

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique
Université Ibn Khaldoun - TIARET



Faculté des Sciences de la Matière
Département de Chimie

Mémoire

Présenté par :

Mr. CHAIB Khaled

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie des Matériaux

Sujet :

Synthèse et caractérisation des matériaux de la famille
MOFs (Metal-Organic Frameworks)

Soutenu le : 26 Juin 2024
Devant le jury

| | | |
|---|------|--------------|
| Mr. KADARI Ahmed | Prof | Président |
| M ^{lle} . KEBIR MEDJHOUDA Zohra aouali | MCA | Examinatrice |
| Mr. BADAOUI Mohamed | MCA | Encadrant |

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à remercier Allah le tout puissant
et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience
pour accomplir ce Modeste travail

En second lieu, nous tenons à remercier notre
Encadrant ***Mr MOHAMED BADAoui***, pour ses précieux conseils et son aide
durant toute la période de la réalisation de ce projet.

Nos vifs remerciements vont également à l'égard des membres du jury
pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'évaluer
ce travail

Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de
près ou de loin à la réalisation de ce travail

Sommaire :

Table des matières

| | |
|---|----|
| <i>Remerciements</i> ----- | |
| Sommaire : ----- | |
| Abréviations : ----- | |
| List des figures : ----- | |
| List des tableaux : ----- | |
| Introduction générale ----- | |
| Introduction générale : ----- | 1 |
| PARTIE I ----- | 3 |
| Etude bibliographique ----- | 3 |
| Introduction : ----- | 4 |
| Le concept des cadres métallo-organiques (MOFs) : ----- | 4 |
| Les unités de construction secondaires (SBUs) : ----- | 5 |
| Organique légendes: ----- | 6 |
| Les fondamentaux de la stabilité des MOFs : ----- | 6 |
| Dans la vapeur d'eau et l'eau liquide : ----- | 6 |
| Dans un acide/base aqueux : ----- | 7 |
| Dans les solutions aqueuses avec des anions coordonnants : ----- | 7 |
| Stabilité mécanique : ----- | 8 |
| Stabilité thermique des MOF : ----- | 8 |
| Les facteurs structurels contribuant à la stabilité des MOFs : ----- | 8 |
| Une connectivité élevée entre les nœuds métalliques et les ligands : ----- | 8 |
| La rigidité des ligands : ----- | 8 |
| Les groupes hydrophobes : ----- | 9 |
| La classification des réseaux métallo-organiques (MOFs): ----- | 9 |
| MOFs isoréticulaires : ----- | 9 |
| Réseaux imidazoles zéolitiques (ZIFs) : ----- | 11 |
| Réseaux de coordination poreux (PCNs) : ----- | 13 |
| MOFs de l'Institut des Matériaux Lavoisier (MIL) : ----- | 14 |
| Polymères de coordination poreux (PCPs) : ----- | 16 |
| MOFs de l'Université d'Oslo (UiO) : ----- | 17 |
| Autres groupes de MOFs : ----- | 18 |

| | |
|---|----|
| Nomenclature des MOFs : | 18 |
| La synthèse des MOF : | 20 |
| Méthodes solvothermales : | 20 |
| Synthèse à température ambiante: | 21 |
| Mécanochimique: | 22 |
| Ultrasonique : | 23 |
| Assisté par micro-ondes : | 24 |
| Électrochimique: | 24 |
| Propriétés et applications : | 25 |
| Catalyse : | 25 |
| Adsorption et séparation : | 26 |
| La Détection : | 26 |
| Application biologique de la délivrance de médicaments : | 27 |
| Composant électrique : | 27 |
| Généralité sur MOF-5 et Cu-BDC : | 29 |
| MOF-5 : | 29 |
| Cu-BDC : | 31 |
| PARTIEII | 32 |
| Etude expérimentale | 32 |
| Introduction : | 33 |
| Les Réactifs chimiques utilisés : | 33 |
| 1. Préparation des matériaux : | 33 |
| Synthèse à température ambiante : | 33 |
| MOF-5 : | 33 |
| ZBDC : | 34 |
| MOF-5-Et : | 35 |
| ZBDC-Et : | 35 |
| Cu-MOF-A : | 36 |
| Cu-MOF-B : | 37 |
| Synthèse par Solvothermal : | 37 |
| MOF-5-24 : | 37 |
| MOF-5-48 : | 38 |
| Cu-MOF-C : | 39 |

| | |
|--|----|
| Activation des MOFs: | 39 |
| Caractérisation des matériaux : | 40 |
| Analyse par spectroscopie IR : | 40 |
| Diffraction des rayons X : | 43 |
| Détermination de la taille des cristallites : | 48 |
| Conclusion générale | 50 |
| Conclusion général : | 51 |
| Reference | 52 |
| Résumé: | 58 |

Abréviations :

DMF : N,N- Diméthyl formamide.

DRX : Diffraction des rayons x.

FT-IR : Fourier transformed Infra-red

SBU : Secondary Building Units

List des figures:

PARTIE I :

| | |
|--|----|
| Figure I- 1: Processus d'assemblage flexible pour les MOFs à partir de nœuds métalliques et de ligands organiques. [12] | 4 |
| Figure I- 2: Clusters métalliques (les polyèdres montrent la coordination métallique) [2] | 5 |
| Figure I- 3 La structure de l'IRMOF-0 modélisée. [36] | 10 |
| Figure I- 4 Liste partielle des ligands dicarboxylates (avec abréviations) qui ont été utilisés avec succès pour la synthèse des IRMOFs. [24] | 10 |
| Figure I- 5 Structures monocristallines de l'IRMOF-n [58] | 11 |
| Figure I- 6 Structures et topologies de ZIF-2 et ZIF-8.[27] | 12 |
| Figure I- 7 a la gauche Diagramme en bâtonnets et boules de la cage moz dans ZIF-95 et a le droit Structure de la cage moz dans ZIF-95. [25] | 12 |
| Figure I- 8 a la gauche Diagramme en bâtonnets et boules de la cage moz dans ZIF-100 et a le droit Structure de la cage moz dans ZIF-100. [25] | 13 |
| Figure I- 9 Caractéristiques structurales de NU-109 et NU-110. Et leur composition | 14 |
| Figure I- 10 Les structures illustratives des cadres de MIL-47, MIL-53 et MIL-101. [29] | 15 |
| Figure I- 11 Structures du cluster $[M_3(\mu_3-O)(COO)_6]$ et de la chaîne $[M(OH)(COO)_2]_n$, b) MIL-53, c) MIL-88, d) MIL-100, et e) MIL-101. [27] | 16 |
| Figure I- 12 Structures de UiO-66, UiO-67 et UiO-68. [27] | 17 |
| Figure I- 13 synthèse solvothermale | 21 |
| Figure I- 14 synthèse à température ambiante | 22 |
| Figure I- 15 Mécanochimique synthés | 22 |
| Figure I- 16 Sono-chimique | 23 |
| Figure I- 17 assisté par micro-ondes | 24 |
| Figure I- 18 électrochimique | 25 |
| Figure I- 19 Représentation schématique d'un capteur MOF basé sur l'électricité. [10] | 28 |
| Figure I- 20 La structure du MOF-5. [47] | 30 |
| Figure I- 21 Représentation schématique de MOF-5 [53] | 30 |

PARTIE II :

| | |
|---|----|
| Figure II- 1 protocole de synthèse de MOF-5-D | 34 |
| Figure II- 2 protocole de synthèse ZBDC | 34 |
| Figure II- 3 protocole de synthèse de MOF-5-Et | 35 |
| Figure II- 4 protocole de synthèse de ZBDC-Et | 36 |
| Figure II- 5 protocole de synthèse Cu-MOF-A | 36 |
| Figure II- 6 protocole de synthèse Cu-MOF-B | 37 |
| Figure II- 7 protocole de synthèse MOF-5-24 | 38 |
| Figure II- 8 protocole de synthèse MOF-5-48 | 38 |
| Figure II- 9 protocole de synthèse Cu-MOF-C | 39 |
| Figure II- 10 protocole d'activation | 39 |

| | |
|---|----|
| Figure II- 11 FTIR de MOF-5 synthétise à température ambiante par diffèrent solvant MOF-5-D pour le DMF et MOF-5-Et pour l’Ethanol..... | 40 |
| Figure II- 12 FTIR de MOF-5-24 et MOF-5-48 synthétise par solvothermal pendant 24h et 48h | 41 |
| Figure II- 13 FTIR de Cu-MOF-A et Cu-MOF-B synthétise par ambient température et Cu-MOF-C par solvothermal..... | 41 |
| Figure II- 14 MOF-5 synthétise à température ambiante par diffèrent solvant MOF-5-D pour le DMF et MOF-5-Et pour l’Ethanol..... | 44 |
| Figure II- 15 spectre DRX de MOF-5-24 et MOF-5-48 synthétise par solvothermal pendant 24h et 48h..... | 44 |
| Figure II- 17 represent la diffractogramme DRX de ZBDC et ZBDC-Et..... | 45 |
| Figure II- 16 spectre DRX de Cu-MOF-A et Cu-MOF-B synthétise a température ambient et Cu-MOF-C synthétise par solvothermale. | 45 |
| Figure II- 18 MOF-5 synthétise à température ambiante par diffèrent solvant MOF-5-D pour le DMF et MOF-5-Et pour l’Ethanol Active par DMF. | 46 |
| Figure II- 19 spectre DRX de MOF-5-24 et MOF-5-48 synthétise par solvothermal pendant 24h et 48h, Active par DMF | 47 |
| Figure II- 20 spectre DRX de Cu-MOF-A et Cu-MOF-B synthétise a température ambient et Cu-MOF-C synthétise par solvothermale. Active par DMF..... | 47 |

List des tableaux :

Tableau I- 1 représente quelque nomenclature des MOF [17]19

Tableau II- 1 Les fréquences des groupements caractéristiques de MOF-5 et Cu-MOF.42

Tableau II- 2 Les valeurs de taille de particules de nos échantillons48

Introduction générale

Introduction générale :

Les structures organométalliques (MOFs) ont révolutionné le domaine des matériaux poreux, évoluant de composés purement inorganiques à des composés hybrides inorganiques-organiques. Cette diversité de composition et de structures leur confère des propriétés uniques et polyvalentes [1]. Les MOFs surpassent les zéolithes dans plusieurs aspects, notamment en termes de surface spécifique. Avec des pores supérieurs, les MOFs sont des candidats de choix pour la catalyse sélective, bien que leur stabilité thermique soit inférieure à celle des zéolithes en raison de leurs caractéristiques structurales. Contrairement aux zéolithes constituées de fragments tétraédriques, les MOFs présentent des unités de construction allant d'atomes métalliques individuels à des clusters complexes [2].

Les MOFs représentent une nouvelle frontière dans la science des matériaux, nés de l'intersection de la chimie de coordination et de la chimie de l'état solide/zéolitique, marquant un domaine naissant mais prometteur [3]. Ces matériaux cristallins, formés par des liaisons de coordination entre des ions métalliques et des ligands organiques, offrent une adaptabilité en termes de porosité et de surface spécifique [4]. En particulier, les MOFs tridimensionnels hébergeant des catalyseurs métalliques exhibent une surface spécifique significative et des sites actifs propices aux applications catalytiques [41]. Également connus sous le nom de polymères de coordination poreux (PCPs), les MOFs manifestent des structures ordonnées, formant des réseaux ancrés par des groupes organiques multidentates [6]. Grâce à des processus d'auto-assemblage impliquant des centres métalliques et des liaisons organiques, les nanoparticules de MOFs se distinguent par une porosité et une stabilité remarquables [7].

Les MOFs, composés de nœuds métalliques et de liaisons organiques, incarnent la convergence de composés métalliques et organiques, formant des structures cristallines complexes [6]. En tirant parti de la chimie de coordination des ions métalliques et des liaisons organiques, les MOFs servent de matériaux cristallins poreux indispensables dans divers secteurs industriels [8]. Ces polymères de coordination poreux, connus sous le nom de MOFs, ont suscité un intérêt considérable pour leur utilité dans l'adsorption de transporteurs et la photocatalyse. Caractérisés par des traits microporeux et une stabilité chimique notable, les MOFs offrent une gamme diversifiée de structures de cadre avec des caractéristiques de pores ajustables. Solides hybrides organo-inorganiques, les MOFs incarnent des réseaux cristallins uniformes orchestrés par des ions/clusters métalliques et des liaisons organiques [9]. Typiquement, les MOFs se composent d'ions métalliques inorganiques ou de clusters liés par des ligands organiques via des liaisons de coordination, illustrant leur nature polyvalente [50].

Le concept des polymères de coordination, bien qu'initialement proposé en 1960, a subi une évolution transformative principalement après 1995, lorsque Yaghi et ses collègues ont introduit le terme "cadres métallo-organiques" (MOFs) [33]. De manière intéressante, les fondements de cette avancée ont été posés même plus tôt, avec Kinoshita et ses collègues publiant le premier rapport sur les cadres métallo-organiques dès 1959. Cependant, c'est pendant les années 1990 que Hoskin et Robson ont considérablement accru l'intérêt pour cette classe de matériaux, en utilisant des méthodes systématiques supplémentaires pour élucider leur structure "réticulaire" et leur synthèse [14]. Par conséquent, l'engouement entourant les polymères de coordination poreux et les

Introduction générale

MOFs a principalement explosé vers 1990, catalysé par le travail novateur de Hoskins et Robson en 1989 et 1990, qui ont préparé le terrain pour l'avenir des MOFs [3].

Au cœur du développement des MOFs se trouvait l'objectif d'atteindre des caractéristiques spécifiques en ajustant leur composition, que ce soit en modifiant le métal ou le composant organique, transcendant ainsi les limites de leurs constituants individuels [6]. Au début des années 1990, les chimistes de coordination se sont plongés dans l'ingénierie cristalline, concevant la structure poreuse en assemblant de manière complexe des blocs de construction inorganiques et organiques [33]. Cet effort collaboratif et cette approche interdisciplinaire ont non seulement élargi la compréhension des polymères de coordination, mais ont également ouvert la voie à des applications innovantes dans divers domaines, allant du stockage de gaz à la catalyse et au-delà.

L'objectif de ce travail est de synthétiser et caractériser des MOF avec différents métaux. Ce mémoire est composé de deux grandes parties :

Une première partie présente, une recherche bibliographique sur les réseaux métallo-organiques (MOFs) définition, conception et leurs différentes familles, les différentes méthodes de synthèse des MOF-5 et Cu-BDC-MOF.

Une deuxième partie consacrée à la synthèse des matériaux tels que MOF-5 et Cu-MOF à température ambiante et par voie solvothermale et puis leur caractérisation par différentes méthodes d'analyse telles que DRX et FT-IR.

Et on terminera par une conclusion générale qui résumera l'ensemble des résultats obtenus dans cette étude.

PARTIE I

Etude bibliographique

Introduction :

Dans cette section bibliographique, nous présentons un aperçu général des réseaux métallo-organiques (MOFs), en mettant en lumière leur diversité et les différentes familles de MOFs, ainsi que des méthodes de synthèse variées. Nous abordons également quelques applications et examinons plus particulièrement les MOF-5 et Cu-BDC-MOF.

Le concept des cadres métallo-organiques (MOFs) :

Les structures des cadres métallo-organiques (MOFs) sont créées par l'auto-assemblage d'unités de construction secondaires (SBUs) contenant du métal et de liants organiques. Ce processus forme des réseaux bien organisés à une, deux ou trois dimensions, avec des volumes de pores exceptionnellement élevés et des aires de surface [1]. Étant donné qu'il existe de nombreux types d'ions métalliques et de ligands, il existe de nombreuses combinaisons possibles [12]. En modifiant les ions métalliques et les ligands organiques dans les MOFs, nous pouvons créer de nouvelles structures de MOF avec des propriétés spécifiques adaptées à des applications particulières [18]. La combinaison d'éléments structuraux organiques et inorganiques peut aboutir à des matériaux aux propriétés uniques. Par exemple, les MOFs sont connus pour leur résistance élevée et leur volume de pores significatif, qui peut représenter 50 % ou plus du volume total. De plus, en sélectionnant différentes unités de construction initiales, des paramètres tels que la taille des pores (jusqu'à 98 Å de diamètre), la densité (aussi basse que 0,126 g/cm³) et l'aire de surface spécifique (variant de 1 000 à 10 000 m²/g) peuvent être variés. Cette personnalisation permet la création de matériaux aux propriétés physico-chimiques sur mesure [2]. Les MOFs sont construits en reliant des métaux ou des grappes de métaux, également appelés unités de construction secondaires (SBUs), avec des liants organiques, qui sont généralement des acides carboxyliques ou des ligands contenant de l'azote. Étant donné que les structures des MOFs sont déterminées par la géométrie des SBUs et la forme et la taille des ligands organiques, elles peuvent être adaptées dans une certaine mesure. En sélectionnant soigneusement les SBUs et les liants, il est possible d'obtenir la taille de pore, la structure et la fonctionnalité désirées pour des applications spécifiques [17].

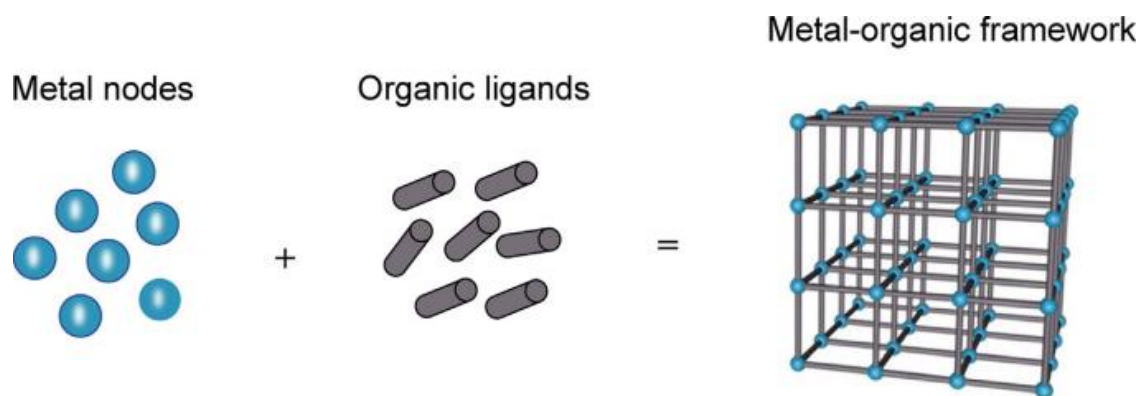


Figure I- 1:Processus d'assemblage flexible pour les MOFs à partir de nœuds métalliques et de ligands organiques. [12]

Les unités de construction secondaires (SBUs) :

La topologie du réseau et la dimensionnalité des MOFs sont étroitement liées aux différentes géométries de coordination adoptées par les nœuds métalliques, qui dépendent de la structure électronique des ions métalliques [1]. Les grappes métalliques sont composées de multiples ions métalliques reliés par des groupes fonctionnels multi-dentés. Ces grappes sont connues sous le nom de SBUs [18]. Par exemple, différents ions métalliques ont différents nombres de coordination, et le même ion métallique peut avoir des nombres de coordination variables en fonction de l'environnement de coordination [45]. Les ions métalliques de transition, en particulier ceux de la première rangée, les lanthanides et les métaux alcalino-terreux, sont couramment utilisés car ils présentent une large gamme de nombres de coordination, de géométries et d'états d'oxydation. Cette diversité permet une versatilité synthétique et structurale [15]. Les métaux trivalents (comme Cr^{+3} , Fe^{+3} , etc.) possèdent de petits rayons ioniques, une forte charge, une forte capacité de polarisation et les liaisons de coordination formées avec les ligands contenant de l'oxygène tendent à avoir un caractère plus covalent. Par conséquent, les MOFs formés avec ces métaux présentent une stabilité chimique et thermique élevée. En revanche, les métaux divalents (comme Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} , etc.) coordonnent avec les ligands d'acide carboxylique pour former des liaisons de coordination métallique faibles, conduisant à une faible stabilité à l'eau dans le MOF résultant [58].

