers Containing Biphosphonate Ligand: Synthesis, Structures and Luminescence Properties. *Inorg Chem Commun* 2020, 118, 108045. <https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2020.108045>.

- (70) Mariselvam, K.; Liu, J. Judd-Ofelt Analysis and Visible Luminescence of Sm³⁺: MCZBP Glass for Reddish-Orange Laser and Multi-Colour Display Applications. *Solid State Sci* 2021, 115, 106606. <https://doi.org/10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2021.106606>.
- (71) Lakshminarayana, G.; Meza-Rocha, A. N.; Soriano-Romero, O.; Huerta, E. F.; Caldiño, U.; Lira, A.; Lee, D. E.; Yoon, J.; Park, T. Analysis of Fluorescence Characteristics of Sm³⁺-Doped B₂O₃-Rich Glasses for Orange-Light-Emitting Diodes. *J Alloys Compd* 2021, 884, 161076. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2021.161076>.
- (72) Jose, A.; Krishnapriya, T.; George, A.; Jose, J. R.; Vijoy, P. S.; Joseph, C.; Biju, P. R. Excitation Dependent Luminescence of Er³⁺/Sm³⁺ Co-Activated Multicomponent Borosilicate Glasses via Energy Transfer Analysis. *Chem Phys Lett* 2022, 792, 139432. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2022.139432>.
- (73) Li, K.; Shang, M.; Lian, H.; Lin, J. Recent Development in Phosphors with Different Emitting Colors via Energy Transfer. *J Mater Chem C Mater* 2016, 4 (24), 5507–5530. <https://doi.org/10.1039/C6TC00436A>.
- (74) Chen, H. J.; Chen, L. Q.; Lin, L. R.; Long, L. S.; Zheng, L. S. Doped Luminescent Lanthanide Coordination Polymers Exhibiting Both White-Light Emission and Thermal Sensitivity. *Inorg Chem* 2021, 60 (10), 6986–6990. <https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.1C00740>.
- (75) Verma, P.; Singh, A.; Maji, T. K. Photo-Modulated Wide-Spectrum Chromism in Eu³⁺ and Eu³⁺/Tb³⁺ Photochromic Coordination Polymer Gels: Application in Decoding Secret Information. *Chem Sci* 2021, 12 (7), 2674–2682. <https://doi.org/10.1039/D0SC05721E>.
- (76) Jornet-Mollá, V.; Dreessen, C.; Romero, F. M. Robust Lanthanoid Picolinate-Based Coordination Polymers for Luminescence and Sensing Applications. *Inorg Chem* 2021, 60 (14), 10572–10584. <https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.1C01229>.
- (77) Zänker, S.; Scholz, G.; Krahl, T.; Prinz, C.; Emmerling, F.; Kemnitz, E. Luminescent Properties of Eu³⁺/Tb³⁺ Doped Fluorine Containing Coordination Polymers. *Solid State Sci* 2021, 117, 106614. <https://doi.org/10.1016/J.SOLIDSTATESCIENCES.2021.106614>.
- (78) Peña-Rodríguez, R.; Molina-González, J. A.; Desirena-Enriquez, H.; Rivera-Villanueva, J. M.; Castillo-Blum, S. E. Tunable Luminescence Modulation and Warm Light Emission of Zn-MOF (4,4'-Bipyridyl and Zinc Acetate) Doped with

- Eu³⁺ and Tb³⁺. *Mater Chem Phys* 2019, 223, 494–[502](https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2018.11.017).
<https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2018.11.017>.
- (79) Sedykh, A. E.; Sotnik, S. A.; Kurth, D. G.; Volochnyuk, D. M.; Kolotilov, S. v.; Müller-Buschbaum, K. Similarities of Coordination Polymer and Dimeric Complex of Europium(III) with Joint and Separate Terpyridine and Benzoate. *Z Anorg Allg Chem* 2020, 646 (20), 1710–[1714](https://doi.org/10.1002/ZAAC.201900319). <https://doi.org/10.1002/ZAAC.201900319>.
- (80) Santos, G. C.; de Oliveira, C. A. F.; da Silva, F. F.; Alves, S. Photophysical Studies of Coordination Polymers and Composites Based on Heterometallic Lanthanide Succinate. *J Mol Struct* 2020, 1207, [127829](https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2020.127829).
<https://doi.org/10.1016/J.MOLSTRUC.2020.127829>.
- (81) Wang, L. F.; Kang, L. C.; Zhang, W. W.; Wang, F. M.; Ren, X. M.; Meng, Q. J. New Europium Coordination Polymers with Efficient Energy Transfer from Conjugated Tetracarboxylate Ligands to Eu³⁺ Ion: Syntheses, Structures, Luminescence and Magnetic Properties. *Dalton Transactions* 2011, 40 (37), 9490–[9497](https://doi.org/10.1039/C1DT10693G). <https://doi.org/10.1039/C1DT10693G>.
- (82) Yu, Y.; Zhang, L.; Zhou, Y.; Zuhra, Z. Two Series of Reactant's Ratio-Dependent Lanthanide Organic Frameworks Derived from Nicotinic Acid N-Oxide and Oxalate: Synthesis, Crystal Structures and Luminescence Properties. *Dalton Transactions* 2015, 44 (10), 4601–[4612](https://doi.org/10.1039/C4DT03668A). <https://doi.org/10.1039/C4DT03668A>.
- (83) Gao, J.; Li, Q.; Wang, C.; Tan, H. Ratiometric Detection of Hydroxy Radicals Based on Functionalized Europium(III) Coordination Polymers. *Microchimica Acta* 2017, 185 (1), [1–8](https://doi.org/10.1007/S00604-017-2581-9). <https://doi.org/10.1007/S00604-017-2581-9>.
- (84) Cepeda, J.; Pérez-Yáñez, S.; Beobide, G.; Castillo, O.; García, J. Á.; Lanchas, M.; Luque, A. Enhancing Luminescence Properties of Lanthanide(III)/Pyrimidine-4,6-Dicarboxylate System by Solvent-Free Approach. *Dalton Transactions* 2015, 44 (15), 6972–[6986](https://doi.org/10.1039/C4DT03797A). <https://doi.org/10.1039/C4DT03797A>.
- (85) Zotnick, S. H.; Sprenger, J. A. P.; Finze, M.; Müller-Buschbaum, K. Bis(Salicylate)Borate as Versatile Sensitizer for Highly Luminescent Lanthanide Oxoborates from the Ultraviolet to Near Infrared with 4f and 5d Participation of the Lanthanides. *Eur J Inorg Chem* 2017, 2017 (10), 1355–[1363](https://doi.org/10.1002/EJIC.201601512).
<https://doi.org/10.1002/EJIC.201601512>.
- (86) Youssef, H.; Sedykh, A. E.; Becker, J.; Schäfer, T.; Taydakov, I. v.; Li, H. R.; Müller-Buschbaum, K. Cover Feature: Variable Luminescence and Chromaticity of Homoleptic Frameworks of the Lanthanides Together with Pyridylpyrazolates

- (Chem. Eur. J. 67/2021). Chemistry – A European Journal 2021, 27 (67), 16526–16526. <https://doi.org/10.1002/CHEM.202103994>.
- (87) Tajon, C. A.; Yang, H.; Tian, B.; Tian, Y.; Ercius, P.; Schuck, P. J.; Chan, E. M.; Cohen, B. E. Photostable and Efficient Upconverting Nanocrystal-Based Chemical Sensors. *Opt Mater (Amst)* 2018, 84, 345–353. <https://doi.org/10.1016/J.OPTMAT.2018.07.031>.
- (88) Artizzu, F.; Atzori, M.; Liu, J.; Mara, D.; van Hecke, K.; van Deun, R. Solution-Processable Yb/Er 2D-Layered Metallorganic Frameworks with High NIR-Emission Quantum Yields. *J Mater Chem C Mater* 2019, 7 (36), 11207–11214. <https://doi.org/10.1039/C9TC03698A>.
- (89) Dannenbauer, N.; Matthes, P. R.; Scheller, T. P.; Nitsch, J.; Zotnick, S. H.; Gernert, M. S.; Steffen, A.; Lambert, C.; Müller-Buschbaum, K. Near-Infrared Luminescence and Inner Filter Effects of Lanthanide Coordination Polymers with 1,2-Di(4-Pyridyl)Ethylene. *Inorg Chem* 2016, 55 (15), 7396–7406. <https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.6B00447>.
- (90) Zeng, H. H.; Zhang, L.; Rong, L. Q.; Liang, R. P.; Qiu, J. D. A Luminescent Lanthanide Coordination Polymer Based on Energy Transfer from Metal to Metal for Hydrogen Peroxide Detection. *Biosens Bioelectron* 2017, 89, 721–727. <https://doi.org/10.1016/J.BIOS.2016.11.020>.
- (91) Russell, S. E.; Gosset, C.; Agache, X.; Volkringer, C.; Henry, N.; Decadt, R.; van Deun, R.; Visseaux, M.; Loiseau, T. A New Series of Trivalent Lanthanide (Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy) Coordination Polymers with a 1,2-Cyclohexanedicarboxylate Ligand: Synthesis, Crystal Structure, Luminescence and Catalytic Properties. *CrystEngComm* 2016, 18 (20), 3594–3605. <https://doi.org/10.1039/C6CE00101G>.
- (92) Wu, Q.; Cao, M. J.; Wei, B.; Bai, Y.; Tian, H.; Wang, J.; Liu, Q.; Li, Q. Y.; Yang, G. W. PH Dependent Synthesis of Structurally Diverse Praseodymium(III) Coordination Polymers Based on Isomeric Ligands. *Inorg Chem Commun* 2015, 62, 111–114. <https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2015.10.035>.
- (93) Teresiak, A.; Gebert, A.; Savyak, M.; Uhlemann, M.; Mickel, C.; Mattern, N. In Situ High Temperature XRD Studies of the Thermal Behaviour of the Rapidly Quenched Mg77Ni18Y5 Alloy under Hydrogen. *J Alloys Compd* 2005, 398 (1–2), 165–169. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.08.109>.
- (94) Shi, X.; Fan, Y.; Xu, J.; Qi, H.; Chai, J.; Sun, J.; Jin, H.; Chen, X.; Zhang, P.; Wang, L. Layer-Structured Lanthanide Coordination Polymers Constructed from 3,5-

- Bis(3,5-Dicarboxylphenyl)-Pyridine Ligand as Fluorescent Probe for Nitroaromatics and Metal Ions. *Inorganica Chim Acta* 2018, 483, 473–479. <https://doi.org/10.1016/J.ICA.2018.08.050>.
- (95) Jia, L.-N.; Hou, L.; Wei, L.; Jing, X.-J.; Liu, B.; Wang, Y.-Y.; Shi, Q.-Z. Five Sra Topological Ln(III)-MOFs Based on Novel Metal-Carboxylate/Cl Chain: Structure, Near-Infrared Luminescence and Magnetic Properties. *Cryst Growth Des* 2013, 13 (4), 1570–1576. <https://doi.org/10.1021/cg301810y>.
- (96) Zhu, Y.; Shen, X.; Zhou, M.; Su, X.; Li, J.; Yang, G.; Shao, H.; Zhou, Y. 2.0 μm Band Emission Enhancement and Energy Transfer in Ho³⁺/Yb³⁺/Er³⁺ Tri-Doped Tellurite Glasses. *J Lumin* 2019, 210, 28–37. <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2019.02.015>.

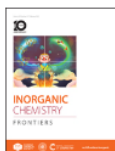
Chapitre IV. Cadres organométalliques microporeux
pour la capture du CO₂

Le chapitre IV met en lumière la conception de nouveaux cadres organométalliques microporeux avec une surface polarisée et une architecture de pores convenable à la capture sélective du CO₂ dans les conditions ambiantes. Ce chapitre est publié sous forme d'article de recherche dans le journal *Inorganic Chemistry Frontier* :

Issue 3, 2023

[Previous Article](#)







[Next Article](#)



From the journal:
Inorganic Chemistry Frontiers

Two different pore architectures of cyamelurate-based metal-organic frameworks for highly selective CO₂ capture under ambient conditions†



[Mohamed Essalhi](#),  ^{*a} [Midhun Mohan](#),  ^a [Nour Dissem](#),  ^a [Najmedinne Ferhi](#),  ^a [Adela Abidi](#),  ^a [Thierry Maris](#)  ^b and [Adam Duong](#)  ^{*a}

Contribution des auteurs :

- Mohamed Essalhi : Conception et synthèse des matériaux. Purification, échange de solvants et activation des matériaux. Caractérisations physico-chimiques et interprétation des résultats. Étude d'adsorption de gaz et simulations moléculaires. Rédaction de la version intégrale de l'article. Révision de l'article.
- Midhun Mohan : Synthèse de ligand organique. Révision de l'article.
- Nour Dissem : Vérification des procédures de synthèse. Révision de l'article.
- Najmedinne Ferhi : Mesure d'adsorption de gaz. Révision et édition de l'article
- Adela Abidi : Comparaison des résultats d'adsorption de gaz. Révision et édition de l'article
- Thierry Maris : Résolution et affinement des structures cristallines des matériaux. Révision de l'article.
- Adam Duong : Conceptualisation du projet. Supervision et financement du travail. Révision de l'article.

Résumé

Dans la thématique de conception de nouveaux MOFs microporeux avec une surface polarisée et une architecture convenable à la capture sélective et la séparation du CO₂, nous avons synthétisé deux nouveaux MOFs IRH-6 et IRH-7 (IRH= Institut de recherche sur l'hydrogène) avec des micropores d'ouverture carrées pour l'IRH-6 et rhombiques pour l'IRH-7. La structure IRH-6 a été obtenue par la voie de synthèse solvothermique tandis que la structure IRH-7 a été obtenue via un protocole de post-synthèse pour former un réseau tridimensionnel avec une architecture de pore différente. Les deux matériaux ont été caractérisés par spectroscopie FTIR et UV-Visible et leur stabilité thermique a été testée par analyse thermogravimétrique. L'étude de porosité des deux MOFs a été réalisée par la technique BET et les capacités d'adsorption des gaz ont été mesurées par un instrument de mesure d'adsorption conçu à l'IRH. Ces matériaux ont été caractérisés par diffraction des rayons X sur monocristal et sur poudre afin d'étudier leurs systèmes cristallographiques et de vérifier la pureté de leurs phases. Les deux nouveaux MOFs présentent des capacités d'absorptions élevées en CO₂. IRH-6 présente une valeur de 2,67 mol/kg à 100 kPa et 298 K qui est semblable à la capacité de 2,78 mol/kg de IRH-7 dans les mêmes conditions. Nous avons employé la technique de simulation moléculaire de Monte-Carlo Grand Canonique (GCMC) pour démontrer les fortes interactions non-covalentes entre les molécules quadripolaires du CO₂ et la surface polarisable riches en atomes d'azote des deux MOFs. L'étude d'adsorption des mélanges gazeux pour les deux nouveaux matériaux a été réalisée grâce à la solution de la théorie d'adsorbat idéal (IAST). Les calculs réalisés sur les mélanges gazeux CO₂/C₄ (50 : 50), CO₂/N₂ (15 : 85) et CO₂/CH₄ (15 : 85) ont montré une excellente sélectivité envers le CO₂ dans les conditions ambiantes pour les deux matériaux poreux. En particulier, une augmentation remarquable de la sélectivité en CO₂ a été observée pour le mélange binaire CO₂/CH₄ dans le cas du IRH-7 qui démontre un facteur de sélectivité de l'ordre de 102 comparativement à l'IRH-6 qui démontre un facteur de sélectivité de 31. Ces résultats soulignent l'effet de la modification de l'ouverture des pores sur l'absorption préférentielle du CO₂ par rapport aux autres gaz conventionnels.

Mot clés : MOF, Capture de CO₂, Adsorption, Sélectivité, GCMC, IAST, Simulation moléculaire.

I. Introduction

Au cours des dernières décennies, l'émission excessive du dioxyde de carbone (CO_2) dans l'atmosphère terrestre par les activités humaines a suscité beaucoup d'inquiétudes dans les différents milieux des communautés scientifiques et politiques.¹ Plusieurs programmes et des accords mondiaux ont été mis en œuvre pour réduire considérablement les émissions anthropiques de CO_2 et lutter contre les effets néfastes des changements climatiques. En parallèle, les avancées scientifiques ont permis de développer des systèmes énergétiques alternatifs utilisant des énergies renouvelables et des technologies prometteuses pour la capture et la séparation du CO_2 .²⁻⁴ Des efforts impressionnants ont été investis pour développer de nouveaux matériaux poreux pour la capture efficace du CO_2 comme les matériaux poreux organiques,⁵⁻⁷ inorganiques et organométalliques.⁸⁻¹¹

En tant que sous-classe émergente de polymères de coordination poreux, les MOFs ont été largement étudiés dans plusieurs applications prometteuses en raison de leurs propriétés remarquables comme des surfaces spécifiques élevées, une porosité modulable, des stabilités thermiques et chimiques élevées, etc.¹² La fonctionnalité de ces matériaux permet de meilleures interactions avec les molécules de gaz adsorbées et améliore leur rétention ainsi que leur conversion catalytique, ce qui fait des MOFs des matériaux prometteurs pour diverses applications comme la capture et la séquestration des gaz, la catalyse et la conversion chimique, les applications électrochimiques, la détection chimique, le traitement des eaux usées, l'administration et le transport de médicaments ainsi que l'émission de lumière.¹³⁻²⁰ Particulièrement, une catégorie spéciale de MOFs microporeux s'est avérée efficace pour la capture sélective du CO_2 , avec à la fois un cadre sur mesure pour la molécule de CO_2 et un potentiel de surface conçu exclusivement pour retenir les molécules de CO_2 .²¹⁻²³ La conception de tels matériaux peut être réalisée dans des conditions de synthèse solvothermique en utilisant des ligands organiques multi-topiques et des ions ou clusters métalliques. Les structures des ligands organiques et le mode de coordination des ions métalliques facilitent la prédiction de l'architecture des MOFs.²⁴ À ce jour, de nombreuses stratégies ont été adoptées pour concevoir des MOFs à forte rétention de CO_2 , telles que l'incorporation des bases de Lewis et des groupements fonctionnels polaires dans la structure des ligands, ainsi que la création de sites métalliques ouverts dans les armatures tridimensionnelles. Grâce à ces techniques, de nombreux MOFs

ont démontré des performances exceptionnelles de séparation du CO₂ dans des mélanges de gaz spécifiques (N₂, H₂, O₂, C_nH_{2n+2}).²⁵⁻³⁰ Cependant, la prédiction de la géométrie des MOFs reste aléatoire, laissant parfois un grand écart entre la structure souhaitée et celle obtenue après la synthèse, ce qui peut affecter les propriétés des MOFs. Dans ces cas, une modification post-synthétique des MOFs est nécessaire pour modifier leurs structures et obtenir les performances souhaitées.

À la lumière des résultats présentés dans le chapitre précédent portant sur l'étude des systèmes de coordination du ligand cyamelurate avec la série des lanthanoïdes, nous avons réussi à optimiser et moduler les conditions de synthèse pour créer des réseaux de coordinations tridimensionnelles avec une architecture de pores contrôlée.³¹ Le présent chapitre rapporte la synthèse réussie et la caractérisation de deux nouveaux MOFs microporeux, synthétisés à base du sel métallique de Néodyme (Nd) et du ligand organique cyamelurate (Cy). Ces deux nouveaux MOFs ont été intitulés IRH-6 et IRH-7 référant au nom de l'Institut de Recherche sur l'Hydrogène. Ces matériaux disposent de deux ouvertures de pores différentes et de surfaces riches en atomes d'azote. Une modification structurelle a permis de changer l'ouverture carrée des pores de l'IRH-6 à une ouverture rhombique de l'IRH-7. La modification post-synthèse en question consistait à transformer le réseau 3D de IRH-6 à un complexe heptahydrate de (Cy-Nd) dans un milieu aqueux et ensuite utiliser le nouveau complexe comme motif pour reconstruire le réseau 3D de la structure IRH-7. Cette transformation d'architecture a permis d'améliorer l'absorption sélective du CO₂ par rapport au CH₄. La conception stratégique de ces MOFs microporeux est basée sur la petite taille du ligand cyamelurate et le nombre de coordination élevé des ions Nd³⁺ et de leur double affinité pour les groupements azotés et oxygénés. De plus, les hétéroatomes abondants d'oxygène et d'azote incorporés dans la structure du cyamelurate assurent une bonne quantité de bases de Lewis accessibles et renforcent l'interaction électrostatique avec le CO₂ pour améliorer sa capture par rapport aux autres gaz de faible polarité (CH₄, N₂, H₂).

II. Protocoles de synthèses

Dans un premier lieu, nous avons synthétisé le MOF IRH-6 dans des conditions solvothermiques. Ensuite, ce cadre organométallique a été transformé dans un milieu

aqueux en un complexe moléculaire intermédiaire noté Cy-Nd, qui a ensuite été utilisé pour reconstruire de nouveau le cadre tridimensionnel IRH-7 (Schéma IV.1).

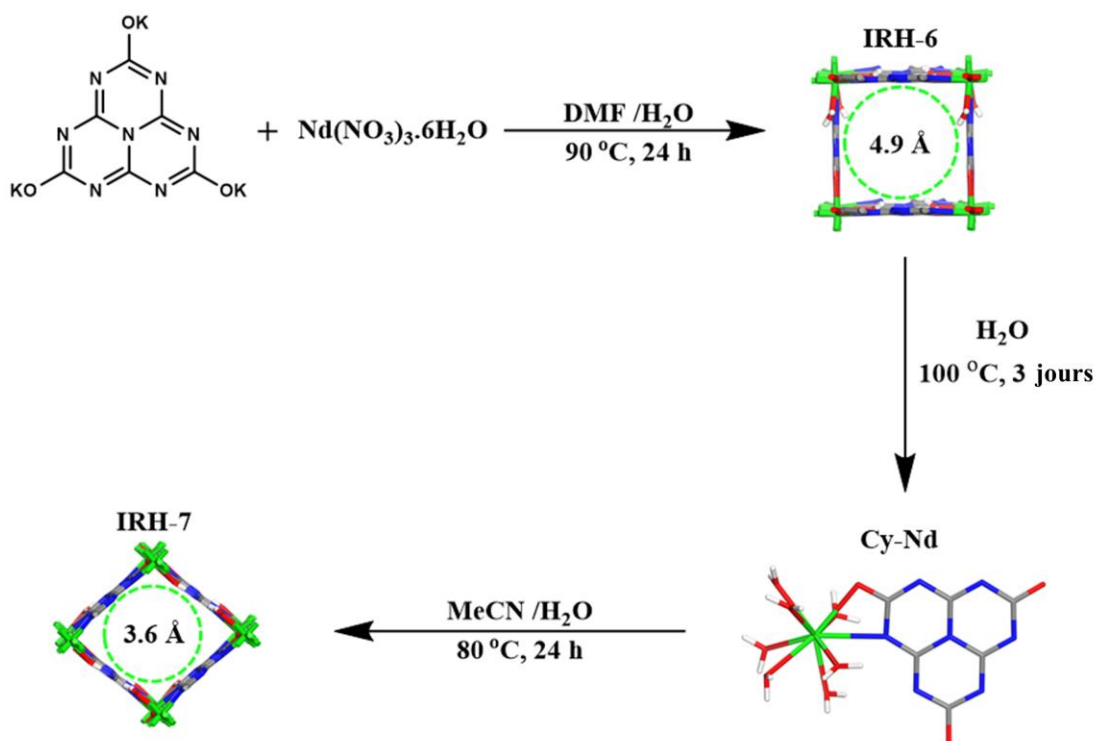


Schéma IV.1 Illustration des processus de synthèse de l'IRH-6, Cy-Nd et IRH-7.

Procédures de synthèses

La synthèse du cyamelurate de potassium (K_3Cy) a été réalisée selon la méthode rapportée par *E. Horvath-Bordon* et ses collaborateurs.³²

Typiquement, le cyamelurate de potassium a été synthétisé par reflux d'une suspension de 25 g de poudre de melem dans 250 ml d'une solution aqueuse de 2,5 M d'hydroxyde de potassium pendant 45 minutes. Le mélange réactionnel chaud a été filtré et lentement refroidi. De fines aiguilles cristallines de cyamelurate de potassium ont précipité du filtrat à température ambiante. Le cyamelurate de potassium a été séparé, lavé avec de l'éthanol et séché à $100\text{ }^\circ\text{C}$ sous vide.

La synthèse du matériau IRH-6 à base du cyamelurate s'inspire des précédant travaux réalisés dans notre laboratoire : une série de trois MOFs intitulés IRHs (1-3) à base des ions La^{3+} , Ce^{3+} et Pr^{3+} ont démontré une sélectivité élevée pour le CO_2 .³⁴ Dans la présente étude nous avons opté pour l'ions Nd^{3+} en raison de sa position dans a série des lanthanoïde

(rayon atomique, valence et nombre de coordination) qui permet d'avoir des structure à la fois flexible et rigide. L'IRH-6a été réalisée par la méthode solvothermique en utilisant un mélange de solvants équimolaires de *N,N*-diméthylformamide (DMF) et d'eau (H₂O). Typiquement, 33,5 mg (0,1 mmol) de cyamelurate de potassium ont été solubilisés dans 8 ml de H₂O et 353,1 mg (0,6 mmol) de nitrate de néodyme hexahydrate (Nd(NO₃)₃•6H₂O) ont été solubilisés dans 8 ml de DMF. Les solutions ont été mélangées à température ambiante, agitées et laissées sous ultrasons pendant 15 min. Ensuite, le mélange a été scellé et chauffé à 90 °C pendant 24 heures. Après refroidissement à température ambiante, les cristaux de l'IRH-6 synthétisés (cristaux octaédriques violets) ont été récupérés par filtration et lavés deux fois avec du méthanol. Le rendement de réaction a été de 90 % sur la base du ligand cyamelurate utilisé.

Modification post-synthèse

Étape 1 : La destruction du réseau de coordination de l'IRH-6 dans des conditions hydrothermales aboutit à un complexe moléculaire de Cy-Nd non étendu. Dans cette post-modification, 10 mg d'IRH-6 préalablement lavés à l'eau, séchés et bien broyés à l'aide d'un mortier, ont été immergés dans 1 ml d'eau, agités et laissés sous ultrasons pendant 30 min. Ensuite, la solution a été scellée et chauffée à 100 °C pendant 72 heures. Après refroidissement à température ambiante, le complexe moléculaire Cy-Nd tel que synthétisé (cristaux parallélépipédiques violets) a été récupéré par filtration et lavé deux fois avec de l'acétone, et séché sous vide dynamique pendant une nuit. Le rendement de réaction a été de 70 % sur la base du ligand cyamelurate utilisé.

Étape 2 : La synthèse du réseau de coordination de l'IRH-7 consistait à utiliser le complexe Cy-Nd comme précurseur sous un excès de solution d'ions Nd³⁺ pour reconstruire la charpente tridimensionnelle de l'IRH-7. Typiquement, 100 mg de Cy-Nd préalablement séché et bien broyé à l'aide d'un mortier ont été mélangés avec 100 mg de nitrate de néodyme hexahydrate (Nd(NO₃)₃•6H₂O) dans un mélange de solvant de 14 ml d'eau et 2 ml d'acétonitrile (MeCN). Le mélange a été agité, et laissé sous ultrason pendant 30 min. Ensuite, il a été scellé et chauffé à 80 °C pendant 24 heures. Après refroidissement à température ambiante, l'IRH-7 synthétisé (cristaux en aiguille violets) a été récupéré par filtration et lavé deux fois avec du méthanol. Le rendement de réaction a été de 90 % sur la base du ligand cyamelurate utilisé.

III. Résultats et discussion

Dans le chapitre précédent, nous avons mis en évidence différents modes de coordination possibles des systèmes cyamelurate- lanthanoïdes, résultant en quatre types différents de réseaux de coordination. Nous avons observé les effets de contraction des lanthanoïdes sur leurs sphères de coordination à cause du rétrécissement de leurs rayons ioniques et l'augmentation de leurs densités de charge. Ici, nous utilisons l'ion néodyme (Nd^{3+}) en raison de la position de son rayon ionique dans le milieu de la série des lanthanoïdes. L'ion Nd^{3+} permet d'obtenir différents modes de coordination et passe d'une configuration d'un simple complexe de coordination fini à un réseau de coordination étendu. Théoriquement, la petite taille du cyamelurate et sa structure chimique tridentée soutiennent l'obtention d'un réseau de coordination tridimensionnel avec une ouverture de pore relativement petite et une quantité considérable de groupes donneurs d'azote accessibles (bases de Lewis) dans les parois des pores.³³ Les trois nouvelles structures à base du ligand cyamelurate et des ions de néodyme ont été obtenues dans trois différentes conditions de synthèses telles qu'illustré dans le schéma IV.1.

III.1. Étude structurale

L'élucidation structurale par diffraction des rayons X sur monocristal (SCXRD) montre une structure poreuse pour IRH-6 avec la formule générale de $[\text{Nd}(\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]_n$ cristallisant dans le système tétragonal sous le groupe d'espace $P4_122$. L'IRH-6 représente un système cristallin identique aux trois IRHs (1-3) précédemment rapporté par *Midhun* et al..³⁴ Une vue symétrique de la structure IRH-6 montre que le ligand cyamelurate est lié par coordination à quatre ions Nd^{3+} au niveau d'oxygène et d'azote du ligand cyamelurate. Ainsi les ions Nd^{3+} présentent un nombre de coordinations de 10 occupés par quatre ligands cyamelurate et deux molécules H_2O . Chaque ligand cyamelurate adopte un mode de coordination de pontage μ_4 lié à 4 nœuds occupé par les ions métalliques pour former un cadre microporeux tridimensionnel rigide. La structure 3D du MOF IRH-6 est sous forme d'une grille d'ouverture de pore carrée, les molécules du ligand organique constituent le squelette de cette grille et les ions métallique jouent le rôle des sommets. La structure de l'IRH-6 représente une topologie simplifié de pts-sqc183 (Figure IV.1).

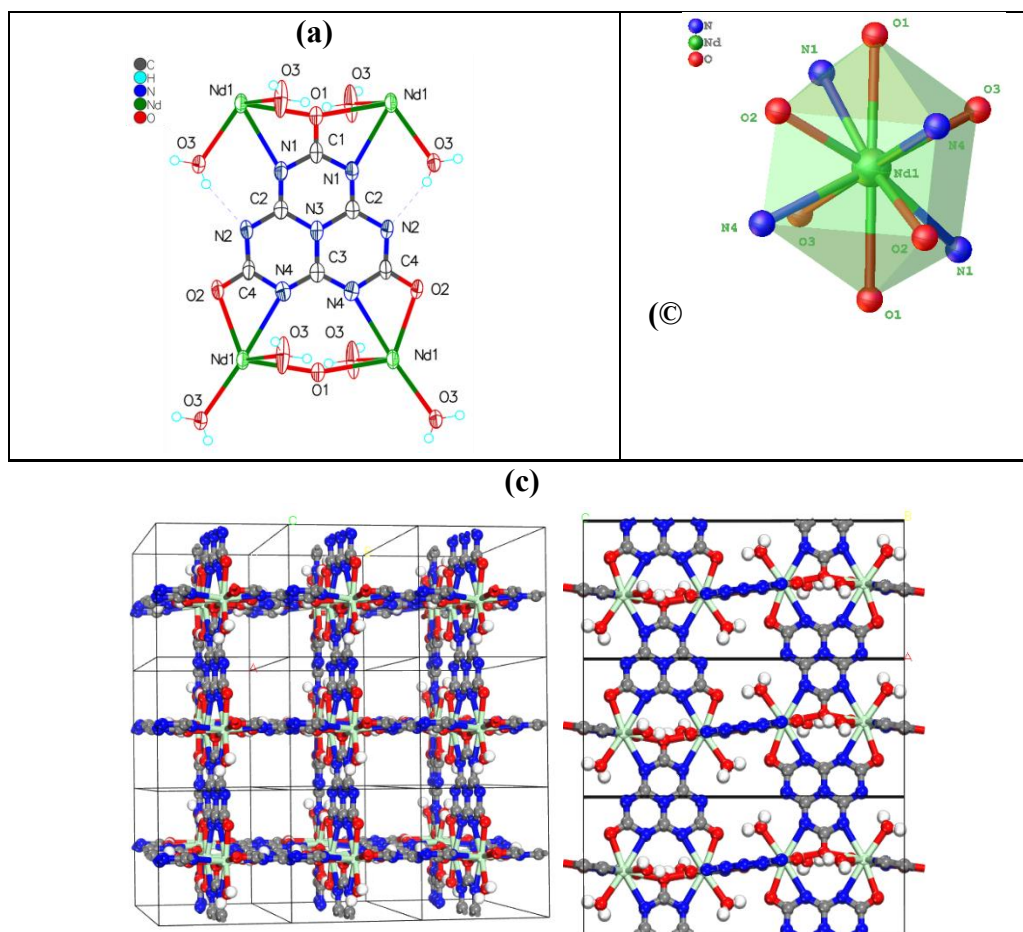


Figure IV.1. Illustration de l'unité asymétrique (a), du polyèdre de coordination (b) et du cadre 3D (c) du MOF IRH-6.

Dans le milieu aqueux à une température de 100 °C pendant 3 jours, l'IRH-6 se décompose en un complexe moléculaire Cy-Nd heptahydrate de formule générale $[\text{Nd}(\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})_7]_n$ qui cristallise dans le système monoclinique sous le groupe d'espace $P2_1/n$. Dans cette structure, les ions Nd^{3+} adoptent un environnement de coordination autour de l'ion Nd^{3+} de tyNdNO_8 (c) formé par sept atomes d'oxygène provenant de sept molécules d'eau et un atome d'azote et d'oxygène d'un ligand cyamelurate dans un prisme trigonal tricapé légèrement déformé autour de l'ion Nd^{3+} (Figure IV.2).

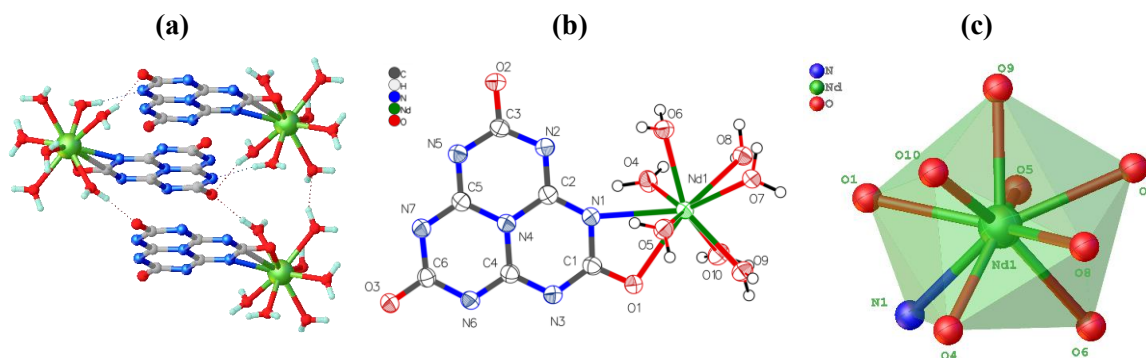


Figure IV.2. Illustration d'empilement des couches (a), de l'unité asymétrique (b) et du polyèdre de coordination (c) dans la structure Cy-Nd.

Dans un mélange acétonitrile/eau (10 : 1) à une température de 80 °C, les nœuds métalliques du Cy-Nd se détachent de cinq molécules structurales d'eau et gardent leur liaison avec seulement deux molécules d'eau et un ligand cyamelurate pour se recombinaison avec d'autres ligands libres et former le cadre tridimensionnel de la structure IRH-7 avec une ouverture de pores rhombique (Figure IV.3), où les ligands cyamelurate adoptent le même mode de coordination que dans IRH-6. Cependant, différents angles de liaison et groupes d'espace sont obtenus pour cette structure. IRH-7 a une formule générale de $[\text{Nd}(\text{C}_6\text{N}_7\text{O}_3) \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]_n$ et cristallise dans le groupe d'espace $C222_1$ du système orthorhombique avec la topologie simplifiée de pts-sqc183. Le MOF IRH-7 représente une forme de grille 3D d'ouverture de pore rhombique, les molécules du ligand organique constituent le squelette de cette grille et les ions métalliques jouent le rôle des sommets.

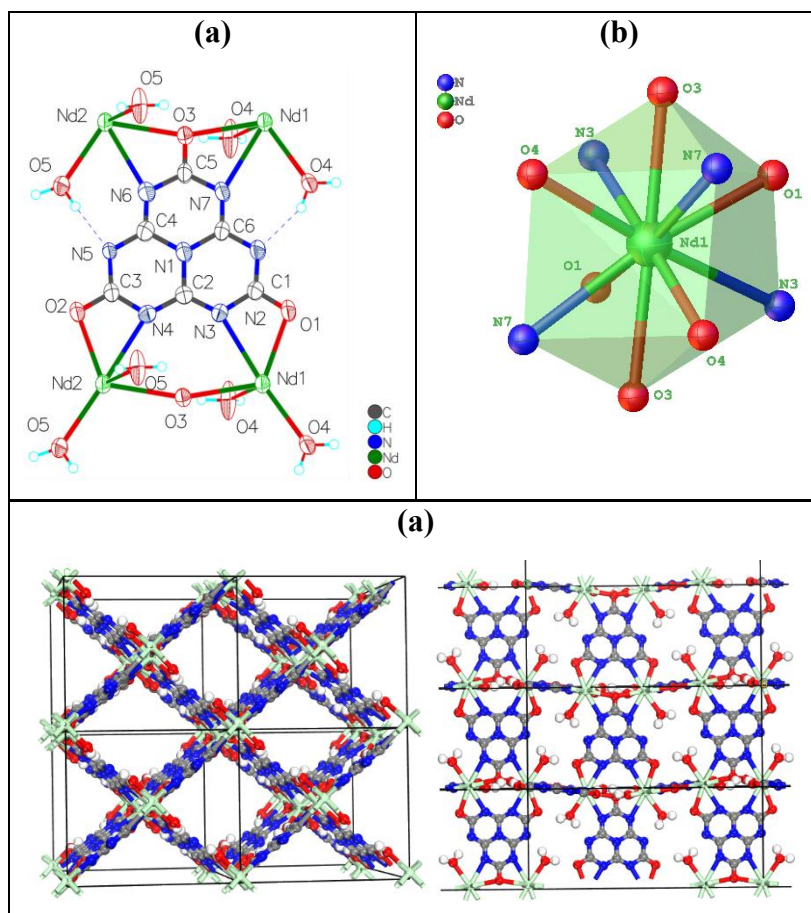


Figure IV.3. Illustration (a) de l'unité asymétrique, (b) du polyèdre de coordination et (c) du cadre 3D le MOF IRH-7.

Les structures IRH-6 et IRH-7 représentent des pores accessibles avec des diamètres effectifs de 4,9 Å et 3,6 Å, respectivement. Tel qu'illustré dans la Figure IV.4, le volume de vide accessible a été évalué à 43 % pour IRH-6 et à 42 % pour l'IRH-7 à partir du volume de cellule unitaire tel que déterminé avec le logiciel PLATON.³⁴

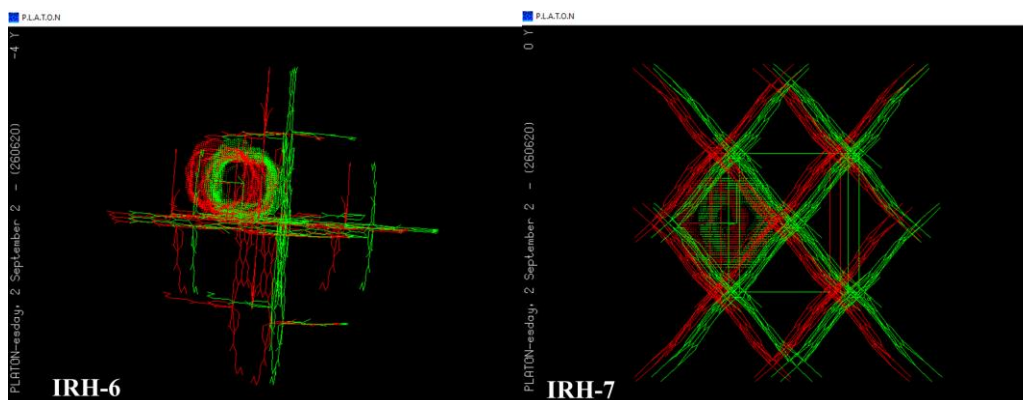


Figure IV.4. Illustration du volume vide accessible dans la structure IRH-6 et IRH-7.

III.2. Caractérisations

Les puretés des matériaux synthésés IRH-6, Cy-Nd et IRH-7 ont été vérifiés par comparaison des patrons de diffraction des rayons X sur poudre (PXRD) des phases synthésées avec les patrons simulés à partir des structures raffinées qui ont été obtenues par diffraction des rayons X sur monocristal (SCXRD). La comparaison des patrons expérimentaux et simulés démontre que tous les principaux pics de PXRD expérimental des phases synthésées de l'IRH-6, Cy-Nd et IRH-7 correspondaient bien à ceux des modèles simulés, indiquant leurs puretés de phase cristalline et l'absence de contamination par les phases cristallines secondaires (Figure IV.5).

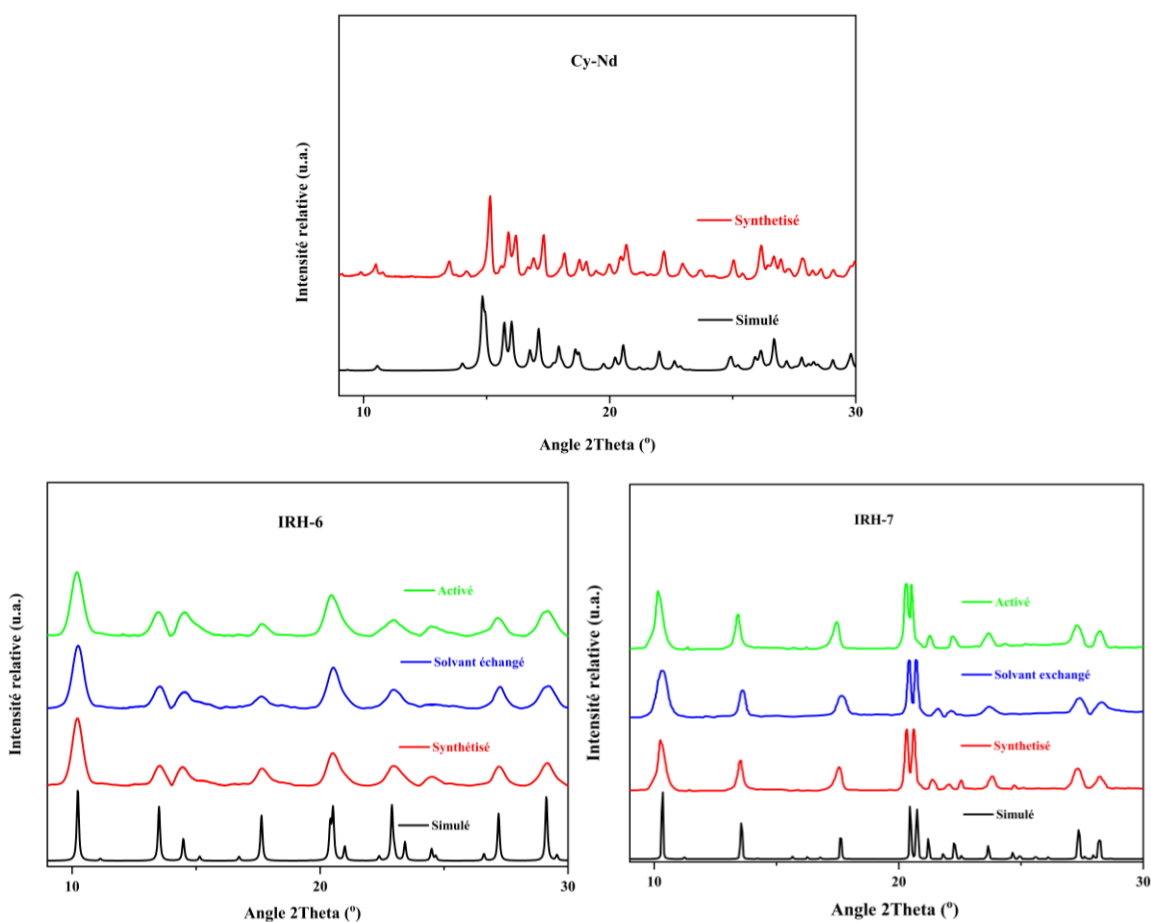
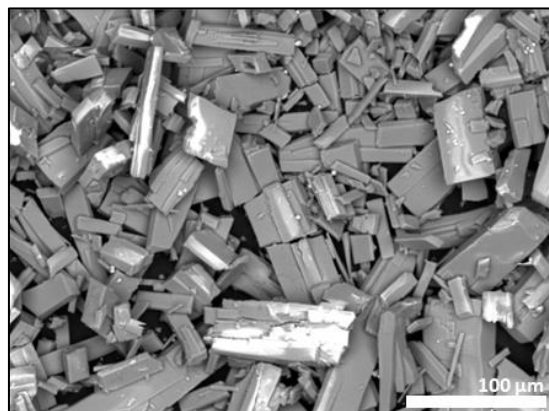


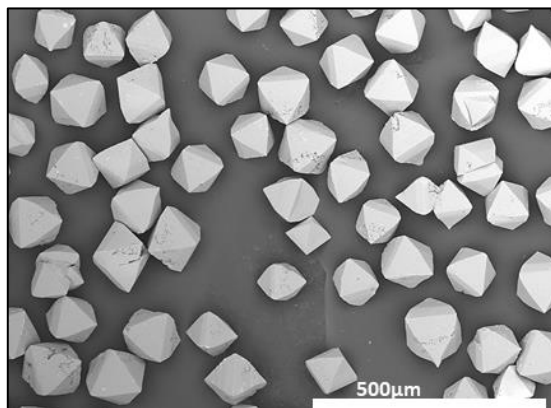
Figure IV.5. Comparaison des diffractogrammes des rayons X sur poudre des échantillons de l'IRH-6, Cy-Nd et IRH-7.

Ce résultat a été renforcé par les images de microscopie électronique à balayage (SEM), qui corroborent les morphologies cristallines identiques des cristaux dans les échantillons synthésés de l'IRH-6, Cy-Nd et IRH-7. Ces phases sont caractérisées par une taille

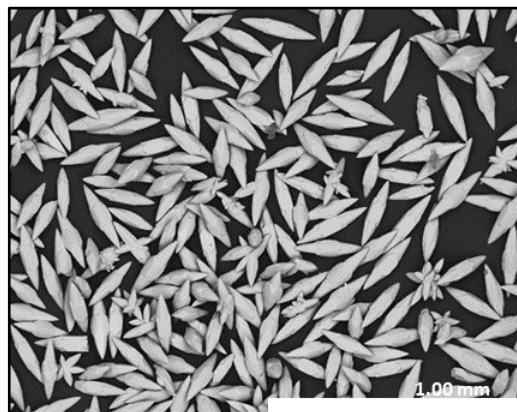
moyenne des cristaux de 50 à 200 μm avec l'absence de contamination par des phases amorphes. Les images optiques et de microscopie électronique montrent des cristaux octaédriques pour IRH-6 et des aiguilles allongées pour IRH-7, tandis que Cy-Nd présente des cristaux parallélépipédiques (Figure IV.6).



Cy-Nd



IRH-6



IRH-7

Figure IV.6. Images de microscopie électronique à balayage des phases synthétisées de l'IRH-6, du Cy-Nd et de l'IRH-7.

Afin de procéder aux mesures d'adsorption de gaz, nous avons effectué un processus d'activation pour évacuer les pores des deux MOFs, tel que décrit dans le schéma IV.2. Cette activation consiste en deux étapes : échange de solvant et évacuation des pores. Le processus d'échange de solvants résiduels par un solvant de polarité modérément supérieure et de faible point d'ébullition a été réalisé sous méthanol anhydre pendant 48 heures avec régénération toutes les 8 heures. Par la suite, une activation finale pour évacuer

les pores a été réalisée par évaporation sous un vide dynamique pendant une nuit à 110 °C afin de produire les matériaux IRH-6 et IRH-7 activés.

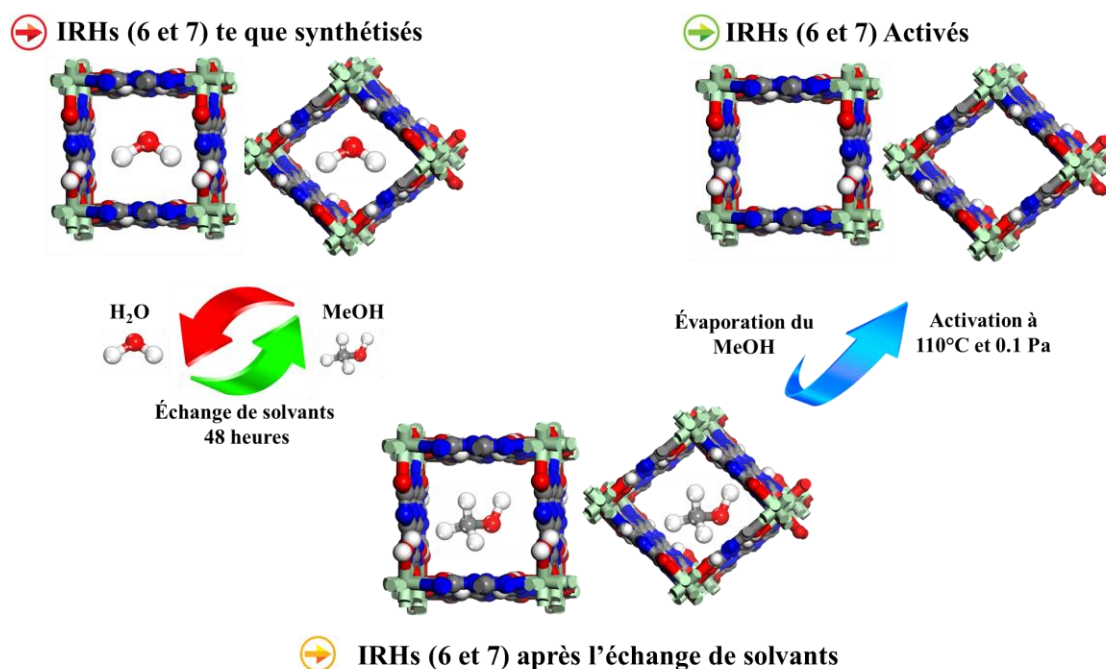


Schéma IV.2. Illustration du processus d'activation des IRH 6 et 7.

Les pores des matériaux IRH-6 et IRH-7 synthétisés sont au début occupés par les molécules de solvants résiduels de la synthèse. Les tailles des pores théoriques de 4,9 Å pour l'IRH-6 et de 3,6 Å pour l'IRH-7 ne leur permettent pas de contenir les molécules de solvants de synthèses du DMF (5,5 Å) et du MeCN (6,5 Å) de diamètres cinétiques supérieurs à la taille des pores. Cependant, la présence des molécules d'eau dans les pores des deux MOFs est fortement suggérée grâce au diamètre cinétique d'eau (2,6 Å) qui est inférieur aux diamètres des pores des deux IRH (6 et 7). Pour valider l'hypothèse, les analyses FTIR et ATG ont été utilisées pour identifier la nature du solvant résiduel dans les pores.

Tableau III.4. Propriétés chimiques des solvants utilisés dans la réaction de synthèse et dans l'activation des IRH-6 IRH-7.³⁵⁻³⁸

| Solvant | H ₂ O | DMF | MeCN | MeOH |
|-------------------------|------------------|-------|-------|-------|
| Diamètre cinétique (Å) | 2,6 | 5,5 | 6,5 | 3,6 |
| Polarité relative | 1,000 | 0,386 | 0,460 | 0,762 |
| Point d'ébullition (°C) | 100,0 | 153,0 | 81,6 | 64,7 |

Comme il était supposé, les spectres FTIR des IRH 6 et 7 synthétisés ne présentent aucune bande caractéristique d'absorptions dans l'infrarouge du DMF et MeCN (Figure IV.7). Cependant, plusieurs bandes d'absorption à 3350, 2130, 1641, et 1640 cm^{-1} peuvent être attribuées aux molécules de H_2O . La nature du solvant dans les pores était également confirmée par analyse thermogravimétrique, les graphes de ATG montrent un premier palier de perte de masse à 109 et 105 $^{\circ}\text{C}$ respectivement pour l'IRH-6 et l'IRH-7 synthétisés. Ces températures de perte de masse sont considérablement décalées de la température d'évaporation du DMF (153 $^{\circ}\text{C}$) et celle du MeCN (81,6 $^{\circ}\text{C}$), mais elles se rapprochent à la température d'évaporation du H_2O (100 $^{\circ}\text{C}$) résiduel dans les pores.

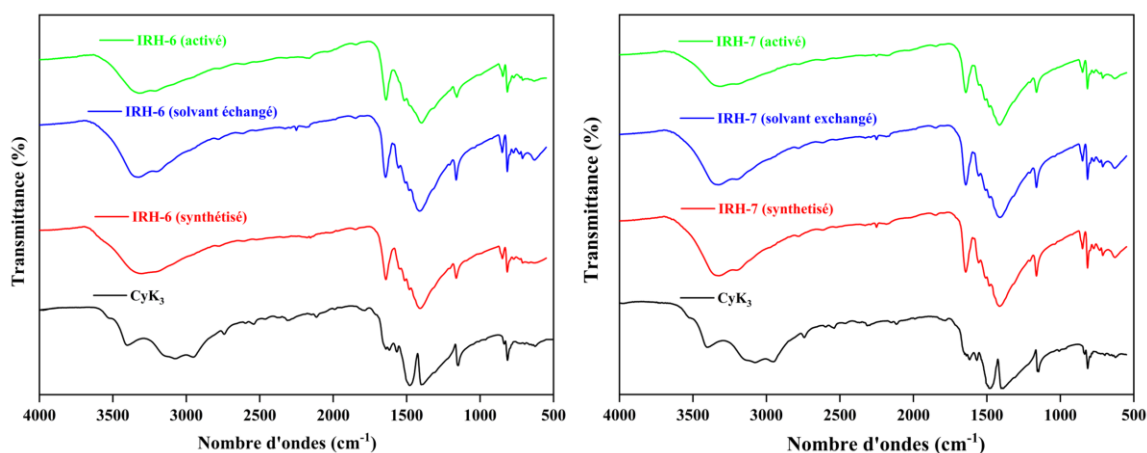


Figure IV.7. Spectres d'absorption dans l'infrarouge (FTIR) de l'IRH-6 et IRH-7 synthétisé (rouge), après l'échange de solvant (bleu) et après activation (vert).

Les analyses ATG, FTIR et PXRD ont été réalisées pour étudier la cristallinité et la stabilité chimique des IRH-6 et l'IRH-7 lors du processus d'activation. Les diffractogrammes PXRD des échantillons des IRH 6 et 7 après échange de solvant et ceux activés concordaient avec les diffractogrammes des phases synthétisés et les diffractogrammes calculés (Figure IV.5). Cela démontre la stabilité des structures des deux MOFs durant le processus d'échange de solvants et pendant le processus d'activation.

Par ailleurs, la stabilité thermique des IRH (6 et 7) a été testée à l'aide d'un analyseur thermogravimétrique sous atmosphère inerte d'azote dans une plage de température de 30 à 800 $^{\circ}\text{C}$ avec une vitesse de chauffage de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Les résultats sont présentés dans la Figure IV.8. Les courbes ATG des MOFs synthétisés montrent une première perte de masse de 5 % et 7 % respectivement à ~ 110 et 115 $^{\circ}\text{C}$, qui peut être attribué à l'évaporation

de molécules de H₂O résiduelles dans les pores, tandis que les courbes ATG des MOFs après l'échange de solvants montrent une première perte de masse de 5 % (IRH-6) et 7,5 % (IRH-7) à ~35 °C. Cette perte peut être attribuée à l'évaporation des molécules de méthanol (MeOH) échangées. Une seconde perte de masse à ~180 °C a été observée communément pour les IRHs (6 et 7) synthétisées, après l'échange de solvant et après activation. Cette perte de masse peut être attribuée au départ des molécules H₂O liées aux nœuds métalliques par liaison de coordination dans la charpente des deux structures. Après 180 °C, aucune perte de masse n'a été observée jusqu'à ~450 °C où la décomposition des deux structures commence.

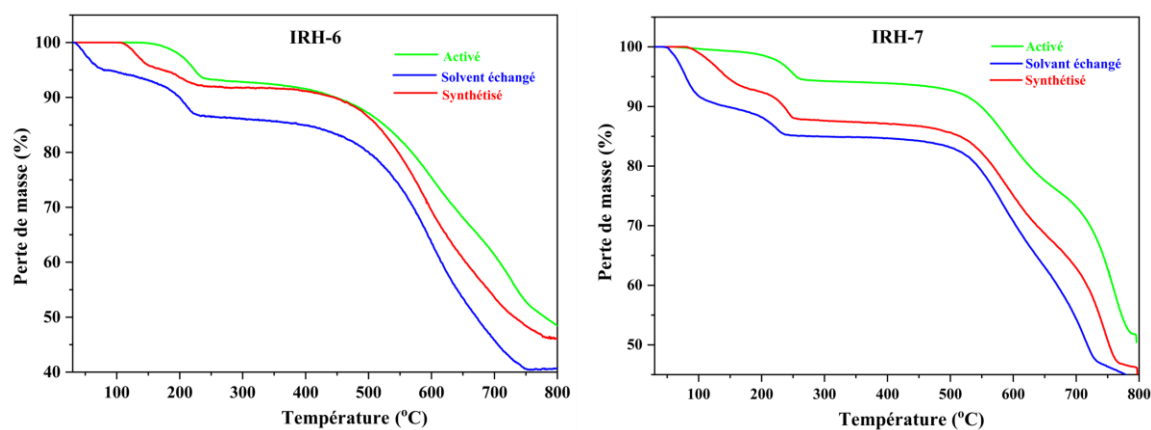


Figure IV.8. Courbe d'analyse thermogravimétrique (ATG) pour l'IRH-6 et IRH-7 synthétisée, après échange de solvant et activé.

Les analyses ATG et FTIR ont confirmé l'activation totale des IRH (6 et 7) indiquant l'élimination complète des molécules de solvant des deux MOFs. De plus, la comparaison des diffractogrammes PXRD des matériaux activés avec ceux simulés a confirmé que les armatures ne se sont pas effondrées après l'élimination des solvants libres dans les pores. La stabilité chimique et thermique ainsi que la porosité permanente des IRH (6 et 7) fournissent une bonne base pour les tests d'adsorption ultérieurs. Pour évaluer l'effet de la modification de l'ouverture de pores sur l'adsorption préférentielle du CO₂, nous avons étudié la porosité, la taille et la distribution des pores de l'IRH-6 et IRH-7, ainsi que leur capacité d'adsorption du CO₂ et des autres gaz utilisés dans l'industrie tels que le méthane (CH₄), l'azote (N₂) et l'hydrogène (H₂).

III.3. Études de la porosité et d'adsorption de gaz

Pour étudier la porosité des IRH 6 et 7, nous avons utilisé leurs isothermes d'adsorption de CO₂ à pressions sous atmosphériques mesurés à l'aide de l'analyseur de surface *ASAP 2020* de *Micromeritics*, spécifiquement dans l'intervalle d'adsorption de la première monocouche des molécules de gaz pour déterminer leurs surfaces spécifiques et la distribution des pores selon la théorie *Brunauer-Emmett-Teller* (BET). Les isothermes d'adsorption de CO₂ à 273 K pour les IRH-6 et IRH-7 sont de type I selon la classification IUPAC (Figure IV.9), soulignant ainsi leur nature microporeuse permanente.

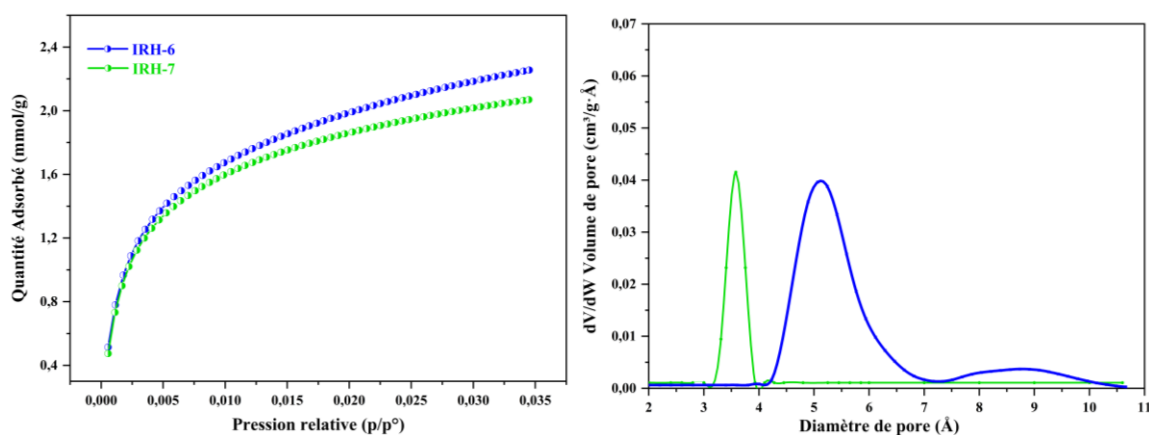


Figure IV.9. Isothermes d'adsorption du CO₂ et distribution de la taille des pores de l'IRH-6 et IRH-7.

L'analyse BET indique des surfaces spécifiques d'environ 501 m²/g et 462 m²/g pour l'IRH-6 et IRH-7. Ces valeurs étaient comparables aux valeurs de surfaces théoriques pour IRH-6 (652 m²/g) et IRH-7 (547 m²/g). En outre, l'IRH-6 et l'IRH-7 possèdent des structures microporeuses uniformes avec une taille moyenne expérimentale des pores de 5,4 Å et 3,6 Å, qui sont cohérentes avec les valeurs théoriques de 4,9 Å pour l'IRH-6 et 3,6 Å pour l'IRH-7 (Tableau IV.5).

Tableau IV.5. Paramètres expérimentales et théoriques de la porosité des IRH-6 et IRH-7.

| | IRH-6 | IRH-7 |
|---|-------|-------|
| Surface spécifique/BET (m ² /g) | 501,3 | 462,0 |
| Surface accessible théorique (m ² /g) | 652,0 | 547,0 |
| Largeur médiane des pores expérimentale (Å) | 5,4 | 3,6 |
| Taille théorique des pores (Å) (à base des rayons de Van der Waals) | 4,9 | 3,6 |
| Volume de vide accessible (%) | 43,0 | 42,0 |

Les isothermes d'adsorption des gaz CO_2 , N_2 , H_2 et CH_4 dans un intervalle de pression de 0 à 4 000 kPa, ont été recueillies à l'aide d'un dispositif volumétrique d'adsorption de gaz pur à 298 K. Avant de procéder aux mesures, 200 mg de chaque échantillon activé ont été chauffés (dégazé) sous vide à 298 K pendant 24 heures. Il est important de noter que la diffusion de gaz dans un matériau poreux est directement liée à son diamètre cinétique (Tableau IV.6).³⁹ Ainsi la conception des pores est toujours conçue en fonction de la taille des molécules de gaz et leurs collisions avec l'ouverture des pores ce qui fait la base de conception des techniques de séparation des gaz les plus prometteuses. Les IRH 6 et 7 ont une taille et une forme de pores compatibles avec la taille de molécule du CO_2 . De plus, leur porosité permanente et leurs surfaces riches en azote favorisent la capture sélective du CO_2 .

Tableau IV.6. Paramètres physiques des gaz étudiés.³⁹

| | <i>Masse moléculaire</i> (g/mol) | <i>Diamètre cinétique</i> (Å) | <i>Diamètre de</i> <i>Lennard-Jones</i> (Å) |
|---------------|-------------------------------------|----------------------------------|--|
| CO_2 | 44,01 | 3,30 | 3,99 |
| CH_4 | 16,04 | 3,80 | 3,82 |
| N_2 | 28,01 | 3,64 | 3,61 |
| H_2 | 2,02 | 2,89 | 2,91 |

Les isothermes d'adsorption des gaz sont illustrées dans la Figure IV.10. À première vue, nous remarquons que les résultats d'adsorption obtenues pour l'IRH-6 sont en accord avec les résultats rapportés pour les IRHs (1-3).³⁴ Les isothermes d'adsorption du CO_2 pour les IRHs 6 et 7 présentent une allure exponentielle à partir de très basses pressions avec une tendance de saturation à haute pression. Les capacités d'absorptions du CO_2 atteignent rapidement des valeurs élevées de 2,67 mol/kg pour IRH-6 et 2,78 mol/kg pour IRH-7 à 100 kPa. Ce comportement d'adsorption élevée peut être attribuée aux interactions électrostatiques favorables des molécules du CO_2 avec les sites d'azotes actifs et les molécules d'eau incorporées dans les charpentes des deux MOFs, et d'autre part, le diamètre cinétique des molécules du CO_2 compatible avec la taille et la forme des pores des deux IRHs, favorisent leur insertion dans l'enceinte des deux structures poreuses.

Les quantités d'adsorptions de N_2 et H_2 étaient beaucoup plus faibles et ne représentaient que 0,07 mol/kg (N_2) et 0,05 mol/kg (H_2) pour l'IRH-6 à 100 kPa et 298 K, comparativement à celles de l'IRH-7 qui ne dépassent pas 0,05 mol/kg (N_2) et 0,06 mol/kg

(H₂) dans les mêmes conditions. Ces faibles valeurs d'adsorption peuvent s'expliquer par les faibles interactions électrostatiques des gaz de structure diatomique et de nature apolaire H₂ et N₂ avec la surface des deux MOFs de caractère polaire.

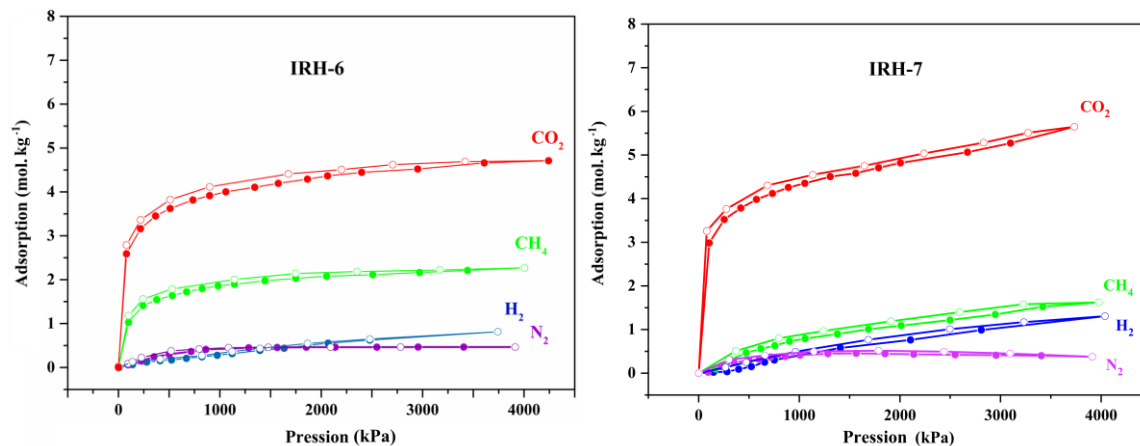


Figure IV.10. Isothermes d'adsorption expérimentale du CO₂, CH₄, N₂ et H₂ à 298 K pour IRH-6 et IRH-7.

Une diminution remarquable de l'adsorption de CH₄ a été observée pour l'IRH-7 (0,08 mol/kg) par rapport à l'IRH-6 (1,03 mol/kg) à 100 kPa et 298 K. Cela peut être justifié par la nature hydrophobe des molécules de CH₄ envers les molécules d'eaux liées aux nœuds métalliques dans la charpente, ce phénomène de répulsion de gaz hydrophobe (CH₄) est plus ressenti dans la structure de l'IRH-7 de pores plus petits comparativement à l'IRH-6 de pores légèrement plus larges.⁴⁰ De plus, le diamètre cinétique du CH₄ se situe entre les diamètres des pores des IRH 6 et 7, ce qui réduit considérablement l'adsorption du CH₄ pour l'IRH-7 par rapport à l'IRH-6.

Les deux MOFs conservent le même comportement exponentiel d'adsorption du CO₂ après plusieurs cycles d'adsorption sans aucune perte au niveau de capacité d'adsorption (Figure IV.11). Les diffractogrammes PXRD des deux MOFs après adsorption, chauffés à 130 °C et à 160 °C et exposés à l'humidité correspondent bien aux diffractogrammes des deux matériaux synthétisés, ce qui confirme la stabilité des IRH 6 et 7 dans des conditions de stress chimique et thermique pendant le processus d'adsorption (Annexe-2 Figures S22-S24).

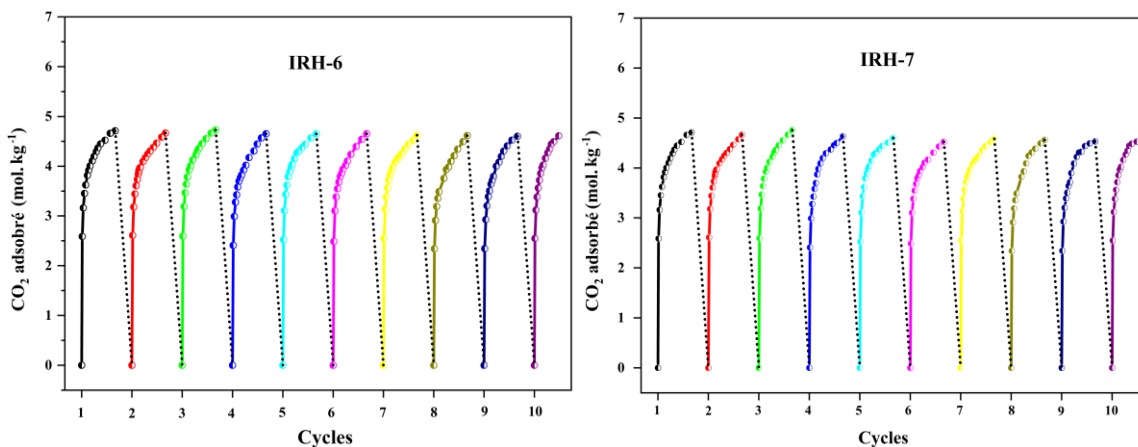


Figure IV.11. Cycles d'adsorption du CO₂ des IRH 6 et 7 à 298 K.