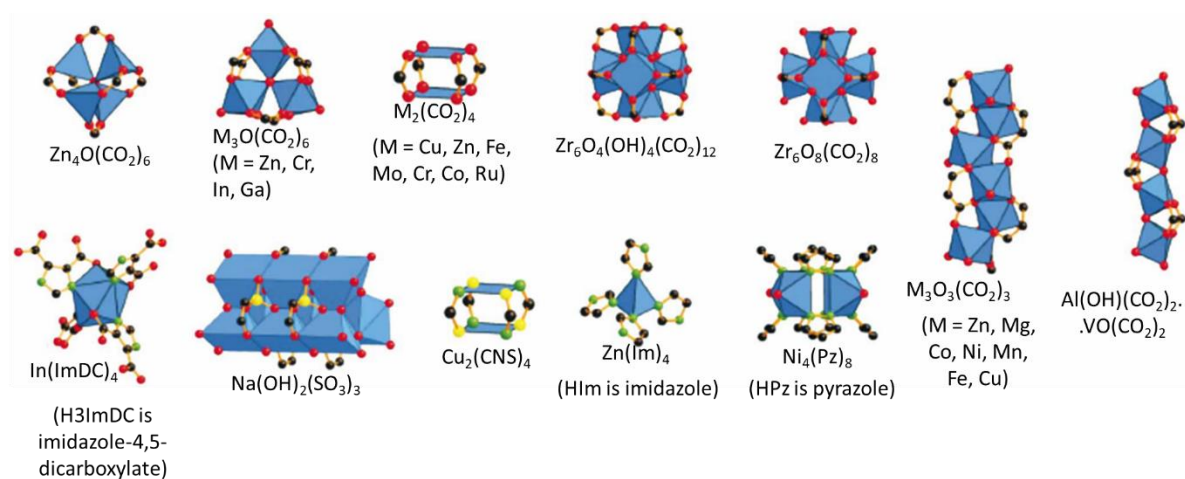


Figure I- 2: Clusters métalliques (les polyèdres montrent la coordination métallique) [2]

Organique légendes:

Les molécules organiques contenant un ou plusieurs atomes donneurs de type N ou O sont généralement utilisées comme ligands organiques pour relier les ions métalliques dans les MOFs [18]. Il existe divers ligands organiques disponibles avec des structures diverses. De plus, différents ligands peuvent contenir différents groupes fonctionnels, tels que -CH₃, -COOH, -NH₂, -CN, -Br, etc., offrant ainsi des possibilités infinies de liaison des ligands organiques aux nœuds métalliques. Les ligands allongés contribuent à augmenter l'ouverture et le diamètre de la cavité des MOFs construits. En éliminant les impuretés et les molécules invitées, plus la chaîne de ligands organiques est longue, plus la taille des pores des matériaux MOF est grande [58]. Les ligands mixtes offrent une stratégie distinctive pour la fonctionnalisation des MOFs. Dans cette approche, les ligands introduisent sélectivement des défauts structuraux et modifient les environnements poreux, induisant ainsi des effets fonctionnels spécifiques par l'insertion ou le retrait de ligands [19]. En raison de la tendance des ligands à entourer l'espace autour du centre métallique plutôt que des solvants ou des anions, les propriétés physiques et chimiques des matériaux MOF, telles que les sites métalliques ouverts, l'hydrophobicité et les liaisons hydrogène, peuvent être manipulées en insérant ou en retirant des connecteurs [58]. La stratégie à deux ligands offre un réseau de couches colonnaires distinctif basé sur des liaisons de coordination, permettant l'assemblage de MOFs spécifiques avec des propriétés variées. De plus, ces MOFs présentent une stabilité structurale accrue [21,20].

Les fondamentaux de la stabilité des MOFs :

Les MOFs sont souvent confrontés à des défis liés à une faible stabilité, notamment une stabilité à l'eau, aux acides/bases, thermique et mécanique médiocres. Cependant, garantir la stabilité des MOFs est crucial pour leurs nombreuses applications pratiques. Pour résoudre ce problème, d'importants efforts ont été déployés, conduisant à des progrès significatifs ces dernières années [33]. La stabilité chimique se réfère à la capacité des MOFs à préserver leur structure ordonnée à longue distance dans des environnements chimiques spécifiques [37,38]. La stabilité chimique d'un matériau MOF est influencée par deux facteurs principaux : l'environnement opérationnel (facteur externe) et la structure MOF elle-même (facteur interne) [18]. Ainsi, les structures MOF présentant une excellente stabilité comportent généralement soit des liaisons de coordination robustes (conférant une stabilité thermodynamique) soit un encombrement stérique substantiel (fournissant une stabilité cinétique). Ces caractéristiques aident à prévenir la réaction d'hydrolyse adverse qui peut conduire à la rupture des liaisons métal-ligand [10].

Dans la vapeur d'eau et l'eau liquide :

Le processus de dégradation des MOFs dans la vapeur d'eau ou l'eau liquide peut être conceptualisé comme une séquence de réactions de substitution, où les ligands coordonnés par le métal sont remplacés par de l'eau ou des ions hydroxyde [22]. L'approche principale pour améliorer la stabilité des MOFs consiste à renforcer la force des liaisons de coordination entre les SBUs et les ligands organiques [17]. Lorsque tous les environnements de coordination restent constants, les ions métalliques de haute valence avec une forte densité de charge ont le potentiel de former des liaisons de coordination plus fortes avec les ligands [10].

Selon la théorie HSAB :

- Les interactions entre des acides de Lewis durs et des bases dures
- ou des acides de Lewis mous et des bases molles
- seront beaucoup plus fortes que celles entre
- des acides durs et des bases molles,
- ou des acides mous et des bases dures. [22]

De plus, les développements récents incluent de nouvelles stratégies qui consistent à concevoir spécialement des surfaces ou des interfaces hydrophobes pour améliorer la stabilité à l'eau/humidité des MOFs [17]. Les MOFs classés comme stables à l'eau sont ceux qui maintiennent leur intégrité structurale lorsqu'ils sont exposés à l'eau, sans subir de désagrégation structurale [10]. L'hydrophobisation de la surface externe sert à empêcher l'absorption d'eau dans les pores et exclut l'eau de la structure. La modification de la structure de surface des matériaux MOF par l'introduction de ligands hydrophobes et de polymères organiques renforce leur hydrophobicité et leur stabilité [58].

Dans un acide/base aqueux :

Comparées aux molécules d'eau neutres, les ions protons et hydroxyde représentent une menace significativement plus grande pour la stabilité des MOFs. Par conséquent, construire des MOFs stables avec une résistance robuste aux ions protons et hydroxyde présente un défi considérable. De plus, les environnements chimiques des solutions acides et basiques varient, ce qui entraîne des différences de stabilité des MOFs dans les acides et les bases. De nombreux MOFs construits à partir d'ions métalliques de haute valence et de ligands à base de carboxylates démontrent une excellente résilience dans des conditions acides, tandis que leur résistance aux bases est notablement plus faible [22].

Dans les solutions aqueuses avec des anions coordonnants :

En plus des ions protons et hydroxyde, de nombreux autres anions de coordination, notamment F^- , CO_3^{2-} , et PO_4^{3-} , peuvent également causer des dommages aux MOFs. Pour les MOFs construits à partir d'ions métalliques de haute valence, les ligands carboxylates peuvent être facilement déplacés par ces anions de coordination (bases de Lewis dures), qui sont présents dans la solution sous forme d'espèces concurrentes. Pour atténuer la susceptibilité de ces matériaux aux anions de coordination, une approche viable est de fabriquer des MOFs en utilisant des ions métalliques et des ligands mous. Cela préserve les liaisons de coordination fortes entre les ions métalliques et les ligands tout en diminuant l'affinité entre les ions métalliques dans le réseau et les anions de coordination dans la solution [22].

Stabilité mécanique :

La remarquable porosité et l'aire de surface exceptionnellement élevée des MOFs les rendent intrinsèquement moins stables mécaniquement. Cette instabilité peut se manifester sous forme de changements de phase, de collapsus partiel des pores, voire même d'amorphisation en réponse à une charge mécanique. La stabilité mécanique des MOFs sous vide ou sous pression est un autre facteur crucial pour leurs applications industrielles et pratiques d'un point de vue ingénierie [17]. L'instabilité de la structure poreuse des MOFs sous vide peut parfois entraîner des changements de phase ou un collapsus partiel des pores. Pour activer pleinement les MOFs tout en évitant l'effondrement structurel, l'échange de solvant et l'évacuation de solvant sont couramment utilisés. Ce processus implique le remplacement de solvants à plus haute tension de surface par des solvants à plus faible tension de surface tels que CH_2Cl_2 , n-hexane et CO_2 liquide, suivi d'une élimination supplémentaire du solvant, ce qui aide à l'activation efficace des MOFs [22].

Stabilité thermique des MOF :

La stabilité thermique des MOFs est cruciale pour les applications nécessitant des températures élevées, comme les réactions en phase gazeuse à haute température. Elle est généralement déterminée par la force des liaisons entre les nœuds et les ligands, ainsi que par la connectivité des ligands. Les MOFs avec des ions métalliques de haute valence tels que Ln^{+3} , Al^{+3} , Zr^{+4} et Ti^{+4} présentent souvent une stabilité thermique élevée, certains, comme MIL-53 et UiO-66, restant stables au-dessus de $500\text{ }^\circ\text{C}$ [17].

Les facteurs structurels contribuant à la stabilité des MOFs :

Une connectivité élevée entre les nœuds métalliques et les ligands :

Si la connectivité des ligands ou des nœuds métalliques est plus élevée, la réparation des défauts structurels peut se produire à un rythme plus rapide, empêchant ainsi une décomposition ultérieure et améliorant la stabilité du MOF [22]. Cette capacité de réparation accélérée est due à la densité accrue des liaisons de coordination entre les ions métalliques et les ligands, ce qui permet une meilleure intégrité structurelle et une résilience accrue face aux défauts. En conséquence, les MOFs présentant une connectivité élevée sont plus aptes à maintenir leur structure tridimensionnelle, ce qui les rend plus stables et durables dans des environnements variés.

La rigidité des ligands :

En plus de l'effet de chélation tridimensionnel, la rigidité des ligands joue également un rôle crucial dans la détermination de la robustesse du cadre [22]. Cette rigidité permet aux ligands de maintenir leur conformation fixe, ce qui renforce la stabilité de la structure MOF en limitant les mouvements indésirables et les déformations des ligands. Ainsi, les ligands rigides contribuent à la solidité globale du réseau MOF, en fournissant un soutien structurel et en réduisant les risques de défaillance du réseau.

Les groupes hydrophobes :

La stabilité à l'eau des MOFs peut également être améliorée en incorporant des groupes hydrophobes sur les ligands [22]. Ces groupes hydrophobes peuvent repousser l'eau et limiter son interaction avec la structure MOF, réduisant ainsi les risques d'hydrolyse des liaisons métal-ligand. En empêchant l'eau de pénétrer dans les pores du MOF, les groupes hydrophobes contribuent à maintenir l'intégrité structurale du matériau et à préserver ses propriétés chimiques et physiques. En conséquence, l'incorporation de groupes hydrophobes peut jouer un rôle crucial dans l'amélioration de la stabilité à long terme des MOFs dans des environnements humides.

La classification des réseaux métallo-organiques (MOFs):

En intégrant les MOF avec une large gamme de matériaux comprenant des oxydes métalliques, des points quantiques, des matériaux à base de carbone, des molécules organiques, des polyoxométallates, des polymères et des enzymes, les chercheurs peuvent concevoir des nano-composites de MOF avec une large gamme de fonctionnalités. Cette amalgamation des MOF avec des composants spécifiques facilite la création de matériaux hybrides qui présentent des propriétés synergiques non présentes dans les constituants individuels seuls. Ces nano-composites de MOF promettent dans divers domaines, allant de la catalyse et la détection à la distribution de médicaments et au stockage d'énergie. De plus, la classification des MOF en groupes distincts basés sur leurs unités constitutives fournit un cadre systématique pour comprendre leurs relations structure-propriété et guider la conception rationnelle de matériaux sur mesure pour des applications spécifiques [23].

MOFs isoréticulaires :

Les IRMOFs, acronyme forgé par le groupe de recherche dirigé par Yaghi, désignent une série de MOFs partageant la même structure cristalline ou une structure similaire. Ces matériaux, connus sous le nom de MOFs isoréticulaires (IRMOFs), sont des cadres squelettiques organométalliques formés par auto-assemblage, comprenant des clusters ioniques octaédriques $[ZnO_4]^{+6}$ en tant que nœuds et des ligands organiques dicarboxyliques symétriques en tant que ponts. La taille des pores des IRMOFs est principalement dictée par la longueur du ligand organique connecté au nœud métallique [13]. En particulier, un membre notable de cette classe, le MOF-5 (ou IRMOF-1), a été introduit pour la première fois en 1999. Le MOF-5 présente une topologie cubique construite à partir de liaisons organiques linéaires connectant des clusters Zn_4O , avec des groupes ZnO_4 tétraédriques positionnés aux sites de la maille, reliés entre eux par des dianions de téréphtalate [2]. En allongeant la chaîne carbonée du ligand tout en préservant la topologie initiale, il devient possible de synthétiser des matériaux partageant une structure et une

symétrie similaires mais différant par la taille des pores. Ces variantes sont généralement identifiés avec le code "IRMOF" suivi d'un nombre [2].

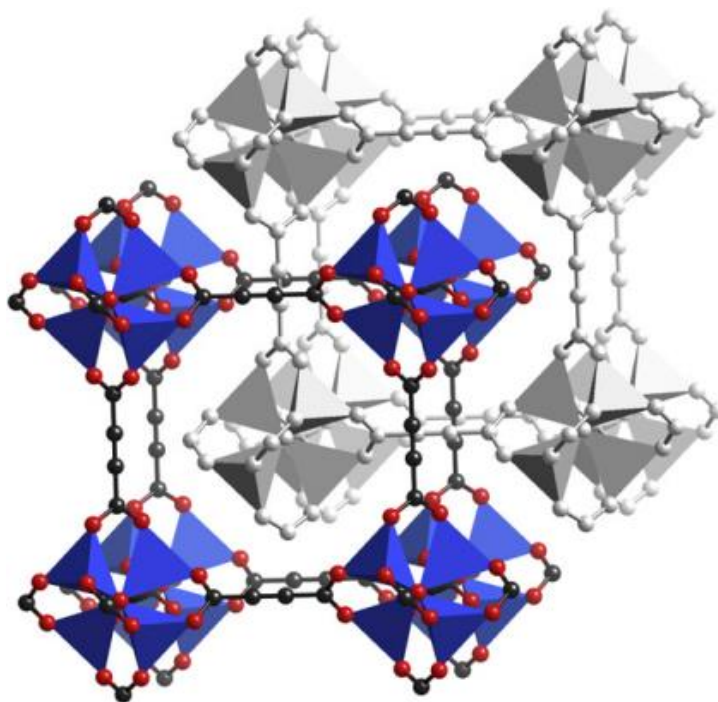


Figure I- 3 La structure de l'IRMOF-0 modélisée. [36]

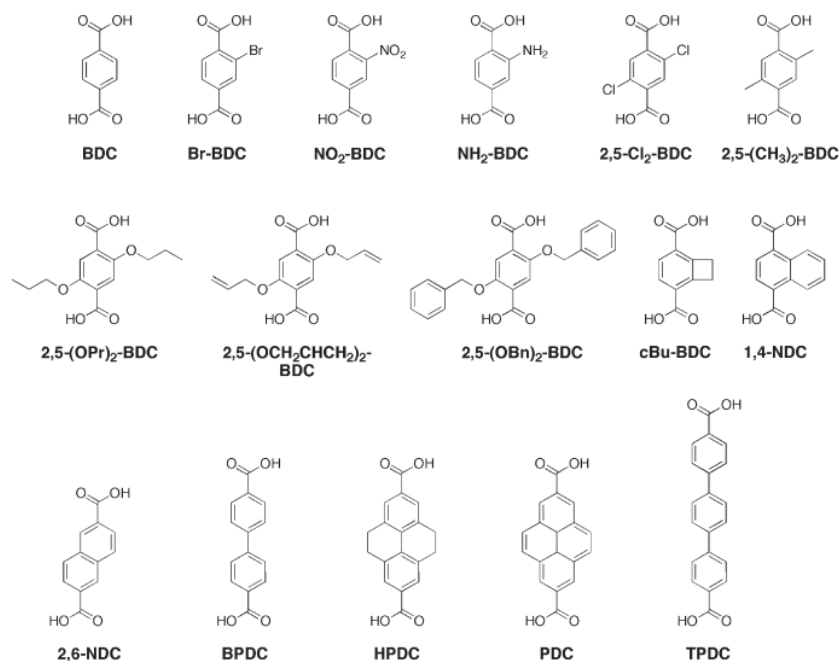


Figure I- 4 Liste partielle des ligands dicarboxylates (avec abréviations) qui ont été utilisés avec succès pour la synthèse des IRMOFs. [24]

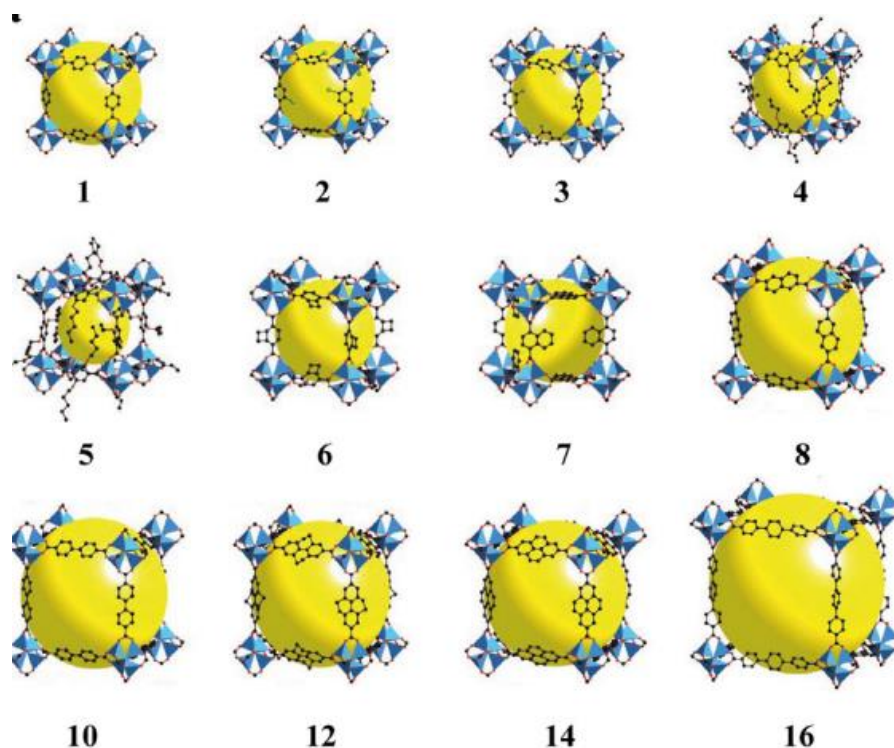


Figure I- 5 Structures monocristallines de l'IRMOF-n [58]

Réseaux imidazoles zéolitiques (ZIFs) :

Les ZIFs, ou Cadres Imidazoles Zéolitiques, représentent une série de matériaux MOF découverts et nommés par le groupe de recherche de Yaghi [13]. Sont des matériaux cristallins poreux avec des réseaux tétraédriques qui ressemblent à ceux des zéolithes (Ces matériaux, partageant des structures similaires avec les zéolithes aluminosilicates) : des métaux de transition (Zn, Co) remplacent les atomes coordonnés tétraédriquement (par exemple Si), et des liens imidazole remplacent les ponts d'oxygène. [25] traditionnelles, présentent des propriétés à la fois des MOFs et des zéolithes, notamment une stabilité thermique et chimique exceptionnelle, une surface spécifique ultra-élevée, une haute cristallinité, des micropores uni modaux et des fonctionnalités abondantes [26]. L'exemple le plus représentatif de cette catégorie est celui des cadres imidazoles zéolitiques (ZIFs), qui utilisent des ions Zn^{+2}/Co^{+2} ainsi que des liants imidazoles pour construire une variété de cristaux stables analogues à la topologie zéolitique [10]. Dérivée des cadres imidazoles zéolitiques, la série des ZIF est obtenue par la copolymérisation des ions zinc et cobalt avec des liants de type imidazole. Dans les structures ZIF, des réseaux ressemblant à sept zéolithes aluminosilicates différents sont formés, avec des clusters tétraédriques Si/Al remplacés par des ions Zn ou Co et des atomes d'oxygène pontant remplacés par des imidazoles pontant [6]. Les Cadres Imidazoles Zéolitiques (ZIFs) sont des matériaux poreux comprenant des métaux divalents connectés à des ligands imidazoles, présentant une stabilité thermique supérieure par rapport à d'autres types de

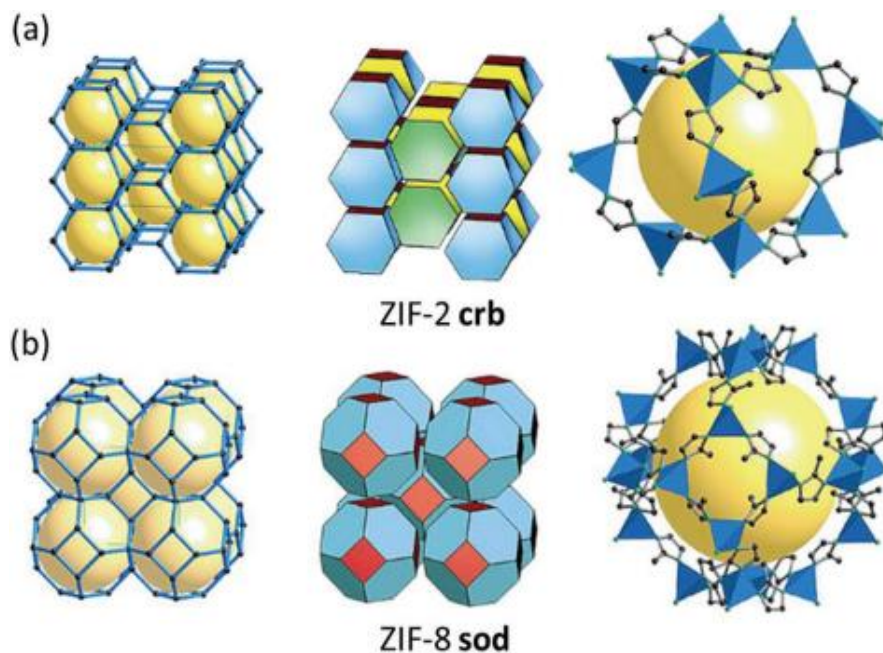


Figure I- 6 Structures et topologies de ZIF-2 et ZIF-8.[27]

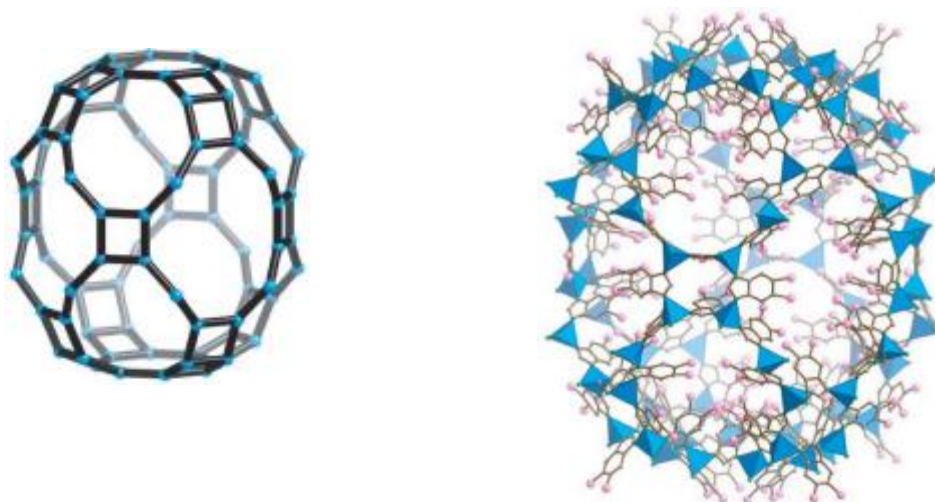


Figure I- 7 a la gouache Diagramme en bâtonnets et boules de la cage moz dans ZIF-95 et a le droit Structure de la cage moz dans ZIF-95. [25]

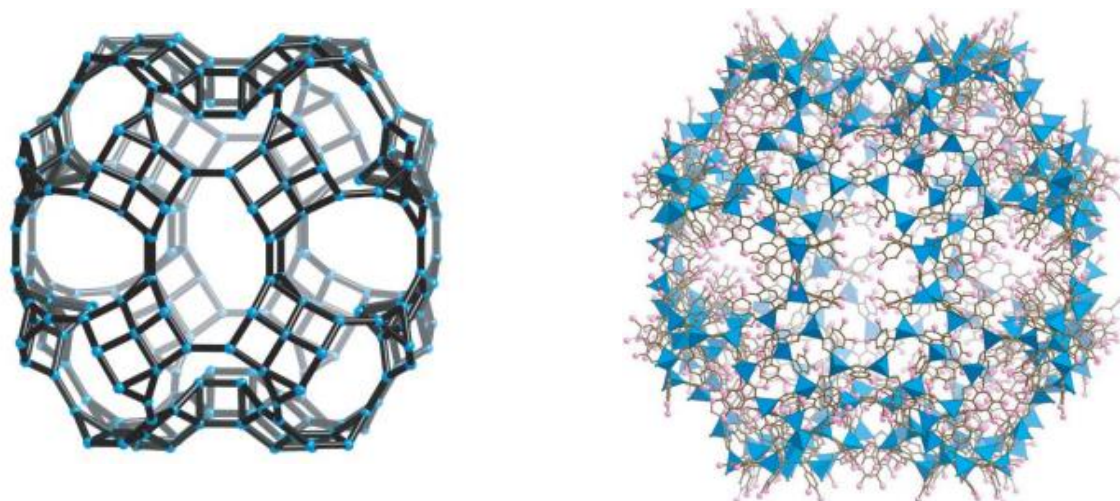


Figure I- 8 a la gauche Diagramme en bâtonnets et boules de la cage moz dans ZIF-100 et a le droit Structure de la cage moz dans ZIF-100. [25]

Réseaux de coordination poreux (PCNs) :

Les réseaux de coordination poreux (PCNs) [28] représentent une classe de matériaux stéréo-octaédriques caractérisés par une topologie distinctive de trou-cage-trou au sein de leur structure tridimensionnelle [23]. Ces réseaux nommés par Zhou et ses collègues Composés d'ions de cuivre bivalents en tant que nœuds. Et de H3TATAB et HTB (S-heptazine teribenzoate) en tant que ligands pontant, les PCNs sont formés par un processus d'auto-assemblage, résultant en des matériaux squelettiques métallo-organiques complexes. La structure cristalline des PCNs est caractérisée par de multiples structures poreuses tridimensionnelles interconnectées composées d'octaèdres réguliers, leur conférant un haut degré de porosité et de surface spécifique. Cette structure unique confère aux PCNs des propriétés d'adsorption exceptionnelles, les rendant prometteurs pour des applications telles que le stockage de gaz, la séparation et la catalyse. Parmi la série des PCNs, le PCN-14 se distingue par son potentiel significatif d'adsorption et de stockage de méthane, mettant en évidence son rôle potentiel dans la résolution des défis de stockage d'énergie [13]. Le PCN est également connu sous le nom NU (NU = Northwestern University) par exemple PCN-610 = NU-100

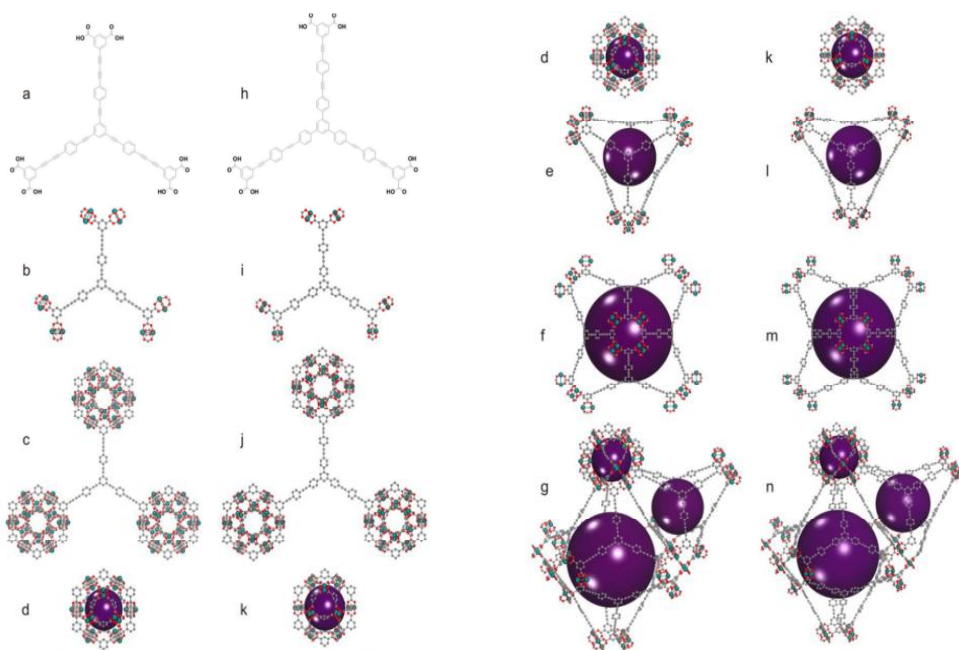


Figure I- 9 Caractéristiques structurales de NU-109 et NU-110. Et leur composition

MOFs de l'Institut des Matériaux Lavoisier (MIL) :

Les MILs, abréviation de Matériaux de l'Institut Lavoisier, constituent une série notable de matériaux MOF découverts et nommés par le groupe de recherche de Férey [13]. La série MIL, souvent désignée sous le nom de Matériaux de l'Institut Lavoisier, associée à Férey et à ses collègues, est principalement basée sur des ligands carboxylates tels que le tricarboxylate de benzène 1, 3, 5, le téréphtalate, l'isophtalate, etc., en conjonction avec des ions métalliques trivalents tels que V, Cr, Fe, Al, Ga, In, et des lanthanides. De plus, des études portant sur des ions métalliques dans différents états d'oxydation ont été rapportées, y compris Ti(IV). MIL-100 et MIL-101 (**Figure I-11**) sont des exemples remarquables au sein de cette série, caractérisés par une porosité exceptionnelle et une structure zeotypique de mobil trente-neuf augmentée [6].

Notamment, les MILs possèdent plusieurs caractéristiques uniques, notamment une surface spécifique ultra-élevée, des pores uniformes et une porosité permanente, ce qui en fait des candidats idéaux pour diverses applications dans les sciences biomédicales et environnementales [23]. La famille MIL, dérivée de centres métalliques trivalents et de carboxylates pontants, représente une classe prometteuse de MOFs pour les applications de distribution de médicaments en raison de leurs grandes tailles de pores (25-24 Å) et de leurs surfaces spécifiques significatives (3100-5900 m² g⁻¹) [6].

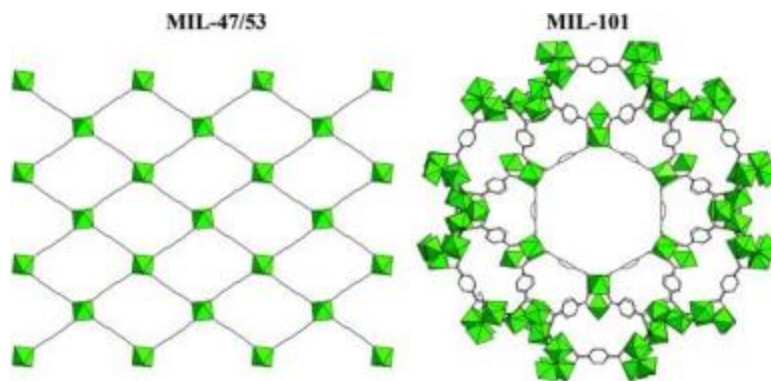


Figure I- 10 Les structures illustratives des cadres de MIL-47, MIL-53 et MIL-101. [29]

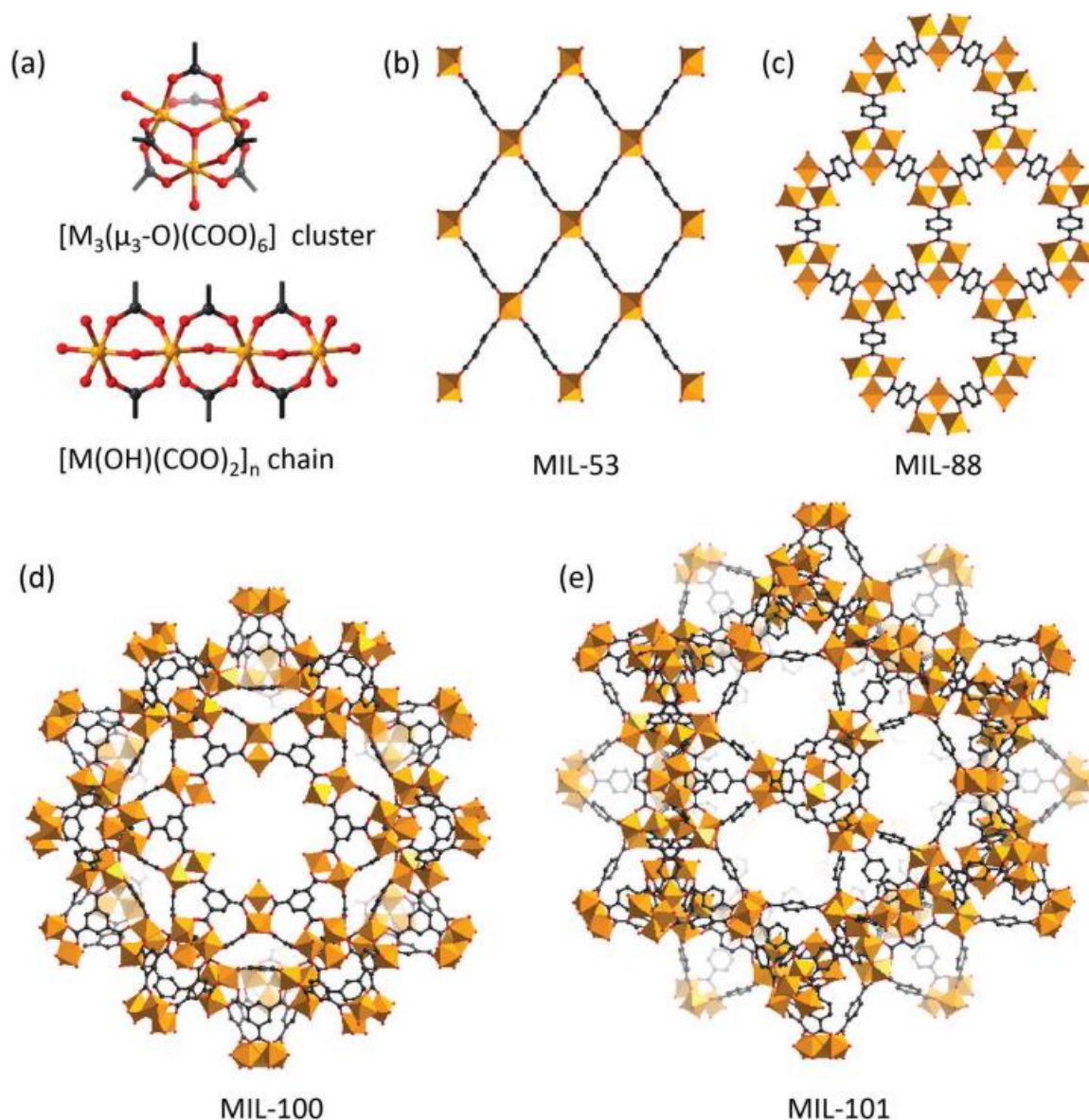


Figure I- 11 Structures du cluster $[M_3(\mu_3-O)(COO)_6]$ et de la chaîne $[M(OH)(COO)_2]_n$, b) MIL-53, c) MIL-88, d) MIL-100, et e) MIL-101. [27]

Polymères de coordination poreux (PCPs) :

Les matériaux polymères de coordination poreux (PCP) représentent une classe de composés hautement polyvalents synthétisés en utilisant une combinaison d'acides carboxyliques, de pyridine et de ses dérivés comme unité de construction pilier (PBU), ainsi que des ions métalliques de transition agissant comme unité de construction secondaire (SBU). Le travail innovant pionnier de Lodi et de ses collègues a marqué une étape importante dans ce domaine en synthétisant le premier assemblage en réseau 3D de bleu de Prusse, un type notable de PCP. S'appuyant sur cette fondation, les recherches ultérieures ont conduit à d'autres avancées, telles que l'immobilisation du PCP $Zn(NO_2-ip)(bpy)$ sur la surface d'une microbalance à quartz (QCM) par Hirai et ses collègues, permettant la détection de vapeurs organiques. Au-delà des applications de détection, les PCP ont démontré des caractéristiques remarquables dans la séparation de

biomacromolécules et la catalyse hétérogène, soulignant leur potentiel pour un large éventail d'applications pratiques. La malléabilité inhérente et la diversité structurale des PCP offrent des avenues prometteuses pour une exploration et une innovation continues dans des domaines allant des sciences des matériaux à la remédiation environnementale [23].

MOFs de l'Université d'Oslo (UiO) :

Représentent une série de matériaux MOF découverts et nommés par le groupe de recherche de Lillerud [13]. En 2008, le développement des MOFs UiO, une classe de MOFs à base de zirconium (Zr) (UiO signifie Universitetet i Oslo), a marqué une avancée significative dans le domaine, caractérisée par une stabilité exceptionnelle, une caractéristique rarement observée dans d'autres MOFs [23] [30].

Les interactions fortes entre les ions zirconium (Zr^{+4}) au sein des amas de Zr et les ligands carboxylates jouent un rôle crucial dans l'intégrité structurale des MOFs UiO. Théoriquement, chaque ion Zr est entièrement coordonné à d'autres amas par 12 liants organiques, ce qui donne un cadre hautement interconnecté. Cette interaction robuste entre les régions organiques et inorganiques contribue à la stabilité thermique remarquable des MOFs UiO, qui peuvent résister à des températures allant jusqu'à 450°C, ainsi qu'à leur stabilité chimique dans divers solvants organiques [30].

De plus, il a été observé que la taille et la morphologie des MOFs UiO sont ajustables, allant d'agrégats microscopiques de cristaux entrelacés à des cristaux octaédriques individuels (jusqu'à 2 μm) en fonction de la quantité et du type de modulateur utilisé dans la synthèse [30]. Cette malléabilité ouvre de nouvelles voies pour adapter les MOFs UiO à des applications spécifiques et souligne leur potentiel dans des domaines divers tels que le stockage de gaz, la catalyse et la distribution de médicaments.

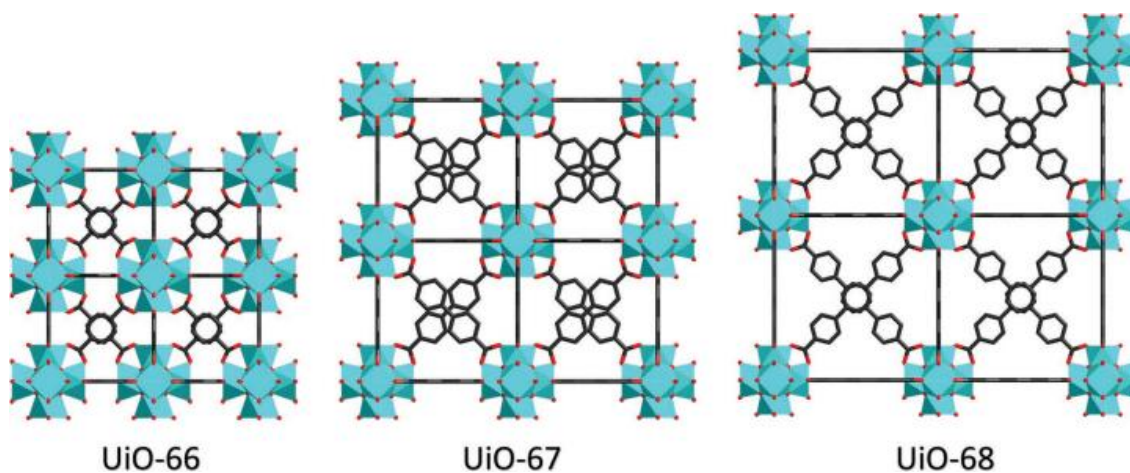


Figure I- 12 Structures de UiO-66, UiO-67 et UiO-68. [27]

Autres groupes de MOFs :

Les CPLs, abréviation de Lactiques de Polymères de Coordination, constituent une série de matériaux MOF découverts et nommés par le groupe de recherche de Kitagawa . Ces CPLs sont synthétisés par des processus d'auto-assemblage, impliquant des grappes d'ions métalliques de transition divalents en tant que nœuds et des ligands organiques hétérocycliques contenant de l'azote tels que la 2,20-bipyridine, la 4,4'-bipyridine, ou le phénol en tant que ponts [13].

Les matériaux de la série MAF, comprenant MAF-6, MAF-7, MAF-49, MAF-X8, entre autres, ont été développés par le groupe de Chen, ajoutant à la diversité des MOFs [10].

Une autre contribution remarquable au domaine provient de Yang et al. Qui ont rapporté une série de MOFs fluorés (FMOFs) avec une remarquable stabilité à l'eau attribuée à leur superhydrophobicité [17].