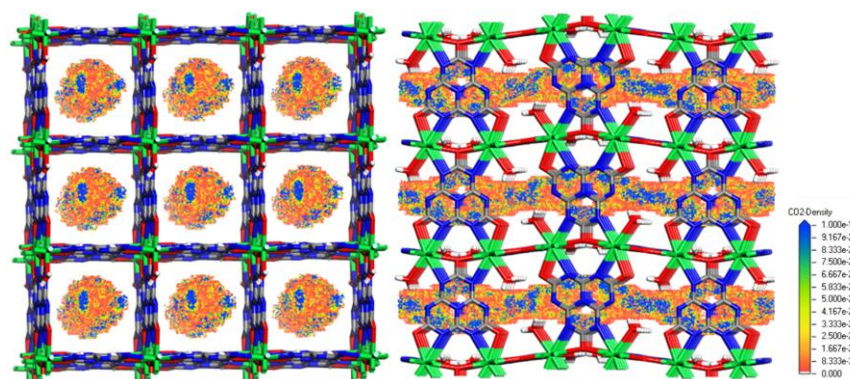
IV. Simulation moléculaire

IV.1. Simulation Monte-Carlo Grand Canonique

Des simulations Monte-Carlo (GCMC) ont été réalisées pour étudier plus en détails l'adsorption préférentielle du CO₂ des IRHs (6 et 7) à l'échelle moléculaire. Les paramètres utilisés pour les simulations GCMC sont décrits dans le Chapitre II.

Nous avons simulé par la GCMC la densité de distribution des molécules du CO₂ dans les pores des IRHs (6 et 7) à une pression de 100 kPa et une température de 298 K. Comme il est illustré dans la Figure IV.12, les molécules du CO₂ sont réparties de manière homogène dans les pores et occupent principalement le centre des canaux unidirectionnels des deux MOFs. Les régions bleues intenses sur la carte de densité indiquent de forts sites d'adsorption sur les surfaces des IRH 6 et 7. Ces sites sont situés précisément dans deux endroits préférentiels, le premier site se trouve entre les deux molécules d'eau liées aux nœuds métalliques opposés, tandis que le second site se situe en face des sites d'azote aromatique du ligand cyamelurate incorporés dans les deux cadres.

(a)



(b)

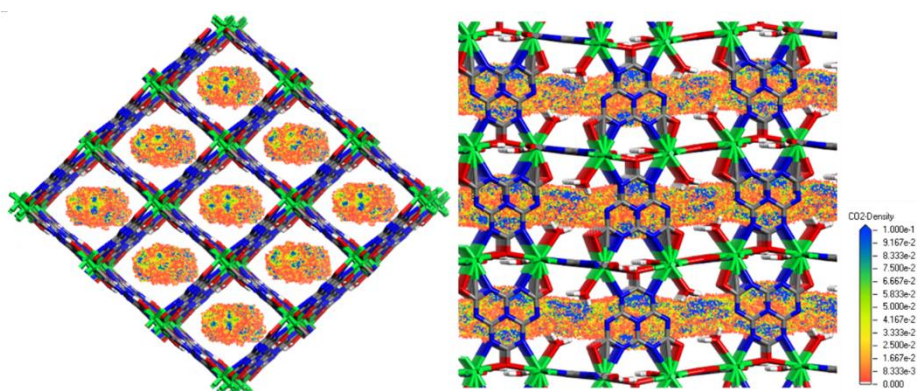


Figure IV.12. Capture de simulation Monte-Carlo de l'adsorption du CO_2 à 100 kPa et 298 K pour (a) IRH-6 et (b) IRH-7. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes d'hydrogène en blanc, les atomes d'azote en bleu et les atomes de néodyme en vert.

Les calculs de simulation GCMC révèlent aussi de forts sites d'interaction avec le CO_2 près des molécules de H_2O et en face des sites d'azote du ligand cyamelurate. Aucun site de liaison n'a été observé autour des ions Nd^{3+} en raison de leur environnement de coordination très occupée bloquant tout contact avec les molécules du CO_2 . Tel qu'illustré sur la Figure IV.13, les molécules de CO_2 ont été retenues à l'intérieur de la charpente des MOFs par le biais des interactions non-covalentes avec des atomes d'hydrogène de molécules H_2O et des atomes d'azote accessible sur le ligand cyamelurate. Un total de huit interactions avec une distance moyenne de 3,36 Å ($\text{O5-H5A}\cdots\text{O1}(\text{CO}_2)_1$, $\text{O5-H5B}\cdots\text{O2}(\text{CO}_2)_1$, $\text{C3-N1}\cdots\text{O1}(\text{CO}_2)_2$, $\text{O4-H4A}\cdots\text{O2}(\text{CO}_2)_2$, $\text{O4-H4B}\cdots\text{O1}(\text{CO}_2)_3$, $\text{C3-N4}\cdots\text{O2}(\text{CO}_2)_3$, $\text{O4-H4B}\cdots\text{O1}(\text{CO}_2)_4$, $\text{C3-N4}\cdots\text{O2}(\text{CO}_2)_4$) sont responsables de

maintenir les molécules du CO₂ dans la charpente des deux MOFs et jouent un rôle principal pour la sélectivité élevée pour le CO₂.

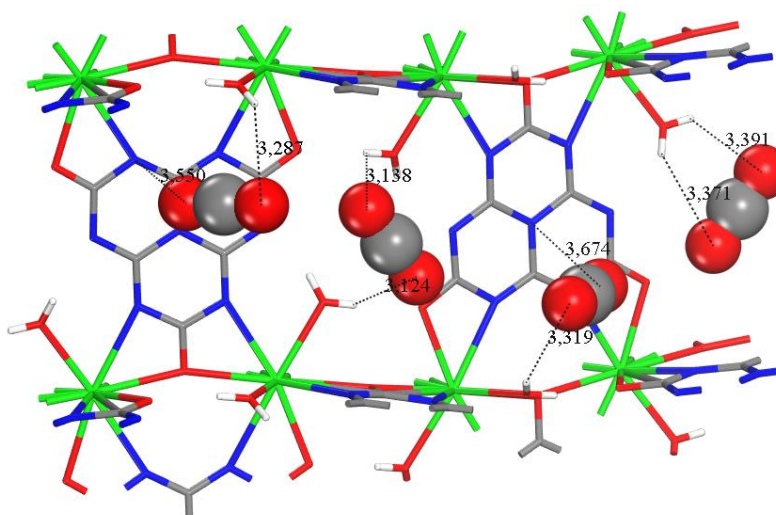


Figure IV.13. Sites de liaison préférables des molécules du CO₂ dans les IRH 6 et 7 à partir de simulations GCMC. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes d'hydrogène en blanc, les atomes d'azote en bleu et les atomes de néodyme en vert.

IV.2. Solution de la Théorie d'Adsorbat Idéale (IAST)

Pour explorer davantage la sélectivité d'adsorption du CO₂ pour les IRH 6 et 7, des simulations de la théorie de la solution d'adsorbat Idéale (IAST) ont été utilisées pour prédire la sélectivité pour le CO₂ dans les mélanges de gaz binaires du CO₂/CH₄ (50:50), le CO₂/N₂ (15:85) et le CO₂/H₂ (15:85), imitant ainsi les conditions de capture du CO₂ dans les procédés de post et précombustion et les procédés d'adoucissement du gaz naturel.^{44,45} Les isothermes d'adsorption des gaz purs du CO₂, CH₄, N₂ et H₂ ont été ajustés avec le modèle Langmuir-Freundlich à double site (DSLFF) selon l'équation 5.⁴⁶ Les paramètres des isothermes de gaz ajustés par le modèle DSLFF pour les IRH 6 et 7 sont regroupés dans l'annexe 2 (Tableau S14). En utilisant ces paramètres, les isothermes d'adsorption des mélanges de gaz ont été prédits à l'aide du logiciel IAST⁺⁺ selon l'état de l'équilibre d'adsorption de Gibbs (Équation 6). Les sélectivités IAST (S_{CO_2}) ont été calculées selon l'équation 8.

Comme prévu, les isothermes d'adsorption de CO₂ dans tous les mélanges de gaz simulés ont la même forme que les isothermes expérimentaux avec des différences dans les

capacités d'absorption. Les IRH 6 et 7 présentent une tendance à l'adsorption du CO₂ très rapide à basse pression pour atteindre une certaine saturation à haute pression. Cela est dû aux interactions favorables du CO₂ avec les MOFs étudiés. De plus, les gaz N₂ et H₂ ont montré une pente et une capacité d'adsorption très faibles pour les deux structures IRHs, même à faible concentration du CO₂ (15 %) dans les mélanges simulés (Figure IV.14). En conséquence, IRH-6 et IRH-7 ont montré le même facteur de sélectivité en CO₂ d'environ 30 à 100 kPa et 298 K pour le mélange CO₂/N₂ (15:85), qui dépassait le facteur de sélectivité de 26,6 rapporté pour MOF-505 -K,⁴⁷ et a atteint le facteur de sélectivité de 31 rapportée pour le F-DCBP-CTF-1 observé pour le mélange CO₂/N₂ (15:85) aux conditions ambiantes.⁴⁸ De la même façon, l'IRH-6 et IRH-7 présentaient des facteurs de sélectivité élevés d'environ 29 et 30, respectivement, pour le mélange CO₂/H₂ (15:85) à 100 kPa et 298 K, qui sont presque équivalents aux zéolites industrielles NaX et NaY avec un facteur de sélectivité pour le CO₂ élevé de 29 dans les mêmes conditions.⁴⁹ À haute pression, IRH-6 et IRH-7 présentent des facteurs de sélectivité correspondants de 35 et 39 pour le mélange CO₂/H₂ (15:85) à 4 000 kPa et 298 K, respectivement.

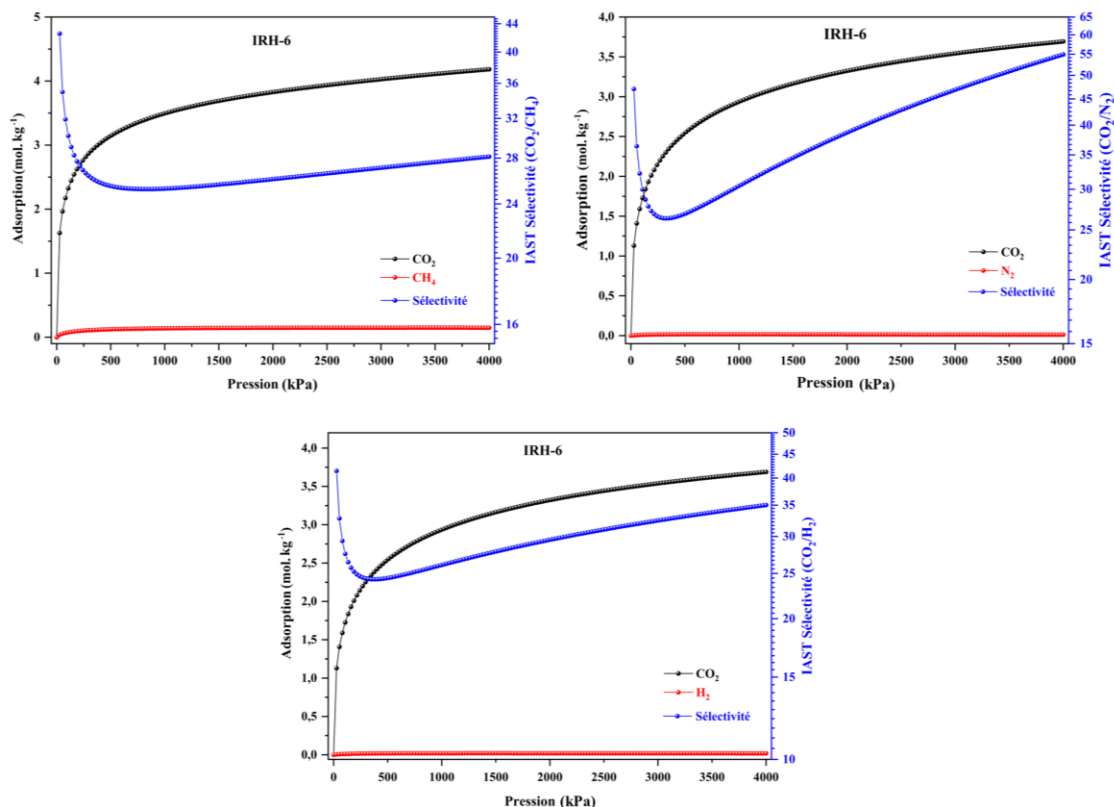


Figure IV.14. Isothermes d'adsorption simulée et sélectivité (IAST) des IRH-6 pour les mélanges CO₂/CH₄ (50 : 50), CO₂/N₂ (15 : 85) et CO₂/H₂ (15 : 85).

De plus, l'IRH-7 montre un facteur de sélectivité plus élevé de 137 pour le mélange CO₂/N₂ (15:85) par rapport à celui de 55 pour l'IRH-6 à 4 000 kPa et 298 K. Ces résultats démontrent le potentiel prometteur des IRH 6 et 7 pour la séparation des mélanges CO₂/N₂ et CO₂/H₂ en raison de leur forte affinité pour les molécules polaires du CO₂. D'autre part, l'effet remarquable de la modification de l'ouverture des pores sur l'augmentation de la sélectivité en CO₂ pour l'IRH-7 par rapport à l'IRH-6 a été démontré par les résultats du mélange CO₂/CH₄ (50:50). IRH-6 montre un facteur de sélectivité de 31 pour le mélange CO₂/CH₄ (50:50) à 100 kPa et 298 K (Figure IV.15), ce qui est relativement comparable aux valeurs de sélectivité de 27 pour IRH-3 dans les mêmes conditions.³³ Ce résultat est comparable à celui de nombreux MOF, matériaux carbonés et zéolithes précédemment rapportées avec de bonnes performances de séparation pour le mélange CO₂/CH₄ (50:50) dans des conditions ambiantes telles que l'UTSA-16 avec un facteur de sélectivité de 29,⁵⁰ et le carbone poreux dopé à l'azote CPC-600 avec un facteur de sélectivité de 26.⁵¹

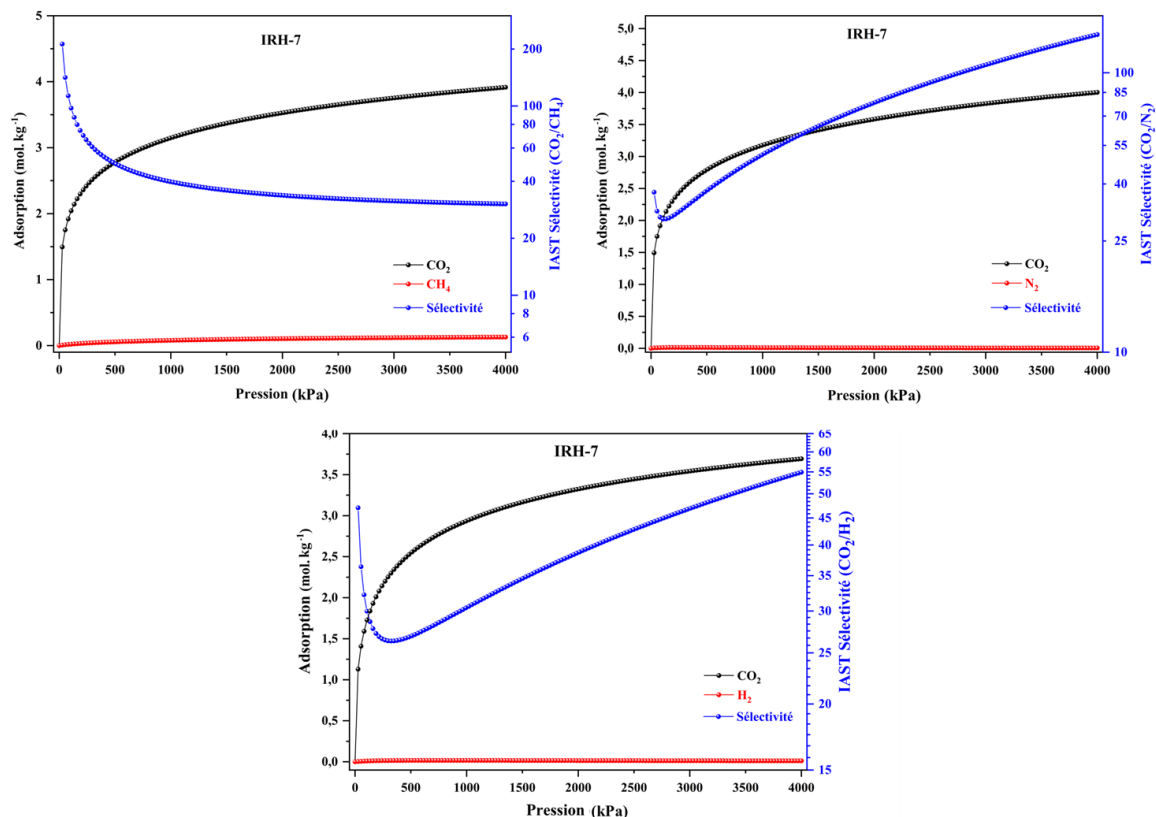


Figure IV.15. Isothermes d'adsorption simulé et sélectivité IAST de IRH-7 pour les mélanges CO₂/CH₄ (50 : 50), CO₂/N₂ (15 : 85) et CO₂/H₂ (15 : 85).

Après la modification réussie de l'ouverture des pores, l'IRH-7 atteint un facteur de sélectivité de 102 pour le mélange CO₂/CH₄ (50:50) à 100 kPa et 298 K (Figure IV.16), ce qui est comparable aux matériaux exceptionnels tels que l'UTSA-120 et la zéolite-13X qui représentent un potentiel de séparation prometteur avec des facteurs de sélectivité de 96 et 103, respectivement.^{52,53} Étant donné que IRH-6 et IRH-7 ont des isothermes d'adsorption du CO₂ presque similaires, la différence de leurs facteurs de sélectivité pour le mélange CO₂/CH₄ (50:50) peuvent s'expliquer par la différence de capacité d'adsorption du CH₄ entre l'IRH-7 avec une ouverture de pore inférieure au diamètre cinétique du CH₄ et la capacité d'adsorption de l'IRH-6 de l'ouverture de pore supérieure au diamètre cinétique des molécules du CH₄. Dans le domaine des hautes pressions pour les mélanges simulés, la capacité d'adsorption de CH₄ augmente simultanément avec la saturation d'adsorption du CO₂, ce qui explique la diminution de la sélectivité en CO₂ de l'IRH-6 et de l'IRH-7

pour atteindre respectivement 28 et 30 à 4 000 kPa et 298 K pour le mélange binaire CO_2/CH_4 .

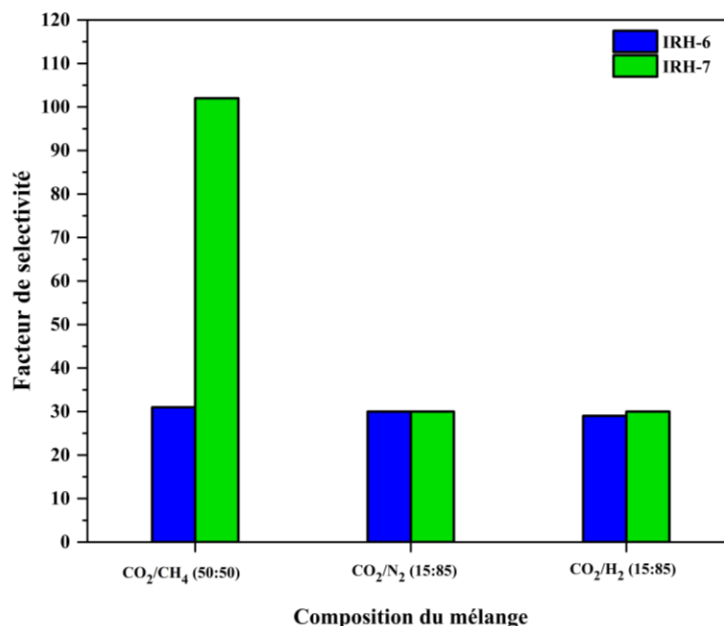


Figure IV.16. Sélectivité (IAST) des IRH 6 et 7 pour les mélanges CO_2/CH_4 (50:50), CO_2/N_2 (15:85) et CO_2/H_2 (15:85) à 100 kPa et 298 K.

V. Conclusions

En résumé, nous avons rapporté une synthèse réussie et une modification de l'architecture des pores de deux nouveaux MOFs microporeux IRH-6 et IRH-7 soutenus par des ligands cyamelurate riches en azote et des ions Nd^{3+} . L'étude structurale et l'analyse de la porosité indiquent deux ouvertures de pores distinctes, une ouverture carrée pour IRH-6 et l'autre rhombique pour IRH-7, avec des tailles de pores médianes d'environ 4,9 et 3,6 Å, respectivement. Des études d'adsorption de gaz ont révélé des capacités d'adsorptions élevées du CO_2 par rapport aux CH_4 , N_2 et H_2 pour les IRH 6 et 7 dans des conditions ambiantes. De plus, la modification de l'ouverture des pores pour IRH-7 a considérablement réduit son adsorption de CH_4 par rapport à l'IRH-6. La simulation GCMC a montré des sites de fortes interactions électrostatiques pour les molécules du CO_2 autour des molécules de H_2O liées aux centres métalliques et des sites d'azote incorporés dans les canaux microporeux des IRHs (6 et 7). De plus, l'IAST a prédit une excellente sélectivité en CO_2 des IRHs (6 et 7) pour les mélanges CO_2/CH_4 (50:50), CO_2/N_2 (15:85)

et CO₂/H₂ (15:85) à 100 kPa et 298 K. En particulier, un facteur de sélectivité remarquable de 102 de l'IRH-7 pour le mélange CO₂/CH₄ (50 : 50) et des sélectivités élevées en CO₂ de l'ordre de 30 pour les mélanges CO₂/N₂, 29 et 30 pour le mélange CO₂/H₂ (15 : 85) ont été observés pour les IRH 6 et 7. Ces résultats ont démontré l'efficacité de la conception des MOFs microporeux avec des surfaces polarisées pour l'adsorption sélective des molécules de CO₂.

Références

- (1) Anderson, T. R.; Hawkins, E.; Jones, P. D. CO₂, the Greenhouse Effect and Global Warming: From the Pioneering Work of Arrhenius and Callendar to Today's Earth System Models. *Endeavour* 2016, 40 (3), 178–187. <https://doi.org/10.1016/j.endeavour.2016.07.002>.
- (2) Couling, D. J.; Das, U.; Green, W. H. Analysis of Hydroxide Sorbents for CO₂ Capture from Warm Syngas. *Ind Eng Chem Res* 2012, 51 (41), 13473–13481. <https://doi.org/10.1021/ie300189a>.
- (3) McDonald, J. D.; Kracko, D.; Doyle-Eisele, M.; Garner, C. E.; Wegerski, C.; Senft, A.; Knipping, E.; Shaw, S.; Rohr, A. Carbon Capture and Sequestration: An Exploratory Inhalation Toxicity Assessment of Amine-Trapping Solvents and Their Degradation Products. *Environ Sci Technol* 2014, 48 (18), 10821–10828. <https://doi.org/10.1021/es5009505>.
- (4) Saeed, A. M.; Rewatkar, P. M.; Majedi Far, H.; Taghvaei, T.; Donthula, S.; Mandal, C.; Sotiriou-Leventis, C.; Leventis, N. Selective CO₂ Sequestration with Monolithic Bimodal Micro/Macroporous Carbon Aerogels Derived from Stepwise Pyrolytic Decomposition of Polyamide-Polyimide-Polyurea Random Copolymers. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017, 9 (15), 13520–13536. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01910>.
- (5) Zhao, J.; Xie, K.; Singh, R.; Xiao, G.; Gu, Q.; Zhao, Q.; Li, G.; Xiao, P.; Webley, P. A. Li⁺/ZSM-25 Zeolite as a CO₂ Capture Adsorbent with High Selectivity and Improved Adsorption Kinetics, Showing CO₂-Induced Framework Expansion. *Journal of Physical Chemistry C* 2018, 122 (33), 18933–18941. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04152>.
- (6) Wilson, S. M. W.; Tezel, F. H. Direct Dry Air Capture of CO₂ Using VTSA with Faujasite Zeolites. *Ind Eng Chem Res* 2020, 59 (18), 8783–8794. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04803>.
- (7) Wang, Y.; Yang, R. T. Chemical Liquid Deposition Modified 4A Zeolite as a Size-Selective Adsorbent for Methane Upgrading, CO₂ Capture and Air Separation. *ACS Sustain Chem Eng* 2019, 7 (3), 3301–3308. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05339>.
- (8) Zhou, Y.; Liu, B.; Sun, X.; Li, J.; Li, G.; Huo, Q.; Liu, Y. Self-Assembly of Homochiral Porous Supramolecular Organic Frameworks with Significant CO₂ Capture and CO₂/N₂ Selectivity. *Cryst Growth Des* 2017, 17 (12), 6653–6659. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b01282>.

- (9) Cao, X.; Wang, Z.; Qiao, Z.; Zhao, S.; Wang, J. Penetrated COF Channels: Amino Environment and Suitable Size for CO₂ Preferential Adsorption and Transport in Mixed Matrix Membranes. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019, 11 (5), 5306–5315. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b16877>.
- (10) Zulys, A.; Yulia, F.; Muhadzib, N.; Nasruddin. Biological Metal–Organic Frameworks (Bio-MOFs) for CO₂ Capture. *Ind Eng Chem Res* 2020, [acs.iecr.0c04522](https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04522). <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c04522>.
- (11) Chen, C.; Feng, X.; Zhu, Q.; Dong, R.; Yang, R.; Cheng, Y.; He, C. Microwave-Assisted Rapid Synthesis of Well-Shaped MOF-74 (Ni) for CO₂ Efficient Capture. *Inorg Chem* 2019, 58 (4), 2717–2728. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03271>.
- (12) Baumann, A. E.; Burns, D. A.; Liu, B.; Thoi, V. S. Metal-Organic Framework Functionalization and Design Strategies for Advanced Electrochemical Energy Storage Devices. *Communications Chemistry* 2019 2:1 2019, 2 (1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/s42004-019-0184-6>.
- (13) Kotzabasaki, M.; Froudakis, G. E. Review of Computer Simulations on Anti-Cancer Drug Delivery in MOFs. *Inorganic Chemistry Frontiers*. Royal Society of Chemistry June 1, 2018, pp 1255–1272. <https://doi.org/10.1039/c7qi00645d>.
- (14) Duan, T. W.; Yan, B. Lanthanide Ions (Eu³⁺, Tb³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺) Activated ZnO Embedded Zinc 2,5-Pyridinedicarboxylic Metal-Organic Frameworks for Luminescence Application. *J Mater Chem C Mater* 2015, 3 (12), 2823–2830. <https://doi.org/10.1039/c4tc02893g>.
- (15) Tokaloğlu, Ş.; Yavuz, E.; Demir, S.; Patat, Ş. Zirconium-Based Highly Porous Metal-Organic Framework (MOF-545) as an Efficient Adsorbent for Vortex Assisted-Solid Phase Extraction of Lead from Cereal, Beverage and Water Samples. *Food Chem* 2017, 237, 707–715. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.06.005>.
- (16) Ding, M.; Flaig, R. W.; Jiang, H. L.; Yaghi, O. M. Carbon Capture and Conversion Using Metal-Organic Frameworks and MOF-Based Materials. *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry May 21, 2019, pp 2783–2828. <https://doi.org/10.1039/c8cs00829a>.
- (17) Kapelewski, M. T.; Runčevski, T.; Tarver, J. D.; Jiang, H. Z. H.; Hurst, K. E.; Parilla, P. A.; Ayala, A.; Gennett, T.; Fitzgerald, S. A.; Brown, C. M.; Long, J. R. Record High Hydrogen Storage Capacity in the Metal-Organic Framework Ni₂(m-

- Dobdc) at Near-Ambient Temperatures. *Chemistry of Materials* 2018, 30 (22), 8179–8189. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03276>.
- (18) An, Y.; Liu, Y.; Bian, H.; Wang, Z.; Wang, P.; Zheng, Z.; Dai, Y.; Whangbo, M.-H.; Huang, B. Improving the Photocatalytic Hydrogen Evolution of UiO-67 by Incorporating Ce⁴⁺-Coordinated Bipyridinedicarboxylate Ligands. *Sci Bull (Beijing)* 2019, 64 (20), 1502–1509. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2019.07.030>.
- (19) Xiao, Y.; Wei, W.; Zhang, M.; Jiao, S.; Shi, Y.; Ding, S. Facile Surface Properties Engineering of High-Quality Graphene: Toward Advanced Ni-MOF Heterostructures for High-Performance Supercapacitor Electrode. *ACS Appl Energy Mater* 2019, 2 (3), 2169–2177. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b02201>.
- (20) Yu, M.; Xie, Y.; Wang, X.; Li, Y.; Li, G. Highly Water-Stable Dye@Ln-MOFs for Sensitive and Selective Detection toward Antibiotics in Water. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019, 11 (23), 21201–21210. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b05815>.
- (21) 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 Transactions* 2021. <https://doi.org/10.1039/d1dt00426c>.
- (22) Bhatt, P. M.; Belmabkhout, Y.; Cadiou, A.; Adil, K.; Shekhah, O.; Shkurenko, A.; Barbour, L. J.; Eddaoudi, M. A Fine-Tuned Fluorinated MOF Addresses the Needs for Trace CO₂ Removal and Air Capture Using Physisorption. *J Am Chem Soc* 2016, 138 (29), 9301–9307. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b05345>.
- (23) Li, Y.; Zhang, X.; Lan, J.; Xu, P.; Sun, J. Porous Zn(Bmic)(AT) MOF with Abundant Amino Groups and Open Metal Sites for Efficient Capture and Transformation of CO₂. *Inorg Chem* 2019, 58 (20), 13917–13926. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01762>.
- (24) Jiang, H.; Alezi, D.; Eddaoudi, M. A Reticular Chemistry Guide for the Design of Periodic Solids. *Nature Reviews Materials* 2021 6:6 2021, 6 (6), 466–487. <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00287-y>.
- (25) Daglar, H.; Keskin, S. Computational Screening of Metal–Organic Frameworks for Membrane-Based CO₂/N₂/H₂O Separations: Best Materials for Flue Gas Separation. *Journal of Physical Chemistry C* 2018, 122 (30), 17347–17357. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b05416>.
- (26) Fan, W.; Yuan, S.; Wang, W.; Feng, L.; Liu, X.; Zhang, X.; Wang, X.; Kang, Z.; Dai, F.; Yuan, D.; Sun, D.; Zhou, H.-C. Optimizing Multivariate Metal–Organic

- Frameworks for Efficient C₂H₂/CO₂ Separation. *J Am Chem Soc* 2020. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c00805>.
- (27) Bloch, E. D.; Hudson, M. R.; Mason, J. A.; Chavan, S.; Crocellà, V.; Howe, J. D.; Lee, K.; Dzubak, A. L.; Queen, W. L.; Zadrozny, J. M.; Geier, S. J.; Lin, L. C.; Gagliardi, L.; Smit, B.; Neaton, J. B.; Bordiga, S.; Brown, C. M.; Long, J. R. Reversible CO Binding Enables Tunable CO/H₂ and CO/N₂ Separations in Metal-Organic Frameworks with Exposed Divalent Metal Cations. *J Am Chem Soc* 2014, 136 (30), 10752–10761. <https://doi.org/10.1021/ja505318p>.
- (28) Xiao, D. J.; Gonzalez, M. I.; Darago, L. E.; Vogiatzis, K. D.; Haldoupis, E.; Gagliardi, L.; Long, J. R. Selective, Tunable O₂ Binding in Cobalt(II)-Triazolate/Pyrazolate Metal-Organic Frameworks. *J Am Chem Soc* 2016, 138 (22), 7161–7170. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b03680>.
- (29) Herm, Z. R.; Swisher, J. A.; Smit, B.; Krishna, R.; Long, J. R. Metal-Organic Frameworks as Adsorbents for Hydrogen Purification and Precombustion Carbon Dioxide Capture. *J Am Chem Soc* 2011, 133 (15), 5664–5667. <https://doi.org/10.1021/ja111411q>.
- (30) Bao, Z.; Yu, L.; Ren, Q.; Lu, X.; Deng, S. Adsorption of CO₂ and CH₄ on a Magnesium-Based Metal Organic Framework. *J Colloid Interface Sci* 2011, 353 (2), 549–556. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.09.065>.
- (31) Essalhi, M.; Mohan, M.; Marineau-Plante, G.; Schlachter, A.; Maris, T.; Harvey, P. D.; Duong, A. S-Heptazine N-Ligand Based Luminescent Coordination Materials: Synthesis, Structural and Luminescent Studies of Lanthanide–Cyamelurate Networks. *Dalton Transactions* 2022, 51 (39), 15005–15016. <https://doi.org/10.1039/D2DT01924H>.
- (32) Horvath-Bordon, E.; Kroke, E.; Svoboda, I.; Fueß, H.; Riedel, R.; Neeraj, S.; Cheetham, A. K. Alkalicynamelurates, M₃[C₆N₇O₃] \cdot xH₂O, M = Li, Na, K, Rb, Cs: UV-Luminescent and Thermally Very Stable Ionic Tri-s-Triazine Derivatives. *Dalton Transactions* 2004, No. 22, 3900–3908. <https://doi.org/10.1039/b412517g>.
- (33) Mohan, M.; Essalhi, M.; Durette, D.; Rana, L. K.; Ayevide, F. K.; Maris, T.; Duong, A. A Rational Design of Microporous Nitrogen-Rich Lanthanide Metal-Organic Frameworks for CO₂/CH₄ Separation. *ACS Appl Mater Interfaces* 2020, 12 (45), 50619–50627. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c15395>.
- (34) Spek, A. L. Single-Crystal Structure Validation with the Program PLATON. *J. Appl. Cryst* 2003, 36, 7–13.