UMCM, acronyme de Matériau Cristallin de l'Université du Michigan, représente un fascinant MOF avec une surface spécifique dépassant $6000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [6]. Les propriétés remarquables et la diversité structurale de ces MOFs mettent en lumière leur potentiel pour diverses applications allant du stockage et de la séparation de gaz à la catalyse et à la détection. Chacune de ces découvertes apporte des perspectives précieuses au paysage en expansion de la recherche sur les MOFs, ouvrant la voie à des avancées innovantes dans les sciences des matériaux et de l'ingénierie.

Nomenclature des MOFs :

L'importance de la nomenclature dans le nommage des MOFs ne peut être surestimée, car elle garantit un moyen de communication cohérent et clair entre les chercheurs. Avoir un seul nom pour un MOF spécifique, indépendamment de son origine, favorise la clarté et facilite la collaboration efficace au sein de la communauté scientifique. Cette cohérence dans les conventions de nommage permet également une intégration transparente des nouvelles découvertes dans le cadre scientifique plus large, permettant la transition des cas spécifiques aux principes universels et contribuant à l'avancement global des connaissances [2].

Le terme "MOF" a gagné en popularité vers 1995, en grande partie grâce au travail pionnier de Yaghi et al. [3]. Typiquement, "MOF" sert de descripteur général pour la classe de composés. Cependant, lorsqu'il est suivi d'un nombre ordinal, il désigne un MOF spécifique individuel [2] [23] voir les tableaux. Cette approche systématique du nommage améliore la précision et la clarté dans l'identification et la référence de matériaux MOF spécifiques dans la littérature scientifique.

De plus, divers matériaux composés d'ions métalliques liés à des ligands organiques ont émergé ces dernières années, connus sous différents noms tels que matériaux hybrides organo-inorganiques, polymères organométalliques, polymères de coordination et analogues de zéolites organiques. Bien que ces termes puissent varier, ils font allusion aux caractéristiques fondamentales de ces matériaux, mettant l'accent sur leur structure poreuse et la présence de liaisons fortes responsables de la rigidité du réseau [23].

En outre, les MOFs se distinguent par leurs structures cristallines bien définies, un critère fondamental pour établir des relations précises entre la structure et les propriétés [2]. Désigner les MOFs avec des nombres spécifiques, tels que MOF-74, MOF-101 et MOF-253, renforce encore

la clarté et la spécificité, permettant aux chercheurs d'identifier et de référencer facilement des matériaux individuels en fonction de leurs compositions et structures uniques [32]. Cette convention de nommage systématique aide à rationaliser les efforts de recherche et à faire progresser notre compréhension des MOFs et de leurs diverses applications.

Tableau I- 1 représente quelque nomenclature des MOF [17]

| Désignation | Formule | Interprétation de l'abréviation |
|-------------|--|--|
| MOF-74 | Zn ₂ DOT | Metal-Organic Frameworks |
| MOF-101 | Cu ₂ (BDC-Br) ₂ (H ₂ O) ₂ | Metal-Organic Frameworks |
| MOF-177 | Zn ₄ O(BTB) ₂ | Metal-Organic Frameworks |
| MOF-235 | [Fe ₃ O(BDC) ₃ (DMF) ₃][FeCl ₄].(DMF) ₃ | Metal-Organic Frameworks |
| IRMOF-16 | Zn ₄ O(TPDC) ₃ . 17 DEF . 2 H ₂ O | IsoReticular Metal-Organic Frameworks |
| UiO-66 | Zr ₆ O ₆ (BDC) ₆ | Universitetet i Oslo |
| UiO-67 | Zr ₆ O ₆ (BPDC) ₆ | Universitetet i Oslo |
| UiO-68 | Zr ₆ O ₆ (TPDC) ₆ | Universitetet i Oslo |
| MIL-53 | Al(OH)(BDC) | Materials of Institut Lavoisier |
| MIL-53 | (Al)-NH ₂ Al(OH)(BDC-NH ₂) | Materials of Institut Lavoisier |
| HKUST-1 | (MOF-199) Cu ₃ (BTC) ₂ | Hong Kong University of Science and Technology |
| LIC-1 | Gd ₂ (BDC-NH ₂) ₃ (DMF) ₄ | Leiden Institute of Chemistry |
| ZIF-8 | Zn(MIM) ₂ | Zeolite Imidazolate Framework |
| ZIF-90 | Zn(FIM) ₂ | Zeolite Imidazolate Framework |
| CPL-2 | Cu ₂ (PZDC) ₂ (4,4' -BPY) | Coordination Polymer with pillared Layer structure |
| MOP-1 | Cu ₂₄ (m-BDC) ₂₄ (DMF) ₁₄ (H ₂ O) ₁₀ | Metal-Organic Polyhedra |
| F-MOF-1 | [Cu(HFBBA)(phen) ₂](H ₂ HFBBA) ₂ (H ₂ O)(HCO ₂) | Fluorinated Metal-Organic Framework |

La synthèse des MOF :

Dans le domaine de la synthèse des MOF, le terme "design" a suscité beaucoup de discussions, avec la littérature récente présentant des perspectives personnelles intrigantes sur son utilisation. Malgré les controverses entourant son interprétation, le concept de design a indéniablement joué un rôle central dans l'avancement du domaine. L'objectif principal dans la synthèse des MOF est d'établir des conditions de synthèse qui produisent des blocs de construction inorganiques bien définis tout en préservant l'intégrité du lien organique. Cet équilibre délicat nécessite une cinétique de cristallisation appropriée pour faciliter la nucléation et la croissance de la phase désirée. Par conséquent, la réalisation de séries iso-réticulaires de MOF a été limitée à certains exemples sélectionnés, et les synthèses exploratoires restent essentielles pour découvrir la majorité des MOF [3].

Comprendre le processus d'auto-assemblage des MOF à travers le prisme de la cristallisation classique met en lumière deux processus fondamentaux : la nucléation et la croissance cristalline [22]. Ce cadre conceptuel souligne l'importance des liaisons fortes dans l'assemblage des blocs de construction moléculaires en structures prédéterminées, jetant ainsi les bases du domaine émergent de la chimie réticulaire [26].

De plus, la synthèse de matériaux plus complexes peut être réalisée en introduisant plusieurs types d'ions métalliques et/ou de ligands [12]. La synthèse non solvothermale représente une approche accessible qui ne nécessite pas d'équipement complexe et peut être réalisée à température ambiante et sous chauffage. Cette méthode implique généralement de sélectionner la source de métal, le ligand organique et le solvant, et d'ajuster des paramètres tels que le pH et la température pour optimiser le rendement du MOF cible [2]. En tirant parti de ces diverses stratégies de synthèse, les chercheurs continuent d'élargir le répertoire des matériaux MOF, ouvrant de nouvelles possibilités d'applications dans diverses disciplines scientifiques.

Méthodes solvothermales :

La synthèse solvothermale, une méthode renommée pour sa capacité à produire des rendements plus élevés et à améliorer la cristallinité par rapport aux approches conventionnelles, fonctionne en soumettant le solvant à une pression élevée, dépassant son point d'ébullition à pression atmosphérique, ce qui augmente la solubilité des sels impliqués dans la réaction. Ce processus facilite leur dissolution et les réactions ultérieures, tandis que la cristallisation lente à partir de la solution favorise la croissance de cristaux réguliers et de grande taille avec une surface interne notablement élevée. Cependant, cette méthode nécessite un équipement spécialisé tel que des autoclaves ou des récipients scellés capables de supporter une pression accrue, et la durée du processus doit être soigneusement gérée, s'étendant souvent sur plusieurs semaines voire plusieurs mois [2]. Sa polyvalence a conduit à une utilisation généralisée dans la synthèse de nombreux MOFs, en raison de sa dépendance à basse température et de sa flexibilité pour modifier les conditions de réaction, y compris le contrôle du taux de nucléation et de croissance cristalline [34]. De plus, bien que "solvothermale" décrive les réactions impliquant n'importe quel solvant lors de

la synthèse de MOF, "hydrothermale" est préférée si l'eau est le solvant, mettant en évidence le rôle spécifique du solvant dans le processus de synthèse et les propriétés résultantes du matériau [32].

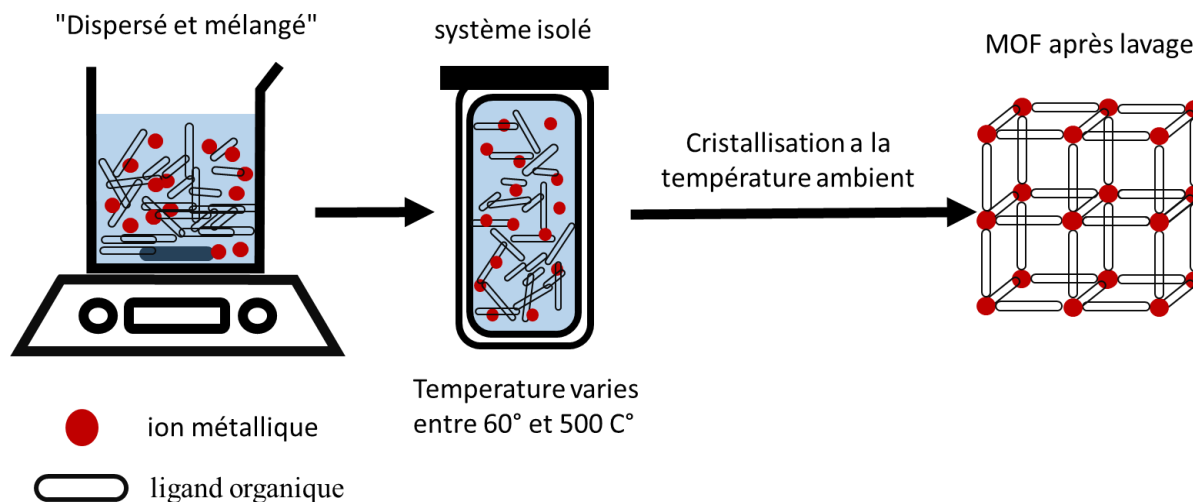


Figure I- 13 synthèse solvothermale

Synthèse à température ambiante:

Les conditions de synthèse à température ambiante décrites ci-dessus, en particulier avec l'ajout rapide de base (agent de déprotonation [35]), sont faciles à mettre à l'échelle, mais l'utilisation de nitrate de zinc pose des préoccupations potentielles en matière de sécurité, surtout pour la production à grande échelle. La synthèse de MOF à température ambiante a émergé, en utilisant des sels comme sources de liants [6]. Après l'ajout ultérieur de triméthylamine, le liant organique subit une déprotonation, précipitant le MOF-5. L'introduction de la base peut être progressive, par diffusion, comme dans la synthèse originale du MOF-5, ou rapide, sous forme d'aliquote [36]. Notamment, des MOFs renommés tels que le MOF-5, le MOF-74, le MOF-177, le HKUST-1 ou le ZIF-8, ont été obtenus avec succès à température ambiante en mélangeant simplement les matériaux de départ. Cette approche, appelée réaction de précipitation directe, souligne la possibilité de cristallisation rapide de certains MOFs [3]. De manière intrigante, certains MOFs sélectionnés comme le ZIF-8 présentent une stabilité thermique et chimique robuste [3].

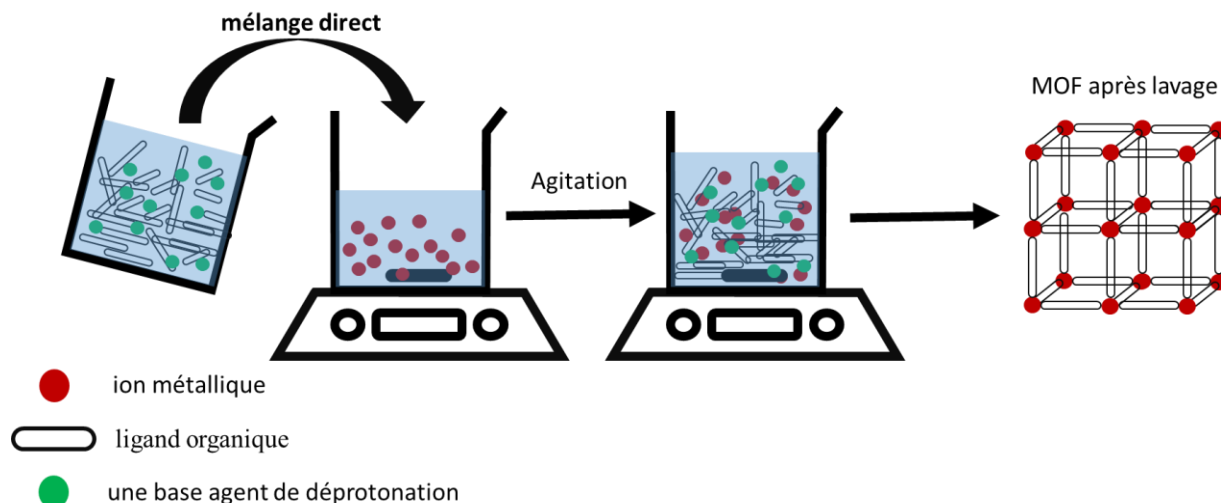


Figure I- 14 synthèse à température ambiante

Mécanochimique:

Une autre approche de la synthèse des MOF implique le broyage mécano-chimique à l'état solide, une méthode sans solvant. Le broyage assisté par liquide, où une petite quantité de solvant est présente pendant la synthèse, est également utilisé dans certains cas [6]. Cette méthode, employée pour la première fois en 2006 [2], représente une alternative attrayante à la synthèse solvothermale ou hydrothermale à haute température et haute pression. Cependant, un inconvénient notable est le risque d'isoler des produits amorphes, les rendant inadaptés aux études structurales par diffraction des rayons X sur monocristaux [1].

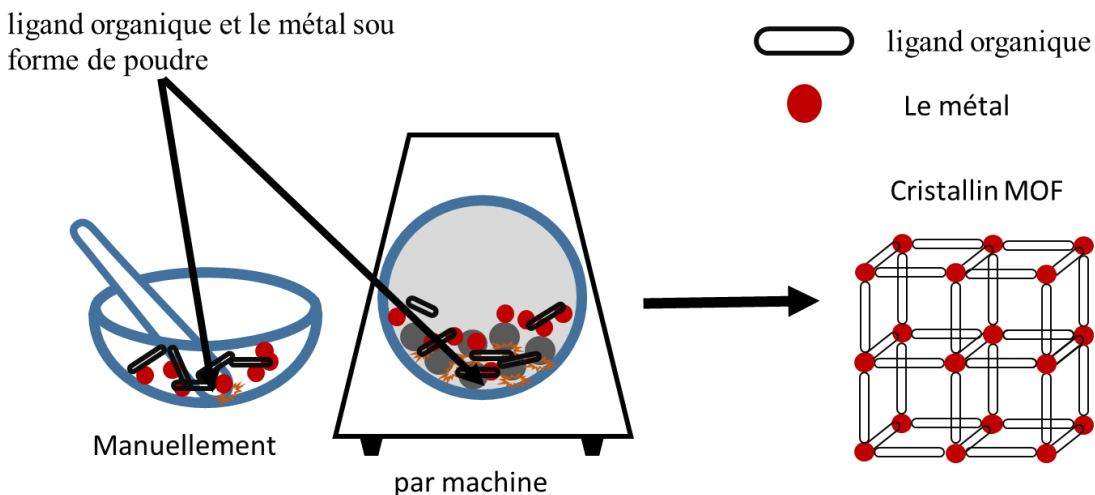


Figure I- 15 Mécanochimique synthés

Ultrasonique :

Le terme "sono", intimement lié à l'ultrason, englobe des processus où une importante onde d'énergie provenant de l'ultrason est exploitée pour catalyser des réactions, phénomène connu sous le nom de traitement sono-chimique [57]. Ce qui est particulièrement intrigant, c'est que les conditions remarquables dans les processus sono-chimiques ne découlent pas directement de l'ultrason lui-même. Cela est principalement dû au fait que les longueurs d'onde acoustiques dépassent largement les dimensions moléculaires, entravant ainsi les interactions moléculaires directes entre l'ultrason et les espèces chimiques. [56]. L'influence des ultrasons sur les systèmes liquides et colloïdaux provient principalement de la cavitation, où la formation et l'effondrement de bulles de vapeur se produisent en raison des fluctuations de pression induites par les ondes acoustiques de haute intensité se propageant à travers le liquide [2]. Ce processus, ne durant que quelques millisecondes Ce phénomène (appelé cavitation) résulte en une température locale extrême et une pression ("points chauds") atteignant environ 5300 °C et environ 1000 atmosphères, respectivement. [57] En 2008, la sonication a été utilisée pour la première fois pour synthétiser un MOF, le $Zn_3(BTC)_2$, marquant l'avènement des synthèses sono-chimiques comme des voies alternatives pour la fabrication des MOF [2 ,6]. Cette méthode permet d'obtenir efficacement des cristaux de haute qualité, avec des cristaux plus grands se formant à mesure que la durée de la synthèse augmente [6]. La sono-chimie implique des transformations chimiques sous l'effet de l'irradiation ultrasonore à haute énergie, créant des points chauds transitoires qui accélèrent les réactions et la nucléation des cristaux. Notamment, des cristaux de haute qualité de MOF-5 et de MOF-177, variant de 5 à 25 μm et de 5 à 20 μm respectivement, ont été produits avec succès via la méthode sono-chimique, réduisant considérablement les temps de réaction [1].

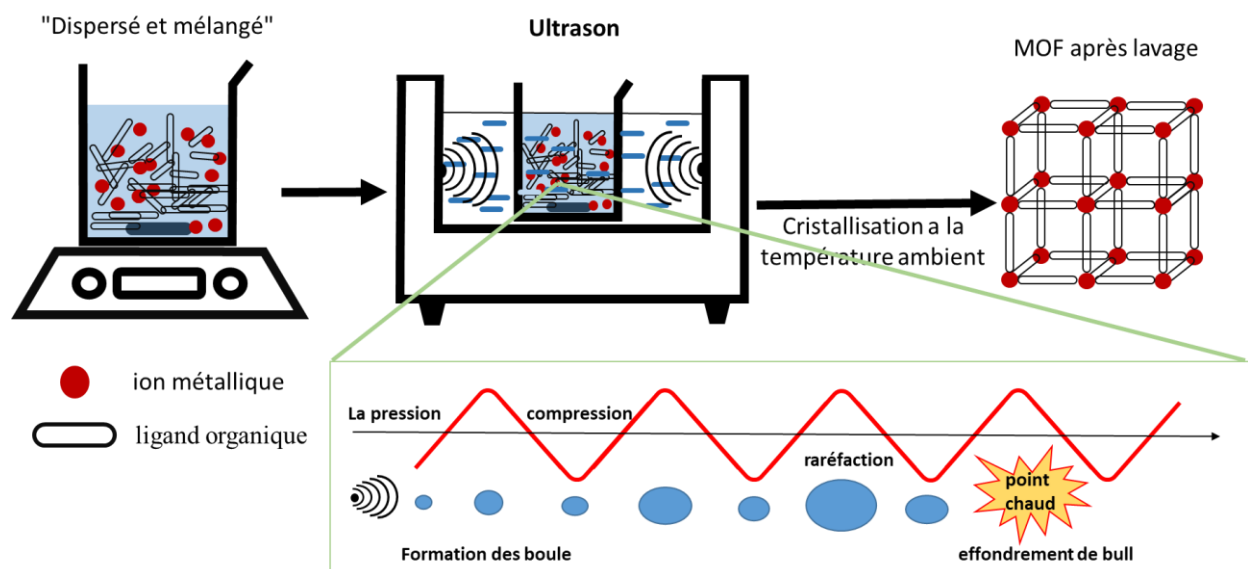


Figure I- 16 Sono-chimique

Assisté par micro-ondes :

Les processus de fabrication efficaces sont essentiels pour libérer le potentiel industriel des MOF, en tendant vers des temps de production et des coûts réduits [37]. Parmi ces méthodes, la synthèse assistée par micro-ondes émerge comme une approche prometteuse pour la fabrication des MOF [30]. Cette technique a fait ses preuves dans divers types de MOF, générant des cristaux à l'échelle nanométrique grâce à ses courtes durées de chauffage [6]. L'irradiation micro-ondes chauffe de manière uniforme et rapide l'ensemble du matériau, accélérant les processus de cristallisation et permettant d'obtenir des taux de production plus élevés [38]. En exploitant un chauffage localisé intense, la synthèse assistée par micro-ondes réduit considérablement les temps de réaction, comprimant des processus qui pourraient durer des jours ou des heures en quelques minutes ou quelques secondes seulement.

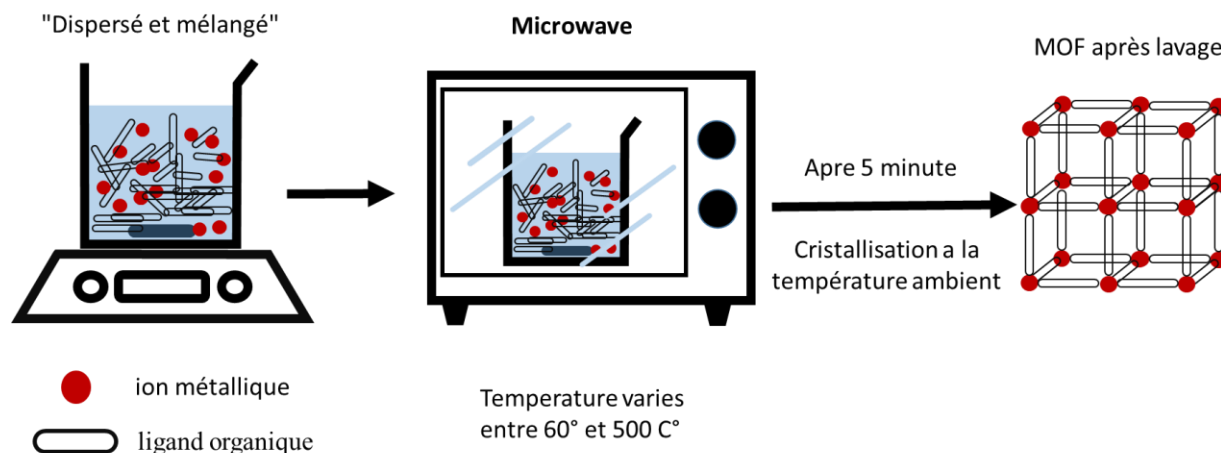


Figure I- 17 assisté par micro-ondes

Électrochimique:

L'utilisation de la méthode électrochimique pour la synthèse des MOF, notamment illustrée par la création du HKUST-1 en 2005, a marqué une étape importante [2]. Cette approche implique l'application d'un courant électrique à travers deux électrodes ou plus, séparées par un électrolyte. Ici, les ions métalliques sont libérés de l'anode métallique, guidés par le champ électrique, pour initier la synthèse à l'interface électrode-électrolyte [39]. Dans le cadre de la synthèse électrochimique, les ions métalliques sont continuellement introduits via la dissolution anodique dans le milieu réactionnel, composé de molécules de ligands dissoutes et d'un sel conducteur [3].

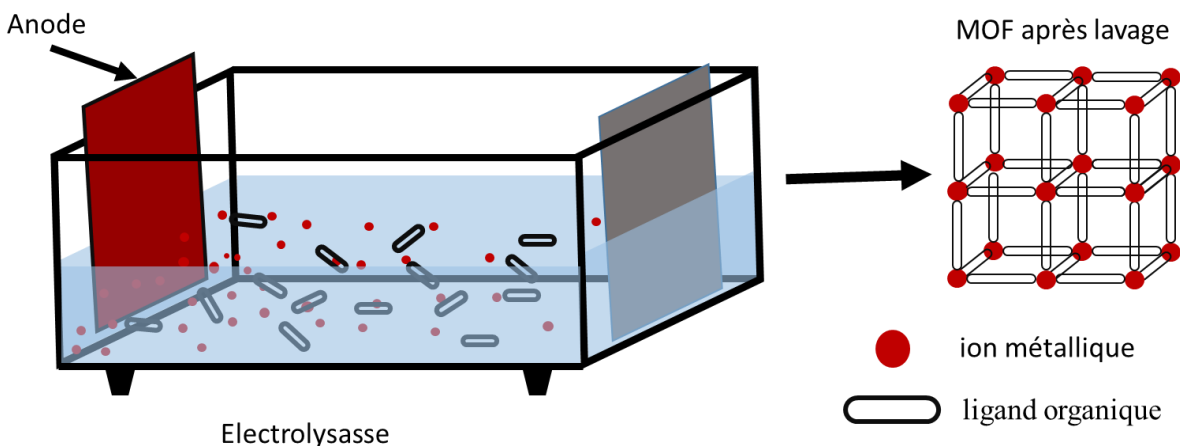


Figure I- 18 électrochimique

Propriétés et applications :

Les réseaux métallo-organiques (MOF), également connus sous le nom de polymères de coordination poreux (PCP), représentent une classe de matériaux cristallins caractérisés par une structure de réseau infini périodique formée par le processus d'auto-assemblage d'ions métalliques ou de grappes et de ligands organiques. Cette construction unique confère aux MOF des propriétés qui combinent celles des polymères organiques et des composés inorganiques [13]. La polyvalence inhérente des MOF permet aux chercheurs de personnaliser ces matériaux pour des applications spécifiques en manipulant les types de ligands, en modifiant les groupes fonctionnels au sein des ligands et en incorporant divers ions métalliques [13]. Cette adaptabilité a suscité un intérêt significatif de la part des chercheurs dans diverses disciplines. L'un des principaux avantages des MOF par rapport à d'autres matériaux poreux réside dans leurs caractéristiques de structure et de propriété personnalisables, leur composition hybride, leurs structures cristallines bien définies et leur haute porosité [48]. Ces attributs rendent les MOF très adaptés à une large gamme d'applications, notamment la détection, la séparation, le stockage de gaz, la biologie médicale, les aimants et la catalyse hétérogène [41].

Catalyse :

Les réseaux métallo-organiques (MOF) ont suscité un intérêt significatif en tant que catalyseurs pour diverses réactions chimiques, offrant une alternative prometteuse aux catalyseurs hétérogènes traditionnels et imitant les propriétés catalytiques des complexes homogènes [6]. Une application notable réside dans la production de carbonates organiques cycliques par des réactions de cyclo-addition de CO₂ et d'époxydes, un processus largement exploré dans des études récentes. Ces réactions reposent sur les sites acides et basiques de Lewis présents dans les structures MOF,

qui jouent des rôles cruciaux dans l'amélioration de la conversion et de la sélectivité [41]. Plus précisément, la polyvalence structurale des MOF leur permet d'accueillir des sites acides et basiques de Lewis, améliorant ainsi leurs performances catalytiques dans les réactions de conversion de CO₂. Les sites basiques de Lewis interagissent avec les molécules de dioxyde de carbone, augmentant leur réactivité et réduisant les exigences de température et de pression pour ces réactions [41]. Pour des insights plus détaillés sur les applications potentielles des MOF en catalyse, les lecteurs peuvent se référer à une revue complète par Kitagawa et al. [42].

Adsorption et séparation :

L'adsorption est un processus hautement efficace pour éliminer sélectivement des composés spécifiques des phases liquides ou gazeuses, les réseaux métallo-organiques (MOF) émergeant comme des matériaux poreux avancés à cette fin [10,8]. Les caractéristiques structurales des MOF, notamment leur porosité, les rendent bien adaptés à l'adsorption efficace des colorants [7]. Comparés aux matériaux poreux traditionnels comme le charbon actif, la silice et les zéolithes, les MOF présentent un potentiel plus élevé en tant qu'adsorbants en raison de leurs pores ajustables, de leurs sites actifs abondants et de leurs groupes fonctionnels sélectionnables. L'histoire des capacités d'adsorption des gaz des MOF remonte à 1977, avec la première mesure de la capture de méthane par des MOF poreux réalisée par Kondo et al [8]. Un exemple notable de performance des MOF en matière d'adsorption est le MIL-53 (Al) 150 DMF, qui a démontré une capacité impressionnante pour l'élimination absorbative à la fois de colorants cationiques et anioniques, y compris des solutions mixtes complexes de colorants [43]. De plus, la microstructure unique, la porosité intrinsèque et le contrôle fonctionnel et chimique exceptionnel des MOF en font des candidats prometteurs pour la collecte d'eau atmosphérique, offrant une alternative durable pour accéder à l'eau dans pratiquement n'importe quel environnement [44].

La Détection :

Dans cette étude, un réseau métallo-organique (MOF) à base de cobalt a été amélioré avec du graphène et utilisé comme matériau de détection pour la détection du glucose en utilisant des principes électrochimiques [3]. Les réseaux métallo-organiques luminescents (LMOF) offrent une plateforme polyvalente pour les applications de détection, car les variations de leurs caractéristiques spectroscopiques, notamment l'intensité de fluorescence, peuvent indiquer des variations de concentration d'analyse. Ces matériaux trouvent leur utilité dans divers domaines de détection, y compris les composés organiques volatils, les espèces ioniques, la bio sensibilité, l'imagerie biomédicale, la thermométrie luminescente et l'identification de molécules explosives [45]. L'avantage unique des MOF réside dans leurs propriétés luminescentes abondantes et personnalisables, qui peuvent découler des ions/clusters métalliques et des ligands organiques, offrant une flexibilité pour leur réglage à travers leur interaction [55]. En tirant parti de leurs propriétés luminescentes ajustables, les MOF luminescents montrent des promesses pour le développement de différents types de capteurs [45]. Les MOF stables dans l'eau, un autre sous-ensemble important, jouent un rôle essentiel dans les applications de détection, en particulier dans la détection de l'eau et l'identification de cibles spécifiques dans les milieux aqueux. Des films minces fonctionnels de MOF stables dans l'eau, exemplifiés par NH₂-MIL-125(Ti), ont été avec succès déployés dans des conceptions de capteurs pour la détection de l'eau, démontrant la praticabilité et la polyvalence de ces matériaux dans les applications de détection [10].

Application biologique de la délivrance de médicaments :

Assurer la non-toxicité des MOFs est impératif pour leur utilisation efficace dans les applications biomédicales telles que l'imagerie intracellulaire et les systèmes de délivrance de médicaments. Une considération clé dans leur conception implique la possibilité de combiner des cations bioactifs (par exemple, Ca^{+2} , Zn^{+2} , Ag^{+} et $\text{Fe}^{+2/+3}$) avec des molécules organiques bioactives servant de liants, permettant la libération contrôlée de composants médicinaux par la dégradation du cadre. La vaste surface interne et l'architecture adaptable des MOFs les positionnent comme des candidats prometteurs pour les systèmes de délivrance de médicaments avancés, les technologies de détection et les modalités d'imagerie. Les MOFs peuvent s'engager dans des interactions hydrophiles/hydrophobes, et leur structure flexible permet de moduler la porosité pour répondre aux propriétés physiques et chimiques requises pour divers médicaments ou gaz [11]. Dans une étude récente, des nano-MOF-5 chargés avec l'agent anti-tumoral ORI ont présenté une excellente biocompatibilité et biodégradabilité. Les expériences de chargement en médicaments et de libération in vitro ont révélé une capacité de chargement en médicaments élevée et des propriétés favorables de libération soutenue d'ORI@MOF-5, mettant en évidence son potentiel en tant que vecteur de médicaments efficace [14]. Plusieurs MOFs avec des pores hydrophiles capables de porter des charges, soit positives soit négatives, ont été développés, ce qui les rend adaptés à l'encapsulation de médicaments avec des charges opposées. En tant que transporteurs de médicaments, les MOFs offrent de nombreux avantages, notamment une grande surface spécifique, une taille de pore ajustable, une capacité de chargement élevée en médicaments, une libération soutenue, une biocompatibilité et une dégradation complète in vivo [14].

Composant électrique :

L'intersection des batteries aux ions métalliques et des MOFs ouvre un domaine plein de possibilités. Les MOFs présentent un ensemble d'attributs qui pourraient révolutionner le paysage du stockage d'énergie. Leur adaptabilité inhérente dans la structure, soulignée par la polyvalence de leurs fonctionnalités redox, les positionne comme des candidats de premier choix pour faire avancer les anodes aux ions métalliques. En intégrant ingénieusement des centres métalliques redox-actifs aux côtés de motifs ligands stabilisants pour le lithium, la capacité de stockage des ions lithium dans les batteries peut être considérablement renforcée, augmentant ainsi la capacité théorique et l'efficacité globale des systèmes de stockage d'énergie. De plus, la porosité intrinsèque caractéristique des MOFs facilite non seulement le stockage réversible des ions métalliques, mais favorise également un contact inter facial étendu avec la solution électrolytique. Cela favorise un transport ionique sans entrave, garantissant un flux d'énergie fluide au sein du système de batterie, se traduisant finalement par des performances améliorées et une durée de vie prolongée de la batterie. Ainsi, le mariage des batteries aux ions métalliques avec les MOFs offre un immense potentiel pour ouvrir une nouvelle ère de solutions de stockage d'énergie durables et efficaces [15].

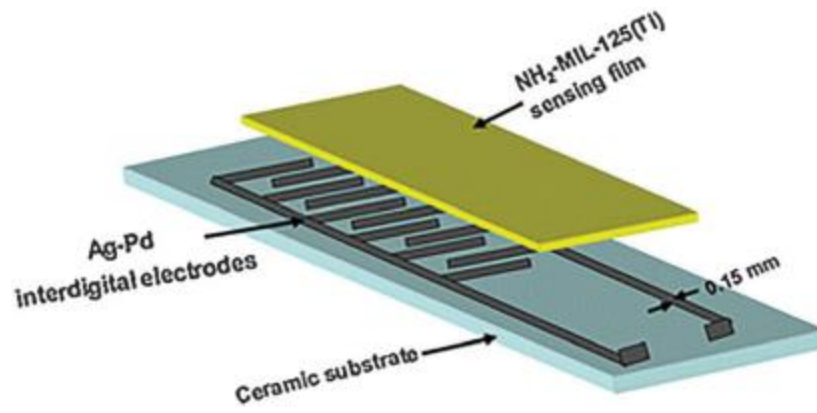


Figure I- 19 Représentation schématique d'un capteur MOF basé sur l'électricité. [10]

Généralité sur MOF-5 et Cu-BDC :

IRMOF-1 (MOF-5) contient des clusters Zn_4O , qui servent de site d'adsorption principal, ainsi qu'un site ZnO_2 , ce qui en fait un candidat prometteur pour l'adsorption du méthane à basse température. De plus, des recherches ont démontré une adsorption élevée du méthane à température ambiante pour le MOF Cu-BDC. MOF-5 et Cu-BDC sont des MOFs bien étudiés comportant des ions métalliques (cuivre et zinc) comme composants inorganiques et des ligands téréphtalate (BDC) comme liant organique pétrochimique économique. Ces ligands sont coordonnés en couches 2D reliées par des liaisons hydrogène à l'intérieur de la structure cristalline en vrac. IRMOF-1 (MOF-5) présente des clusters Zn_4O , qui servent de site d'adsorption principal, ainsi qu'un site ZnO_2 , en faisant un candidat prometteur pour l'adsorption du méthane à basse température. De plus, des recherches ont montré une capacité élevée d'adsorption du méthane à température ambiante pour le MOF Cu-BDC [8].

MOF-5 :

MOF-5, initialement décrit en 1999, est composé d'unités Zn_4O reliées par des poutres linéaires de 1,4-benzènedicarboxylate pour former un réseau cubique. MOF-5 ou IRMOF-1, essentiellement un cadre $Zn_4O_{13}C_{24}H_{12}$ rapporté pour la première fois par Yaghi [8], est le cadre le plus important. MOF-5 est construit à partir de groupes $[Zn_4O]^{+6}$ et de groupes benzène-1,4-dicarboxylate (BDC), ce qui lui confère une structure cubique poreuse. Ce cadre spécifique confère à MOF-5 une grande surface spécifique, un volume poreux exceptionnel, une meilleure stabilité thermique, une variété infinie de structures ordonnées et des groupes fonctionnels [9, 10]. En raison de ces propriétés, MOF-5 a été largement étudié dans la littérature [53]. MOF-5 (également connu sous le nom de IRMOF-1) est l'un des représentants les plus typiques de la famille des MOFs. Il s'agit d'une structure tridimensionnelle composée d'acide téréphtalique et de grappes métalliques Zn_4O (Figure I-20,21), d'abord synthétisée par Yaghi et al. MOF-5 présente une structure squelettique ouverte, une structure poreuse contrôlée, une surface spécifique significative et une haute stabilité thermique, ce qui en fait un matériau largement étudié pour le stockage de gaz, la séparation, l'électrochimie, la catalyse et la médecine. Les avantages de MOF-5 incluent une grande surface spécifique, une haute porosité et l'utilisation de matières premières bon marché et facilement disponibles. Avec la formule moléculaire $Zn_4O(BDC)_3$, MOF-5 est généralement synthétisé en utilisant le DEF comme solvant préféré, bien que le DMF puisse être utilisé comme alternative moins chère, bien que produisant des résultats de moindre qualité [4]. De plus, Garcia et al. ont rapporté que MOF-5 agit comme un semi-conducteur lorsqu'il est stimulé par la lumière, générant des porteurs de charge (électrons et trous) capables de dégrader photocatalytiquement le phénol dans des solutions aqueuses [54].

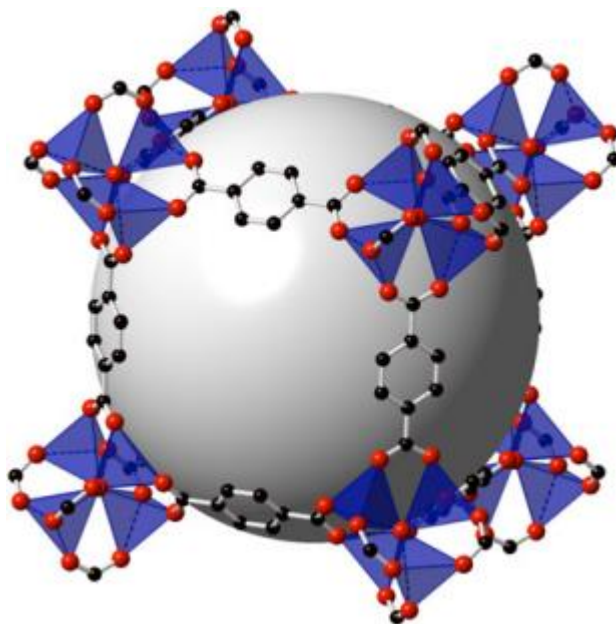


Figure I- 20 La structure du MOF-5. [47]

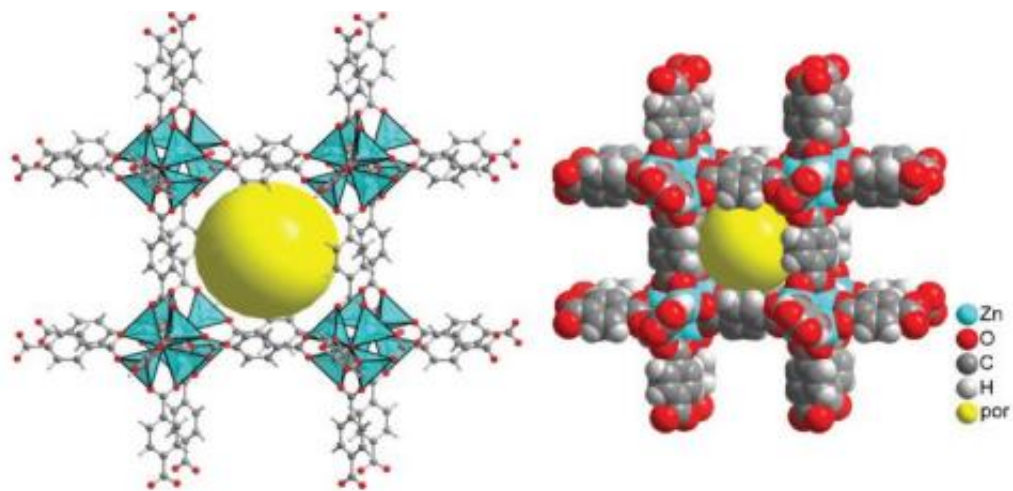


Figure I- 21 Représentation schématique de MOF-5 [53]

Cu-BDC :

Le Cu-BDC a été synthétisé pour la première fois en 1997 par Wasuke et al. [20], avec une structure détaillée rapportée en 2009 par Carson et al. [21]. Dans une unité de bloc de construction typique du Cu-BDC, quatre ligands bidentés BDC relient deux atomes de Cu(II), formant une configuration de type "paddlewheel", chaque atome de Cu(II) étant également coordonné à une molécule de solvant. Pendant le processus d'activation thermique, le Cu-BDC peut perdre une molécule de solvant coordonnée, créant ainsi des sites de coordination métallique ouverts et fonctionnant comme un catalyseur hétérogène efficace [48]. Le cuivre (Cu) a été choisi comme métal de transition classique en raison de ses ressources abondantes, de son faible coût, de ses propriétés non toxiques et de sa forte force de complexation. La haute stabilité des MOFs à base de Cu est attribuée à l'interaction forte entre les ions Cu(II) et les atomes -O- des ligands organiques, rendant ces matériaux stables dans les solutions aqueuses et sur une large plage de pH. De plus, le Cu-BDC préparé présente une surface spécifique élevée (400 m²/g), ce qui en fait un sorbant efficace pour une utilisation dans le domaine de l'extraction [50].