- (35) Mehio, N.; Dai, S.; Jiang, D. E. Quantum Mechanical Basis for Kinetic Diameters of Small Gaseous Molecules. *Journal of Physical Chemistry A* 2014, 118 (6), 1150–1154. https://doi.org/10.1021/JP412588F/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP-2013-12588F_0005.GIF.
- (36) Reichardt, C. Solvents and Solvent Effects: An Introduction. *Org Process Res Dev* 2007, 11 (1), 105–113. <https://doi.org/10.1021/OP0680082>.
- (37) Tang, Y.; Dubbeldam, D.; Tanase, S. Water-Ethanol and Methanol-Ethanol Separations Using in Situ Confined Polymer Chains in a Metal-Organic Framework. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019, 11 (44), 41383–41393. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.9B14367/ASSET/IMAGES/LARGE/AM9B14367_0006.JPEG.
- (38) Lee, S. C.; Kim, S. Y.; Lee, W. S.; Jung, S. Y.; Hwang, B. W.; Ragupathy, D.; Lee, D. D.; Lee, S. Y.; Kim, J. C. Effects of Textural Properties on the Response of a SnO₂-Based Gas Sensor for the Detection of Chemical Warfare Agents. *Sensors* 2011, Vol. 11, Pages 6893-6904 2011, 11 (7), 6893–6904. <https://doi.org/10.3390/S110706893>.
- (39) Gnanasekaran, D.; Reddy, B. S. R. Cost Effective Poly(Urethane-Imide)-POSS Membranes for Environmental and Energy-Related Processes. *Clean Technologies and Environmental Policy* 2012 15:2 2012, 15 (2), 383–389. <https://doi.org/10.1007/S10098-012-0500-7>.
- (40) Mohammed, S.; Sunkara, A. K.; Walike, C. E.; Gadikota, G. The Role of Surface Hydrophobicity on the Structure and Dynamics of CO₂ and CH₄ Confined in Silica Nanopores. *Frontiers in Climate* 2021, 3, 80. <https://doi.org/10.3389/FCLIM.2021.713708/BIBTEX>.
- (41) Frenkel, Daan, B. S. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Vol. 1. Elsevier. 2001, 638.
- (42) Pham, T.; Forrest, K. A.; Hogan, A.; Tudor, B.; McLaughlin, K.; Belof, J. L.; Eckert, J.; Space, B. Understanding Hydrogen Sorption in In-Soc-MOF: A Charged Metal-Organic Framework with Open-Metal Sites, Narrow Channels, and Counterions. *Cryst Growth Des* 2015, 15 (3), 1460–1471. https://doi.org/10.1021/CG5018104/SUPPL_FILE/CG5018104_SI_001.PDF.
- (43) Pham, T.; Forrest, K. A.; Franz, D. M.; Space, B. Experimental and Theoretical Investigations of the Gas Adsorption Sites in Rht-Metal–Organic Frameworks. *CrystEngComm* 2017, 19 (32), 4646–4665. <https://doi.org/10.1039/C7CE01032J>.

- (44) Myers, A. L.; Prausnitz, J. M. Thermodynamics of Mixed-gas Adsorption. *AIChE Journal* 1965, 11 (1), 121–127. <https://doi.org/10.1002/aic.690110125>.
- (45) Simon, C. M.; Smit, B.; Haranczyk, M. PyIAST: Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) Python Package. *Comput Phys Commun* 2016, 200, 364–380. <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2015.11.016>.
- (46) Wang, J.; Wei, Y.; Ma, Z. Modified Dual-Site Langmuir Adsorption Equilibrium Models from A GCMC Molecular Simulation. *Applied Sciences* 2020, Vol. 10, Page 1311 2020, 10 (4), 1311. <https://doi.org/10.3390/APP10041311>.
- (47) Chen, Y.; Wu, H.; Liu, Z.; Sun, X.; Xia, Q.; Li, Z. Liquid-Assisted Mechanochemical Synthesis of Copper Based MOF-505 for the Separation of CO₂ over CH₄ or N₂. *Ind Eng Chem Res* 2018, 57 (2), 703–709. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03712>.
- (48) Wang, G.; Leus, K.; Jena, H. S.; Krishnaraj, C.; Zhao, S.; Depauw, H.; Tahir, N.; Liu, Y. Y.; van der Voort, P. A Fluorine-Containing Hydrophobic Covalent Triazine Framework with Excellent Selective CO₂ Capture Performance. *J Mater Chem A Mater* 2018, 6 (15), 6370–6375. <https://doi.org/10.1039/c7ta08913a>.
- (49) Avci, G.; Velioglu, S.; Keskin, S. High-Throughput Screening of MOF Adsorbents and Membranes for H₂ Purification and CO₂ Capture. *ACS Appl Mater Interfaces* 2018, 10 (39), 33693–33706. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b12746>.
- (50) Xiang, S.; He, Y.; Zhang, Z.; Wu, H.; Zhou, W.; Krishna, R.; Chen, B. Microporous Metal-Organic Framework with Potential for Carbon Dioxide Capture at Ambient Conditions. *Nat Commun* 2012, 3 (1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/ncomms1956>.
- (51) Ashourirad, B.; Sekizkardes, A. K.; Altarawneh, S.; El-Kaderi, H. M. Exceptional Gas Adsorption Properties by Nitrogen-Doped Porous Carbons Derived from Benzimidazole-Linked Polymers. *Chemistry of Materials* 2015, 27 (4), 1349–1358. <https://doi.org/10.1021/cm504435m>.
- (52) Wen, H. M.; Liao, C.; Li, L.; Alsalme, A.; Allothman, Z.; Krishna, R.; Wu, H.; Zhou, W.; Hu, J.; Chen, B. A Metal-Organic Framework with Suitable Pore Size and Dual Functionalities for Highly Efficient Post-Combustion CO₂ Capture. *J Mater Chem A Mater* 2019, 7 (7), 3128–3134. <https://doi.org/10.1039/c8ta11596f>.
- (53) McEwen, J.; Hayman, J. D.; Ozgur Yazaydin, A. A Comparative Study of CO₂, CH₄ and N₂ Adsorption in ZIF-8, Zeolite-13X and BPL Activated Carbon. *Chem Phys* 2013, 412, 72–76. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2012.12.012>.

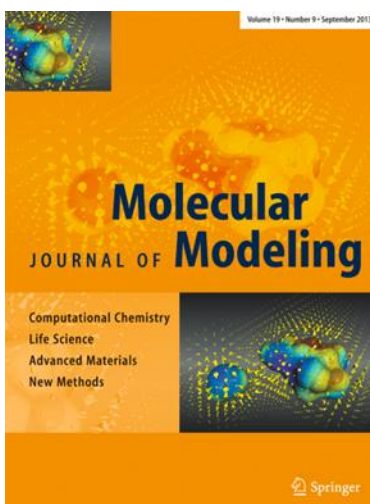
Chapitre V. Étude théorique d'adsorption du H₂S
par les MOFs à base du système s-heptazine

Le chapitre V met en lumière l'étude théorique de la capacité des cadres organométalliques à base du système s-heptazine pour l'élimination du sulfure d'hydrogène des mélanges binaires de méthane simulant la purification du biogaz. Ce chapitre est soumis sous forme d'article de recherche au *Journal of Molecular Modeling* :

Theoretical investigation of hydrogen sulfide removal from methane binary mixture using s-heptazine-based Metal-Organic Framework.

Mohamed Essalhi,*[†] Najmeddine Ferhi[†] Adela Abidi[†]

[†]*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*



Contribution des auteurs :

- Mohamed Essalhi : Conceptualisation du projet. Étude d'adsorption de gaz et simulations moléculaires. Rédaction intégrale de l'article. Révision de l'article.
- Najmedinne Ferhi : Révision de l'article.
- Adela Abidi : Révision de l'article.

Résumé

Dans le contexte de la conception des matériaux fonctionnels pour soutenir la transition énergétique, la purification des gaz naturels renouvelables reste un défi majeur pour la communauté scientifique. Les gaz naturels renouvelables sont principalement composés de méthane (CH_4) et des hydrocarbures légers et sont contaminés par le gaz carbonique (CO_2) et le sulfure d'hydrogène (H_2S). L'élimination du H_2S présente des défis particuliers en raison de sa toxicité élevée et son caractère corrosif. Les traces résiduelles du H_2S dans les pipelines de gaz naturel peuvent causer leur corrosion en plus de réduire le rendement énergétique de la combustion du gaz naturel. La distillation cryogénique, le lavage à l'eau et aux solvants organiques et la séparation par membranes, sont des techniques largement utilisées pour la purification du biogaz.¹ Plusieurs types de matériaux poreux sont utilisés comme membranes de purification du CH_4 et de capture du H_2S , notamment le charbon actif et les oxydes et hydroxydes métalliques comme l'hydroxyde de fer ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) et l'oxyde de zinc (ZnO). Durant les dernières décennies, les MOFs microporeux à surface polarisée ont démontré des performances prometteuses pour la purification des biogaz et la capture du CO_2 et du H_2S .² Dans cette perspective, des simulations de Monte Carlo Grandes Canoniques (GCMC) ont été utilisées pour explorer le potentiel des cadres organométalliques microporeux à base d'heptazine pour la capture du H_2S à partir des mélanges du CH_4 simulant le biogaz brut. Les isothermes de gaz simulés ont démontré un bon accord avec les isothermes mesurés expérimentalement lorsque ces dernières sont disponibles. Les simulations GCMC ont montré que le H_2S est sélectivement adsorbé par rapport au CH_4 . Les isothermes d'adsorption du H_2S démontrent une adsorption rapide à basse pression et une tendance à saturation à haute pression pour tous les mélanges de $\text{CH}_4/\text{H}_2\text{S}$ à 5 %, 10 %, 15 % et 20 % en H_2S .

Les cartographies de simulation moléculaire ont révélé une centralisation des molécules du H_2S dans les pores de l'IRH-1, particulièrement au voisinage des sites d'azote accessibles et des molécules d'eau liés au métal décorant la surface du MOF. Les interactions de type électrostatiques et Van der Waals se sont révélés à l'origine de la rétention du H_2S dans les pores de l'IRH-1. Les valeurs de sélectivité élevées du H_2S pour tous les mélanges étudiés traduisent le potentiel prometteur de l'IRH-1 pour la capture et la séparation du H_2S à partir du CH_4 .

Mots clés: MOF, Adsorption, Sélectivité, GCMC, IAST, Simulation moléculaire, Capture du H₂S, Purification du CH₄.

I. Introduction

Au cours des dernières décennies, les gaz naturels renouvelables (GNRs) sont devenus des candidats prometteurs pour remplacer les combustibles fossiles à l'échelle industrielle.²⁻⁴ Le biométhane est le sous-dérivé majeur des GNRs et il peut être produit à partir d'un large éventail de sources de déchets organiques provenant des décharges, des usines de traitement des eaux usées et des étangs à fumier de bétail.⁵ Les GNRs offrent plusieurs avantages par rapport au gaz naturel traditionnel et constitue une alternative prometteuse pour l'avenir de la production d'énergie.^{6,7} Les voies de production des GNRs sont plus propres et ne produisent pas de gaz à effet de serre par rapport à la production du gaz naturel traditionnel. Cela fait des GNRs une alternative plus propre et plus respectueuse de l'environnement, qui contribue à réduire l'empreinte carbone et à créer un avenir énergétique plus durable.^{8,9} La production de GNR peut être combinée avec d'autres pratiques de gestion des déchets pour augmenter l'efficacité énergétique globale et peut-être réalisée localement, dans un contexte d'économie circulaire, réduisant ainsi la dépendance aux sources d'énergie non propres et augmentant la sécurité énergétique.^{10,11} Le processus de production de GNR se fait dans un système en boucle fermée comprenant plusieurs étapes commençant par la collecte de déchets organiques provenant de diverses sources telles que les décharges, les usines de traitement des eaux usées, les laiteries et les installations de transformation des aliments.¹² Les déchets organiques collectés sont ensuite transportés vers une installation de digestion anaérobie, où ils sont stockés dans une cuve étanche. Les bactéries décomposent la matière organique en l'absence d'oxygène, produisant du biogaz.^{13,14} Le biogaz produit lors du processus de digestion anaérobie contient du CH₄, du CO₂, du H₂S et d'autres impuretés. Le biogaz passe ensuite par un processus de purification pour éliminer les impuretés et augmenter la teneur en CH₄.¹⁵⁻¹⁷ Le biogaz purifié est considéré de qualité pipeline après l'élimination du CO₂, du H₂S et d'autres impuretés pour répondre aux normes de qualité réglementaire pour le gaz naturel.¹⁸⁻²⁰ En plus de son caractère extrêmement corrosif, le H₂S est l'une des impuretés les plus toxiques et les plus dangereuses contenues dans les pipelines de GNR. Le H₂S est un gaz incolore et inflammable avec une odeur caractéristique d'œuf pourri avec un seuil de détection d'odeur de 0,13 à 1,3 ppb.²¹ En effet, le H₂S est extrêmement toxique pour l'homme, à faibles concentrations 50-10 ppm, il provoque la fatigue et les maux de tête qui

sont suivis de l'irritation des yeux, du nez et de la gorge. Le H₂S entraîne une paralysie immédiate du nerf olfactif à des doses d'exposition entre 100-150 ppm et provoque une mort rapide à plus de 700 ppm.²² De nombreux rapports associent l'inhalation du H₂S à la bronchite, à la pneumonie et à l'œdème pulmonaire.²³

Les MOFs présentent des performances élevées pour la capture et la séparation des gaz en raison de leur taille de pore réglable qui peut être conçue pour héberger exclusivement les molécules de gaz ciblées au sein d'un mélange de gaz. De plus, les surfaces des MOFs peuvent être décorées et dopées avec des sites de bases de Lewis (LBS) ainsi que des sites métalliques ouverts (OMS) pour améliorer la polarité de leur surface et augmenter la rétention des molécules de gaz de polarité élevée et modérée et exclure celles de polarité opposée.^{24,25} En utilisant ces voies, plusieurs MOFs riches en azote ont montré une sélectivité élevée pour les gaz polaires notamment le CO₂, le H₂S et le SO₂. Par exemple, les MOFs riches en azote comme le NTU-105, NTU-111, NTU-112 et NTU-113 présentent des capacités d'absorption élevées pour le CO₂ grâce à leurs unités de construction triazole.^{26,27} En effet, il est bien connu que les matériaux poreux dotés de micropores étroits (< 2 nm) et de basicité de surface élevée devraient démontrer de fortes interactions avec les molécules de gaz acides.²⁸ Récemment, le MOF IRH-1 riche en azote a montré une grande sélectivité pour la capture du CO₂ à partir de mélanges binaires de CH₄ en raison de sa basicité de surface améliorée et de son caractère microporeux soutenu par ses unités de construction s-heptazine.²⁹ Dans cette perspective, ce travail vise à étudier le potentiel du MOF IRH-1 pour la capture du H₂S à partir des mélanges binaires de CH₄/ H₂S.

II. Description structurelle

La structure cristalline de l'IRH-1 a déjà été rapportée par *Midhun et al.*²⁹ La Figure V.1 montre la géométrie de coordination de l'ion métallique et du ligand organique obtenu par diffraction des rayons X sur monocristal (SCXRD). L'IRH-1 possède une structure étendue en 3D avec la formule générale [La(C₆N₇O₃)·(H₂O)₂]_n cristallisant dans le système tétragonal sous le groupe spatial *P*4₁22.

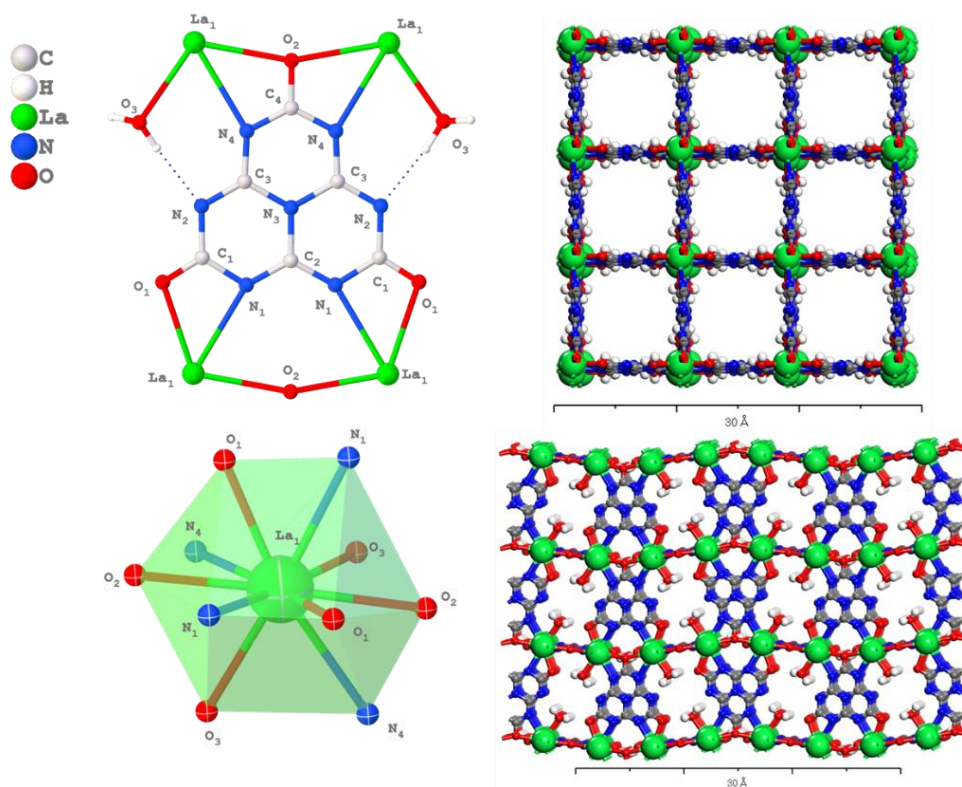


Figure V.1. Mode de coordination du ligand cyamelurate et des ions métalliques La^{3+} dans la structure IRH-1 (à droite). Structure cristalline du cadre 3D étendu de l'IRH-1 (à gauche).

L'unité asymétrique de la structure IRH-1 est constituée du ligand cyamelurate lié à quatre ions La^{3+} au niveau des sites de coordination d'oxygène et d'azote du cyamelurate (Figure V.1). Les ions cyamelurate possède un mode de coordination μ_4 tétra-pontées avec des nœuds monométalliques, tandis que chaque ion La^{3+} est lié à quatre ligands cyamelurate et deux molécules H_2O conduisant à un nombre de coordination de 10 et agissant comme nœud tétra connecté.³⁰ Les géométries de coordination des ions La^{3+} et du cyamelurate forment un cadre microporeux tridimensionnel avec une ouverture de pores carrée correspondant à la topologie du sulfure de platine (PtS-sqc183) selon la base de données des structures chimiques réticulaires (RCSR).³¹ Le calcul théorique réalisé par le programme PLATON³² indique que le MOF IRH-1 possède un diamètre de pores théorique de 4,19 Å (à base des rayons de van der Waals) et un volume de pores accessible égal à 41 % (du volume de la maille). Les mesures expérimentales rapportées par *Midhun* et ses collaborateurs qui montrent une isotherme d'adsorption de type I avec une surface spécifique (BET) de 742,9 m^2/g et un volume poreux total de 0,15 cm^3/g ,³² ce qui confirme le caractère microporeux du MOF IRH-1.

III. Simulation d'adsorption des gaz purs par GCMC

Pour étudier la capacité de l'IRH-1 à adsorber le H₂S, des simulations grandes canoniques Monte Carlo (GCMC) ont été réalisées à l'aide du progiciel BIOVIA Materials Studio 5.0 [Dassault System Inc., Accelrys Software, San Diego, CA, ©2017]. La description complète de la méthode de simulation GCMC est répertoriée dans le Chapitre II. Dans le cas du présent système, le potentiel chimique, la température et le volume sont maintenus fixes, tandis que les interactions électrostatiques ainsi que de van der Waals de type adsorbat-adsorbant et adsorbat- adsorbat sont évaluées en continu à l'aide des paramètres du champ de force universel (UFF) et du potentiel de *Lennard-Jones* (LJ).^{33,34}

Les géométries moléculaires et les paramètres LJ pour tous les adsorbats de gaz étudiés sont résumés dans le Tableau V.7.

Tableau V.7. Géométries structurales, potentiels de *Lennard-Jones* (LJ) et paramètres des charges des adsorbats.

| <i>Adsorbat</i> | <i>Géométrie</i> | <i>Champ de force</i> | <i>Sites</i> | <i>Charge q</i> (<i>e</i>) | <i>Paramètres LJ</i> | |
|-----------------------|--|------------------------------------|--------------------|---------------------------------|-----------------------|------------------|
| | | | | | ϵ/k_B (K) | σ (nm) |
| <i>H₂S</i> | D(S-H) = 1.365 Å \angle HSH = 91.5° | Kamath <i>et al.</i> ³⁴ | H ₂ S_H | 0.190 | 0 | 0 |
| | | | H ₂ S_S | -0.380 | 232 | 0.372 |
| <i>CH₄</i> | Model d'atome unique ³⁵ | DREIDING ³⁶ | CH ₄ | 0.0 | 149.9 | 0.373 |
| <i>CO₂</i> | D(C-O) = 1.161 Å \angle OCO = 180° | DREIDING ³⁶ | CO ₂ _O | -0.326 | 80.50 | 0.303 |
| | | | CO ₂ _C | 0.651 | 28.12 | 0.275 |

Le H₂S est représenté par un modèle à trois sites rapportés par *Kamath* et ses collaborateurs.³⁴ Un seul site LJ est utilisé pour représenter le soufre, tandis que les charges partielles sont placées au niveau du centre des atomes d'hydrogène et de soufre pour représenter les interactions électrostatiques. Un tel modèle a été utilisé avec succès pour reproduire les données expérimentales d'équilibre de phase vapeur-liquide et a donné un bon accord avec les isothermes expérimentaux d'adsorption du H₂S pour MIL-47,³⁷ FPYEu³⁸ et UiO-66(Zr)³⁹. Les interactions du CH₄ avec le matériau poreux ont été décrites par plusieurs ensembles de paramètres LJ dans des champs de force tels que DREIDING,³⁶ et TraPPE-UA,⁴⁰ qui sont les plus appliqués dans plusieurs études d'adsorption.^{41,42} Dans ces champs de force, le CH₄ est généralement représenté par un modèle à atomes unique avec un site de charge négligeable.³⁵

Le MOF IRH-1 est utilisé dans la boîte de simulation sous forme de cadre rigide à base de sa maille unitaire (3x3x1) afin d'éviter tout décalage ou changement dans la longueur de la liaison, l'angle de la liaison et les atomes de charpente pendant le processus d'adsorption et les conditions des frontières périodiques utilisées dans toutes les directions. La méthode Q_{Eq} et le paramètre neutre Q_{Eq} ont été utilisés pour déterminer les charges partielles des atomes de l'IRH-1.

Les potentiels de LJ ont été évalués avec une coupure sphérique de 12 Å, tandis que les interactions de coulomb ont été calculées avec la méthode de sommation d'*Ewald & Group*. Pour chaque équilibre de pression, 20 millions de mouvements de configuration ont été générés, les premiers 10 millions de mouvements étant exécutés pour atteindre l'équilibre et les 10 millions d'étapes restantes pour calculer les moyennes des grandeurs thermodynamiques de l'ensemble. En effet, cinq types de mouvements d'essai ont été tentés au hasard dans la boîte de simulation (rotation, translation, répulsion partielle et complète à une position voisine et nouvelle position, respectivement, échange et suppression), et chaque mouvement possible a reçu une probabilité égale. Par la suite, la probabilité d'acceptation du mouvement normal a été directement convertie en fugacité composante de la phase globale à l'aide de l'équation d'état de Peng-Robinson (PR-EOS).⁴³

Pour comparer davantage les données simulées et expérimentales qui représentent la quantité adsorbée en excès, l'absorption absolue N_{abs} calculée par GCMC a été convertie en absorption excédentaire N_{exc} en considérant l'espace vide dans les pores (V_p) à l'aide de l'équation 10 :

$$N_{exc} = N_{abs} - \rho_g V_p \quad (10)$$

où V_p est le volume des pores de l'adsorbant et ρ_g est la densité du gaz calculée à partir du PR-EOS. La pression d'adsorption sélectionnée variait de 0 à 2 000 kPa. Les capacités d'adsorption à 298 K sous différentes pressions ont été calculées et comparées aux données expérimentales pour vérifier la fiabilité des résultats de simulation. Ensuite, les états d'équilibre à des pressions fixes de 10, 50, 100, 500, 1 000 et 2 000 kPa ont été utilisés pour évaluer la distribution de l'énergie d'adsorption.

Les isothermes adsorptions mesurées expérimentalement pour le CO₂ et le CH₄ sont en bon accord avec ceux simulés par GCMC à 298 K. L'IRH-1 représente des courbes d'adsorption de type I de forme exponentielle qui sont caractéristiques d'une adsorption

rapide à basses pressions avec une tendance à la saturation à hautes pressions (Figure V.2). Une différence remarquable est observée entre la courbe d'adsorption du CO_2 et celle du CH_4 . L'IRH-1 représente une meilleure capacité d'adsorption du CO_2 qui atteint 2,6 mmol/g à 100 kPa par rapport à la capacité d'adsorption du CH_4 qui ne dépasse pas les 0,98 mmol/g dans les mêmes conditions de température et de pression. La petite taille de pores unidirectionnels avec une surface particulièrement riche en atomes d'azote accessibles sur les parois de l'IRH-1 assure une meilleure affinité pour les molécules du CO_2 de diamètre cinétique et de polarisabilité plus convenable comparativement aux molécules de CH_4 . En effet, il est bien connu que les matériaux poreux possédant des micropores étroits ($< 10\text{\AA}$) et une basicité de surface élevée présentent de fortes interactions avec les molécules de CO_2 acide.⁴⁴

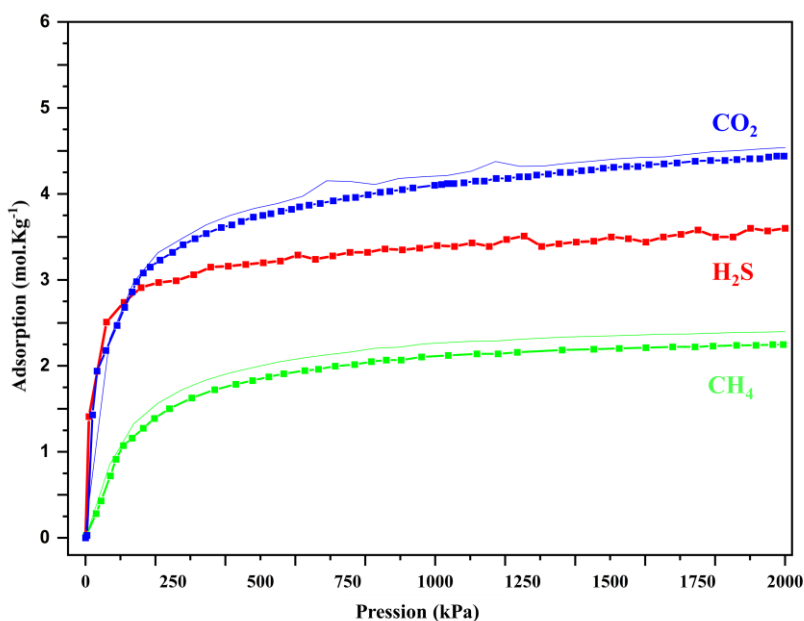


Figure V.2. Isothermes d'adsorption (réels et simulés) de l'IRH-1 pour le CO_2 , CH_4 et H_2S à 298 K. Les isothermes réels sont présentés par des lignes et des symboles et les isothermes simulés par GCMC sont présentées par des lignes.

Tableau V.8. Les propriétés physiques des adsorbats gazeux.⁴⁵

| | H_2S | CO_2 | CH_4 |
|---|----------------------|---------------|---------------|
| <i>Moment dipolaire (debye)</i> | 0,978 | -- | -- |
| <i>Diamètre cinétique (nm)</i> | 3,6 | 3,3 | 3,8 |
| <i>Moment quadripolaire (e.s.a .cm²)</i> | -- | -4.3 | -- |
| <i>Polarisabilité statique α</i> | 25 | 18 | 17,3 |

Les résultats de simulation GCMC démontrent que l'IRH-1 représente une isotherme d'adsorption de H₂S similaire à l'isotherme d'adsorption du CO₂ avec une certaine différence au niveau des capacités d'adsorption. Le H₂S présente une adsorption rapide à basse pression pour atteindre rapidement une saturation jusqu'à très hautes pressions. La capacité d'adsorption du H₂S atteint rapidement 2,68 mmol/g à 100 kPa. Cette valeur est similaire à la capacité d'adsorption du CO₂. À partir de 300 kPa, l'adsorption du H₂S atteint un régime stationnaire de saturation et les quantités de gaz adsorbées varient légèrement pendant l'augmentation de pression. Les molécules du H₂S possèdent un diamètre cinétique de 3,6 nm comparable à celui des molécules du CO₂ (3,4 nm) et les deux gaz possèdent une polarisabilité très élevée (Tableau V.8). Cependant les molécules de CH₄ ont un diamètre cinétique plus élevé (3,8 nm) et une faible polarisabilité en plus de leur caractère hydrophobe. Par conséquent, la taille des pores de l'IRH-1 permet une insertion plus facile pour les molécules de petite taille telles que le H₂S et le CO₂ comparativement aux molécules de CH₄ qui ont une taille légèrement plus grande. La surface interne de l'IRH-1 riche en sites d'azote accessibles et des molécules d'eau liées aux sites métalliques favorisent la rétention des gaz avec des moment dipolaire tels que celui du H₂S (0.978 debye) par rapport au CH₄ de caractère hydrophobe non polaire.

Le MOF IRH-1 démontre une capacité d'adsorption comparable aux différentes classes des matériaux poreux rapporté dans la littérature pour leur excellente capacité d'adsorption du H₂S, qui dépasse la capacité d'adsorption du charbon active (1.8 mmol/g) et se rapproche de celle de zéolite 13X (5.62 mmol/g) à 100 kPa et 298 K.⁴⁶ D'autres MOFs rapportés dans la littérature affichent des résultats d'adsorption similaire, tel que le MOF HKUST-1 avec une capacité de 2,7 mmol/g à 298 K (Le gas traité est d'une concentration de 1 000 ppm de H₂S).⁴⁷ De plus, le MOF MIL-125 (Ti)-NH₂ affiche une capacité d'adsorption très rapprochée à l'IRH-1 d'une valeur de 2,0 mmol/g à 300 K et 10 kPa.⁴⁸ Les résultats d'adsorption démontrées par l'IRH-1 sont considérables et peuvent être améliorées, néanmoins il existe d'autres MOFs dans la littérature qui affichent des capacités d'adsorption pour le H₂S beaucoup supérieurs, tel que le MOF Ni-CPO-27 avec une capacité d'adsorption de 12,0 mmol/g à 298 K et 100 kPa,⁴⁹ ainsi que le MOF MIL-101(Cr)-F qui représente une capacité d'adsorption de 36 mmol/g à 298 K et 200 kPa.⁵⁰

Afin d'identifier et de visualiser les régions d'adsorption préférentielle des molécules de H_2S dans les pores de l'IRH-1, des cartographies de densité de probabilité d'adsorption à différentes pressions ont été simulées par GCMC pour le H_2S à 298 K, comme le montre la Figure V.3, les cartes de densité d'adsorption simulées par GCMC, ont montré que le H_2S est adsorbé préférentiellement au centre des pores de l'IRH-1. De fortes densités de présences (zone rouge intense) sont localisés aux centres des pores de l'IRH-1, particulièrement en face des sites d'azote et des molécules d'eau liés aux centres métalliques. La densité d'adsorption du H_2S est pratiquement nulle au niveau des sites métalliques due à leur environnement de coordination encombrée. Les zones rouges indiquant une forte probabilité d'adsorption sont de plus en plus intenses en passant de 100 kPa à 2 000 kPa. À hautes pressions, les centres de pores sont davantage peuplés en molécules de H_2S confirmant que le H_2S sature les pores à une pression proche de 2 000 kPa.

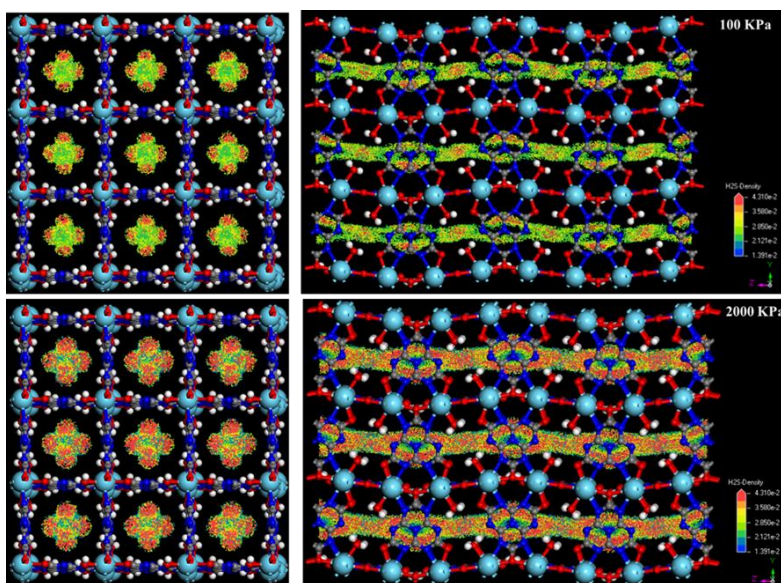


Figure V.3. Densité d'adsorption de H_2S dans l'IRH-1 à 298 K; Figures en haut à 100 kPa, Figures en bas à 2 000 kPa. La carte est codée par couleur du bleu au rouge. Le bleu indique une probabilité nulle, le vert indique une faible incidence et le rouge indique des régions à forte probabilité d'adsorption du H_2S .

L'énergie moyenne d'adsorption du H_2S à différentes pressions a été calculée pour évaluer la nature des interactions moléculaires entre les parois du MOF IRH-1 et les molécules du H_2S et déterminer leur type d'adsorption. La Figure V.4 montre la variation de l'énergie moyenne des interactions adsorbat-adsorbent qui caractérise la nature des liens entre les

molécules de gaz et le cadre du MOF. Le profil de l'énergie moyenne est de signe négatif et suit une tendance décroissante sous forme de courbe asymptotique par rapport à une droite horizontale passant par $y = -28,28$ kJ/mol. Les énergies moyennes calculées pour le H₂S sont toutes inférieures à 20 kJ/mol, ce qui indique que l'adsorption du H₂S dans les pores de l'IRH-1 est une physisorption exothermique, faiblement énergétique selon le modèle thermodynamique de *Lenard-Jones*.^{51,52} La fixation des molécules du H₂S sur la surface du MOF IRH-1 se fait seulement grâce aux faibles interactions coulombiques et électrostatiques et de Van der Waals. Ce type d'adsorption est totalement réversible et nécessite seulement un apport énergétique modéré (chauffage ou sous pression) pour l'inverser et évacuer les molécules de gaz des pores du MOF.

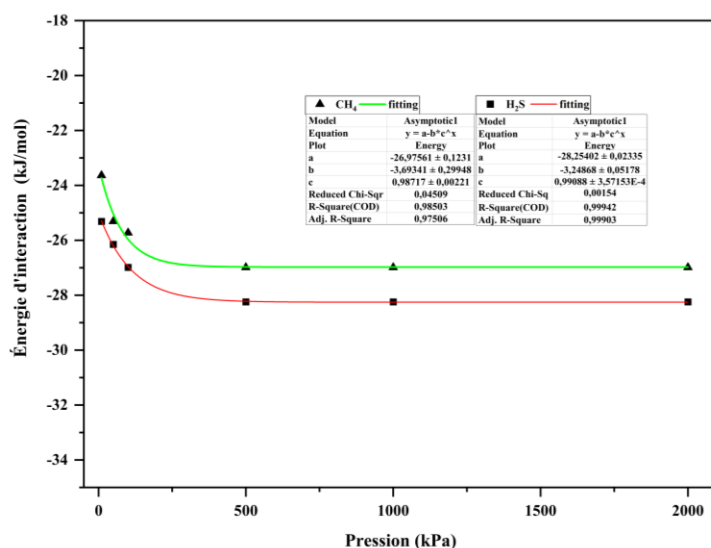


Figure V.4. Variation de l'énergie moyenne d'interaction du H₂S en fonction de la pression à 298 K.