En outre, le 1,4-benzènedicarboxylate de cuivre (Cu-BDC) est un autre type de MOF largement étudié et développé. Les MOFs Cu-BDC sont constitués de métal cuivre et du liant organique H₂BDC, dérivé de l'acide téréphtalique. Ces dernières années, diverses modifications ont été apportées au Cu-BDC, ce qui en a fait un catalyseur pour diverses réactions chimiques [49]. L'acide téréphtalique, un ligand courant avec une toxicité très faible et une disponibilité facile, interagit fortement avec les cations Cu²⁺ par interaction de coordination. De plus, les molécules comportant des cycles aromatiques ont tendance à interagir avec les MOFs en raison des interactions π - π [50].

PARTIE II

Etude expérimentale

Introduction :

Dans cette partie on va voir la synthèse par solvothermal et température ambiante et l'Activation des deux MOF (MOF-5 et Cu-BDC) ; après on a caractérisé les MOFs obtenues par diffraction des rayons-X (DRX) et l'Infra Rouge (FTIR)

Les Réactifs chimiques utilisés :

- Nitrates de cuivre (II) ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)
- Acide Téréphtalique ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$)
- Diméthylformamide ($\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$) (DMF)
- Zinc chlorure (II) (ZnCl_2)
- Triméthylamine ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$) (TEA)
- Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)

1. Préparation des matériaux :

Synthèse à température ambiante :

MOF-5 :

Nous avons suivi la méthode développée par Omar M. YAGHI [36] pour la synthèse du MOF-5 à température ambiante, comme illustré dans la **Figure II-1**

Pour la préparation, nous avons préparé deux solutions : la première (A) contenait du chlorure de zinc comme source de Zn^{2+} et de l'acide téréphtalique dissous dans du DMF à un ratio de 2:1 (2 moles de chlorure de zinc pour 1 mole d'acide téréphtalique). La seconde solution (B) consistait en de l'acide téréphtalique dissous dans du DMF avec de la triméthylamine (TEA) sous agitation à un ratio de 1:7,91 (1 mole d'acide téréphtalique pour 7,91 moles de TEA) [52]. Les solutions A et B ont été mélangées sous agitation et fermées hermétiquement à température ambiante pendant 48 heures.

Le précipité blanc a été récupéré par centrifugation (5 minutes à 3000 RPM) et lavé avec du DMF. Après le lavage, la poudre obtenue (nommée MOF-5-D) a été séchée à 100 °C.

Partie II Etude expérimentale

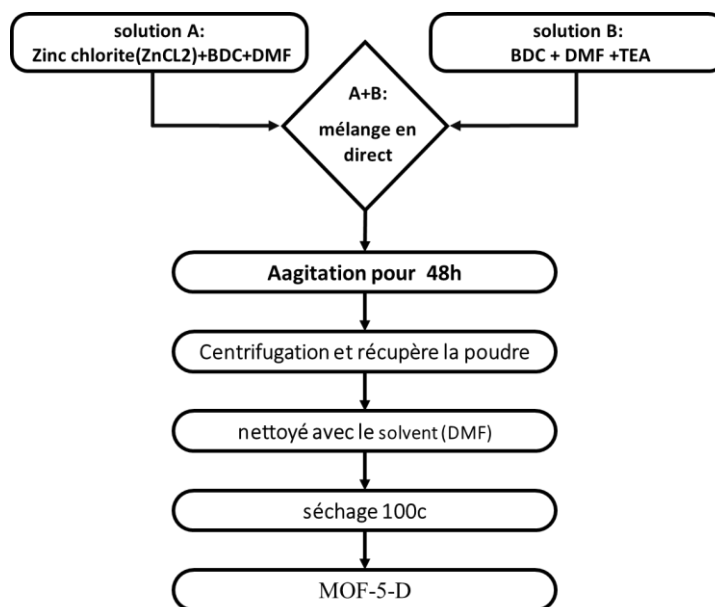


Figure II- 1 protocole de synthèse de MOF-5-D

ZBDC :

Pour confirmer le rôle de TEA dans la réaction on a répété le même protocole sans ajouter la TEA à la réaction

Le MOF de MOF-5 Amorphe, a été préparé selon le protocole de synthèse présenté par la **Figure II-2**

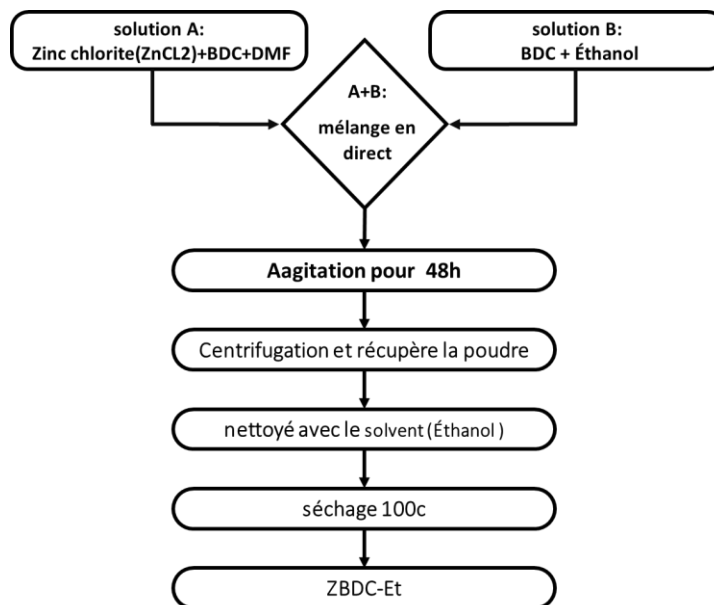


Figure II- 2 protocole de synthèse ZBDC

MOF-5-Et :

Pour une comparaison on a changé le solvant DMF par l’Ethanol avec la même méthode de travail

Le MOF de MOF-5Et, a été préparé selon le protocole de synthèse présenté par la **Figure II-3**

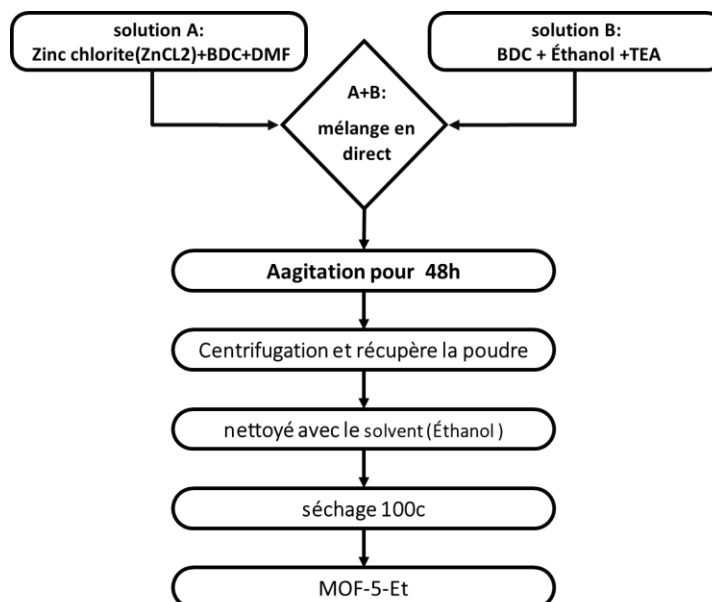


Figure II- 3 protocole de synthèse de MOF-5-Et

ZBDC-Et :

Pour une autre comparution le DMF avec l’Ethanol on a répète le même protocole son ajoute le TEA

Le MOF de MOF-5Et-Amorphe, a été préparé selon le protocole de synthèse présenté par la **Figure II-4**

Partie II Etude expérimentale

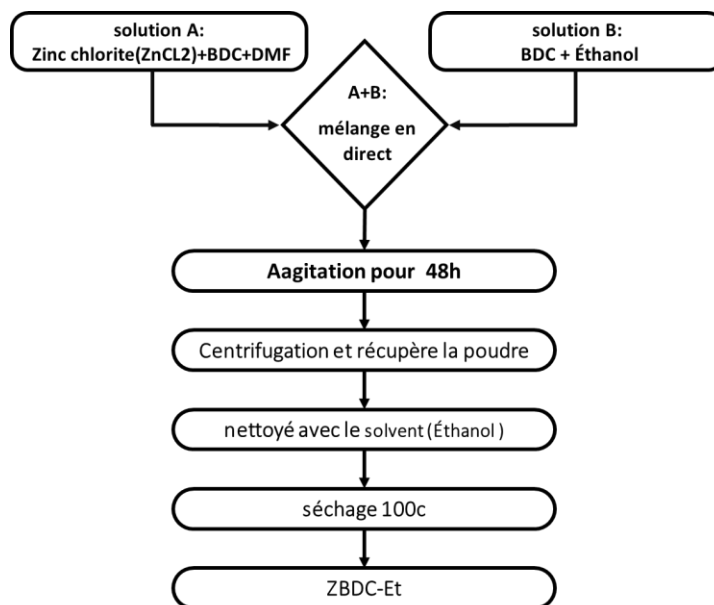


Figure II- 4 protocole de synthèse de ZBDC-Et

Cu-MOF-A :

On préserve le même protocole et remplace le Zinc chlorite avec Nitrates de cuivre source de Cu^{+2} et ajoute extra contrite de DMF après le mélange de A et B

Le MOF de Cu-MOF-A, a été préparé selon le protocole de synthèse présenté par la Figure II-5

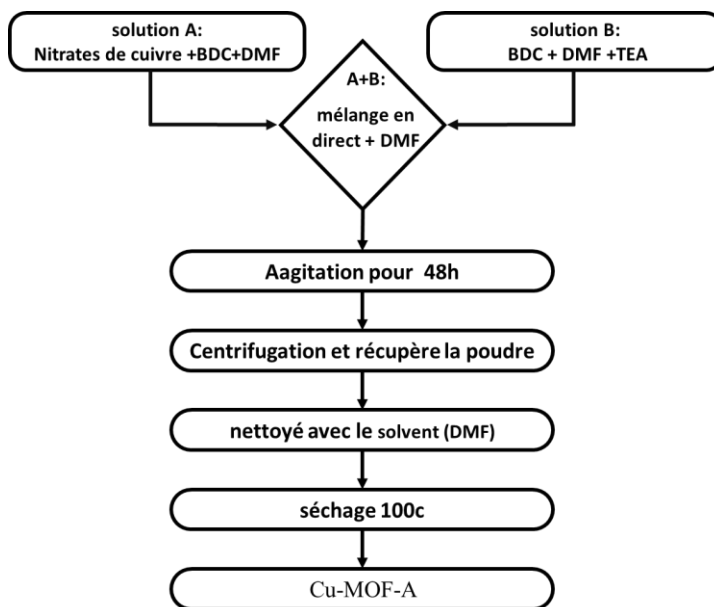


Figure II- 5 protocole de synthèse Cu-MOF-A

Cu-MOF-B :

On préserve le même protocole que on utilise avec A-Cu-BDC mi cette foi on change la manier de mélange les deux solutions A et B, on ajout la solution B a la solution A par goutte n'a goutte

Le MOF de Cu-MOF-B a été préparé selon le protocole de synthèse présenté par la **Figure II-6**

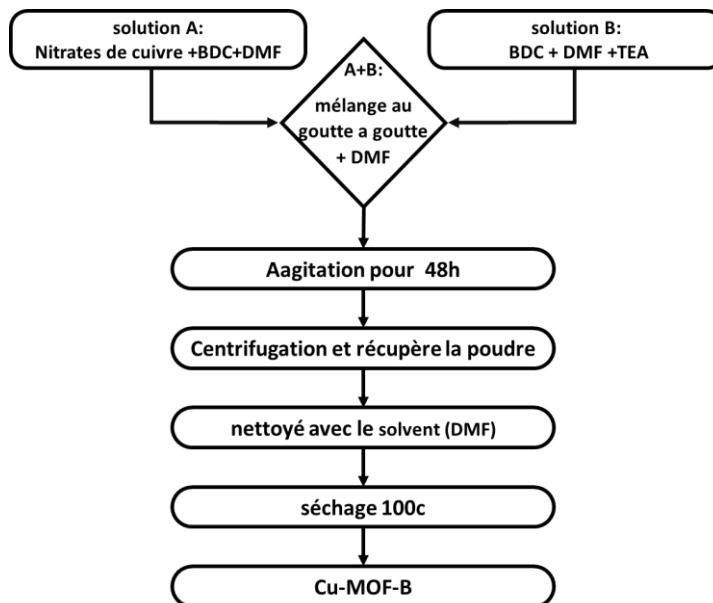


Figure II- 6 protocole de synthèse Cu-MOF-B

Synthèse par Solvothermal :

MOF-5-24 :

Nous avons utilisé la méthode solvothermale pour la synthèse du MOF-5, comme indiqué dans la **Figure II-7**.

Pour la préparation, nous avons préparé deux solutions : la solution A contenait du chlorure de zinc comme source de Zn^{2+} dissous dans le DMF à un ratio donné. La solution B consistait en de l'acide téréphtalique dissous dans du DMF à un ratio de 2:1 (2 moles de chlorure de zinc pour 1 mole d'acide téréphtalique). Les solutions A et B ont été mélangés sous agitation et placées dans une bouteille hermétique, puis placées dans un four pendant 24 heures.

Le précipité blanc a été récupéré par centrifugation (5 minutes à 3000 RPM) et lavé avec du DMF. Après le lavage, la poudre obtenue a été séchée à 100 °C.

Partie II Etude expérimentale

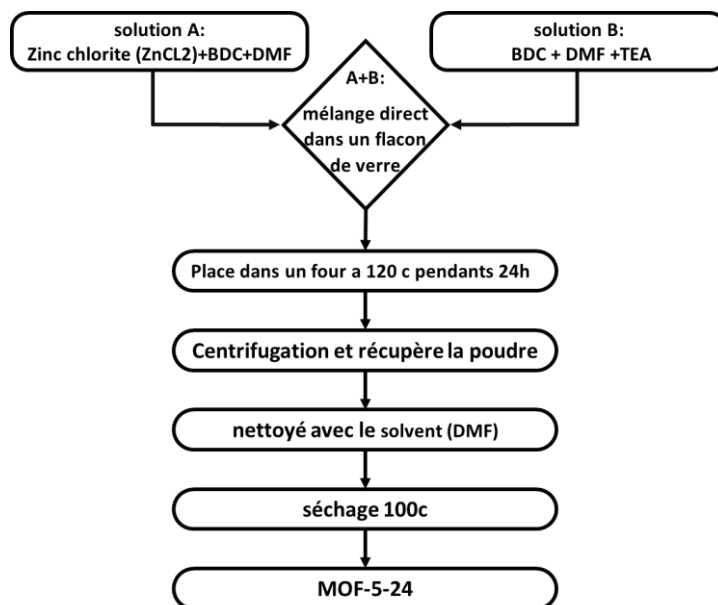


Figure II- 7 protocole de synthèse MOF-5-24

MOF-5-48 :

Le même protocole de MOF 5 24 mais avec un temps de réaction de 48 h **Figure II-8**

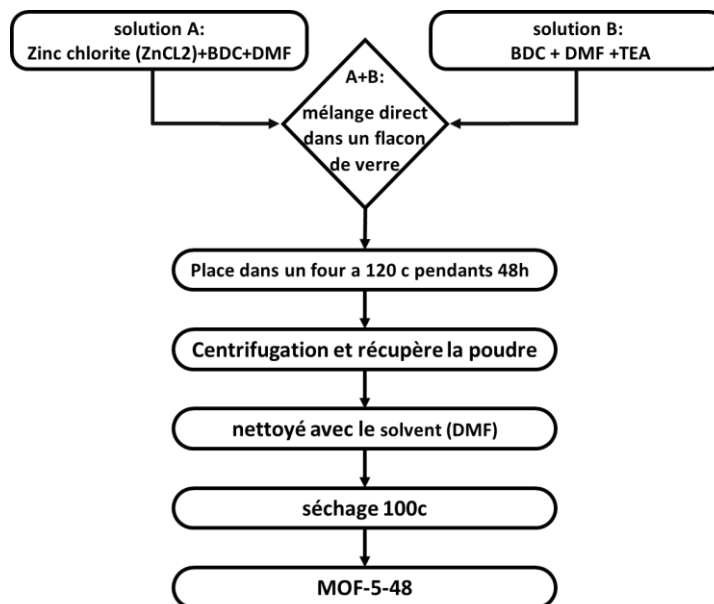


Figure II- 8 protocole de synthèse MOF-5-48

Cu-MOF-C :

On a changé le métal Zinc par Cuivre et utilise le nitrate de cuivre comme une source de Cu^{+2}

Figure II-9

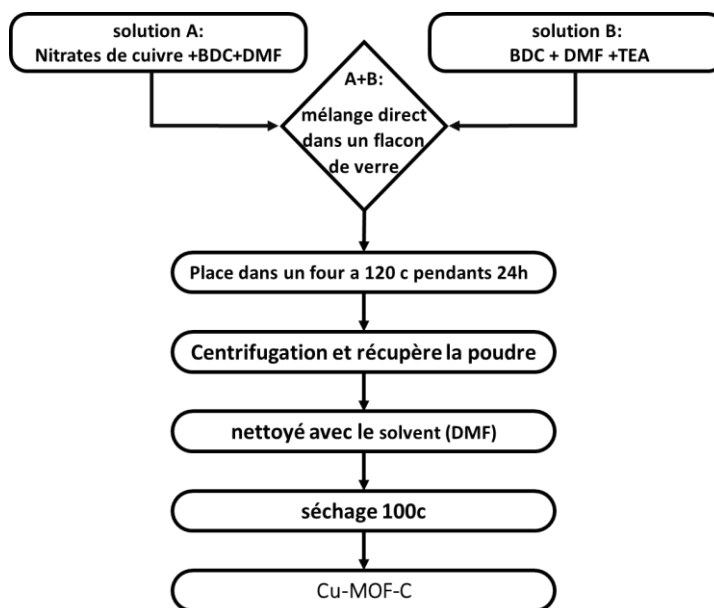


Figure II- 9 protocole de synthèse Cu-MOF-C

Activation des MOFs:

L'Objective de cet étape est de voir l'effet du mouvement des molécules dans la structure des MOF et capable l'élimination des impuretés par exemple le BDC dans les pores de notre matériaux avec l'absorbance de solvant DMF par l'immersion de 1.5g de poudre (MOF) dans 10ml du solvant DMF pendant six jours avec le changement de DMF chaque jour et puis sèche a 100°C . selon le protocole présenté par la **Figure II-10**

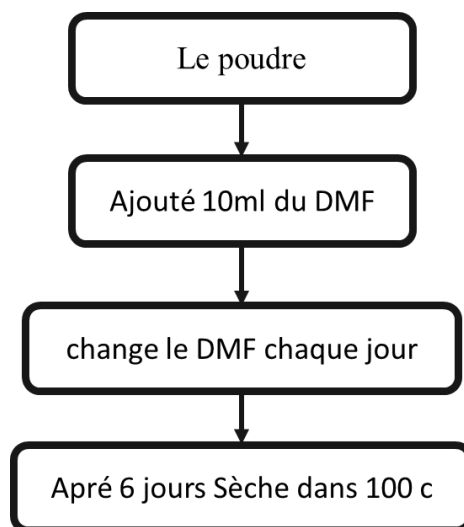


Figure II- 10 protocole d'activation.

Caractérisation des matériaux :

Analyse par spectroscopie IR :

Les spectres les plus couramment utilisés en analyse fonctionnelle sont les spectres infrarouges, qui reflètent la variation simultanée des énergies de vibration et de rotation. Les groupements fonctionnels sont généralement identifiés par la présence ou l'absence de bandes d'absorption enregistrées sur un spectre infrarouge. L'absorption de rayonnement infrarouge par une substance dépend de ses constituants et des types de liaisons qui les unissent. Un appareil SHIMADZU FTIR-8400 spectromètre équipé d'un D-LaTGS-détecteur a été utilisé. Dans notre méthode d'échantillonnage (technique de pastillage), une pastille est placée sur le trajet du faisceau lumineux, avec un nombre d'onde variant entre 4000 et 400 cm⁻¹.

Le spectre IR de MOF-5 à température ambiante, MOF-5 solvothermale, Cu-MOF à température ambiante, Cu-MOF solvothermale sont donnés respectivement dans les **figures-II 11 ; 12 ;13**.

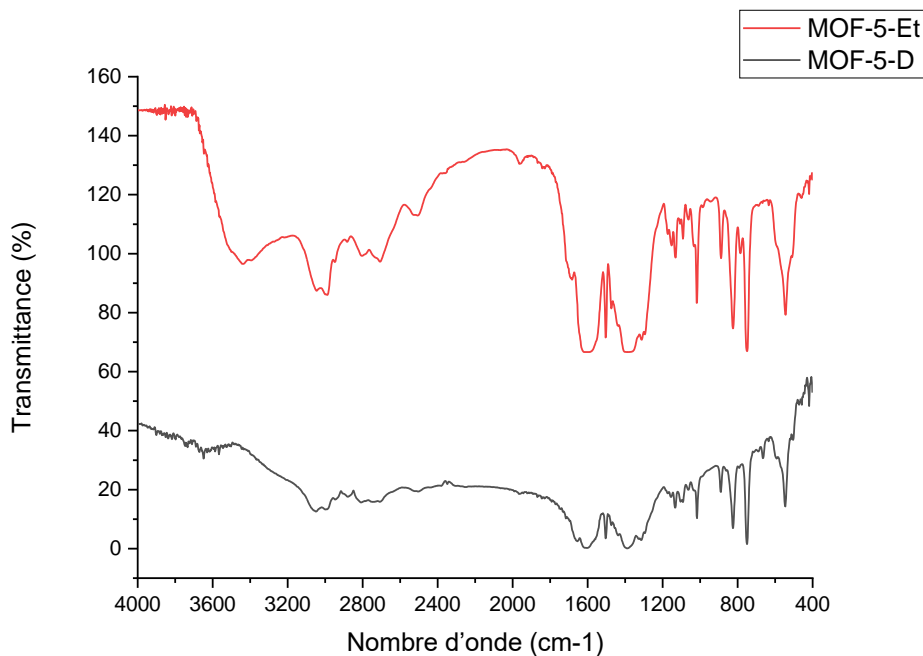


Figure II- 11 FTIR de MOF-5 synthétisé à température ambiante par différent solvant MOF-5-D pour le DMF et MOF-5-Et pour l’Ethanol

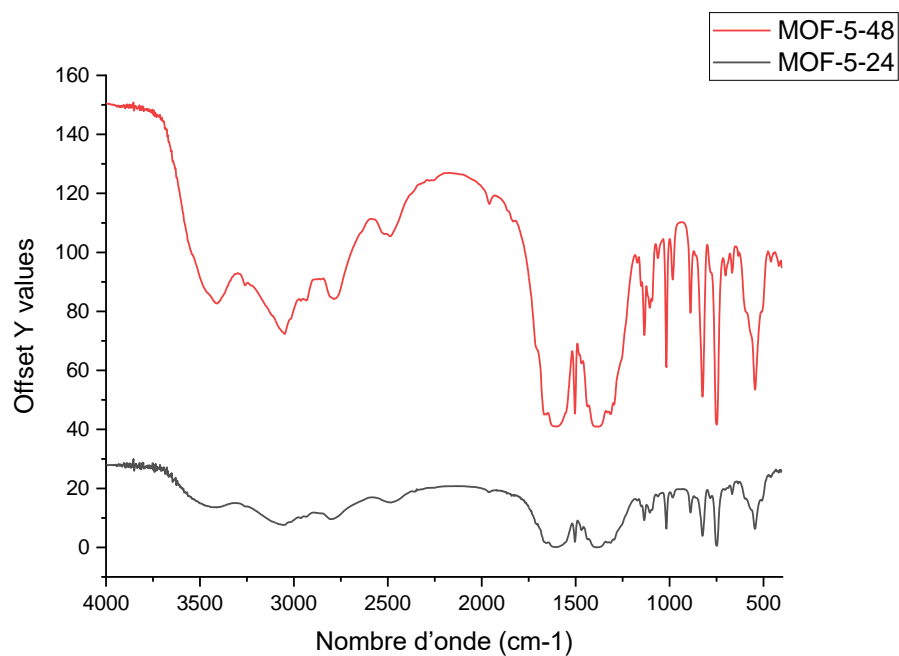


Figure II- 12 FTIR de MOF-5-24 et MOF-5-48 synthétise par solvothermal pendant 24h et 48h

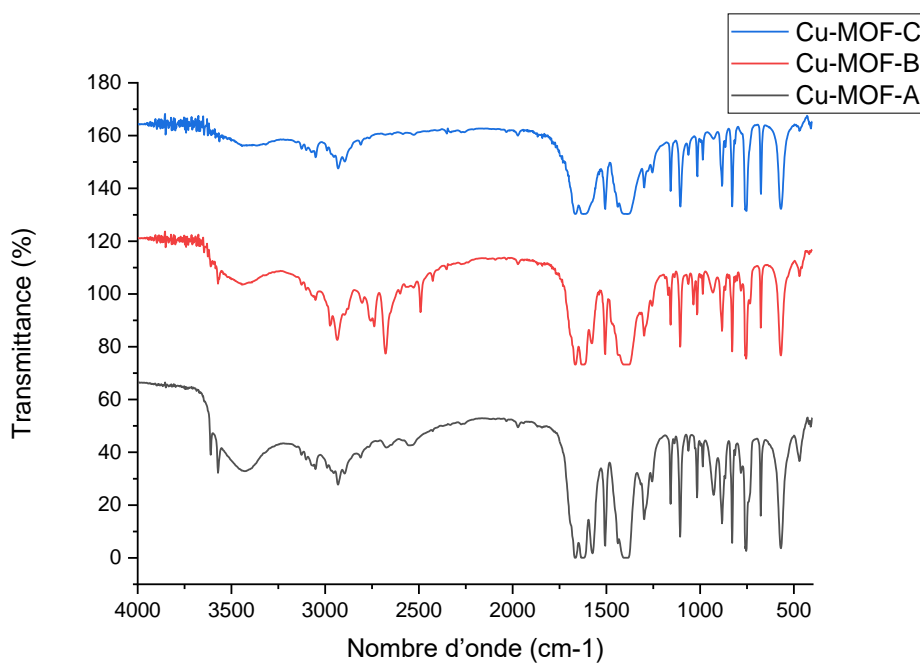


Figure II- 13 FTIR de Cu-MOF-A et Cu-MOF-B synthétise par ambient température et Cu-MOF-C par solvothermal

Partie II Etude expérimentale

Les différentes fréquences des groupements caractéristiques MOF-5 à température ambiante, MOF-5 synthétisé par voie solvothermale et Cu-MOF sont résumées dans le tableau suivant.

Tableau II- 1 Les fréquences des groupements caractéristiques de MOF-5 et Cu-MOF.

| Liaisons | MOF-5 à température ambiante | MOF-5 synthétisé par voie solvothermale | Cu-MOF |
|-------------------------------|----------------------------------|---|--------------------------|
| COO | 1600.80706 1386.72322 | 1606.59311 1384.79454 | 1575.73417 1379.00849 |
| Zn-O | 459.026602 543.888662 | 459.026602 543.888662 | |
| C-H | 823.547726 750.257765 2931 | 823.547726 752.186448 2931 | 2898.81085 |
| H ₂ O | 3446.55688 | 3315.40642 | |
| 3200-3500 | 3712.71516 | 3691.49964 | |
| C=C | | | 1506.30158 |
| Cu-O | | | 570.890227 |
| C-C | 1016 | 1016 | 1390.58059 |
| C-N | 1018.34473-1174.56807 | 1018.34473-1170.7107 | 1255.57276 |
| C-H vibration ore le plan | 661.538338-792.688795 | 676.967803-783.045379 | |
| C-H vibration dans le plan | 889.122955- 1174.56807 | 889.122955- 1174.56807 | |

Les spectres de MOF-5 et Cu-MOF à température ambiante et par voie solvothermale sont presque identique avec le spectre de la littérature [7, 51,4].

En comparant les spectres des MOF-5 solvothermale et à température ambiante avec celui du ligand, nous remarquons des principales bandes caractéristiques qui confirme la présence du métal, et qui montre que l'acide téréphtalique a été complexé.

Le bande qui se situent entre 3446 cm^{-1} et 3712 cm^{-1} pour le MOF-5 à température ambiante; 3315 et 3691 cm^{-1} pour le MOF-5 synthétisé par voie solvothermale sont probablement dues à la présence l'eau. [4]

Dans la région entre 661 et 792 cm^{-1} , plusieurs bandes peuvent être assignées à la vibration de valence du C-H aromatique (vibration ore le plan) et aliphatique de benzène [9]

Les bandes qui se situent à 1600 cm^{-1} et 1386 cm^{-1} pour MOF-5 à température ambiante et à 1606-1384 cm^{-1} pour MOF-5 synthétisé par voie solvothermale sont attribuées à la vibration de valence asymétrique de O=C-O⁻ de carboxylate dans BDC, Tandis que la crête à 1386 cm^{-1} pour le MOF-5 à température ambiante et à 1384 cm^{-1} pour le MOF-5 synthétisé par voie solvothermale sont dues à la vibration de valence symétrique du groupement O=C-O⁻ de carboxylate dans BDC. [4]

L'absorption caractéristique du groupement C-N est observée à 1018 cm^{-1} pour le MOF-5 à température ambiante et la même chose que MOF-5 synthétisé par voie solvothermale due à la présence de solvant DMF dans les pores.

Dans la région entre 661 et 792 cm^{-1} , pour le MOF-5 à température ambiante ; 676-783 pour MOF-5 synthétisé par voie solvothermale on observe plusieurs bandes qui peuvent être assignées aux vibrations de C-H ore le plan et 889 a 1174 pour MOF-5 à température ambiante ; 889 et 1174 pour MOF-5 synthétisé par voie solvothermale vibrations de C-H dans le plan de BDC. [9]

Pour le Cu-MOF les spectres IR synthétisé à température ambiante ou bien par voie solvothermale présentent des bandes caractéristiques presque identique et qui sont susmentionné dans le **tableau II-1**

Diffraction des rayons X :

L'analyse par diffraction des rayons X (XRD) est une technique qui fournit des informations détaillées sur la structure cristallographique, l'analyse structurale de matériaux fondée sur la diffraction des rayons X a pour objectif de déterminer, la cristallinité de la structure. La caractérisation structurale par diffraction des RX a été réalisée au niveau du Laboratoire Synthèse et Catalyse de l'Université Ibn-Khaldoun de Tiaret, à l'aide d'un diffractomètre RX: Rigaku MINIFLEX 600. La radiation X utilisée est la raie du cuivre de longueur d'onde égale à 1,5406 Å à une vitesse de balayage de 5°/min, alors que les spectres obtenus ont été identifiés par comparaison à la fiche JCPD correspondantes.

Les figures. **14 ;15 ;16** regroupent les diffractogrammes X enregistrés entre 00 et 50° des poudres des différents MOFs.

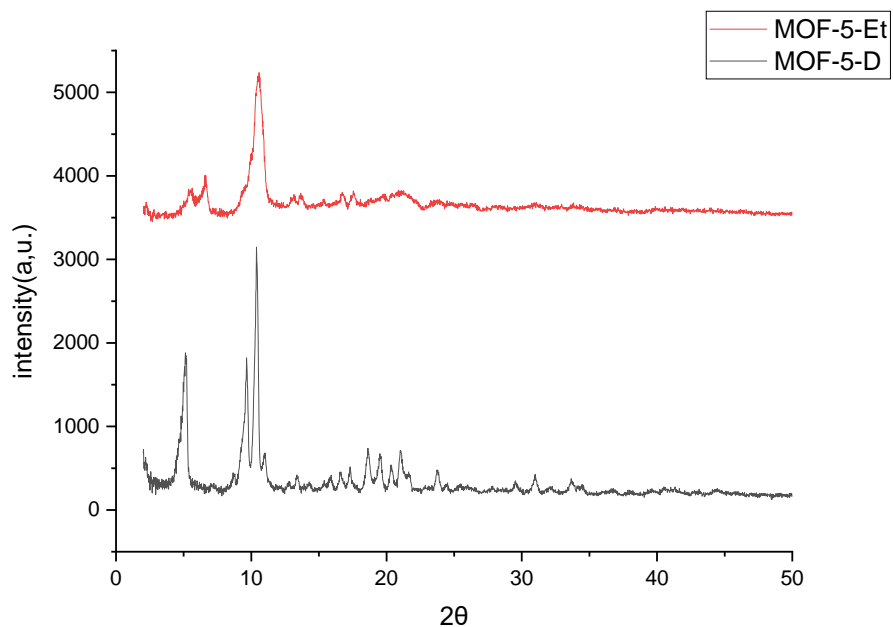


Figure II- 14 MOF-5 synthétisé à température ambiante par différent solvant MOF-5-D pour le DMF et MOF-5-Et pour l'Ethanol

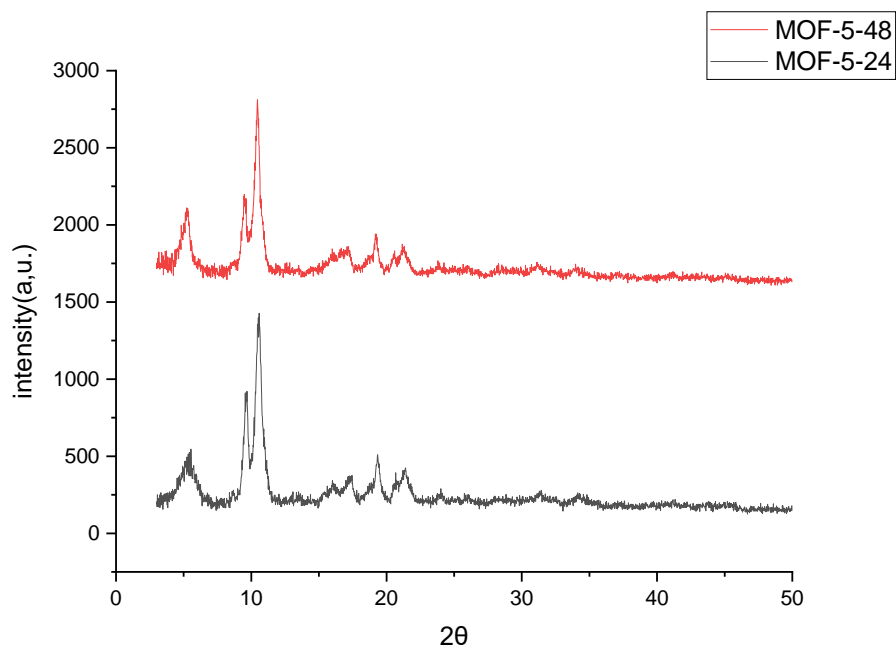


Figure II- 15 spectre DRX de MOF-5-24 et MOF-5-48 synthétisé par solvothérmal pendant 24h et 48h

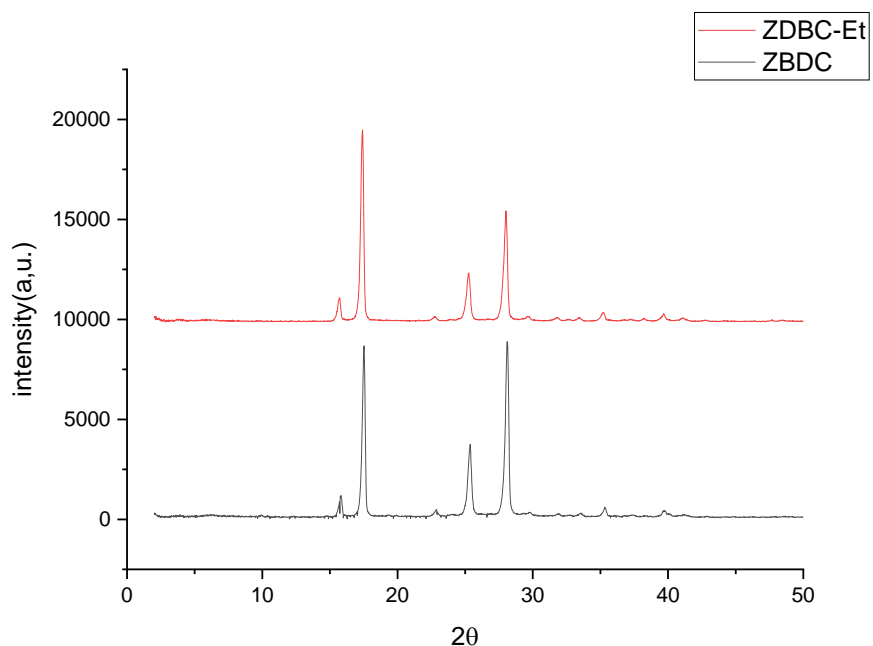


Figure II- 16 represent la diffractogramme DRX de ZBDC et ZBDC-Et

Pour les produits ZBDC et ZBDC-ET on remarque 3 pic intense 17,53 ; 25,37 ; 28,09 confirme par littérature [29] l'existence de BDC.

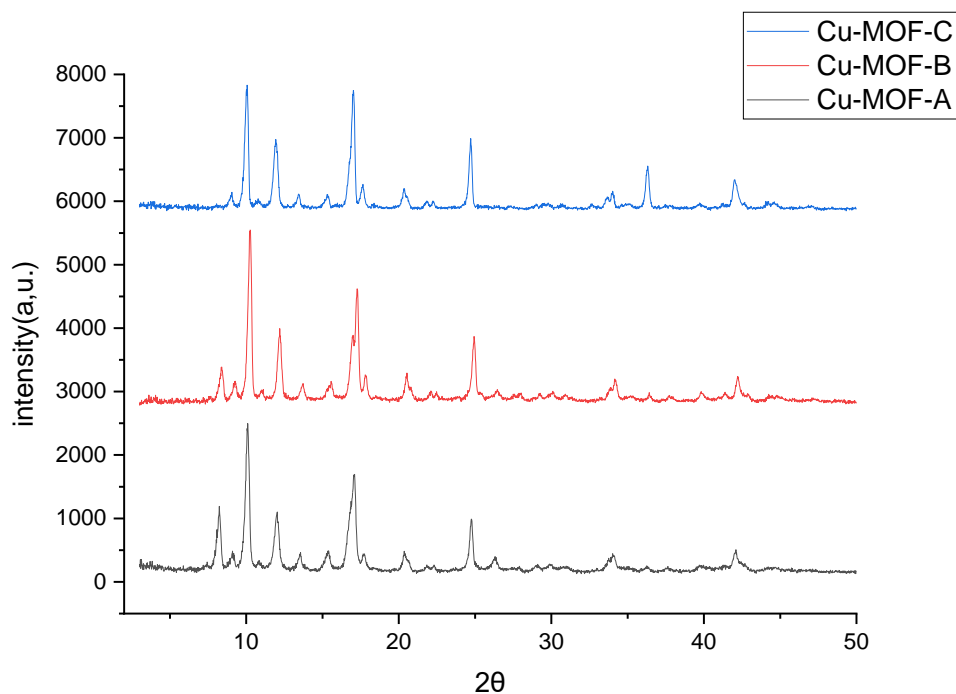


Figure II- 17 spectre DRX de Cu-MOF-A et Cu-MOF-B synthétise a température ambiant et Cu-MOF-C synthétise par solvothermale.

Le diffractogramme de la figure du matériau MOF-5-D synthétisé présente trois pic intenses avec $2\theta = 5,13 ; 9,65 ; 10,39$ et autres pics à $2\theta = 13,37 ; 15,83 ; 17,31 ; 23,73$ qui confirment la nature hautement poreuse et hautement cristalline de MOF-5-D. [9]

On remarque : pour le ET-MOF-5 on observe la disparition du pic à $2\theta = 9,65$

Les MOF synthétisé par voie solvothermale a des temps de traitement thermique différents (24h et 48h) le MOF-5-24 et le MOF-5-48 respectivement, on observe une cristalline parfaite pour les deux avec $2\theta = 5.54 ; 9.68 ; 10.58 ; 16 ; 17.36 ; 19.34 ; 20.68 ; 21.4$ qui confirme la formation du MOF [4]

Le diffractogramme de la **figure II-16** du matériau Cu-MOF-A / Cu-MOF-B / Cu-MOF-C synthétisé présente des pic intenses avec $2\theta = 8.24 ; 9.1 ; 10.1 ; 12.02 ; 13.56 ; 15.4 ; 17.06 ; 20.38 ; 24.76 ; 26.32 ; 34.02 ; 42.1$. Qui confirme la formation du Cu-BDC-MOF [50]

Pour les trois pic intense $10.1 ; 17.06 ; 24.76$ on a les plans (110) (021) (131) qui sont en bon accord avec les données DRX standard de Cu-BDC-MOF [49].