IV. Étude des mélanges de gaz par l'IAST

Pour explorer plus en détail la sélectivité d'adsorption du H₂S par l'IRH-1, des calculs IAST ont été utilisés pour prédire l'efficacité de séparation de l'IRH-1 pour plusieurs mélanges de gaz, simulant le CH₄ brut contenant du H₂S (20 %, 15 %, 10 % et 5 %) pour imiter les situations de purification du CH₄ et d'adoucissement du gaz naturel.

Les calculs IAST ont été effectués à l'aide du programme IAST++⁶⁸ pour prédire les isothermes d'adsorption des mélanges de gaz en utilisant les isothermes d'adsorption de gaz pur. L'IAST peut être utilisée pour prédire l'adsorption individuelle de chaque gaz dans le

mélange gazeux. L'équilibre d'adsorption entre la phase adsorbée et la phase gazeuse est caractérisé par un état standard du potentiel de surface Φ_i donné par l'équilibre d'adsorption de Gibbs (Équation 6). On admet que le mélange est sous forme de gaz idéal et que les interactions gaz-gaz sont négligeables. Ce qui signifie que l'adsorption est effectuée à un potentiel de surface constant ($\Phi_i = \text{constant}$) pour tous les composants du mélange. Par conséquent, l'IAST est utilisé pour prédire la quantité d'adsorption de chaque gaz dans le mélange par intégration numérique de l'approche d'adsorption de Gibbs (Équation 7).

Afin de procéder aux simulations IAST, les isothermes d'adsorption de gaz mesurées (CO_2 , CH_4) et simulées par GCMC (H_2S) ont été ajustées par le modèle de Langmuir–Freundlich à double sites (DSLFF).⁵³ Les paramètres d'ajustement des isothermes d'adsorption des différents gaz sont rassemblés dans le Tableau V.9.

Tableau V.9. Paramètres d'ajustement du modèle Langmuir–Freundlich à double sites.

| <i>Adsorbat</i> | q_1 | k_1 | n_1 | q_2 | k_2 | n_2 | R^2 |
|----------------------|----------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|
| CO_2 | 1.5908 | 1.3728 | 1.3527 | 8.0255 | 0.0048 | 0.2505 | 0.999998 |
| CH_4 | 0.257241 | 1.65273 | 6.86745 | 2.15281 | 0.548266 | 1.05463 | 0.999989 |
| H_2S | 0.812065 | 9.54138 | 134.225 | 4.91104 | 0.160601 | 0.220438 | 0.999886 |

Les paramètres d'ajustements sont calculés en utilisant l'équation 5 (Voir chapitre II).

En utilisant ces paramètres, les isothermes d'adsorption des mélanges de gaz ont été prédit à l'aide du logiciel IAST⁺⁺ selon l'état de l'équilibre d'adsorption de Gibbs (Équation 6). Les sélectivités IAST (S_{CO_2}) ont été calculées selon l'équation 8.

Les isothermes d'adsorption prédits pour les différents mélanges du $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ étudiées sont présentées dans la Figure V.5. Les isothermes d'adsorptions du H_2S maintiennent une allure exponentielle (type I) pour tous les mélanges étudiés, ce qui est caractéristique pour les matériaux microporeux. L'adsorption rapide à basses pressions du H_2S est suivi d'une tendance à la saturation à environ 2,50 et 3,00 mmol/g selon la concentration du H_2S dans le mélange. Les quantités d'adsorption observées pour le CH_4 sont pratiquement négligeables et ne dépassent pas 0,13 mmol/g à haute pression pour tous les mélanges étudiés due à la faible affinité de l'IRH-1 envers les molécules apolaires du CH_4 de caractère hydrophobe. Ce comportement était déjà observé pour le gaz pur de CH_4 et il est fortement constaté pour les mélanges étudiés qui contiennent un gaz compétiteur très

polaire tel que le H_2S ce qui réduit significativement l'accès des molécules de CH_4 au pores de l'IRH-1.

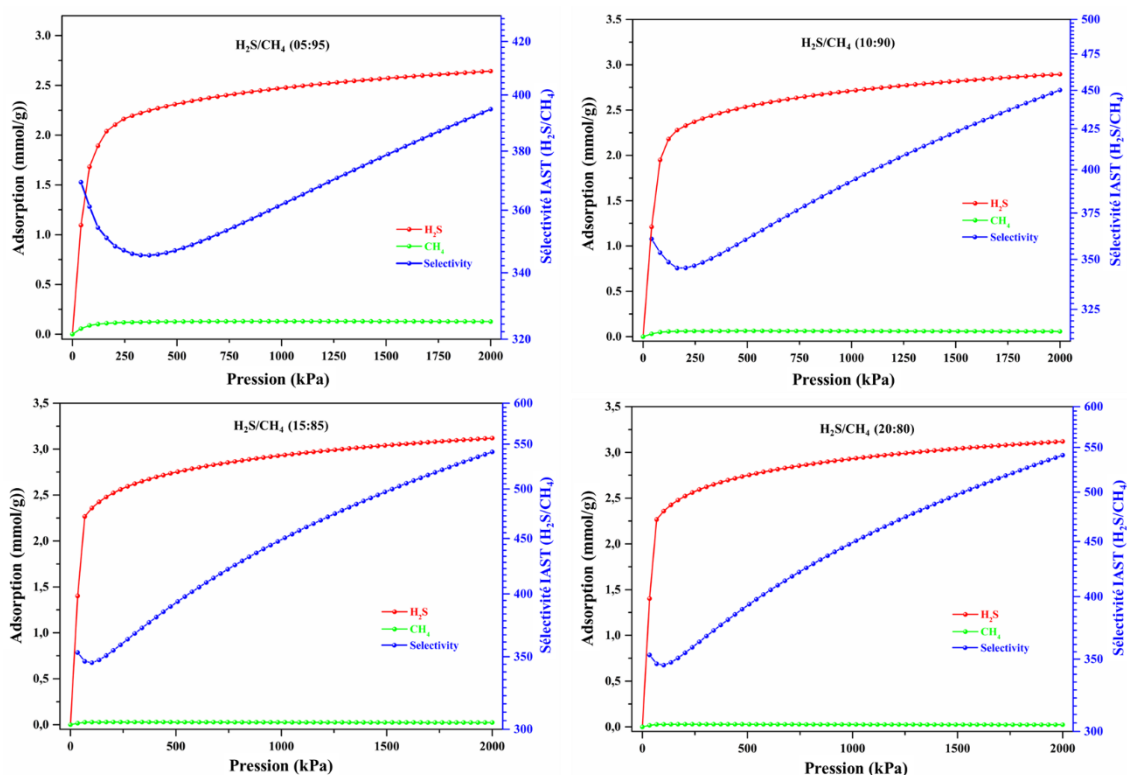


Figure V.5. Simulation IAST pour la séparation des mélanges binaires du H_2S/CH_4 à 5 %, 10 %, 15 % et 20 % du H_2S à 298 K.

L'efficacité de séparation du matériau IRH-1 est traduite par le facteur de sélectivité envers le H_2S par rapport au CH_4 en utilisant l'équation 8. Les résultats sont présentés sous forme de courbes bleues dans la Figure V.5. Pour les mélanges étudiés, la variation des facteurs de sélectivité prend une allure semblable, à cause de la tendance de saturation rapide du H_2S . Le facteur de sélectivité présente une allure décroissante à base pression suivie d'une augmentation continue jusqu'à haute pression. L'IRH-1 présente des facteurs de sélectivité pour le H_2S très remarquables pour tous les mélanges étudiés. Particulièrement à 100 kPa, les facteurs de sélectivité varient de 357, 350, 346 et 345 pour les mélanges binaires CH_4/H_2S à 5 %, 10 %, 15 % et 20 % en H_2S , respectivement. L'exploitation des données de simulation a démontré les performances prometteuses du MOF IRH-1 pour la capture du H_2S , grâce à son affinité pour la structure microporeuse de l'IRH-1.

V. Conclusions

En résumé, cette étude a permis de démontrer le potentiel du MOF IRH-1 pour la séparation des mélanges de gaz binaires de CH₄/H₂S grâce aux résultats obtenus par simulation GCMC. Les isothermes simulés pour les gaz purs ont été comparés avec les données collectées expérimentalement et ils étaient en bon accord. L'IRH-1 représente une capacité d'adsorption élevée pour le H₂S à 100 kPa et 298 K qui atteignent 2,68 mmol/g. Le calcul des énergies moyennes d'adsorption a indiqué un processus de physisorption pour le H₂S (ΔE 20 kJ/mol). Le matériau IRH-1 a démontré une allure d'adsorption rapide à bases pressions et des capacités d'adsorption élevées pour le H₂S par rapport au CH₄. Particulièrement à 100 kPa, l'IRH-1 présente des capacités simulées qui varient entre 2,0 et 2.5 mmol/g en H₂S par rapport à des capacités inférieures à 0,13 mmol/g en CH₄ pour les mélanges à 5 %, 10 %, 15 % et 20 % en H₂S. L'IRH-1 présente des sélectivités remarquables en H₂S pour tous les mélanges CH₄/H₂S étudiés. À 100 kPa, les facteurs de sélectivité atteignaient 357, 350, 346 et 345 pour les mélanges à 5 %, 10 %, 15 % et 20 % de H₂S, respectivement. Les données de simulation ont été reliées aux propriétés structurales du MOF IRH-1, plus particulièrement à son potentiel de surface et à sa taille de pores, ce qui a augmenté l'adsorption sélective des molécules polaires du H₂S de diamètre cinétique convenable aux pores de l'IRH-1.

Références

- (1) Ahmed, S. F.; Mofijur, M.; Tarannum, K.; Chowdhury, A. T.; Rafa, N.; Nuzhat, S.; Kumar, P. S.; Vo, D. V. N.; Lichtfouse, E.; Mahlia, T. M. I. Biogas Upgrading, Economy and Utilization: A Review. *Environmental Chemistry Letters* 2021 19:6 2021, 19 (6), 4137–4164. <https://doi.org/10.1007/S10311-021-01292-X>.
- (2) Khan, A.; Qyyum, M. A.; Saulat, H.; Ahmad, R.; Peng, X. S.; Lee, M. Metal–Organic Frameworks for Biogas Upgrading: Recent Advancements, Challenges, and Future Recommendations. *Appl Mater Today* 2021, 22, 100925. <https://doi.org/10.1016/J.APMT.2020.100925>.
- (3) Crittenden, J. C.; White, H. S. Harnessing Energy for a Sustainable World. *J Am Chem Soc* 2010, 132 (13), 4503–4505. <https://doi.org/10.1021/JA1017738>.
- (4) Masuk, N. I.; Mostakim, K.; Kanka, S. D. Performance and Emission Characteristic Analysis of a Gasoline Engine Utilizing Different Types of Alternative Fuels: A Comprehensive Review. *Energy and Fuels* 2021, 35 (6), 4644–4669. <https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.0C04112>.
- (5) Prussi, M.; Padella, M.; Conton, M.; Postma, E. D.; Lonza, L. Review of Technologies for Biomethane Production and Assessment of Eu Transport Share in 2030. *J Clean Prod* 2019, 222, 565. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.02.271>.
- (6) Franco, A. C.; Franco, L. S.; Tesser, D. P.; Salvador, R.; de Francisco, A. C.; Picinin, C. T.; Piekarski, C. M. Advances and Challenges on the Technologies and Applications of Biomethane. <https://doi.org/10.1080/15567036.2021.1899341>.
- (7) Wee, H. M.; Yang, W. H.; Chou, C. W.; Padilan, M. v. Renewable Energy Supply Chains, Performance, Application Barriers, and Strategies for Further Development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2012, 16 (8), 5451–5465. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2012.06.006>.
- (8) Scheitrum, D.; Myers Jaffe, A.; Dominguez-Faus, R.; Parker, N. California Low Carbon Fuel Policies and Natural Gas Fueling Infrastructure: Synergies and Challenges to Expanding the Use of RNG in Transportation. *Energy Policy* 2017, 110, 355–364. <https://doi.org/10.1016/J.ENPOL.2017.08.034>.

- (9) Nordahl, S. L.; Devkota, J. P.; Amirebrahimi, J.; Smith, S. J.; Breunig, H. M.; Preble, C. v.; Satchwell, A. J.; Jin, L.; Brown, N. J.; Kirchstetter, T. W.; Scown, C. D. Life-Cycle Greenhouse Gas Emissions and Human Health Trade-Offs of Organic Waste Management Strategies. *Environ Sci Technol* 2020, 54 (15), 9200–9209. <https://doi.org/10.1021/ACS.EST.0C00364>.
- (10) Eker, S.; van Daalen, E. A Model-Based Analysis of Biomethane Production in the Netherlands and the Effectiveness of the Subsidization Policy under Uncertainty. *Energy Policy* 2015, 82 (1), 178–196. <https://doi.org/10.1016/J.ENPOL.2015.03.019>.
- (11) Prussi, M.; Padella, M.; Conton, M.; Postma, E. D.; Lonza, L. Review of Technologies for Biomethane Production and Assessment of Eu Transport Share in 2030. *J Clean Prod* 2019, 222, 565–572. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2019.02.271>.
- (12) Thanarasu, A.; Periyasamy, K.; Thamizhakaran Stanley, J.; Devaraj, K.; Periyaraman, P.; Dhanasekaran, A.; Subramanian, S. Anaerobic Codigestion of Alkali-Pretreated Prosopis Juliflora Biomass with Sewage Sludge for Biomethane Production. *Energy and Fuels* 2019, 7357–7365. <https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.9B00836>.
- (13) Bose, A.; Oshea, R.; Lin, R.; Murphy, J. D. Design, Commissioning, and Performance Assessment of a Lab-Scale Bubble Column Reactor for Photosynthetic Biogas Upgrading with *Spirulina Platensis*. *Ind Eng Chem Res* 2021, 60 (15), 5688–5704. <https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.0C05974>.
- (14) Guan, R.; Gu, J.; Wachemo, A. C.; Yuan, H.; Li, X. Novel Insights into Anaerobic Digestion of Rice Straw Using Combined Pretreatment with CaO and the Liquid Fraction of Digestate: Anaerobic Digestion Performance and Kinetic Analysis. *Energy and Fuels* 2020, 34 (2), 1119–1130. <https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.9B02104>.
- (15) Canevesi, R. L. S.; Andreassen, K. A.; da Silva, E. A.; Borba, C. E.; Grande, C. A. Pressure Swing Adsorption for Biogas Upgrading with Carbon Molecular Sieve. *Ind Eng Chem Res* 2018, 57 (23), 8057–8067. <https://doi.org/10.1021/ACS.IECR.8B00996>.

- (16) Vrbová, V.; Ciahotný, K. Upgrading Biogas to Biomethane Using Membrane Separation. *Energy and Fuels* 2017, 31 (9), 9393–9401. <https://doi.org/10.1021/ACS.ENERGYFUELS.7B00120>.
- (17) Martins, J. A.; Miguel, C. v.; Rodrigues, A. E.; Madeira, L. M. Novel Adsorption-Reaction Process for Biomethane Purification/Production and Renewable Energy Storage. *ACS Sustain Chem Eng* 2022, 10 (24), 7833–7851. <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.1C06844>.
- (18) Dörr, H.; Koturbash, T.; Kutcherov, V. Review of Impacts of Gas Qualities with Regard to Quality Determination and Energy Metering of Natural Gas. *Meas Sci Technol* 2019, 30 (2), 022001. <https://doi.org/10.1088/1361-6501/AAEEF4>.
- (19) Alcheikhhamdon, Y.; Hoorfar, M. Natural Gas Quality Enhancement: A Review of the Conventional Treatment Processes, and the Industrial Challenges Facing Emerging Technologies. *J Nat Gas Sci Eng* 2016, 34, 689–701. <https://doi.org/10.1016/J.JNGSE.2016.07.034>.
- (20) Chaczykowski, M.; Zarodkiewicz, P. Simulation of Natural Gas Quality Distribution for Pipeline Systems. *Energy* 2017, 134, 681–698. <https://doi.org/10.1016/J.ENERGY.2017.06.020>.
- (21) Natusch, D. F. S.; Sewell, J. R.; Tanner, R. L. Determination of Hydrogen Sulfide in Air—An Assessment of Impregnated Paper Tape Methods. *Anal Chem* 1974, 46 (3), 410–415. <https://doi.org/10.1021/AC60339A001>.
- (22) Sawaya, A.; Menezes, R. G. Hydrogen Sulfide Toxicity. *StatPearls* 2023.
- (23) Beauchamp, R. O.; Bus, J. S.; Popp, J. A.; Boreiko, C. J.; Andjelkovich, D. A.; Leber, P. A Critical Review of the Literature on Hydrogen Sulfide Toxicity. *Crit Rev Toxicol* 1984, 13 (1), 25–97. <https://doi.org/10.3109/10408448409029321>.
- (24) Li, Y.; Zhang, X.; Lan, J.; Xu, P.; Sun, J. Porous Zn(Bmic)(AT) MOF with Abundant Amino Groups and Open Metal Sites for Efficient Capture and Transformation of CO₂. *Inorg Chem* 2019, 58 (20), 13917–13926. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b01762>.
- (25) Li, X. Y.; Ma, L. N.; Liu, Y.; Hou, L.; Wang, Y. Y.; Zhu, Z. Honeycomb Metal-Organic Framework with Lewis Acidic and Basic Bifunctional Sites: Selective

- Adsorption and CO₂ Catalytic Fixation. *ACS Appl Mater Interfaces* 2018, 10 (13), 10965–10973. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b01291>.
- (26) Wang, X. J.; Li, P. Z.; Chen, Y.; Zhang, Q.; Zhang, H.; Chan, X. X.; Ganguly, R.; Li, Y.; Jiang, J.; Zhao, Y. A Rationally Designed Nitrogen-Rich Metal-Organic Framework and Its Exceptionally High CO₂ and H₂ Uptake Capability. *Scientific Reports* 2013 3:1 2013, 3 (1), 1–5. <https://doi.org/10.1038/srep01149>.
- (27) Li, P. Z.; Wang, X. J.; Zhang, K.; Nalaparaju, A.; Zou, R.; Zou, R.; Jiang, J.; Zhao, Y. “Click”-Extended Nitrogen-Rich Metal–Organic Frameworks and Their High Performance in CO₂-Selective Capture. *Chemical Communications* 2014, 50 (36), 4683–4685. <https://doi.org/10.1039/C3CC49457H>.
- (28) Martínez-Ahumada, E.; López-Olvera, A.; Jancik, V.; Sánchez-Bautista, J. E.; González-Zamora, E.; Martis, V.; Williams, D. R.; Ibarra, I. A. MOF Materials for the Capture of Highly Toxic H₂S and SO₂. *Organometallics* 2020, 39 (7), 883–915. <https://doi.org/10.1021/ACS.ORGANOMET.9B00735>.
- (29) Mohan, M.; Essalhi, M.; Durette, D.; Rana, L. K.; Ayevide, F. K.; Maris, T.; Duong, A. A Rational Design of Microporous Nitrogen-Rich Lanthanide Metal-Organic Frameworks for CO₂/CH₄ Separation. *ACS Appl Mater Interfaces* 2020, 12 (45), 50619–50627. <https://doi.org/10.1021/ACSAMI.0C15395>.
- (30) Kim, D.; Liu, X.; Lah, M. S. Topology Analysis of Metal–Organic Frameworks Based on Metal–Organic Polyhedra as Secondary or Tertiary Building Units. *Inorg Chem Front* 2015, 2 (4), 336–360. <https://doi.org/10.1039/C4QI00236A>.
- (31) O’Keeffe, M.; Peskov, M. A.; Ramsden, S. J.; Yaghi, O. M. The Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR) Database of, and Symbols for, Crystal Nets. *Acc Chem Res* 2008, 41 (12), 1782–1789. <https://doi.org/10.1021/AR800124U>.
- (32) Spek, A. L. Single-Crystal Structure Validation with the Program PLATON. *J. Appl. Cryst* 2003, 36, 7–13.
- (33) Rappé, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, W. A.; Skiff, W. M. UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations. *J Am Chem Soc* 1992, 114 (25), 10024–10035. <https://doi.org/10.1021/JA00051A040>.

- (34) Kamath, G.; Lubna, N.; Potoff, J. J. Effect of Partial Charge Parametrization on the Fluid Phase Behavior of Hydrogen Sulfide. *Journal of Chemical Physics* 2005, 123 (12). <https://doi.org/10.1063/1.2049278/840162>.
- (35) G. Martin, M.; Ilja Siepmann, J. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-Alkanes. *J Phys Chem B* 1998, 102 (14), 2569–2577. <https://doi.org/10.1021/jp972543+>.
- (36) Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard, W. A. DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations. *Journal of Physical Chemistry* 1990, 94 (26), 8897–8909. <https://doi.org/10.1021/J100389A010>.
- (37) Hamon, L.; Leclerc, H.; Ghoufi, A.; Oliviero, L.; Travert, A.; Lavalley, J. C.; Devic, T.; Serre, C.; Férey, G.; De Weireld, G.; Vimont, A.; Maurin, G. Molecular Insight into the Adsorption of H₂S in the Flexible MIL-53(Cr) and Rigid MIL-47(V) MOFs: Infrared Spectroscopy Combined to Molecular Simulations. *Journal of Physical Chemistry C* 2011, 115 (5), 2047–2056. <https://doi.org/10.1021/JP1092724>.
- (38) Al-Jadir, T. M.; Siperstein, F. R. Modeling and Simulation of Adsorption of Methane, Ethane, Hydrogen Sulfide and Water from Natural Gas in (FP)YEu Metal–Organic Framework. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 2019, 579 (1), 012020. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/579/1/012020>.
- (39) Li, Z.; Liao, F.; Jiang, F.; Liu, B.; Ban, S.; Chen, G.; Sun, C.; Xiao, P.; Sun, Y. Capture of H₂S and SO₂ from Trace Sulfur Containing Gas Mixture by Functionalized UiO-66(Zr) Materials: A Molecular Simulation Study. *Fluid Phase Equilib* 2016, 427, 259–267. <https://doi.org/10.1016/J.FLUID.2016.07.020>.
- (40) Aimoli, C. G.; Maginn, E. J.; Abreu, C. R. A. Force Field Comparison and Thermodynamic Property Calculation of Supercritical CO₂ and CH₄ Using Molecular Dynamics Simulations. *Fluid Phase Equilib* 2014, 368, 80–90. <https://doi.org/10.1016/J.FLUID.2014.02.001>.
- (41) Yang, Q.; Guillerm, V.; Ragon, F.; Wiersum, A. D.; Llewellyn, P. L.; Zhong, C.; Devic, T.; Serre, C.; Maurin, G. CH₄ Storage and CO₂ Capture in Highly Porous Zirconium Oxide Based Metal–Organic Frameworks. *Chemical Communications* 2012, 48 (79), 9831–9833. <https://doi.org/10.1039/C2CC34714H>.

- (42) Rosenbach, N.; Jobic, H.; Ghoufi, A.; Salles, F.; Maurin, G.; Bourrelly, S.; Llewellyn, P. L.; Devic, T.; Serre, C.; Férey, G. Quasi-Elastic Neutron Scattering and Molecular Dynamics Study of Methane Diffusion in Metal Organic Frameworks MIL-47(V) and MIL-53(Cr). *Angewandte Chemie International Edition* 2008, 47 (35), 6611–6615. <https://doi.org/10.1002/ANIE.200801748>.
- (43) Li, C.; Li, L.; Kang, T. Measurement and Modeling of the Adsorption Isotherms of CH₄ and C₂H₆ on Shale Samples. *RSC Adv* 2019, 9 (24), 13705–13713. <https://doi.org/10.1039/C9RA01432B>.
- (44) Singh, G.; Lee, J.; Karakoti, A.; Bahadur, R.; Yi, J.; Zhao, D.; Albahily, K.; Vinu, A. Emerging Trends in Porous Materials for CO₂ capture and Conversion. *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry July 7, 2020, pp 4360–4404. <https://doi.org/10.1039/d0cs00075b>.
- (45) Radzig, A. A.; Smirnov, B. M. Reference Data on Atoms, Molecules, and Ions. 1985, 31. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-82048-9>.
- (46) A. J. Cruz, J. Pires, A. P. Carvalho and M. B. De Carvalho, *Adsorption*, 2005, 11, 569–576. <https://doi.org/10.1007/S10450-005-5614-3>.
- (47) C. Petit, B. Mendoza and T. J. Bandoz, *ChemPhysChem*, 2010, 11, 3678–3684. <https://doi.org/10.1002/CPHC.201000689>.
- (48) S. Vaesen, V. Guillermin, Q. Yang, A. D. Wiersum, B. Marszalek, B. Gil, A. Vimont, M. Daturi, T. Devic, P. L. Llewellyn, C. Serre, G. Maurin and G. De Weireld, *Chemical Communications*, 2013, 49, 10082–10084. <https://doi.org/10.1039/C3CC45828H>.
- (49) T. L. Easun, F. Moreau, Y. Yan, S. Yang and M. Schröder, *Chem Soc Rev*, 2017, 46, 239–274. <https://doi.org/10.1039/C6CS00603E>.
- (50) M. L. Díaz-Ramírez, E. Sánchez-González, J. R. Álvarez, G. A. González-Martínez, S. Horike, K. Kadota, K. Sumida, E. González-Zamora, M. A. Springuel-Huet, A. Gutiérrez-Alejandre, V. Jancik, S. Furukawa, S. Kitagawa, I. A. Ibarra and E. Lima, *J Mater Chem A Mater*, 2019, 7, 15101–15112. <https://doi.org/10.1039/C9TA02237F>.

- (51) Farrukh, S.; Fan, X.; Mustafa, K.; Hussain, A.; Ayoub, M.; Younas, M. Physisorption. *Green Energy and Technology* 2021, 73–82. https://doi.org/10.1007/978-3-030-60402-8_7.
- (52) Huber, F.; Berwanger, J.; Polesya, S.; Mankovsky, S.; Ebert, H.; Giessibl, F. J. Chemical Bond Formation Showing a Transition from Physisorption to Chemisorption. *Science* (1979) 2019, 366 (6462), 235–238. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.AAY3444>.
- (53) Lee, S.; Lee, J. H.; Kim, J. User-Friendly Graphical User Interface Software for Ideal Adsorbed Solution Theory Calculations. *Korean Journal of Chemical Engineering* 2018, 35 (1), 214–221. <https://doi.org/10.1007/S11814-017-0269-9>.
- (54) Wang, J.; Wei, Y.; Ma, Z. Modified Dual-Site Langmuir Adsorption Equilibrium Models from A GCMC Molecular Simulation. *Applied Sciences* 2020, Vol. 10, Page 1311 2020, 10 (4), 1311. <https://doi.org/10.3390/APP10041311>.

Chapitre VI. Conclusions et perspectives

I. Conclusions

Bien que l'évolution scientifique ait apporté plusieurs développements importants facilitant la vie sur le globe, elle a été bâtie sur la consommation des énergies polluantes, causant ainsi de grands bouleversements pour l'environnement. Par conséquent, la communauté scientifique s'est engagée à développer des solutions efficaces pour lutter contre les changements climatiques et résoudre la crise énergétique. La vision stratégique adoptée vise l'électrification des systèmes et l'utilisation de l'hydrogène vert, l'énergie solaire, hydroélectrique et éolienne comme sources vertes de production d'énergie électrique. Dans ce cadre, les MOFs ont démontré des performances remarquables pour plusieurs applications qui soutient la transition énergétique, notamment la conversion, le stockage et le transport des énergies, ainsi que la séparation et la capture des gaz polluants. Particulièrement, les MOFs microporeux qui ont un grand potentiel pour être appliqués en adsorption et en séparation des gaz. La conception et la synthèse des MOFs microporeux dotés des fonctionnalités requises pour la capture et la séparation des gaz sont de plus en plus développés, notamment les progrès scientifiques établis dans le domaine de chimie de coordination pour comprendre les mécanismes derrière la synthèse et la formation des structures de coordination organométalliques.

Les propriétés structurelles des MOFs proviennent principalement des structures des ligands organiques à la base de leurs synthèses. Plusieurs types de ligands polydentés ont été utilisés avec succès pour augmenter la stabilité chimique et thermique des MOFs ainsi que leur capacité de rétention sélective des molécules de gaz. Les études réalisées dans le cadre de cette thèse visaient à concevoir des MOFs microporeux à base du ligand cyamelurate, étudier leurs structures et propriétés ainsi que d'évaluer leur potentiel pour la capture et la séparation des gaz.

Le travail de recherche représenté dans cette thèse expose plusieurs avantages significatifs de l'introduction du ligand cyamelurate dans la conception et la synthèse des polymères de coordination. L'utilisation de ce ligand comme unité de construction organique a conduit à la création de plusieurs séries de coordination 1D, 2D et 3D ainsi que des MOFs microporeux.

L'étude expérimentale réalisée dans le chapitre 3 décrit la synthèse de quatre nouvelles séries de coordination à base du ligand cyamelurate avec les métaux lanthanoïdes. Ce travail a abouti à plusieurs conclusions : (i) le ligand cyamelurate peut s'associer aux ions lanthanoïdes pour donner quatre séries différentes de réseaux de coordination, la série 1 qui regroupe des complexes de coordination 0D ($\text{Ln} = \text{Pr}^{3+}, \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}, \text{Dy}^{3+}$), la série 2 qui regroupe des structures sous forme des chaînes linéaires 1D ($\text{Ln} = \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$), la série 3 ($\text{Ln} = \text{Ce}^{3+}$) et la série 4 ($\text{Ln} = \text{La}^{3+}$) qui regroupent deux types de polymères de coordination 2D; (ii) Le mode et la géométrie de coordination au tour des centres métalliques sont affectés par le phénomène de contraction des lanthanoïdes; (iii) L'étude de photoluminescence réalisée sur les matériaux Ln-Cy indique un comportement émissif plutôt complexe pour ces derniers où quatre situations sont identifiées : (A) seul le ligand est émissif dans la région visible (La, Gd, Tm), (B) les deux ligands et le métal lanthanide sont émissifs dans la région visible (Yb), (C) seul le métal lanthanide est émissif (Sm, Eu, Tb, Dy, Er), et (D) ni le ligand ni le métal lanthanide ne sont émissifs (Ce, Pr, Ho). Alors que les transferts d'énergie $3\text{Cy}^* \rightarrow \text{Ln}^{3+}$ peuvent expliquer l'absence d'émission de 3Cy^* , l'absence d'émission résultant d'états excités de plus faibles énergies pour plusieurs ions Ln^{3+} est inattendue et suggère des processus non radiatifs simultanés.

Le Chapitre 4 a fait l'objet de l'exploitation des conclusions du chapitre 3 afin de synthétiser des MOFs microporeux pour la capture du CO_2 à partir des mélanges simulant l'air (N_2/CO_2) l'hydrogène (H_2/CO_2) et le biogaz (CH_4/CO_2). L'autoassemblage du ligand cyamelurate avec l'ion néodyme peut mener à des architectures moléculaires qui varient selon les conditions de synthèses influençant la sphère de coordination des ions Nd^{3+} . Deux nouveaux MOFs microporeux (IRH-6 et IRH-7) ont été synthétisés avec deux tailles de pores différentes d'environ 4,9 et 3,6 Å, respectivement. Plusieurs conclusions ont été tirées de ce travail : (i) la détermination des conditions de synthèse optimale pour obtenir des phases pures des MOFs IRH-6 et IRH-7; (ii) l'obtention de pores de MOFs sous forme de tunnels unidirectionnels formés par des ligands cyamelurate interconnectés par des ions Nd^{3+} ; (iii) les deux MOF RH-6 et IRH-7 représentent des capacités d'adsorption élevées pour le CO_2 par rapport à N_2 , H_2 et CH_4 dans des conditions ambiantes de pression et de température; (iv) la simulation GCMC a montré de fortes interactions électrostatiques des molécules du CO_2 autour des molécules H_2O liées aux centres métalliques et des sites

d'azote incorporés dans les canaux microporeux des IRH 6 et 7; (v) l'IAST a prédit une excellente sélectivité en CO₂ des IRH 6 et 7 pour les mélanges binaires CO₂/CH₄ (50:50), CO₂/N₂ (15:85) et CO₂/H₂ (15:85) à 100 kPa et 298 K.

Dans le Chapitre 5, des études théoriques ont été réalisées pour évaluer le potentiel du MOF IRH-1 pour la capture du gaz H₂S à partir des mélanges binaires du CH₄/H₂S simulant la purification du biogaz. Les résultats de simulation par GCMC et IAST ont conduit à : (i) des adsorptions rapides à base pression et des capacités d'adsorption élevées pour le H₂S par rapport au CH₄, particulièrement à 100 kPa. L'IRH-1 représente des capacités entre 2,0 et 2,5 mmol/g en H₂S par rapport à des capacités inférieures à 0,13 mmol/g en CH₄ pour les mélanges à 5%, 10%, 15% et 20% en H₂S; (ii) l'adsorption du H₂S dans les pores de l'IRH-1 est un phénomène de physisorption (ΔE 20 kJ/mol); (iii) des facteurs de sélectivité élevés pour le H₂S dans les mélanges binaires de CH₄/H₂S à des concentrations de 5%, 10%, 15% et 20% en H₂S, enregistrant respectivement des valeurs de 357, 350, 346 et 345 à une pression de 100 kPa et à une température de 298 K.

En résumé, les études expérimentales et théoriques réalisés au cours de cette thèse ont révélé le potentiel prometteur du ligand cyamelurate pour le développement des réseaux de coordination étendus. Les séries Ln-Cy synthétisés ont démontré des propriétés structurales et photo-physiques intéressantes et peuvent servir de nouveaux supports pour les applications de luminescence et détection chimique. Parallèlement, les MOFs à base de ligand cyamelurate ont démontré une adsorption sélective pour le CO₂ et H₂S par rapport aux autres gaz conventionnel tels que le N₂, H₂, et CH₄. Ce type de MOFs seront une source d'inspiration pour le développement de membranes avec les performances requises pour les applications de captures de CO₂ et du H₂S à partir des mélanges de gaz utilisés dans différentes industries. Malgré les avantages majeurs de matériaux IRHs synthétisés en termes de propriétés structurelle et des capacités d'adsorption de gaz, il faut mentionner aussi les grands défis en lien avec ces matériaux. La voie de synthèses utilisée représente quelques défis au niveau du coût énergétique due aux températures de synthèse et d'activation très élevées (de 80 °C à 120 °C), ainsi que l'emploi des solvants toxiques telles que le DMF et le MeOH, ce qui augmente significativement le prix de fabrication de ces matériaux. La mise à grande échelle de la procédure de synthèse peut largement diminuer

le prix de synthèse, cependant il est important d'optimiser les conditions de synthèse en utilisant des voies plus écologiques, surtout au niveau des solvants utilisés (H_2O et EtOH), et diminuer le coût énergétique en diminuant les températures de synthèse et d'activation. En outre, les matériaux IRHs synthétisés compensent considérablement leur coût de fabrication relativement élevé par leur multiple utilisation, soit la capture simultanée de plusieurs gaz potentiellement dangereux pour l'environnement et les installations industrielles.

II. Perspectives

Le travail réalisé dans cette thèse est concentré sur plusieurs axes, notamment la conception et l'étude structurale de nouveaux polymères de coordination et MOFs conçus pour la capture et la séparation des gaz. Bien que l'objectif principal de thèse fût le développement de nouveaux MOFs microporeux dotés de surface et de pores convenables pour la capture du CO_2 , les propriétés intéressantes des matériaux synthétisés suggèrent de nombreuses applications potentielles. Plusieurs perspectives potentielles découlant de cette recherche sont décrits ci-dessous.

Les conclusions tirées de l'étude présentée dans le Chapitre 3, démontrent bien que la coordination du ligand cyamelurate avec les ions Eu^{3+} , Tb^{3+} et Gd^{3+} aboutit à des réseaux structuraux identiques. Parallèlement, ces réseaux représentent des propriétés luminescentes très intéressantes, la présence du ligand cyamelurate dans le squelette de ces matériaux offrent un meilleur transfert d'énergie ce qui amplifie l'émission de lumière. Les trois réseaux à base des ions Eu^{3+} , Tb^{3+} et Gd^{3+} sont des matériaux émissifs de lumière rouge vert et bleu-violet, respectivement. L'incorporation des trois ions Eu^{3+} , Tb^{3+} et Gd^{3+} dans le même réseau structural est une stratégie prometteuse pour concevoir une phase émettrice de lumière blanche pour les applications des diodes émettrices de lumière blanche WLED.

Les résultats des études d'adsorption de gaz pour les deux nouveaux MOFs IRHs 6 et 7 peuvent être potentiellement améliorés par la création des nouveaux sites métalliques ouverts à l'intérieur du réseau de MOFs afin de créer plus d'interactions électrostatiques et augmenter la rétention des molécules de CO_2 dans les pores des deux MOFs. Dans cette perspective, ça sera intéressant d'étudier l'incorporation des nanoparticules métalliques

dans la porosité des IRH 6 et 7, et investiguer l'effet de cette insertion sur les propriétés d'adsorption des gaz des deux MOFs en termes de capacité et de sélectivité d'adsorption de CO₂. Parallèlement la post-modification des IRHs 6 et 7 en évacuant les molécules structurelles du H₂O liés au métal va créer des sites catalytiques et renforcera significativement la conversion électro-catalytique des molécules de CO₂ en d'autres produits valorisés tel que le méthanol, l'acide formique et le monoxyde de carbone.

Plusieurs autres perspectives intéressantes peuvent être réalisées en utilisant les structures organométalliques à base du ligand cyamelurate. La synthèse des réseaux de coordination à base de ligands mixtes est parmi les projets intéressants dans les années à venir. Le ligand cyamelurate peut être couplé avec plusieurs ligands anioniques de type acides carboxyliques ou possédant des groupements donneurs d'azote. Les structures à base de ligands mixtes peuvent être préprogrammés pour aboutir à des réseaux structuraux complexes et fonctionnels et qui répondent aussi aux besoins spécifiques de plusieurs applications potentielles.

Annexes/Appendices

Annexe 1

Informations supplémentaires

Chapitre III

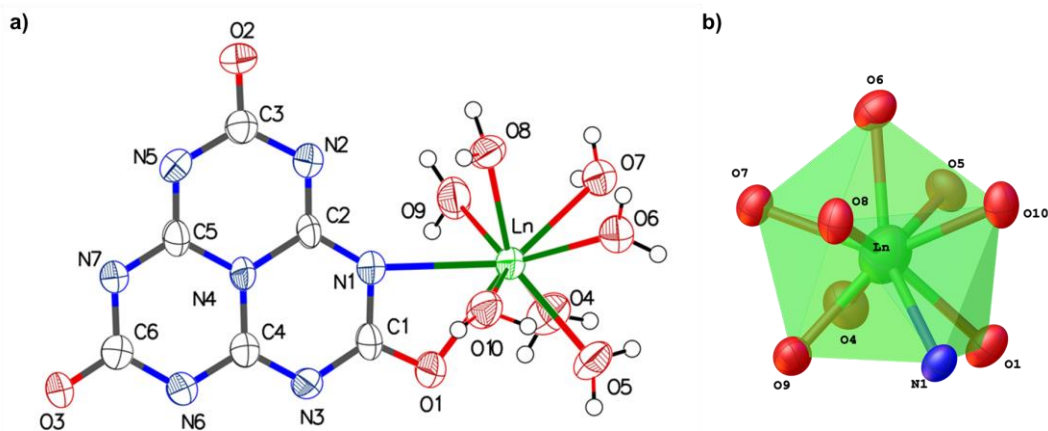


Figure S1. a) Ellipsoïde de déplacement atomique thermique de l'unité asymétrique du Dy-Cy de la série (1) à 50 % de probabilité. b) Environnement de coordination pour le centre métallique Dy dans la structure cristalline de Dy-Cy de la série (1).

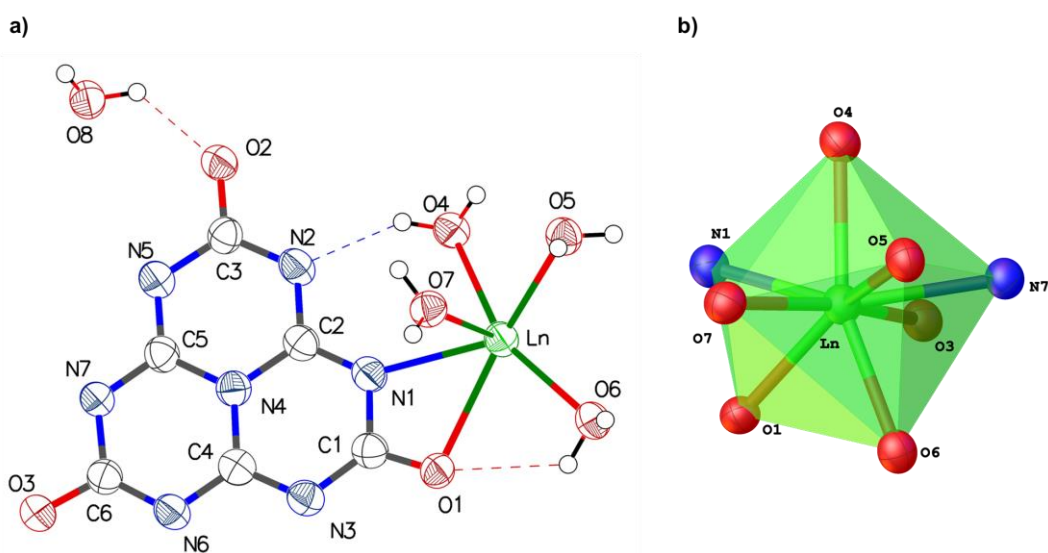


Figure S2. a) Ellipsoïde de déplacement thermique de l'unité asymétrique du Ho-Cy de la série (2) à 50 % de probabilité. b) Environnement de coordination pour le centre métallique Ho dans la structure cristalline de Ho-Cy de la série (2).

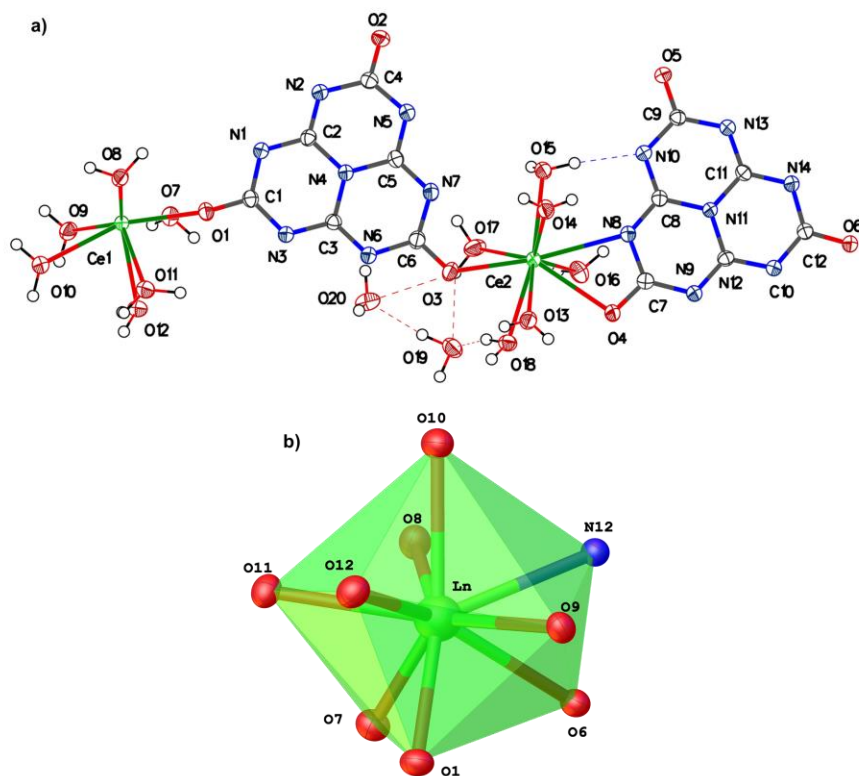


Figure S3. a) Ellipsoïde de déplacement thermique de l'unité asymétrique du Ce-Cy de la série (3) à 50 % de probabilité. b) Environnement de coordination pour le centre métallique Ce dans la structure cristalline de la série (3).

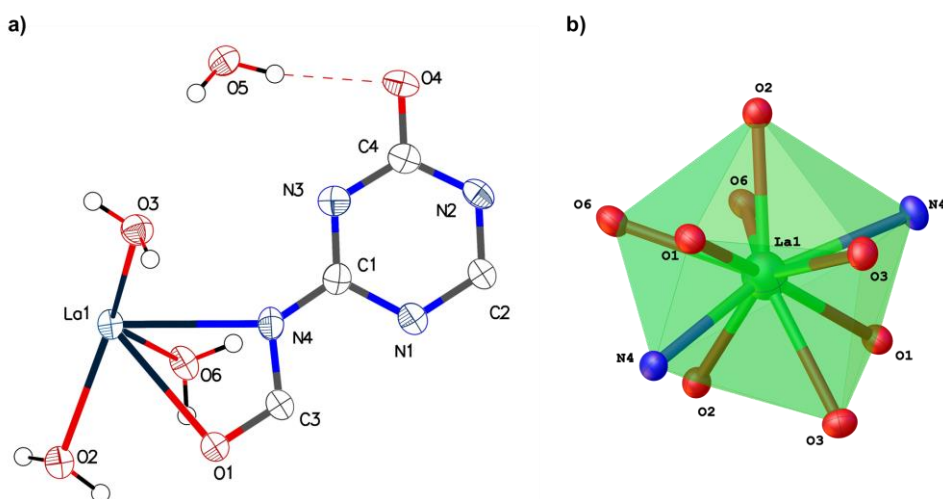


Figure S4. a) Ellipsoïde de déplacement thermique de l'unité asymétrique du La-Cy de la série (4) à 50 % de probabilité. b) Environnement de coordination pour le centre métallique La dans la structure cristalline de la série (4)

Table S1. Données cristallographiques des structures Ln-Cy (série 1).

| Identification code | Sm-Cy | Eu-Cy | Tb-Cy | Dy-Cy |
|--|---|---|---|---|
| Empirical formula | C ₆ H ₁₄ N ₇ O ₁₀ Sm | C ₆ H ₁₄ N ₇ O ₁₀ Eu | C ₆ H ₁₄ N ₇ O ₁₀ Tb | C ₆ H ₁₄ N ₇ O ₁₀ Dy |
| CCDC number | 2178361 | 2178362 | 2178359 | 2178360 |
| Formula weight | 494.59 | 496.20 | 503.16 | 506.74 |
| Temperature/K | 298 | 295 | 298 | 295 |
| Crystal system | monoclinic | monoclinic | monoclinic | monoclinic |
| Space group | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> |
| a/Å | 11.9028(6) | 11.8872(6) | 11.8582(4) | 11.8401(11) |
| b/Å | 6.8680(3) | 6.8605(3) | 6.8416(2) | 6.8183(7) |
| c/Å | 16.7913(8) | 16.7718(8) | 16.6967(5) | 16.6650(16) |
| α/° | 90 | 90 | 90 | 90 |
| β/° | 93.617(2) | 93.608(2) | 93.700(1) | 93.753(4) |
| γ/° | 90 | 90 | 90 | 90 |
| Volume/Å³ | 1369.93(11) | 1365.07(11) | 1351.76(7) | 1342.5(2) |
| Z | 4 | 4 | 4 | 2 4 |
| ρ_{calc}/cm³ | 2.398 | 2.414 | 2.472 | 2.507 |
| μ/mm⁻¹ | 32.936 | 33.639 | 26.484 | 30.541 |
| F(000) | 964.0 | 968.0 | 976.0 | 980.0 |
| Radiation | CuKα (λ = 1.54178) | CuKα (λ = 1.54178) | CuKα (λ = 1.54178) | CuKα (λ = 1.54178) |
| 2θ range for data collection/° | 8.848 to 140.184 | 8.86 to 141.39 | 8.882 to 140.274 | 8.892 to 140.642 |
| Reflections collected | 35375 | 23809 | 24483 | 18994 |
| Independent reflections | 2614 [R _{int} = 0.0372, R _{sigma} = 0.0135] | 2598 [R _{int} = 0.0440, R _{sigma} = 0.0222] | 2561 [R _{int} = 0.0402, R _{sigma} = 0.0213] | 2503 [R _{int} = 0.0752, R _{sigma} = 0.0442] |

| | | | | |
|---|--|--|--|--|
| Goodness-of-fit on F² | 1.036 | 1.043 | 1.053 | 1.108 |
| Final R indexes [I>2σ (I)] | R ₁ = 0.0206, wR ₂ = 0.0571 | R ₁ = 0.0331, wR ₂ = 0.0769 | R ₁ = 0.0248, wR ₂ = 0.0616 | R ₁ = 0.0714, wR ₂ = 0.1944 |
| Final R indexes [all data] | R ₁ = 0.0207, wR ₂ = 0.0571 | R ₁ = 0.0339, wR ₂ = 0.0774 | R ₁ = 0.0265, wR ₂ = 0.0626 | R ₁ = 0.0787, wR ₂ = 0.2056 |

Table S2. Données cristallographiques des structures Ln-Cy (série 2).

| Identification code | Ho-Cy | Er-Cy | Yb-Cy |
|---|---|---|---|
| Empirical formula | C ₆ H ₁₀ N ₇ O ₈ Ho | C ₆ H ₁₀ N ₇ O ₈ Er | C ₆ H ₁₀ N ₇ O ₈ Yb |
| CCDC number | 2178364 | 2178356 | 2178363 |
| Formula weight | 946.28 | 475.47 | 481.25 |
| Temperature/K | 298 | 100 | 100 |
| Crystal system | monoclinic | monoclinic | monoclinic |
| Space group | Cc | Cc | Cc |
| a/Å | 5.7138(3) | 5.69360(10) | 5.6782(2) |
| b/Å | 12.1155(7) | 12.0266(3) | 12.0332(4) |
| c/Å | 17.6748(10) | 17.6197(4) | 17.5540(6) |
| α/° | 90 | 90 | 90 |
| β/° | 91.136(2) | 90.8670(10) | 90.652(2) |
| γ/° | 90 | 90 | 90 |
| Volume/Å³ | 1223.31(12) | 1206.36(5) | 1199.33(7) |
| Z | 4 | 4 | 4 |
| ρ_{calc}/cm³ | 2.569 | 2.618 | 2.665 |
| μ/mm⁻¹ | 12.716 | 13.558 | 15.071 |
| F(000) | 904.0 | 908.0 | 916.0 |
| Radiation | CuKα (λ = 1.54178) | CuKα (λ = 1.54178) | CuKα (λ = 1.54178) |
| 2θ range for data collection/° | 10.01 to 140.308 | 10.042 to 143.402 | 10.078 to 143.992 |
| Reflections collected | 11086 | 14549 | 20269 |
| Independent reflections | 2228 [R _{int} = 0.0486, R _{sigma} = 0.0272] | 2115 [R _{int} = 0.0186, R _{sigma} = 0.0116] | 2318 [R _{int} = 0.0274, R _{sigma} = 0.0145] |
| Goodness-of-fit on F² | 1.078 | 1.106 | 1.079 |
| Final R indexes [I ≥ 2σ (I)] | R ₁ = 0.0411, wR ₂ = 0.0984 | R ₁ = 0.0246, wR ₂ = 0.0635 | R ₁ = 0.0207, wR ₂ = 0.0518 |

Final R indexes [all data]

$R_1 = 0.0415,$
 $wR_2 = 0.0990$

$R_1 = 0.0246,$
 $wR_2 = 0.0635$

$R_1 = 0.0209,$
 $wR_2 = 0.0519$

Table S3. Données cristallographiques des structures Ln-Cy (série 3).

| Identification code | Ce-Cy |
|---|---|
| Empirical formula | C ₆ H ₁₄ CeN ₇ O ₁₀ |
| CCDC number | 2178358 |
| Formula weight | 484.36 |
| Temperature/K | 150 |
| Crystal system | monoclinic |
| Space group | P2 ₁ /c |
| a/Å | 6.6711(4) |
| b/Å | 19.7592(12) |
| c/Å | 21.1063(13) |
| α/° | 90 |
| β/° | 98.303(2) |
| γ/° | 90 |
| Volume/Å³ | 2753.0(3) |
| Z | 8 |
| ρ_{calc}/cm³ | 2.337 |
| μ/mm⁻¹ | 18.091 |
| F(000) | 1896.0 |
| Radiation | GaKα (λ = 1.34139) |
| 2θ range for data collection/° | 5.356 to 121.44 |
| Index ranges | -8 ≤ h ≤ 8, -25 ≤ k ≤ 25, -27 ≤ l ≤ 27 |
| Reflections collected | 79204 |
| Independent reflections | 6336 [R _{int} = 0.0309, R _{sigma} = 0.0125] |
| Data/restraints/parameters | 6336/0/448 |
| Goodness-of-fit on F² | 1.081 |
| Final R indexes [I ≥ 2σ (I)] | R ₁ = 0.0188, wR ₂ = 0.0502 |
| Final R indexes [all data] | R ₁ = 0.0195, wR ₂ = 0.0506 |

Table S4. Données cristallographiques des structures Ln-Cy (série 4).

| Identification code | La-Cy |
|---|---|
| Empirical formula | C ₆ H ₁₄ LaN ₇ O ₁₀ |
| CCDC number | 2178357 |
| Formula weight | 483.15 |
| Temperature/K | 100 |
| Crystal system | orthorhombic |
| Space group | I2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ |
| a/Å | 6.5379(2) |
| b/Å | 10.6082(3) |
| c/Å | 19.3914(6) |
| α/° | 90 |
| β/° | 90 |
| γ/° | 90 |
| Volume/Å³ | 1344.90(7) |
| Z | 4 |
| ρ_{calc}/cm³ | 2.386 |
| μ/mm⁻¹ | 17.378 |
| F(000) | 944.0 |
| Radiation | GaKα (λ = 1.34139) |
| 2θ range for data collection/° | 7.934 to 109.854 |
| Reflections collected | 11301 |
| Independent reflections | 1269 [R _{int} = 0.0309, R _{sigma} = 0.0157] |
| Goodness-of-fit on F² | 1.095 |
| Final R indexes [I ≥ 2σ (I)] | R ₁ = 0.0403, wR ₂ = 0.0992 |
| Final R indexes [all data] | R ₁ = 0.0403, wR ₂ = 0.0993 |

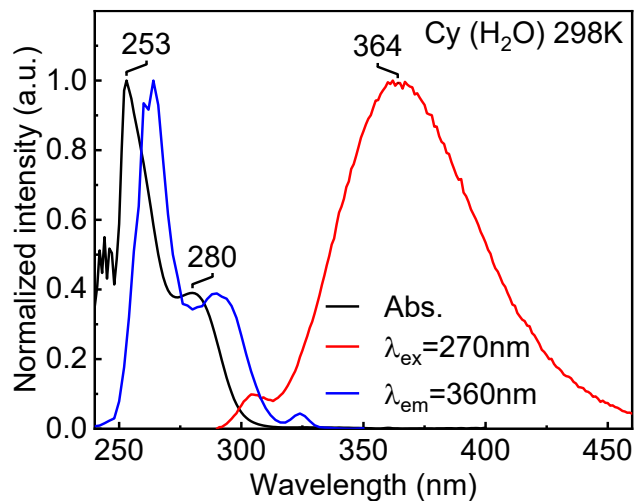


Figure S5. Spectres d'absorption (noir), d'émission (rouge) et d'excitation (bleu) pour K_3Cy en solution dans l'eau à 298 K ($\lambda_{ex} = 270$ nm, $\lambda_{em} = 364$ nm). Le signal faible à ~ 305 nm est suspecté d'être de la fluorescence, et le signal important et intense centré à 364 nm est attribué à une émission de triplet. Malheureusement, le ligand se décompose lors de l'exposition au laser à 266 nm, de sorte que la durée de vie de fluorescence n'est pas accessible.

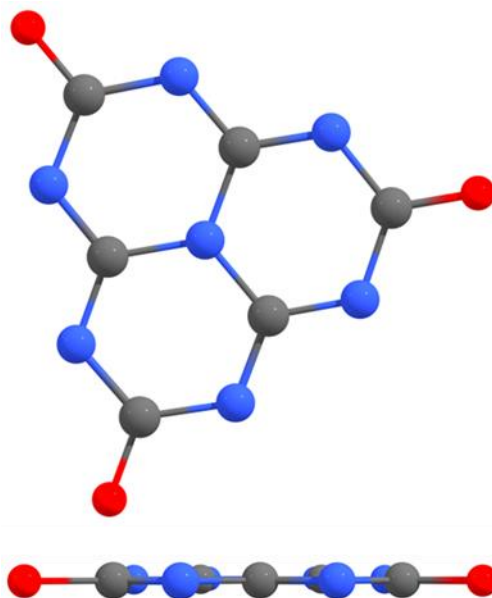


Figure S6. Vue latérale et frontale de la géométrie optimisée de l'anion Cy^{3-} en phase gazeuse.

Table S5. Coordonnées cartésiennes (Å) de la géométrie optimisée Cy^{3-} en phase gazeuse.

| Atomes | X | Y | Z |
|--------|-----------------|----------------|-----------------|
| N | -0.616832047104 | 4.593426455720 | 10.643241677131 |
| N | -2.392938011823 | 4.179950631859 | 12.175222354486 |
| N | -2.601393328827 | 5.897099191815 | 10.457273921951 |
| N | -0.850536754913 | 6.277494976359 | 8.975304675126 |
| N | 1.194261540371 | 4.960235032302 | 9.140301135928 |
| N | 1.392707332124 | 3.321883430688 | 10.778282948480 |
| N | -0.443605631222 | 2.922080382750 | 12.331305935801 |
| O | 1.503605907509 | 1.736624383553 | 12.415036752309 |
| O | -4.268256069265 | 5.459625132085 | 11.951980835584 |
| O | 0.914746741299 | 6.585211070393 | 7.563679330435 |
| C | -1.164439084449 | 3.881151730106 | 11.743329421367 |
| C | -3.110839886592 | 5.184571683521 | 11.536714492874 |
| C | -1.374686841214 | 5.614201193252 | 10.009908851508 |
| C | 0.429182880429 | 5.953775768550 | 8.540049561437 |
| C | 0.688544242850 | 4.284265570210 | 10.175829308703 |
| C | 0.831078298913 | 2.641808627374 | 11.852851066965 |

Table S6. Position de longueur d'onde λ (nm) calculée, force de l'oscillateur (f) et contributions majeures (%) des 100 premières transitions électronique singulet-singulet pour Cy^{3-} en phase gazeuse.

| N°. | λ (nm) | f | Contributions majeures (%) |
|-----|-------------------|--------|---|
| 1 | 289 | 0 | HOMO→LUMO (97%) |
| 2 | 257 | 0 | H-3→LUMO (90%) |
| 3 | 248 | 0 | H-5→LUMO (11%), H-4→LUMO (19%), H-3→L+1 (57%) |
| 4 | 248 | 0 | H-5→LUMO (20%), H-4→LUMO (11%), H-3→L+2 (56%) |
| 5 | 246 | 0.0464 | HOMO→L+1 (87%) |
| 6 | 246 | 0.0463 | HOMO→L+2 (87%) |
| 7 | 244 | 0 | H-4→LUMO (42%), H-3→L+1 (16%) |
| 8 | 244 | 0 | H-5→LUMO (42%), H-3→L+2 (16%) |

| | | | |
|----|-----|------------------|---|
| 9 | 241 | 0 | H-6→LUMO (70%) |
| 10 | 235 | 0.0092 | H-5→L+1 (32%), H-5→L+2 (14%), H-4→L+1 (14%), H-4→L+2 (32%) |
| 11 | 234 | 0 | H-8→LUMO (38%), H-6→L+1 (16%) |
| 12 | 234 | 0 | H-9→LUMO (38%), H-6→L+2 (15%) |
| 13 | 231 | 0.05 | H-2→L+1 (10%), H-1→LUMO (74%), H-1→L+2 (10%) |
| 14 | 231 | 0.05 | H-2→LUMO (74%), H-2→L+2 (10%), H-1→L+1 (10%) |
| 15 | 229 | 0 | H-2→L+1 (47%), H-1→L+2 (47%) |
| 16 | 224 | 0 | H-5→L+1 (24%), H-4→LUMO (14%), H-4→L+2 (24%), H-3→L+1 (10%) |
| 17 | 224 | 0 | H-5→LUMO (14%), H-5→L+2 (24%), H-4→L+1 (24%), H-3→L+2 (10%) |
| 18 | 221 | 0 | H-2→L+2 (45%), H-1→L+1 (44%) |
| 19 | 221 | 0 | H-6→LUMO (12%), H-5→L+1 (11%), H-5→L+2 (26%), H-4→L+1 (26%), H-4→L+2 (12%) |
| 20 | 216 | 0.0348 | H-7→L+1 (46%), H-2→L+1 (19%), H-1→L+2 (20%) |
| 21 | 216 | 0.0351 | H-7→L+2 (46%), H-2→L+2 (20%), H-1→L+1 (19%) |
| 22 | 215 | 0 | H-9→L+1 (11%), H-8→L+2 (11%), H-6→L+1 (63%) |
| 23 | 215 | 0 | H-9→L+2 (11%), H-8→L+1 (11%), H-6→L+2 (63%) |
| 24 | 211 | 3E ⁻⁴ | H-9→L+1 (34%), H-9→L+2 (13%), H-8→L+1 (13%), H-8→L+2 (34%) |
| 25 | 205 | 0 | H-9→L+1 (11%), H-9→L+2 (26%), H-8→L+1 (29%), H-8→L+2 (10%), H-6→LUMO (16%) |
| 26 | 205 | 0 | H-9→L+1 (20%), H-9→L+2 (10%), H-8→LUMO (26%), H-8→L+1 (10%), H-8→L+2 (19%) |
| 27 | 205 | 0 | H-9→LUMO (25%), H-9→L+2 (21%), H-8→L+1 (18%), H-8→L+2 (10%) |
| 28 | 201 | 0 | H-7→LUMO (88%) |
| 29 | 197 | 0.9068 | H-7→L+1 (43%), H-2→L+1 (13%), H-1→LUMO (20%), H-1→L+2 (13%) |
| 30 | 197 | 0.9064 | H-7→L+2 (43%), H-2→LUMO (20%), H-2→L+2 (13%), H-1→L+1 (13%) |
| 31 | 180 | 0 | H-10→LUMO (78%) |
| 32 | 180 | 0 | H-11→LUMO (78%) |
| 33 | 174 | 0.0033 | H-12→LUMO (41%), H-11→L+1 (29%), H-10→L+2 (29%) |
| 34 | 174 | 0 | H-11→L+2 (49%), H-10→L+1 (49%) |
| 35 | 170 | 0 | H-11→LUMO (13%), H-11→L+2 (36%), H-10→L+1 (36%) |
| 36 | 170 | 0 | H-11→L+1 (36%), H-10→LUMO (13%), H-10→L+2 (36%) |
| 37 | 164 | 3E ⁻⁴ | H-12→LUMO (57%), H-11→L+1 (21%), H-10→L+2 (21%) |
| 38 | 163 | 0 | H-12→L+1 (87%) |
| 39 | 163 | 0 | H-12→L+2 (87%) |

| | | | |
|----|-----|------------------|---|
| 40 | 153 | 8E ⁻⁴ | HOMO→L+3 (90%) |
| 41 | 153 | 8E ⁻⁴ | HOMO→L+4 (90%) |
| 42 | 152 | 0 | H-3→L+3 (59%), H-3→L+4 (22%) |
| 43 | 152 | 0 | H-3→L+3 (22%), H-3→L+4 (59%) |
| 44 | 150 | 0 | H-14→L+1 (47%), H-13→L+2 (47%) |
| 45 | 150 | 0.0045 | H-13→LUMO (80%) |
| 46 | 150 | 0.0045 | H-14→LUMO (80%) |
| 47 | 148 | 0 | H-5→L+3 (46%), H-4→L+4 (46%) |
| 48 | 146 | 0 | H-6→L+4 (33%), H-5→L+3 (24%), H-4→L+4 (24%) |
| 49 | 146 | 0 | H-6→L+3 (33%), H-5→L+4 (24%), H-4→L+3 (24%) |
| 50 | 145 | 0.0163 | H-14→L+1 (21%), H-13→L+2 (21%), H-2→L+4 (11%), H-1→L+3 (11%) |
| 51 | 145 | 0.0163 | H-14→L+2 (20%), H-13→L+1 (21%), H-2→L+3 (11%), H-1→L+4 (11%) |
| 52 | 145 | 0 | H-9→L+3 (44%), H-8→L+4 (44%) |
| 53 | 144 | 0 | H-14→L+2 (14%), H-13→L+1 (14%), H-2→L+3 (29%), H-1→L+4 (29%) |
| 54 | 143 | 0 | H-2→L+4 (42%), H-1→L+3 (44%) |
| 55 | 143 | 0.0061 | H-5→L+4 (46%), H-4→L+3 (47%) |
| 56 | 143 | 2E ⁻⁴ | H-14→L+1 (14%), H-13→L+2 (14%), H-2→L+4 (22%), H-1→L+3 (20%) |
| 57 | 143 | 2E ⁻⁴ | H-14→L+2 (14%), H-13→L+1 (14%), H-2→L+3 (21%), H-1→L+4 (21%) |
| 58 | 142 | 0 | H-6→L+3 (27%), H-5→L+4 (11%), H-4→L+3 (11%) |
| 59 | 142 | 0 | H-6→L+4 (27%), H-5→L+3 (11%), H-4→L+4 (11%) |
| 60 | 140 | 0 | H-14→L+2 (31%), H-13→L+1 (31%), H-2→L+3 (11%), H-1→L+4 (11%) |
| 61 | 137 | 0.008 | H-15→L+1 (20%), H-7→L+3 (31%), H-7→L+4 (43%) |
| 62 | 137 | 0.008 | H-15→L+2 (20%), H-7→L+3 (43%), H-7→L+4 (31%) |
| 63 | 136 | 0 | H-9→L+4 (29%), H-8→L+3 (30%), H-6→L+3 (29%) |
| 64 | 136 | 0 | H-9→L+3 (30%), H-8→L+4 (30%), H-6→L+4 (29%) |
| 65 | 134 | 1E ⁻⁴ | H-9→L+4 (48%), H-8→L+3 (47%) |
| 66 | 134 | 0 | H-15→LUMO (90%) |
| 67 | 133 | 0 | HOMO→L+5 (99%) |
| 68 | 132 | 0.0087 | H-15→L+1 (65%), H-7→L+4 (12%) |
| 69 | 132 | 0.0088 | H-15→L+2 (65%), H-7→L+3 (12%) |
| 70 | 131 | 0 | H-17→LUMO (10%), H-16→LUMO (65%) |
| 71 | 131 | 0 | H-17→LUMO (65%), H-16→LUMO (10%) |
| 72 | 127 | 0.0083 | H-20→LUMO (32%), H-17→L+2 (25%), H-16→L+1 (25%) |
| 73 | 126 | 0 | H-17→L+1 (38%), H-17→L+2 (11%), H-16→L+1 (11%), H-16→L+2 (37%) |
| 74 | 126 | 0 | HOMO→L+6 (84%) |
| 75 | 124 | 0 | H-17→L+1 (33%), H-16→L+2 (34%) |

| | | | |
|-----|-----|--------|---|
| 76 | 124 | 0 | H-17→L+2 (34%), H-16→L+1 (34%) |
| 77 | 124 | 0 | H-1→L+5 (83%) |
| 78 | 124 | 0 | H-2→L+5 (84%) |
| 79 | 124 | 0 | H-3→L+5 (89%) |
| 80 | 121 | 0.0127 | H-19→LUMO (13%), H-18→LUMO (28%), H-5→L+5 (20%), H-4→L+5 (30%) |
| 81 | 121 | 0.0126 | H-19→LUMO (28%), H-18→LUMO (14%), H-5→L+5 (30%), H-4→L+5 (20%) |
| 82 | 121 | 0 | H-3→L+6 (64%) |
| 83 | 121 | 0.0172 | H-11→L+3 (10%), H-11→L+4 (38%), H-10→L+3 (38%), H-10→L+4 (10%) |
| 84 | 121 | 0.0022 | H-18→LUMO (39%), H-5→L+5 (15%), H-4→L+5 (10%) |
| 85 | 121 | 0.0023 | H-19→LUMO (39%), H-5→L+5 (10%), H-4→L+5 (15%) |
| 86 | 121 | 0 | H-12→L+4 (13%), H-11→L+3 (28%), H-10→L+4 (28%) |
| 87 | 121 | 0 | H-12→L+3 (13%), H-11→L+4 (28%), H-10→L+3 (28%) |
| 88 | 119 | 0.0089 | H-19→L+1 (16%), H-19→L+2 (19%), H-18→L+1 (21%), H-18→L+2 (14%), H-5→L+5 (15%) |
| 89 | 119 | 0.0089 | H-19→L+1 (20%), H-19→L+2 (15%), H-18→L+1 (15%), H-18→L+2 (20%), H-4→L+5 (15%) |
| 90 | 119 | 0 | H-19→L+1 (15%), H-19→L+2 (22%), H-18→L+1 (20%), H-18→L+2 (16%), H-6→L+5 (12%) |
| 91 | 119 | 0.0019 | H-20→LUMO (64%), H-17→L+2 (13%), H-16→L+1 (13%) |
| 92 | 118 | 0 | H-20→L+1 (33%), H-5→L+6 (29%), H-4→L+6 (10%) |
| 93 | 118 | 0 | H-20→L+2 (32%), H-5→L+6 (10%), H-4→L+6 (29%) |
| 94 | 118 | 0 | H-19→L+1 (27%), H-19→L+2 (20%), H-18→L+1 (20%), H-18→L+2 (27%) |
| 95 | 118 | 0 | H-3→L+6 (18%), HOMO→L+7 (60%) |
| 96 | 118 | 0.0088 | H-1→L+6 (88%) |
| 97 | 118 | 0.0088 | H-2→L+6 (88%) |
| 98 | 118 | 0 | H-20→L+1 (56%), H-5→L+6 (20%) |
| 99 | 118 | 0 | H-20→L+2 (57%), H-4→L+6 (20%) |
| 100 | 117 | 0.0039 | H-7→L+5 (97%) |

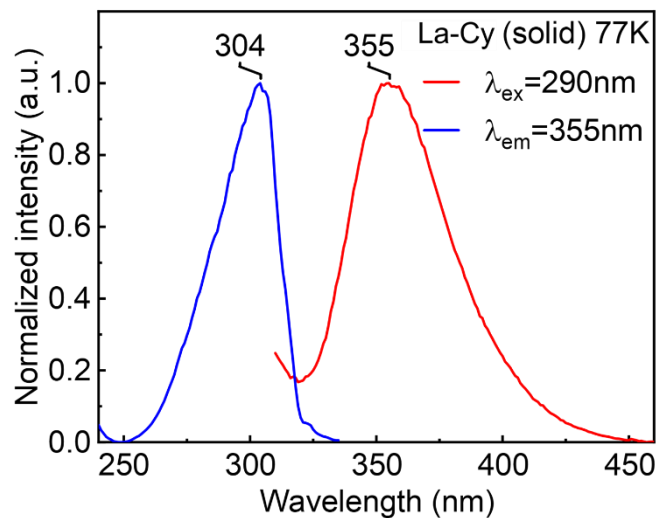


Figure S7. Spectre d'absorption, d'émission et d'excitation à l'état solide pour La-Cy à 298 K ($\lambda_{ex} = 270\text{ nm}$, $\lambda_{em} = 335\text{ nm}$) et 77K ($\lambda_{ex} = 270\text{ nm}$, $\lambda_{em} = 355\text{ nm}$).

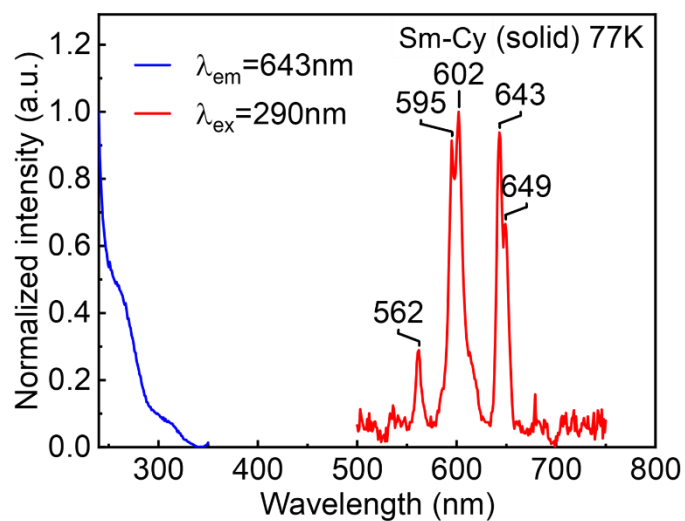


Figure S8. Spectre d'absorption, d'émission et d'excitation à l'état solide pour Sm-Cy à 77K ($\lambda_{ex} = 290\text{ nm}$, $\lambda_{em} = 643\text{ nm}$).

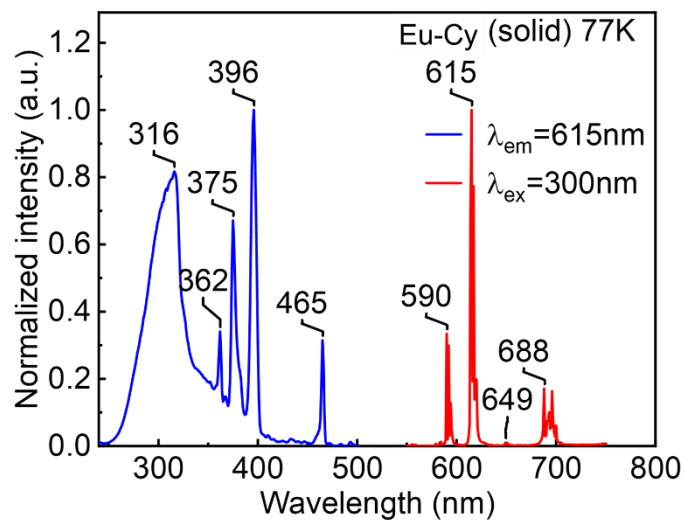


Figure S9. Spectre d'absorption, d'émission et d'excitation à l'état solide pour Eu-Cy à 77K ($\lambda_{ex} = 300 \text{ nm}$, $\lambda_{em} = 615 \text{ nm}$).

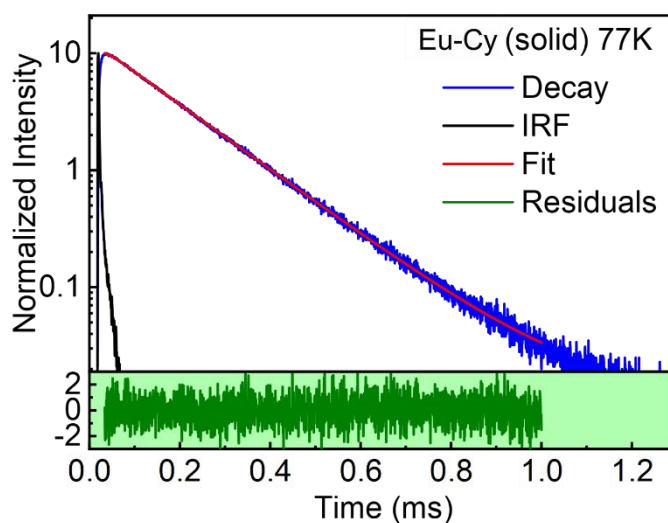


Figure S10. Profil de décroissance de l'intensité d'émission, ajustement, IRF et résidu pour Eu-Cy à 77 K $\lambda = 615 \text{ nm}$ ($\lambda_{ex} = 300 \text{ nm}$), $\tau_e \{f\% \} = 16 \mu\text{s} \{100\}$, $\chi^2 = 1,001$.

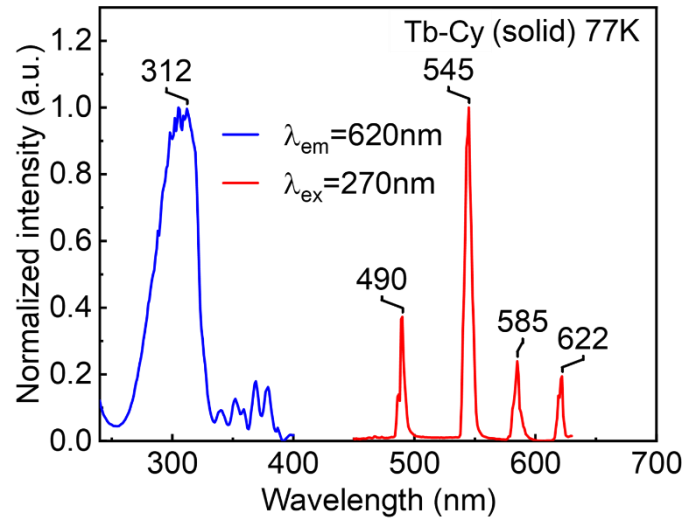


Figure S11. Spectre d'absorption, d'émission et d'excitation à l'état solide pour Tb-Cy à 77K ($\lambda_{ex} = 270$ nm, $\lambda_{em} = 620$ nm).

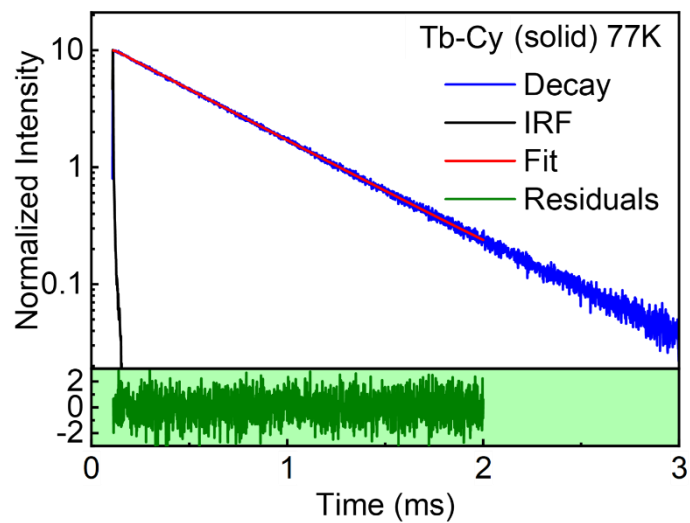


Figure S12. Profil de décroissance de l'intensité d'émission, ajustement, IRF et résidu pour Tb-Cy à 77 K $\lambda = 620$ nm ($\lambda_{ex} = 270$ nm), τ_e {f%} = 50 μs {100}, $\chi^2 = 1,031$.

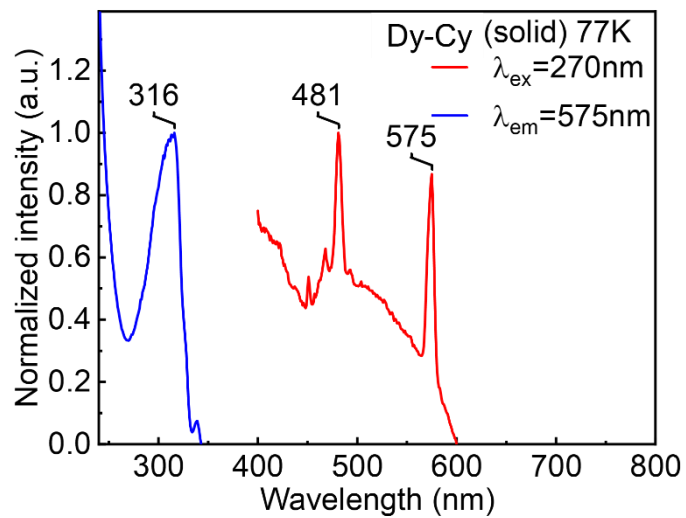


Figure S13. Spectre d'absorption, d'émission et d'excitation à l'état solide pour Dy-Cy à 298 K ($\lambda_{\text{ex}} = 270$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 571$ nm) et 77 K ($\lambda_{\text{ex}} = 270$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 575$ nm).

Annexe 2

Informations supplémentaires

Chapitre IV

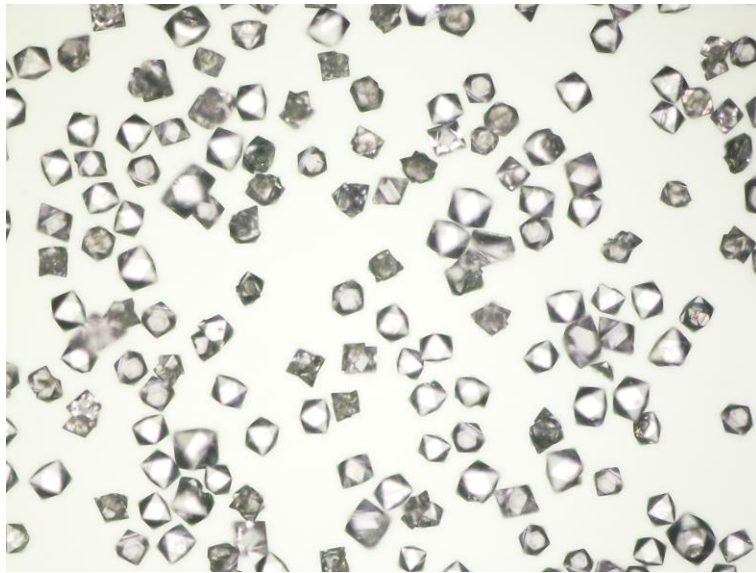


Figure S14. Image optique des cristaux IRH-6 tels que synthétisés.



Figure S15. Image optique des cristaux de Cy-Nd tels que synthétisés.



Figure S16. Image optique des cristaux IRH-7 tels que synthétisés.

Table S7. Données cristallographiques des IRHs (6 et 7).

| | <i>IRH-6</i> | <i>Cy.Nd.7H₂O</i> | <i>IRH-7</i> |
|-------------------------|--|--|--|
| <i>Cell Formula</i> | C ₂₄ H ₃₂ N ₂₈ Nd ₄ O ₂₈ | C ₆ H ₁₄ N ₇ NdO ₁₀ | C ₂₄ H ₃₂ N ₂₈ Nd ₄ O ₂₈ |
| <i>Formula</i> | C ₆ H ₄ N ₇ NdO _{5.2} (H ₂ O) | C ₆ H ₄ N ₇ NdO _{5.7} (H ₂ O) | C ₆ H ₄ N ₇ NdO _{5.2} (H ₂ O) |
| <i>Formula weight</i> | 434.43 | 488.48 | 434.43 |
| <i>CCDC Code</i> | 2104592 | 2104590 | 2104591 |
| <i>Crystal System</i> | Tetragonal | Monoclinic | Orthorhombic |
| <i>Space group</i> | <i>P</i> 4 ₁ 22 | <i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i> | <i>C</i> 222 ₁ |
| <i>a /Å</i> | 8.6409(2) | 11.9718(3) | 11.4684(3) |
| <i>b /Å</i> | 8.6409(2) | 6.8227(2) | 12.9539(3) |
| <i>c /Å</i> | 20.1002(6) | 16.7881(4) | 20.1278(5) |
| <i>α /°</i> | 90 | 90 | 90 |
| <i>β /°</i> | 90 | 93.460(1) | 90 |
| <i>γ /°</i> | 90 | 90 | 90 |
| <i>V /Å³</i> | 1500.78(8) | 1368.75(6) | 2990.20(13) |
| <i>Z</i> | 4 | 4 | 8 |
| <i>T (K)</i> | 100 | 100 | 100 |
| <i>Radiation</i> | Cu Kα (λ = 1.54178) | CuKα (λ = 1.54178) | CuKα (λ = 1.54178) |

| | | | |
|---|--------|--------|--------|
| <i>Meas.</i> | 41941 | 33824 | 31026 |
| <i>Ind.</i> | 1434 | 2605 | 2845 |
| <i>Obs.</i> | 1424 | 2605 | 2845 |
| <i>Goodness-of-fit on F²</i> | 1.062 | 1.051 | 1.138 |
| <i>R_{int}</i> | 0.0340 | 0.0473 | 0.0351 |
| <i>R_σ</i> | 0.0082 | 0.0183 | 0.0144 |
| <i>Param.</i> | 90 | 224 | 238 |
| <i>R₁ / I > 2s(I)</i> | 0.0465 | 0.0227 | 0.0450 |
| <i>wR₂ / I > 2s(I)</i> | 0.1321 | 0.0606 | 0.1077 |
| <i>R₁ (all data)</i> | 0.0466 | 0.0229 | 0.0452 |
| <i>wR₂ (all data)</i> | 0.1321 | 0.0607 | 0.1080 |

Table S8. Longueurs de liaison (Å) observées dans IRH-6.

| Atom | Atom | Length/Å | Atom | Atom | Length/Å |
|-------------|-----------------|-----------------|-------------|-----------------|-----------------|
| Nd1 | O1 ¹ | 2.5729(11) | Nd1 | O3 | 2.489(6) |
| Nd1 | O1 | 2.5729(11) | O1 | C1 | 1.241(13) |
| Nd1 | O2 ² | 2.501(6) | O2 | C4 | 1.248(9) |
| Nd1 | O2 ³ | 2.501(6) | N1 | C1 | 1.354(8) |
| Nd1 | N1 ⁴ | 2.651(6) | N1 | C2 | 1.304(11) |
| Nd1 | N1 | 2.651(6) | N2 | C2 | 1.340(9) |
| Nd1 | N4 ³ | 2.685(7) | N2 | C4 ⁵ | 1.357(11) |
| Nd1 | N4 ² | 2.685(7) | N3 | C2 | 1.403(8) |
| Nd1 | C1 | 3.038(6) | N3 | C2 ⁵ | 1.403(8) |
| Nd1 | C1 ¹ | 3.038(6) | N3 | C3 | 1.406(15) |
| Nd1 | C4 ³ | 3.034(8) | N4 | C3 ⁵ | 1.318(8) |
| Nd1 | C4 ² | 3.034(8) | N4 | C4 | 1.360(10) |
| Nd1 | O3 ⁴ | 2.489(6) | | | |

Symétrie: ¹1-Y,+X,1/4+Z; ²1+X,1-Y,1/2-Z; ³1-Y,1+X,1/4+Z; ⁴+Y,+X,3/4-Z; ⁵+X,1-Y,1/2-Z

Table S9. Angles de liaison (°) observés dans IRH-6.

| Atom | Atom | Atom | Angle/° | Atom | Atom | Atom | Angle/° |
|-------------|-------------|-------------|----------------|-------------|-------------|-------------|----------------|
|-------------|-------------|-------------|----------------|-------------|-------------|-------------|----------------|

| | | | | | | | |
|-----------------------|-----|-----------------|------------|------------------|-----|------------------|------------|
| O1¹ | Nd1 | O1 | 177.5(2) | C4 ³ | Nd1 | C1 ¹ | 119.1(2) |
| O2² | Nd1 | O1 | 118.93(19) | C4 ³ | Nd1 | C4 ² | 87.2(4) |
| O2³ | Nd1 | O1 | 62.91(11) | O3 | Nd1 | O1 ¹ | 63.45(13) |
| O2³ | Nd1 | O1 ¹ | 118.93(19) | O3 ⁴ | Nd1 | O1 ¹ | 115.0(2) |
| O2² | Nd1 | O1 ¹ | 62.91(11) | O3 | Nd1 | O1 | 115.0(2) |
| O2² | Nd1 | O2 ³ | 98.7(4) | O3 ⁴ | Nd1 | O1 | 63.45(13) |
| N1⁴ | Nd1 | O1 ¹ | 50.2(2) | O3 ⁴ | Nd1 | O2 ² | 98.5(3) |
| N1⁴ | Nd1 | O1 | 127.99(13) | O3 | Nd1 | O2 ³ | 98.5(3) |
| N1 | Nd1 | O1 ¹ | 127.99(13) | O3 | Nd1 | O2 ² | 125.48(17) |
| N1 | Nd1 | O1 | 50.2(2) | O3 ⁴ | Nd1 | O2 ³ | 125.48(17) |
| N1 | Nd1 | O2 ³ | 76.3(2) | O3 ⁴ | Nd1 | N1 | 77.3(3) |
| N1 | Nd1 | O2 ² | 169.11(17) | O3 ⁴ | Nd1 | N1 ⁴ | 65.22(18) |
| N1⁴ | Nd1 | O2 ² | 76.3(2) | O3 | Nd1 | N1 ⁴ | 77.3(3) |
| N1⁴ | Nd1 | O2 ³ | 169.11(17) | O3 | Nd1 | N1 | 65.22(18) |
| N1⁴ | Nd1 | N1 | 110.3(3) | O3 ⁴ | Nd1 | N4 ² | 75.8(3) |
| N4³ | Nd1 | O1 | 113.12(15) | O3 | Nd1 | N4 ³ | 75.8(3) |
| N4² | Nd1 | O1 | 68.7(2) | O3 ⁴ | Nd1 | N4 ³ | 172.2(4) |
| N4³ | Nd1 | O1 ¹ | 68.7(2) | O3 | Nd1 | N4 ² | 172.2(4) |
| N4² | Nd1 | O1 ¹ | 113.12(15) | O3 ⁴ | Nd1 | C1 | 68.41(19) |
| N4² | Nd1 | O2 ² | 50.26(18) | O3 ⁴ | Nd1 | C1 ¹ | 91.4(2) |
| N4³ | Nd1 | O2 ³ | 50.26(18) | O3 | Nd1 | C1 ¹ | 68.41(19) |
| N4³ | Nd1 | O2 ² | 76.8(3) | O3 | Nd1 | C1 | 91.4(2) |
| N4² | Nd1 | O2 ³ | 76.8(3) | O3 ⁴ | Nd1 | C4 ³ | 148.79(19) |
| N4² | Nd1 | N1 ⁴ | 106.2(3) | O3 | Nd1 | C4 ² | 148.79(19) |
| N4³ | Nd1 | N1 | 106.2(3) | O3 ⁴ | Nd1 | C4 ² | 87.4(3) |
| N4² | Nd1 | N1 | 118.86(19) | O3 | Nd1 | C4 ³ | 87.4(3) |
| N4³ | Nd1 | N1 ⁴ | 118.86(19) | O3 | Nd1 | O3 ⁴ | 112.0(5) |
| N4³ | Nd1 | N4 ² | 96.4(4) | Nd1 ⁵ | O1 | Nd1 | 160.8(3) |
| C1¹ | Nd1 | O1 ¹ | 23.8(2) | C1 | O1 | Nd1 | 99.61(15) |
| C1¹ | Nd1 | O1 | 154.41(17) | C1 | O1 | Nd1 ⁵ | 99.61(15) |
| C1 | Nd1 | O1 ¹ | 154.41(17) | C4 | O2 | Nd1 ⁶ | 102.9(5) |

| | | | | | | | |
|-----------------|-----|-----------------|------------|------------------|----|------------------|-----------|
| C1 | Nd1 | O1 | 23.8(2) | C1 | N1 | Nd1 | 92.9(5) |
| C1 | Nd1 | O2 ³ | 66.74(15) | C2 | N1 | Nd1 | 149.4(5) |
| C1 ¹ | Nd1 | O2 ³ | 142.7(2) | C2 | N1 | C1 | 117.6(7) |
| C1 ¹ | Nd1 | O2 ² | 66.74(15) | C4 ⁷ | N2 | C2 | 117.1(6) |
| C1 | Nd1 | O2 ² | 142.7(2) | C2 ⁷ | N3 | C2 | 119.4(9) |
| C1 | Nd1 | N1 | 26.4(2) | C3 | N3 | C2 | 120.3(4) |
| C1 | Nd1 | N1 ⁴ | 122.97(16) | C3 | N3 | C2 ⁷ | 120.3(4) |
| C1 ¹ | Nd1 | N1 ⁴ | 26.4(2) | C3 ⁷ | N4 | Nd1 ⁸ | 149.4(6) |
| C1 ¹ | Nd1 | N1 | 122.97(16) | C4 | N4 | Nd1 ⁸ | 91.1(4) |
| C1 | Nd1 | N4 ² | 92.4(2) | C4 | N4 | C3 ⁷ | 119.3(8) |
| C1 ¹ | Nd1 | N4 ³ | 92.4(2) | Nd1 ⁵ | C1 | Nd1 | 113.3(3) |
| C1 | Nd1 | N4 ³ | 111.54(18) | O1 | C1 | Nd1 | 56.63(17) |
| C1 ¹ | Nd1 | N4 ² | 111.54(18) | O1 | C1 | Nd1 ⁵ | 56.63(17) |
| C1 ¹ | Nd1 | C1 | 144.2(2) | N1 | C1 | Nd1 ⁵ | 173.7(6) |
| C4 ² | Nd1 | O1 | 95.3(2) | N1 | C1 | Nd1 | 60.6(4) |
| C4 ² | Nd1 | O1 ¹ | 86.51(13) | N1 ⁷ | C1 | Nd1 | 173.7(6) |
| C4 ³ | Nd1 | O1 | 86.51(13) | N1 ⁷ | C1 | Nd1 ⁵ | 60.6(4) |
| C4 ³ | Nd1 | O1 ¹ | 95.3(2) | N1 | C1 | O1 | 117.3(5) |
| C4 ² | Nd1 | O2 ³ | 88.4(3) | N1 ⁷ | C1 | O1 | 117.3(5) |
| C4 ² | Nd1 | O2 ² | 23.64(17) | N1 ⁷ | C1 | N1 | 125.5(10) |
| C4 ³ | Nd1 | O2 ² | 88.4(3) | N2 | C2 | N1 | 120.2(7) |
| C4 ³ | Nd1 | O2 ³ | 23.64(17) | N3 | C2 | N1 | 119.9(7) |
| C4 ² | Nd1 | N1 ⁴ | 90.2(3) | N3 | C2 | N2 | 119.9(7) |
| C4 ³ | Nd1 | N1 | 90.2(3) | N4 ⁷ | C3 | N3 | 118.6(5) |
| C4 ³ | Nd1 | N1 ⁴ | 145.49(18) | N4 | C3 | N3 | 118.6(5) |
| C4 ² | Nd1 | N1 | 145.49(18) | N4 | C3 | N4 ⁷ | 122.9(11) |
| C4 ² | Nd1 | N4 ³ | 85.9(3) | O2 | C4 | Nd1 ⁸ | 53.5(4) |
| C4 ³ | Nd1 | N4 ² | 85.9(3) | N2 ⁷ | C4 | Nd1 ⁸ | 172.6(6) |
| C4 ² | Nd1 | N4 ² | 26.63(19) | N2 ⁷ | C4 | O2 | 119.5(7) |
| C4 ³ | Nd1 | N4 ³ | 26.63(19) | N4 | C4 | Nd1 ⁸ | 62.2(4) |
| C4 ² | Nd1 | C1 | 119.1(2) | N4 | C4 | O2 | 115.7(7) |

| | | | | | | | |
|-----------------------|-----|-----------------|-----------|----|----|-----------------|----------|
| C4³ | Nd1 | C1 | 87.68(15) | N4 | C4 | N2 ⁷ | 124.8(7) |
| C4² | Nd1 | C1 ¹ | 87.68(15) | | | | |

Symétrie: ¹1-Y,+X,1/4+Z; ²1+X,1-Y,1/2-Z; ³1-Y,1+X,1/4+Z; ⁴+Y,+X,3/4-Z; ⁵+Y,1-X,-1/4+Z; ⁶-1+Y,1-X,-1/4+Z; ⁷+X,1-Y,1/2-Z; ⁸-1+X,1-Y,1/2-Z

Table S10. Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °) de l'IRH-6.

| D | H | A | d(D-H)/Å | d(H-A)/Å | d(D-A)/Å | D-H-A/° |
|-----------|----------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| O3 | H3a | N2 | 0.8199 | 2.136(9) | 2.738(9) | 130.3(4) |
| O3 | H3b | O2 ¹ | 0.8276 | 1.969(7) | 2.791(7) | 171.9(4) |

Symétrie: ¹-X,1-Y,1/2+Z

Table S11. Longueurs de liaison (Å) observées dans IRH-7.

| Atom | Atom | Length/Å | Atom | Atom | Length/Å |
|-------------|-----------------|-----------------|-------------|-----------------|-----------------|
| Nd1 | O1 | 2.502(8) | Nd2 | N6 ⁵ | 2.668(12) |
| Nd1 | O1 ¹ | 2.502(8) | Nd2 | C3 ⁴ | 3.014(12) |
| Nd1 | O3 ² | 2.570(6) | Nd2 | C3 | 3.014(12) |
| Nd1 | O3 ³ | 2.570(6) | O1 | C1 | 1.249(14) |
| Nd1 | O4 ¹ | 2.477(10) | O2 | C3 | 1.256(14) |
| Nd1 | O4 | 2.477(10) | O3 | C5 | 1.258(12) |
| Nd1 | N3 ¹ | 2.691(10) | N1 | C2 | 1.419(13) |
| Nd1 | N3 | 2.691(10) | N1 | C4 | 1.421(14) |
| Nd1 | N7 ³ | 2.670(10) | N1 | C6 | 1.396(13) |
| Nd1 | N7 ² | 2.670(10) | N2 | C1 | 1.351(14) |
| Nd1 | C1 | 3.040(11) | N2 | C6 | 1.32(2) |
| Nd1 | C1 ¹ | 3.040(10) | N3 | C1 | 1.348(15) |
| Nd2 | O2 ⁴ | 2.503(9) | N3 | C2 | 1.292(14) |
| Nd2 | O2 | 2.503(9) | N4 | C2 | 1.329(15) |
| Nd2 | O3 ⁵ | 2.582(6) | N4 | C3 | 1.355(15) |
| Nd2 | O3 ² | 2.582(6) | N5 | C3 | 1.392(15) |
| Nd2 | O5 | 2.471(10) | N5 | C4 | 1.32(2) |
| Nd2 | O5 ⁴ | 2.471(10) | N6 | C4 | 1.297(18) |
| Nd2 | N4 ⁴ | 2.675(11) | N6 | C5 | 1.363(14) |
| Nd2 | N4 | 2.675(11) | N7 | C5 | 1.352(13) |

Nd2 N6² 2.668(12) N7 C6 1.314(16)

Symétrie: ¹+X,1-Y,1-Z; ²1/2+X,1/2+Y,+Z; ³1/2+X,1/2-Y,1-Z; ⁴1-X,+Y,3/2-Z; ⁵1/2-X,1/2+Y,3/2-Z

Table S12. Angles de liaison (°) observés dans IRH-7.

| Atom | Atom | Atom | Angle/° | Atom | Atom | Atom | Angle/° |
|-----------------|------|-----------------|----------|-----------------|------|-----------------|----------|
| O1 | Nd1 | O1 ¹ | 96.4(5) | O3 ² | Nd2 | C3 ⁴ | 87.0(3) |
| O1 | Nd1 | O3 ² | 118.8(2) | O3 ⁵ | Nd2 | C3 ⁴ | 95.0(2) |
| O1 | Nd1 | O3 ³ | 63.4(2) | O3 ² | Nd2 | C3 | 95.0(2) |
| O1 ¹ | Nd1 | O3 ² | 63.4(2) | O5 ⁴ | Nd2 | O2 ⁴ | 98.3(5) |
| O1 ¹ | Nd1 | O3 ³ | 118.8(2) | O5 | Nd2 | O2 | 98.3(5) |
| O1 | Nd1 | N3 | 49.8(3) | O5 ⁴ | Nd2 | O2 | 125.6(3) |
| O1 | Nd1 | N3 ¹ | 76.6(4) | O5 | Nd2 | O2 ⁴ | 125.6(3) |
| O1 ¹ | Nd1 | N3 | 76.6(4) | O5 | Nd2 | O3 ² | 63.8(3) |
| O1 ¹ | Nd1 | N3 ¹ | 49.8(3) | O5 | Nd2 | O3 ⁵ | 114.6(3) |
| O1 | Nd1 | N7 ² | 167.5(3) | O5 ⁴ | Nd2 | O3 ² | 114.6(3) |
| O1 | Nd1 | N7 ³ | 73.6(4) | O5 ⁴ | Nd2 | O3 ⁵ | 63.8(3) |
| O1 ¹ | Nd1 | N7 ² | 73.6(4) | O5 ⁴ | Nd2 | O5 | 113.0(6) |
| O1 ¹ | Nd1 | N7 ³ | 167.5(3) | O5 | Nd2 | N4 | 75.3(4) |
| O1 | Nd1 | C1 ¹ | 87.9(3) | O5 ⁴ | Nd2 | N4 | 171.7(5) |
| O1 ¹ | Nd1 | C1 | 87.9(3) | O5 | Nd2 | N4 ⁴ | 171.7(5) |
| O1 | Nd1 | C1 | 23.6(3) | O5 ⁴ | Nd2 | N4 ⁴ | 75.3(4) |
| O1 ¹ | Nd1 | C1 ¹ | 23.6(3) | O5 | Nd2 | N6 ² | 75.9(4) |
| O3 ³ | Nd1 | O3 ² | 177.1(3) | O5 | Nd2 | N6 ⁵ | 65.0(3) |
| O3 ² | Nd1 | N3 | 69.0(2) | O5 ⁴ | Nd2 | N6 ⁵ | 75.9(4) |
| O3 ² | Nd1 | N3 ¹ | 113.1(3) | O5 ⁴ | Nd2 | N6 ² | 65.0(3) |
| O3 ³ | Nd1 | N3 ¹ | 69.0(2) | O5 ⁴ | Nd2 | C3 ⁴ | 87.6(5) |
| O3 ³ | Nd1 | N3 | 113.1(3) | O5 ⁴ | Nd2 | C3 | 149.0(3) |
| O3 ² | Nd1 | N7 ³ | 127.8(3) | O5 | Nd2 | C3 | 87.6(5) |
| O3 ³ | Nd1 | N7 ² | 127.8(3) | O5 | Nd2 | C3 ⁴ | 149.0(3) |
| O3 ³ | Nd1 | N7 ³ | 50.3(2) | N4 ⁴ | Nd2 | N4 | 96.4(7) |
| O3 ² | Nd1 | N7 ² | 50.3(2) | N4 | Nd2 | C3 ⁴ | 84.7(5) |
| O3 ³ | Nd1 | C1 | 86.8(3) | N4 | Nd2 | C3 | 26.7(3) |

| | | | | | | | |
|-----------------------|-----|-----------------|----------|------------------|-----|------------------|-----------|
| O3² | Nd1 | C1 | 95.3(2) | N4 ⁴ | Nd2 | C3 | 84.7(5) |
| O3² | Nd1 | C1 ¹ | 86.8(3) | N4 ⁴ | Nd2 | C3 ⁴ | 26.7(3) |
| O3³ | Nd1 | C1 ¹ | 95.3(2) | N6 ² | Nd2 | N4 ⁴ | 108.9(5) |
| O4¹ | Nd1 | O1 | 103.1(4) | N6 ⁵ | Nd2 | N4 ⁴ | 118.7(3) |
| O4¹ | Nd1 | O1 ¹ | 125.2(2) | N6 ² | Nd2 | N4 | 118.7(3) |
| O4 | Nd1 | O1 ¹ | 103.1(4) | N6 ⁵ | Nd2 | N4 | 108.9(5) |
| O4 | Nd1 | O1 | 125.2(2) | N6 ² | Nd2 | N6 ⁵ | 105.8(6) |
| O4 | Nd1 | O3 ² | 115.8(3) | N6 ² | Nd2 | C3 | 145.4(3) |
| O4¹ | Nd1 | O3 ² | 62.2(3) | N6 ⁵ | Nd2 | C3 | 93.9(4) |
| O4 | Nd1 | O3 ³ | 62.2(3) | N6 ² | Nd2 | C3 ⁴ | 93.9(4) |
| O4¹ | Nd1 | O3 ³ | 115.8(3) | N6 ⁵ | Nd2 | C3 ⁴ | 145.4(3) |
| O4 | Nd1 | O4 ¹ | 105.9(7) | C3 | Nd2 | C3 ⁴ | 84.7(7) |
| O4 | Nd1 | N3 | 174.6(3) | C1 | O1 | Nd1 | 103.2(7) |
| O4¹ | Nd1 | N3 | 78.4(4) | C3 | O2 | Nd2 | 101.4(7) |
| O4¹ | Nd1 | N3 ¹ | 174.6(3) | Nd1 ⁶ | O3 | Nd2 ⁶ | 160.6(3) |
| O4 | Nd1 | N3 ¹ | 78.3(4) | C5 | O3 | Nd1 ⁶ | 99.9(5) |
| O4¹ | Nd1 | N7 ³ | 65.6(3) | C5 | O3 | Nd2 ⁶ | 99.3(5) |
| O4 | Nd1 | N7 ³ | 77.7(4) | C2 | N1 | C4 | 120.3(9) |
| O4 | Nd1 | N7 ² | 65.6(3) | C6 | N1 | C2 | 119.7(9) |
| O4¹ | Nd1 | N7 ² | 77.7(4) | C6 | N1 | C4 | 119.9(8) |
| O4 | Nd1 | C1 ¹ | 90.4(4) | C6 | N2 | C1 | 117.1(16) |
| O4¹ | Nd1 | C1 ¹ | 148.8(3) | C1 | N3 | Nd1 | 91.4(6) |
| O4¹ | Nd1 | C1 | 90.4(4) | C2 | N3 | Nd1 | 148.2(8) |
| O4 | Nd1 | C1 | 148.8(3) | C2 | N3 | C1 | 120.2(10) |
| N3 | Nd1 | N3 ¹ | 97.7(5) | C2 | N4 | Nd2 | 149.7(8) |
| N3¹ | Nd1 | C1 ¹ | 26.3(3) | C2 | N4 | C3 | 119.6(11) |
| N3 | Nd1 | C1 | 26.3(3) | C3 | N4 | Nd2 | 90.7(7) |
| N3 | Nd1 | C1 ¹ | 87.4(4) | C4 | N5 | C3 | 116.7(16) |
| N3¹ | Nd1 | C1 | 87.4(4) | C4 | N6 | Nd2 ⁶ | 148.9(9) |
| N7² | Nd1 | N3 ¹ | 101.4(3) | C4 | N6 | C5 | 118.5(11) |
| N7² | Nd1 | N3 | 119.1(3) | C5 | N6 | Nd2 ⁶ | 92.6(7) |

| | | | | | | | |
|-----------------------|-----|-----------------|----------|------------------|----|------------------|-----------|
| N7³ | Nd1 | N3 | 101.4(3) | C5 | N7 | Nd1 ⁶ | 92.7(6) |
| N7³ | Nd1 | N3 ¹ | 119.1(3) | C6 | N7 | Nd1 ⁶ | 149.7(8) |
| N7² | Nd1 | N7 ³ | 117.3(6) | C6 | N7 | C5 | 117.4(9) |
| N7² | Nd1 | C1 | 145.3(3) | O1 | C1 | Nd1 | 53.3(5) |
| N7³ | Nd1 | C1 | 85.5(4) | O1 | C1 | N2 | 120.0(13) |
| N7² | Nd1 | C1 ¹ | 85.5(4) | O1 | C1 | N3 | 115.3(9) |
| N7³ | Nd1 | C1 ¹ | 145.3(3) | N2 | C1 | Nd1 | 171.3(11) |
| C1 | Nd1 | C1 ¹ | 88.6(5) | N3 | C1 | Nd1 | 62.2(6) |
| O2 | Nd2 | O2 ⁴ | 97.8(7) | N3 | C1 | N2 | 124.6(13) |
| O2⁴ | Nd2 | O3 ² | 62.9(2) | N3 | C2 | N1 | 118.1(10) |
| O2 | Nd2 | O3 ⁵ | 62.9(2) | N3 | C2 | N4 | 123.9(9) |
| O2⁴ | Nd2 | O3 ⁵ | 119.1(2) | N4 | C2 | N1 | 118.0(10) |
| O2 | Nd2 | O3 ² | 119.1(2) | O2 | C3 | Nd2 | 54.5(6) |
| O2⁴ | Nd2 | N4 | 75.9(5) | O2 | C3 | N4 | 117.0(11) |
| O2 | Nd2 | N4 | 50.8(3) | O2 | C3 | N5 | 118.1(13) |
| O2⁴ | Nd2 | N4 ⁴ | 50.8(3) | N4 | C3 | Nd2 | 62.5(7) |
| O2 | Nd2 | N4 ⁴ | 75.9(5) | N4 | C3 | N5 | 124.8(13) |
| O2 | Nd2 | N6 ⁵ | 79.1(4) | N5 | C3 | Nd2 | 171.3(12) |
| O2 | Nd2 | N6 ² | 169.5(3) | N5 | C4 | N1 | 120.5(11) |
| O2⁴ | Nd2 | N6 ⁵ | 169.4(3) | N6 | C4 | N1 | 118.8(10) |
| O2⁴ | Nd2 | N6 ² | 79.1(4) | N6 | C4 | N5 | 120.7(12) |
| O2⁴ | Nd2 | C3 ⁴ | 24.1(3) | Nd1 ⁶ | C5 | Nd2 ⁶ | 112.8(3) |
| O2 | Nd2 | C3 | 24.1(3) | O3 | C5 | Nd1 ⁶ | 56.2(5) |
| O2⁴ | Nd2 | C3 | 86.6(5) | O3 | C5 | Nd2 ⁶ | 56.7(4) |
| O2 | Nd2 | C3 ⁴ | 86.6(5) | O3 | C5 | N6 | 117.6(9) |
| O3⁵ | Nd2 | O3 ² | 177.4(3) | O3 | C5 | N7 | 117.2(9) |
| O3² | Nd2 | N4 ⁴ | 113.6(3) | N6 | C5 | Nd1 ⁶ | 173.7(7) |
| O3² | Nd2 | N4 | 68.3(3) | N6 | C5 | Nd2 ⁶ | 60.9(6) |
| O3⁵ | Nd2 | N4 ⁴ | 68.3(3) | N7 | C5 | Nd1 ⁶ | 61.0(5) |
| O3⁵ | Nd2 | N4 | 113.6(3) | N7 | C5 | Nd2 ⁶ | 173.7(7) |
| O3⁵ | Nd2 | N6 ⁵ | 50.5(3) | N7 | C5 | N6 | 125.2(9) |

| | | | | | | | |
|-----------------------|-----|-----------------|----------|----|----|----|-----------|
| O3² | Nd2 | N6 ² | 50.5(3) | N2 | C6 | N1 | 120.2(10) |
| O3² | Nd2 | N6 ⁵ | 127.5(3) | N7 | C6 | N1 | 119.9(9) |
| O3⁵ | Nd2 | N6 ² | 127.5(3) | N7 | C6 | N2 | 119.8(11) |
| O3⁵ | Nd2 | C3 | 87.0(3) | | | | |

Symétrie : ¹+X,1-Y,1-Z; ²1/2+X,1/2+Y,+Z; ³1/2+X,1/2-Y,1-Z; ⁴1-X,+Y,3/2-Z; ⁵1/2-X,1/2+Y,3/2-Z; ⁶-1/2+X,-1/2+Y,+Z

Table S13. Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °) de l'IRH-7.

| D | H | A | d(D-H)/Å | d(H-A)/Å | d(D-A)/Å | D-H-A° |
|------------|----------|------------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------|
| O4 | H4A | O2 ¹ | 0.87 | 1.95 | 2.805(13) | 167.6 |
| O4 | H4B | N2 ² | 0.87 | 1.98 | 2.791(17) | 153.6 |
| O5 | H5A | O1 ³ | 0.87 | 2.04 | 2.793(13) | 144.7 |
| O5 | H5B | N5 ⁴ | 0.87 | 1.90 | 2.761(17) | 171.8 |
| O5 | H5B | N6 ⁴ | 0.87 | 2.32 | 2.766(11) | 111.8 |
| O6A | H6AA | O7C | 0.87 | 1.75 | 2.49(14) | 141.1 |
| O6A | H6AB | O2 | 0.87 | 2.62 | 3.18(7) | 122.7 |
| O6A | H6AB | N5 | 0.87 | 2.66 | 3.52(7) | 169.7 |
| O6B | H6B | N5 | 0.87 | 2.48 | 3.33(3) | 164.0 |
| O7A | H7AA | N1 ⁵ | 0.87 | 2.45 | 3.24(7) | 150.4 |
| O7B | H7BA | O5 | 0.87 | 2.23 | 3.10(9) | 173.9 |
| O7B | H7BB | O8A | 0.87 | 2.31 | 3.16(11) | 167.4 |
| O7C | H7CA | O6A ⁶ | 0.83 | 2.27 | 3.10(12) | 177.6 |
| O7C | H7CB | N5 ⁴ | 0.87 | 2.38 | 3.25(10) | 177.7 |
| O8A | H8A | O7A ³ | 0.86 | 2.52 | 3.36(9) | 164.3 |
| O8A | H8A | O7B ³ | 0.86 | 2.54 | 3.16(11) | 129.9 |
| O8B | H8BA | O7C | 0.87 | 2.61 | 3.47(12) | 168.9 |
| O8B | H8BB | N1 | 0.87 | 2.40 | 3.27(10) | 171.8 |
| O8C | H8CA | O7A | 0.87 | 2.53 | 3.38(10) | 165.1 |
| O8C | H8CA | O7B | 0.87 | 2.54 | 3.37(13) | 158.8 |
| O8C | H8CB | O8A | 0.87 | 1.73 | 2.25(11) | 116.1 |

Symétrie: ¹1-X,1-Y,-1/2+Z; ²1/2+X,1/2+Y,+Z; ³+X,1-Y,1-Z; ⁴1/2-X,1/2+Y,3/2-Z; ⁵-1/2+X,1/2+Y,+Z; ⁶-X,+Y,3/2-Z

Table S14. Longueurs de liaison (Å) observées dans Cy-Nd.

| Atom | Atom | Length/Å | Atom | Atom | Length/Å |
|------|------|------------|------|------|----------|
| Nd1 | O1 | 2.5017(17) | N1 | C2 | 1.336(3) |
| Nd1 | O4 | 2.4740(18) | N2 | C2 | 1.321(3) |
| Nd1 | O5 | 2.5107(19) | N2 | C3 | 1.361(4) |
| Nd1 | O6 | 2.4507(17) | N3 | C1 | 1.358(3) |
| Nd1 | O7 | 2.5401(18) | N3 | C4 | 1.325(3) |
| Nd1 | O8 | 2.5422(17) | N4 | C2 | 1.404(3) |
| Nd1 | O9 | 2.3926(18) | N4 | C4 | 1.400(3) |
| Nd1 | O10 | 2.5367(18) | N4 | C5 | 1.394(3) |
| Nd1 | N1 | 2.602(2) | N5 | C3 | 1.370(4) |
| Nd1 | C1 | 2.988(2) | N5 | C5 | 1.325(3) |
| O1 | C1 | 1.265(3) | N6 | C4 | 1.326(3) |
| O2 | C3 | 1.277(3) | N6 | C6 | 1.374(4) |
| O3 | C6 | 1.259(3) | N7 | C5 | 1.333(3) |
| N1 | C1 | 1.366(3) | N7 | C6 | 1.370(3) |

Table S15. Angles de liaison ($^{\circ}$) observés dans Cy-Nd.

| Atom | Atom | Atom | Angle/ $^{\circ}$ | Atom | Atom | Atom | Angle/ $^{\circ}$ |
|------|------|------|-------------------|------|------|------|-------------------|
| O1 | Nd1 | O5 | 74.42(7) | O9 | Nd1 | C1 | 101.18(7) |
| O1 | Nd1 | O7 | 135.75(6) | O10 | Nd1 | O7 | 111.75(6) |
| O1 | Nd1 | O8 | 145.79(6) | O10 | Nd1 | O8 | 69.99(6) |
| O1 | Nd1 | O10 | 77.34(6) | O10 | Nd1 | N1 | 112.14(7) |
| O1 | Nd1 | N1 | 51.76(6) | O10 | Nd1 | C1 | 95.26(6) |
| O1 | Nd1 | C1 | 24.66(6) | N1 | Nd1 | C1 | 27.18(7) |
| O4 | Nd1 | O1 | 90.18(6) | C1 | O1 | Nd1 | 99.74(14) |
| O4 | Nd1 | O5 | 141.54(6) | C1 | N1 | Nd1 | 92.34(14) |
| O4 | Nd1 | O7 | 133.93(6) | C2 | N1 | Nd1 | 148.73(18) |
| O4 | Nd1 | O8 | 68.77(6) | C2 | N1 | C1 | 118.9(2) |
| O4 | Nd1 | O10 | 68.31(6) | C2 | N2 | C3 | 117.1(2) |
| O4 | Nd1 | N1 | 70.19(7) | C4 | N3 | C1 | 117.8(2) |

| | | | | | | | |
|-----------|-----|-----|-----------|----|----|-----|------------|
| O4 | Nd1 | C1 | 81.14(6) | C4 | N4 | C2 | 120.6(2) |
| O5 | Nd1 | O7 | 71.06(7) | C5 | N4 | C2 | 119.6(2) |
| O5 | Nd1 | O8 | 138.28(6) | C5 | N4 | C4 | 119.8(2) |
| O5 | Nd1 | O10 | 137.58(6) | C5 | N5 | C3 | 117.9(2) |
| O5 | Nd1 | N1 | 72.70(7) | C4 | N6 | C6 | 118.5(2) |
| O5 | Nd1 | C1 | 70.21(7) | C5 | N7 | C6 | 118.0(2) |
| O6 | Nd1 | O1 | 129.12(6) | O1 | C1 | Nd1 | 55.60(12) |
| O6 | Nd1 | O4 | 83.64(6) | O1 | C1 | N1 | 115.8(2) |
| O6 | Nd1 | O5 | 79.79(6) | O1 | C1 | N3 | 119.8(2) |
| O6 | Nd1 | O7 | 70.20(6) | N1 | C1 | Nd1 | 60.48(12) |
| O6 | Nd1 | O8 | 76.77(6) | N3 | C1 | Nd1 | 173.42(17) |
| O6 | Nd1 | O10 | 142.31(6) | N3 | C1 | N1 | 124.3(2) |
| O6 | Nd1 | N1 | 79.05(7) | N1 | C2 | N4 | 118.2(2) |
| O6 | Nd1 | C1 | 105.04(6) | N2 | C2 | N1 | 121.1(2) |
| O7 | Nd1 | O8 | 68.70(6) | N2 | C2 | N4 | 120.7(2) |
| O7 | Nd1 | N1 | 135.67(7) | O2 | C3 | N2 | 118.4(2) |
| O7 | Nd1 | C1 | 141.19(6) | O2 | C3 | N5 | 116.8(2) |
| O8 | Nd1 | N1 | 134.05(6) | N2 | C3 | N5 | 124.8(2) |
| O8 | Nd1 | C1 | 149.57(6) | N3 | C4 | N4 | 120.1(2) |
| O9 | Nd1 | O1 | 78.47(6) | N3 | C4 | N6 | 120.1(2) |
| O9 | Nd1 | O4 | 134.23(6) | N6 | C4 | N4 | 119.8(2) |
| O9 | Nd1 | O5 | 77.78(7) | N5 | C5 | N4 | 119.8(2) |
| O9 | Nd1 | O6 | 136.97(6) | N5 | C5 | N7 | 119.9(2) |
| O9 | Nd1 | O7 | 67.94(6) | N7 | C5 | N4 | 120.3(2) |
| O9 | Nd1 | O8 | 96.78(6) | O3 | C6 | N6 | 117.9(2) |
| O9 | Nd1 | O10 | 65.95(6) | O3 | C6 | N7 | 118.8(2) |
| O9 | Nd1 | N1 | 126.95(7) | N7 | C6 | N6 | 123.3(2) |

Table S16. Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °) de Cy-Nd.

| D | H | A | d(D-H)/Å | d(H-A)/Å | d(D-A)/Å | D-H-A/° |
|-----|------|-----------------|----------|----------|----------|---------|
| O4 | H4A | O3 ¹ | 0.88 | 1.82 | 2.674(3) | 163.1 |
| O4 | H4B | O2 ² | 0.88 | 2.07 | 2.883(3) | 152.9 |
| O4 | H4B | N2 ² | 0.88 | 2.63 | 3.420(3) | 149.8 |
| O5 | H5A | N7 ³ | 0.88 | 2.02 | 2.877(3) | 164.5 |
| O5 | H5B | O1 ⁴ | 0.88 | 2.00 | 2.861(3) | 167.1 |
| O6 | H6A | O3 ⁵ | 0.88 | 1.86 | 2.734(3) | 170.8 |
| O6 | H6B | O3 ³ | 0.88 | 2.05 | 2.905(3) | 164.6 |
| O7 | H7A | O8 ⁶ | 0.88 | 1.90 | 2.774(3) | 169.5 |
| O7 | H7B | O2 ⁷ | 0.88 | 1.93 | 2.788(3) | 163.2 |
| O8 | H8A | O2 ² | 0.88 | 1.87 | 2.745(3) | 172.4 |
| O8 | H8B | N6 ⁵ | 0.88 | 1.88 | 2.725(3) | 160.6 |
| O9 | H9A | N3 ⁴ | 0.88 | 1.81 | 2.656(3) | 161.0 |
| O9 | H9B | N5 ⁸ | 0.88 | 1.93 | 2.760(3) | 155.8 |
| O10 | H10A | O7 ⁹ | 0.88 | 2.18 | 2.941(3) | 144.1 |
| O10 | H10B | O2 ⁸ | 0.88 | 2.00 | 2.875(3) | 174.1 |

Symétrie: ¹1-X,-Y,1-Z; ²1/2-X,-1/2+Y,1/2-Z; ³1-X,1-Y,1-Z; ⁴3/2-X,1/2+Y,1/2-Z; ⁵-1/2+X,1/2-Y,-1/2+Z; ⁶1-X,1-Y,-Z; ⁷1/2-X,1/2+Y,1/2-Z; ⁸1/2+X,1/2-Y,-1/2+Z; ⁹+X,-1+Y,+ Z

```
(Solvent) Accessible Surface Area Calculation
(Loosely Implementing: T.Duren et al., J.Chem.Phys.C,111(2007)15350-15356)

:: Probe Radius      = 1.840 Angstrom
:: MonteCarlo #     = 5000 Random Tests/atom
:: Expanded # ATOMS = 92 in Unitcell
:: Frame Density    = 1.763 g/cm**3

:: vdW Radius Nd    = 2.610      4
:: vdW Radius O     = 1.520      20
:: vdW Radius N     = 1.550      28
:: vdW Radius C     = 1.700      24
:: vdW Radius H     = 1.200      16

Total surface area      = 173 Angstrom^2
Total surface area per volume = 1150 m^2/cm^3
Total surface area per volume = 652 m^2/g
```

Figure S17. Volume de vide accessible et surface théorique pour IRH-6. (Calculs PLATON)


```
(Solvent) Accessible Surface Area Calculation
(Loosely Implementing: T.Duren et al., J.Chem.Phys.C,111(2007)15350-15356)

:: Probe Radius      = 1.840 Angstrom
:: MonteCarlo #      = 5000 Random Tests/atom
:: Expanded # ATOMS  = 200 in Unitcell
:: Frame Density     = 1.784 g/cm**3

:: vdW Radius Nd    = 2.610      8
:: vdW Radius O     = 1.520     40
:: vdW Radius N     = 1.550     56
:: vdW Radius C     = 1.700     48
:: vdW Radius H     = 1.200     48

Total surface area      = 291 Angstrom^2
Total surface area per volume = 975 m^2/cm^3
Total surface area per volume = 547 m^2/g
```

Figure S18. Volume de vide accessible et surface théorique pour IRH-7. (Calculs PLATON)

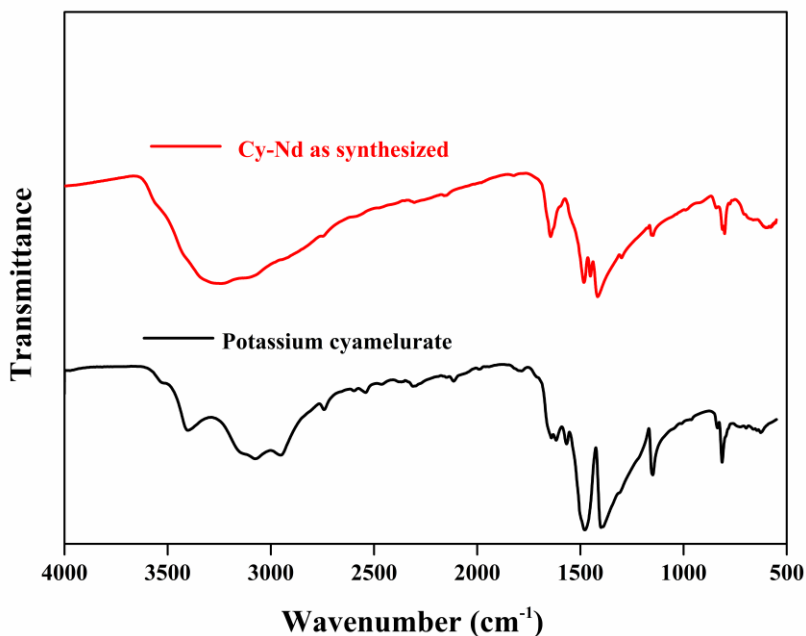


Figure S19. Comparaison des spectres FTIR de Cy-Nd et de Cyamelurate de potassium.

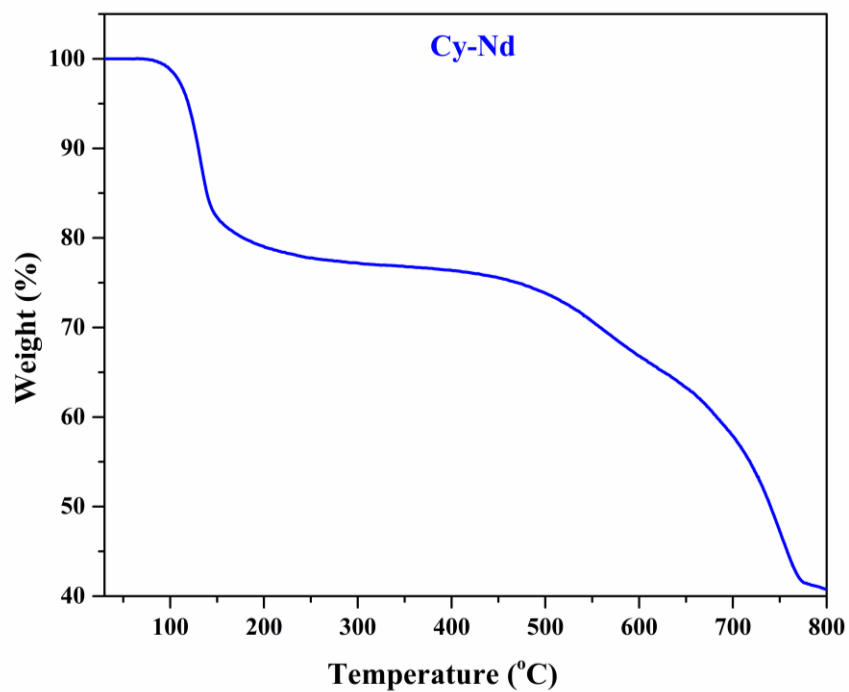


Figure S20. Courbe thermogravimétrique du Cy-Nd tel que synthétisé.

Table S17. Capacités d'adsorption expérimentales de l'IRH-6 et de l'IRH-7 à 298 K et 100 kPa.

| | IRH-6 | IRH-7 |
|---------------------------------------|--------------|--------------|
| CO₂ uptake (mol/kg) | 2,67 | 2,78 |
| CH₄ uptake (mol/kg) | 1,03 | 0,08 |
| N₂ uptake (mol/kg) | 0,07 | 0,06 |
| H₂ uptake (mol/kg) | 0,05 | 0,05 |

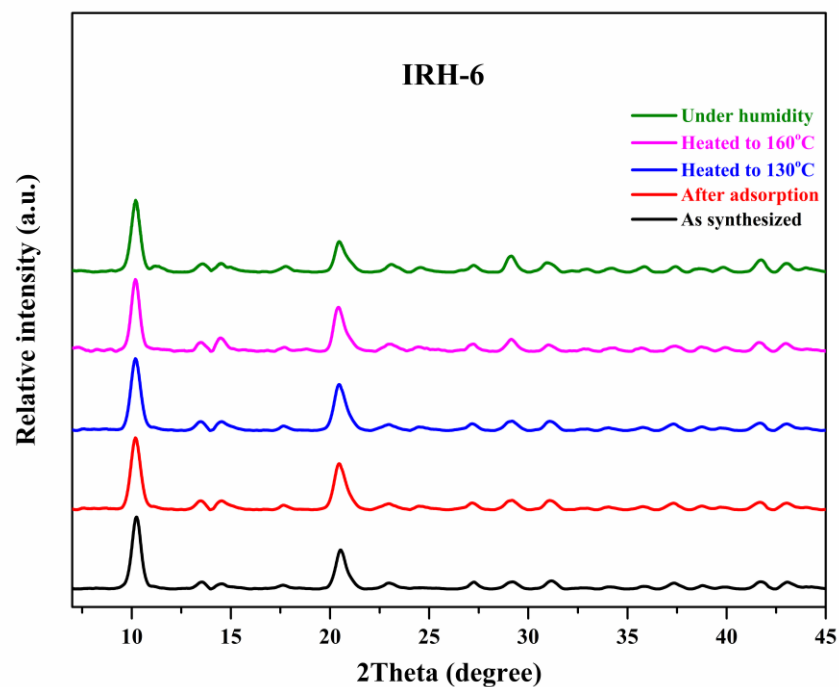


Figure S21. Diffractogrammes PXRd d'IRH-6 après adsorption, chauffé et exposé à l'humidité.

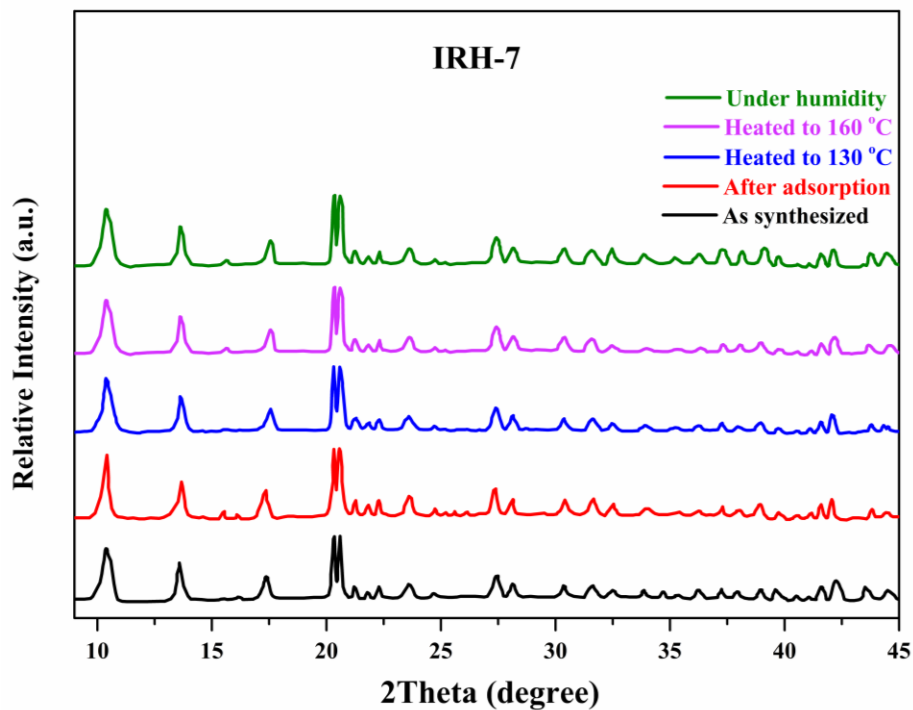


Figure S22. Diffractogrammes PXRd d'IRH-7 après adsorption, chauffé et exposé à l'humidité.

Table S18. Paramètres d'ajustement de Langmuir – Freundlich à double site pour les isothermes d'adsorption réelles des IRHs (6 et 7).

| Adsorbant | Adsorbat | q_1 | k_1 | n_1 | q_2 | k_2 | n_2 | R^2 |
|------------------|-----------------|--------|--------|---------|---------|--------|--------|---------|
| IRH-6 | CO ₂ | 0.1939 | 0.0438 | 3.5352 | 5.5331 | 0.9277 | 0.4133 | 0.99999 |
| | CH ₄ | 1.0769 | 1.0585 | 24.0710 | 2.8710 | 0.1423 | 0.6516 | 0.99998 |
| | N ₂ | 0.2601 | 1.4341 | 0.7727 | 2.0840 | 0.0355 | 1.7266 | 0.99991 |
| | H ₂ | 2.2188 | 0.0005 | 0.3399 | 1.5692 | 0.0405 | 1.9817 | 0.99991 |
| IRH-7 | CO ₂ | 8.4537 | 0.1166 | 0.2867 | 13.8294 | 0.0117 | 1.3401 | 0.99999 |
| | CH ₄ | 3.4362 | 0.0813 | 1.0714 | 1.1015 | 0.0279 | 6.7752 | 0.99993 |
| | N ₂ | 0.1835 | 0.1039 | 10.0698 | 1.9156 | 0.3545 | 2.1172 | 0.99996 |
| | H ₂ | 1.1277 | 0.1376 | 26.0607 | 1.6150 | 0.1354 | 1.9170 | 0.99998 |

Table S19. Sélectivité des IRHs (6 et 7) pour le CO₂ dans des conditions ambiantes par rapport à des matériaux sélectionnés de la littérature.

| Absorbants | Gas | Température (K) | Pression (kPa) | CO ₂ sélectivité | Réf | |
|--------------------------|---|--------------------|-------------------|-----------------------------|------------|---|
| IRH-6 | CO ₂ /CH ₄ (50:50) | 298 | 100 | 31 | Ce travail | |
| | CO ₂ /N ₂ (15:85) | | | 30 | | |
| | CO ₂ /H ₂ (15:85) | | | 29 | | |
| IRH-7 | CO ₂ /CH ₄ (50:50) | 298 | 100 | 102 | | |
| | CO ₂ /N ₂ (15:85) | | | 30 | | |
| | CO ₂ /H ₂ (15:85) | | | 30 | | |
| IRH-3 | CO ₂ /CH ₄ (50:50) | 298 | 100 | 27 | | 1 |
| UTS-16 | CO ₂ /CH ₄ (50:50) | 296 | 100 | 29 | | 2 |
| CPC-600 | CO ₂ /CH ₄ (50:50) | 298 | 100 | 26 | | 3 |
| F-DCBP- CTF-1 | CO ₂ /N ₂ (15:85) | 298 | 100 | 31 | 4 | |
| UTSA-120 | CO ₂ /CH ₄ (50:50) | 296 | 100 | 96 | 5 | |
| Zeolite-13X | CO ₂ /CH ₄ (50:50) | 298 | 100 | 103 | 6 | |
| MOF-505-K | CO ₂ /N ₂ (15:85) | 298 | 100 | 26,6 | 7 | |
| NaX Zeolite | CO ₂ /H ₂ (15:85) | 298 | 100 | 29 | 8 | |

| | | | | | |
|--------------------|--|-----|-----|------|----|
| NaY Zeolite | CO ₂ /H ₂ (15:85) | 298 | 100 | 29 | 8 |
| COP-M-700 | CO ₂ /N ₂ (15:85) | 273 | 100 | 34.5 | 9 |
| KCOP-M-600 | CO ₂ /N ₂ (15:85) | 273 | 100 | 26.3 | 9 |
| COP-M | CO ₂ /CH ₄ (5:95) | 273 | 100 | 41.4 | 9 |
| HCM-1 | CO ₂ /N ₂ (Initial slope) | 273 | 100 | 72 | 10 |
| CBZ | CO ₂ /N ₂ (Initial slope) | 298 | 100 | 76 | 11 |

Les valeurs de sélectivité ont été tirées de l'énoncé direct dans le manuscrit ou ont été extraites des chiffres pertinents à l'aide d'un logiciel de numérisation.

Références

- (1) Mohan, M.; Essalhi, M.; Durette, D.; Rana, L. K.; Ayevide, F. K.; Maris, T.; Duong, A. A Rational Design of Microporous Nitrogen-Rich Lanthanide Metal-Organic Frameworks for CO₂/CH₄ Separation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2020, 12 (45), 50619–50627. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c15395>.
- (2) Xiang, S.; He, Y.; Zhang, Z.; Wu, H.; Zhou, W.; Krishna, R.; Chen, B. Microporous Metal-Organic Framework with Potential for Carbon Dioxide Capture at Ambient Conditions. *Nat. Commun.* 2012, 3 (1), 1–9. <https://doi.org/10.1038/ncomms1956>.
- (3) Ashourirad, B.; Sekizkardes, A. K.; Altarawneh, S.; El-Kaderi, H. M. Exceptional Gas Adsorption Properties by Nitrogen-Doped Porous Carbons Derived from Benzimidazole-Linked Polymers. *Chem. Mater.* 2015, 27 (4), 1349–1358. <https://doi.org/10.1021/cm504435m>.
- (4) Wang, G.; Leus, K.; Jena, H. S.; Krishnaraj, C.; Zhao, S.; Depauw, H.; Tahir, N.; Liu, Y. Y.; Van Der Voort, P. A Fluorine-Containing Hydrophobic Covalent Triazine Framework with Excellent Selective CO₂ Capture Performance. *J. Mater. Chem. A* 2018, 6 (15), 6370–6375. <https://doi.org/10.1039/c7ta08913a>.
- (5) Wen, H. M.; Liao, C.; Li, L.; Alsalmeh, A.; Allothman, Z.; Krishna, R.; Wu, H.; Zhou, W.; Hu, J.; Chen, B. A Metal-Organic Framework with Suitable Pore Size and Dual Functionalities for Highly Efficient Post-Combustion CO₂ Capture. *J. Mater. Chem. A* 2019, 7 (7), 3128–3134. <https://doi.org/10.1039/c8ta11596f>.
- (6) McEwen, J.; Hayman, J. D.; Ozgur Yazaydin, A. A Comparative Study of CO₂, CH₄ and N₂ Adsorption in ZIF-8, Zeolite-13X and BPL Activated Carbon. *Chem. Phys.* 2013, 412, 72–76. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2012.12.012>.
- (7) Chen, Y.; Wu, H.; Liu, Z.; Sun, X.; Xia, Q.; Li, Z. Liquid-Assisted Mechanochemical Synthesis of Copper Based MOF-505 for the Separation of CO₂ over CH₄ or N₂. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018, 57 (2), 703–709. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b03712>.
- (8) Avci, G.; Velioglu, S.; Keskin, S. High-Throughput Screening of MOF Adsorbents and Membranes for H₂ Purification and CO₂ Capture. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10 (39), 33693–33706. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b12746>.
- (9) Modak, A.; Bhaumik, A. Porous Carbon Derived via KOH Activation of a Hypercrosslinked Porous Organic Polymer for Efficient CO₂, CH₄, H₂ Adsorptions and High CO₂/N₂ Selectivity. *J. Solid State Chem.* 2015, 232, 157–162. <https://doi.org/10.1016/J.JSSC.2015.09.022>.

- (10) Kundu, S. K.; Bhaumik, A. Novel Nitrogen and Sulfur Rich Hyper-Cross-Linked Microporous Poly-Triazine-Thiophene Copolymer for Superior CO₂ Capture. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2016, 4 (7), 3697–3703. <https://doi.org/10.1021/ACSSUSCHEMENG.6B00262>
- (11) Saleh, M.; Lee, H. M.; Kemp, K. C.; Kim, K. S. Highly Stable CO₂/N₂ and CO₂/CH₄ Selectivity in Hyper-Cross-Linked Heterocyclic Porous Polymers. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014, 6(10), 7325–7333. <https://doi.org/10.1021/AM500728Q>

Annexe 3

Informations supplémentaires

Chapitre V

Tableau S1. Paramètres des potentiels Lennard Jones (LJ) pour les atomes dans le MOF IRH Champ de force universel (UFF).¹

| <i>Paramètres LJ</i> | La | C | O | N | H |
|-----------------------|-------|--------|--------|--------|--------|
| σ (nm) | 0.194 | 0.343 | 0.312 | 3.261 | 0.257 |
| ε/k_B (K) | 3.300 | 52.841 | 30.195 | 34.724 | 22.143 |

Tableau S2. Paramètres d'ajustement Langmuir–Freundlich à double site.

| <i>Gas</i> | <i>DSLFF fitting parameters</i> | | | | | | |
|--------------------------------|---------------------------------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|
| | q_1 | k_1 | n_1 | q_2 | k_2 | n_2 | R^2 |
| <i>CO</i> ₂ | 1.590800 | 1.3728 | 1.35270 | 8.02550 | 0.004800 | 0.25050 | 0.999998 |
| <i>CH</i> ₄ | 0.257241 | 1.65273 | 6.86745 | 2.15281 | 0.548266 | 1.05463 | 0.999989 |
| <i>H</i> ₂ <i>S</i> | 0.812065 | 9.54138 | 134.225 | 4.91104 | 0.160601 | 0.220438 | 0.999886 |

Références

- (1) A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, W. A.; Skiff, W. M. UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations. *J Am Chem Soc* 1992, 114 (25), 10024–10035. <https://doi.org/10.1021/JA00051A040>.