L'analyse DRX des MOF activé par le solvant DMF sont présentes dans les **figure : 18 ; 19 ; 20**

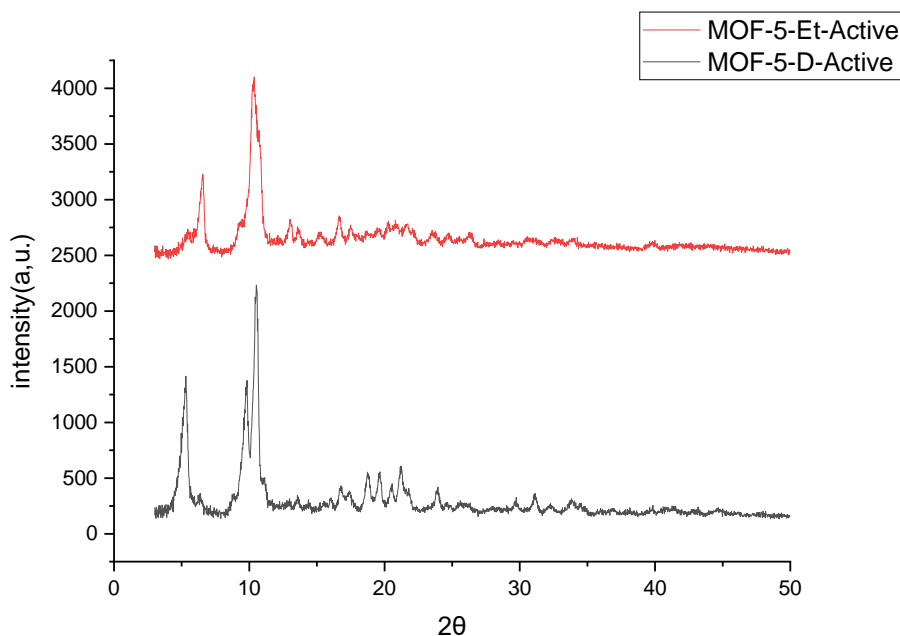


Figure II- 18 MOF-5 synthétisé à température ambiante par différent solvant MOF-5-D pour le DMF et MOF-5-Et pour l’Ethanol Active par DMF.

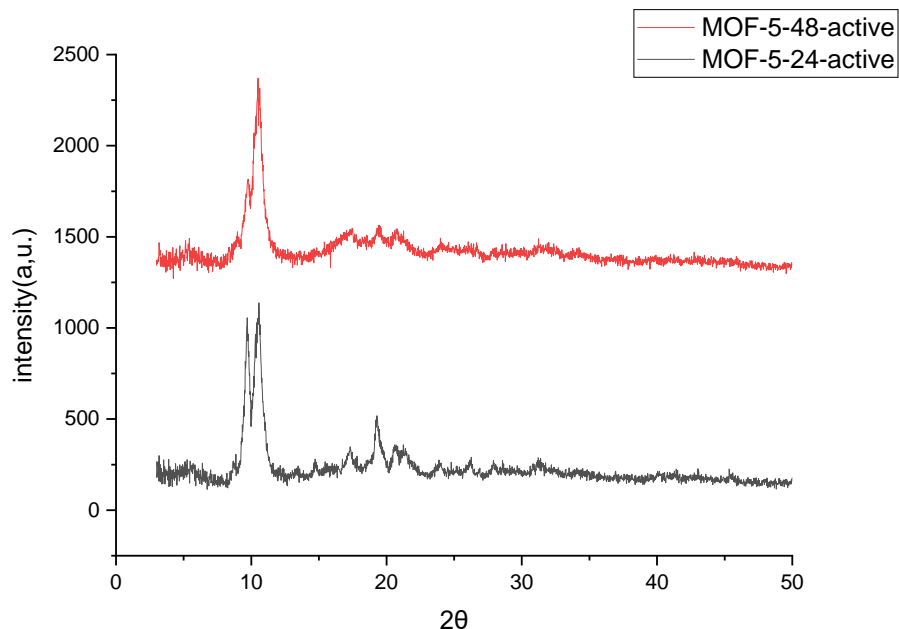


Figure II- 19 spectre DRX de MOF-5-24 et MOF-5-48 synthétise par solvothormal pendant 24h et 48h, Active par DMF

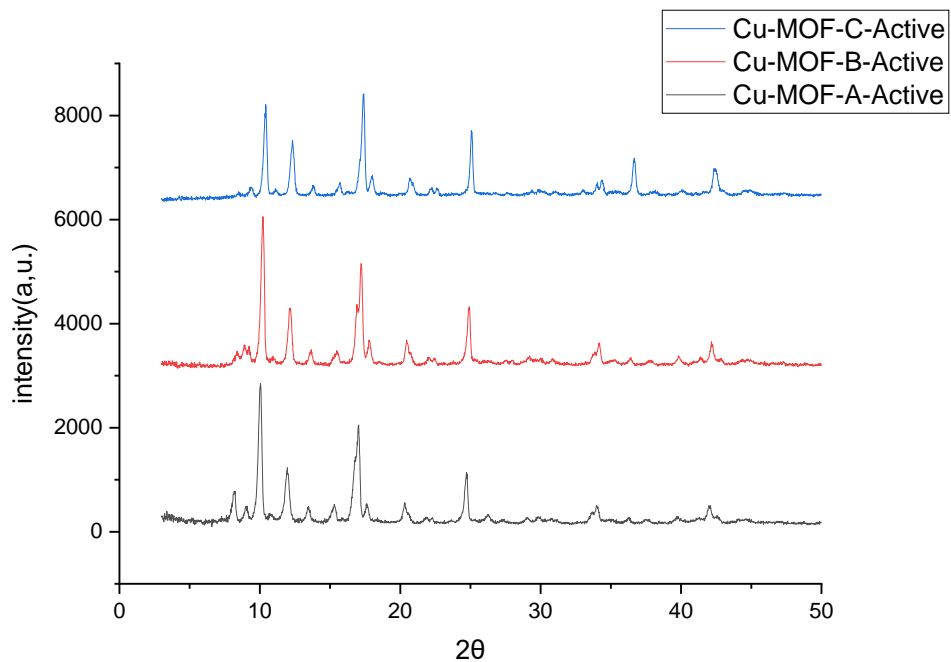


Figure II- 20 spectre DRX de Cu-MOF-A et Cu-MOF-B synthétise a température ambiant et Cu-MOF-C synthétise par solvothormale. Active par DMF

L'activation ne montre aucun effet sur les propriétés structurales des poudres préparées mais on a remarqué l'augmentation de l'intensité des pics

Détermination de la taille des cristallites :

La taille de particules de notre poudre a été déterminée à partir de la raie la plus intense du diffractogramme DRX. Pour déterminer la taille de particule (D) nous avons utilisé la formule de Debye-Scherrer, cette relation est donnée par la relation suivante :

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Avec :

D : la taille de particule (Å).

λ: longueur d'onde de la radiation X .

θ: L'angle de diffraction (°).

β :FWHM (la largeur mi- hauteur exprimée en radian de la raie diffractée d'angle 2θ).

Les valeurs de la taille de particules calculées sont données dans le tableau ci-dessous :

| Les échantillons | Taille de particule (nm) | |
|------------------|--------------------------|--------|
| | Non Activé | Activé |
| MOF-5-D | 27.39 | 18.6 |
| MOF-5-Et | 12.26 | 11.24 |
| MOF-5-24 | 13.44 | 12.07 |
| MOF-5-48 | 16.65 | 11.41 |
| Cu-MOF-A | 27.39 | 28.61 |
| Cu-MOF-B | 31 | 30.28 |
| Cu-MOF-C | 40.31 | 40.53 |

Tableau II- 2 Les valeurs de taille de particules de nos échantillons

Partie II Etude expérimentale

Les résultats obtenus sont donnés dans le **tableau-II-2**, nous remarquons que les poudres de MOF-5 et Cu-MOF préparées sont des nanoparticules de petite taille dans l'ordre de 10 à 40 nm. Dans les échantillons activés la taille des particules est réduite pour les MOF-5 cela est dû au dégagement de solvant présent dans les pores de MOF, mais dans le cas de Cu-MOF il n'y a aucun changement de taille des particules après activation.

Conclusion générale

Conclusion général :

Les structures métallo-organiques (MOF) sont une classe de matériaux poreux construits à partir de ligands organiques coordonnés à des ions métalliques ou des clusters métalliques pour former des structures unidimensionnelle, bidimensionnelles et tridimensionnelles avec une porosité potentielle.

MOF-5 reste l'un des MOFs les plus fréquemment synthétisés et caractérisés, avec une composition de $Zn_4O(BDC)_3$, où BDC = 1,4-benzènedicarboxylate.

Le Cu-1,4-benzène dicarboxylate (Cu-MOF) est un autre type de MOF Les MOFs Cu-MOF sont composés de métal cuivre et du liant organique H2BDC, dérivé de l'acide téréphtalique.

Pour les méthode de préparation des MOF-5 et Cu-BDC-MOF on a utilisé deux méthode solvothemale pour MOF-5-24 / MOF-5-48 et Cu-MOF-C avec le solvant DMF à une température de 120 °C pendant 24h pour (MOF-5-24)/ (Cu-MOF-C) .et 48h pour (MOF-5-48)et la synthèse à température ambiante que on a utilisé le TEA comme de catalyseur une fois avec le DMF (MOF-5-D) et outre fois avec le Éthanol (MOF-5-Et) a une température ambiante pendant 48h . On a confirmé le résultat de préparation par analyse DRX et FTIR

Pour l'activation de notre MOFs on a immerge notre produit dans le DMF pandas six jours avec le changement de DMF chaque jour

- L'Infra Rouge a été confirmé la formation des liaisons entre les ions métallique et l'acide téréphtalique et la présence de tous les liaisons C-C, C-H, C=O, C-O, Zn-O et Cu-O.
- Pour la difractions des rayons X on a confirmé la cristallinité de notre matériau pour les deux méthodes de synthèse.
- on a calculé la taille des particules par la relation de Debye-Scherrer que sont de taille nanométrique.

Les synthèses solvothermiques ou température ambiante prouve que Les MOFs peuvent être relativement faciles à synthétise et donne un matériau poreux et en peut développer ce domaine par utilisé des précurseur recyclés par exemple obtention de l'acide téréphtalique a partir de polyéthylène téréphtalate (PET) recyclé [29]. On observe une diversité des applications pour les MOF-5 et Cu-MOF comme des Délivre du médicament, Séparation de la gaze, Catalyseur, Détecteur et le Stockage dès la gaze comme H_2

Reference

- [1]. Han, Y., Yang, H., & Guo, X. (2020). Synthesis Methods and Crystallization of MOFs. Synthesis Methods and Crystallization.
- [2]. Butova, V. V., Soldatov, M. A., Guda, A. A., Lomachenko, K. A., & Lamberti, C. (2016). Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization. *Russian Chemical Reviews*, 85(3), 280–307.
- [3]. Stock, N., & Biswas, S. (2011). Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs): Routes to Various MOF Topologies, Morphologies, and Composites. *Chemical Reviews*, 112(2), 933–969.
- [4]. T.A. Mulyati, R. Ediati, and A. Rosyidah (March 5, 2015). INFLUENCE OF SOLVOTHERMAL TEMPERATURES AND TIMES ON CRYSTALLINITY AND MORPHOLOGY OF MOF-5.
- [5]. R Yuniasari, F Amri, S A Abrori, N L W Septiani, M Rezki, Irzaman, M Z Fahmi and B Yulianto. (2021). A graphene-modified Co-BDC metal-organic frameworks (Co-MOF) for electrochemical non-enzymatic glucose sensing. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 1045.
- [6]. Pettinari, C., Marchetti, F., Mosca, N., Tosi, G., & Drozdov, A. (2017). Application of metal – organic frameworks. *Polymer International*, 66(6), 731–744.
- [7]. Pamei, Mala and Achumi, Abel G. and Kahmei, Ralandinliu and Sarkar, Ankita and PUZARI, AMRIT,(26 Mar 2022). Functionalized Cu-Bdc Mof with Peroxidase-Mimetic Activity as an Adsorbent for Efficient Removal of Noxious Organic Dye from Aqueous Solution. Volume 340
- [8].N.Y. Nikraves, M. Beygzadeh , A. Mehrdad , Microporous MOF-5@AC and Cu-BDC@AC Composite Materials for Methane Storage in ANG Technology , *International Journal of Energy Research* Volume 2023
- [9].B. Bouider , S. Hafad , B.S. Bouakaz , M. Berd , S. Ouhnia , A. Habi , MOF-5/Graphene Oxide Composite Photocatalyst for Enhanced Photocatalytic Activity of Methylene Blue Degradation Under Solar Light , *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 2023
- [10].C. Wang, X. Liu, N.K. Demir, J.P. Chen, K. Li, Applications of water stable metal–organic Frameworks , *Chem. Soc. Rev*, 2016

- [11].R.S. Ali , H. Meng , L .Zhaohui , Zinc-Based Metal-Organic Frameworks in Drug Delivery, Cell Imaging, and Sensing , *Molecules* 2022
- [12].A. Yangb , L. Xinling , W. Jiang , L. Wang , Y. Shi , X. Hang , H. Pang , The stability of MOFs in aqueous solutions—research progress and prospects , *Green Chemical Engineering*
- [13].M. Shen , Y. Zhang , X. Hui , M. Hailing , MOFs based on the application and challenges of perovskite solar cells , *Science* 2021
- [14].G. Chen , L. Juyuan , C. Mengru , Q. Liuying , Y. Wang , L. Gao , P. Huang , Y. Yingchao , Y. Ding , X. Dong , X. Yin, J. Ni , Investigation of Metal-Organic Framework-5 (MOF-5) as an Antitumor Drug Oridonin Sustained Release Carrier , *Molecules* 2019
- [15].A.E. Baumann , D.A. Burns , B. Liu , V.S. Thoi , Metal-organic framework functionalization and design strategies for advanced electrochemical energy storage devices , *COMMUNICATIONS CHEMISTRY* | 2019
- [16]. Safdar Ali, R.; Meng, H.; Li, Z. Zinc-Based Metal-Organic Frameworks in Drug Delivery, Cell Imaging, and Sensing. *Molecules* 2022,27, 100.molecules27010100.
- [17]. Jiao, L., Seow, J. Y. R., Skinner, W. S., Wang, Z. U., & Jiang, H.-L. (2018). *Metal–organic frameworks: Structures and functional applications. Materials Today.*
- [18].Schoedel, A., & Rajeh, S. (2020). *Why Design Matters: From Decorated Metal Oxide Clusters to Functional Metal–Organic Frameworks. Topics in Current Chemistry, 378(1).*
- [19]. Kirchon, A., Feng, L., Drake, H. F., Joseph, E. A., & Zhou, H.-C. (2018). *From fundamentals to applications: a toolbox for robust and multifunctional MOF materials. Chemical Society Reviews.* doi:10.1039/c8cs00688a
- [20] He, H., Zhu, Q.-Q., Li, C.-P., & Du, M. (2018). *Design of a Highly-Stable Pillar-Layer Zn(II) Porous Framework for Rapid, Reversible, and Multi-Responsive Luminescent Sensor in Water. Crystal Growth & Design.* doi:10.1021/acs.cgd.8b01271
- [21]. S. Zheng, Y. Sun, H. Xue, P. Braunstein, W. Huang and H,(2022)Pang Dual-ligand and hard-soft-acid-base strategies to optimize metal-organic framework nanocrystals for stable electrochemical cycling performance. Vol. 9, nwab197
- [22]. Yuan, S., Feng, L., Wang, K., Pang, J., Bosch, M., Lollar, C., ... Zhou, H.-C. (2018). *Stable Metal-Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications. Advanced Materials, 1704303.* doi:10.1002/adma.201704303

- [23]. V. F. Yusuf, Naved I. Malek, and S. K. Kailasa, (2022), Review on Metal–Organic Framework Classification, Synthetic Approaches, and Influencing Factors: Applications in Energy, Drug Delivery, and Wastewater Treatment, American Chemical Society. 44507–44531.
- [24] Cohen, S. M. (2011). Postsynthetic Methods for the Functionalization of Metal–Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, 112(2), 970–1000. doi:10.1021/cr200179u
- [25] Wang, B., Côté, A. P., Furukawa, H., O’Keeffe, M., & Yaghi, O. M. (2008). *Colossal cages in zeolitic imidazolate frameworks as selective carbon dioxide reservoirs. Nature*, 453(7192), 207–211. doi:10.1038/nature06900
- [26]. Feng, S., Zhang, X., Shi, D., & Wang, Z. (2020). *Zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) for drug delivery: A critical review. Frontiers of Chemical Science and Engineering*. doi:10.1007/s11705-020-1927-8
- [27] Yuan, S., Feng, L., Wang, K., Pang, J., Bosch, M., Lollar, C., ... Zhou, H.-C. (2018). *Stable Metal-Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications. Advanced Materials*, 1704303. doi:10.1002/adma.201704303
- [28] Yuan, D., Zhao, D., Sun, D., & Zhou, H.-C. (2010). *An Isoreticular Series of Metal-Organic Frameworks with Dendritic Hexacarboxylate Ligands and Exceptionally High Gas-Uptake Capacity. Angewandte Chemie International Edition*, 49(31), 5357–5361. doi:10.1002/anie.201001009
- [29] El-Sayed, E.-S. M., & Yuan, D. (2020). *Waste to MOFs: sustainable linker, metal, and solvent sources for value-added MOF synthesis and applications. Green Chemistry*, 22(13), 4082–4104. doi:10.1039/d0gc00353k
- [30]. Schaate, A., Roy, P., Godt, A., Lippke, J., Waltz, F., Wiebcke, M., & Behrens, P. (2011). *Modulated Synthesis of Zr-Based Metal-Organic Frameworks: From Nano to Single Crystals. Chemistry - A European Journal*, 17(24), 6643–6651. doi:10.1002/chem.201003211
- [31]. Nabipour, H., Mozafari, M., & Hu, Y. (2020). *Nomenclature of MOFs. Metal-Organic Frameworks for Biomedical Applications*, 1–9. doi:10.1016/b978-0-12-816984-1.00002-0
- [32]. Saeed, T., Naeem, A., Ud Din, I., Alotaibi, M. A., Alharthi, A. I., Wali Khan, I., ... Malik, T. (2020). *Structure, Nomenclature and Viable synthesis of Micro/Nanoscale Metal Organic Frameworks and their Remarkable Applications in Adsorption of Organic Pollutants. Microchemical Journal*, 105579. doi:10.1016/j.microc.2020.105579

- [33]. Hou, J., Sapnik, A. F., & Bennett, T. D. (2019). *Metal-Organic Framework Gels and Monoliths*. *Chemical Science*. doi:10.1039/c9sc04961d. Metal-Organic Frameworks (MOFs): Recent Advances in Synthetic Methodologies and Some Applications,
- [34]. Abduraheem Anumaha, Hitler Louisb, c*, Saud-uz-Zafarc , A.T. Hamzatd, O. O. Amusand, A. I. Pigwehc, O.U. Akakurub, e, Aderemi T. Adeleyea, T.O. Magub, *Chemical Methodologies* 3(2019) 283-305
- [35] Yassin, J. M., Taddesse, A. M., & Sánchez-Sánchez, M. (2022, May). Sustainable synthesis of semicrystalline Zr-BDC MOF and heterostructural Ag₃PO₄/Zr-BDC/g-C₃N₄ composite for photocatalytic dye degradation. *Catalysis Today*. Elsevier BV. <http://doi.org/10.1016/j.cattod.2021.11.037>
- [36]. Tranchemontagne, D. J., Hunt, J. R., & Yaghi, O. M. (2008). *Room temperature synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0*. *Tetrahedron*, 64(36), 8553–8557. doi:10.1016/j.tet.2008.06.036
- [37]. Laybourn, A., Katrib, J., Ferrari-John, R. S., Morris, C. G., Yang, S., Udoudo, O., ... Schröder, M. (2017). *Metal–organic frameworks in seconds via selective microwave heating*. *Journal of Materials Chemistry A*, 5(16), 7333–7338. doi:10.1039/c7ta01493g
- [38]. Dong, W., Liu, X., Shi, W., & Huang, Y. (2015). Metal–organic framework MIL-53(Fe): facile microwave-assisted synthesis and use as a highly active peroxidase mimetic for glucose biosensing. *RSC Advances*, 5(23), 17451–17457. doi:10.1039/c4ra15840g
- [39]. Tomar, S., & Singh, V. K. (2021). *Review on synthesis and application of MIL-53*. *Materials Today: Proceedings*, 43, 3291–3296. doi:10.1016/j.matpr.2021.02.179
- [40]. Cohen, S. M. (2011). Postsynthetic Methods for the Functionalization of Metal–Organic Frameworks. *Chemical Reviews*, 112(2), 970–1000. doi:10.1021/cr200179u
- [41]. J.Tapiador a, P Leo b, A. Rodríguez-Dí'eguez c, D. Choquesillo-Lazarte d , Guillermo Calleja a, G. Orcajo , A novel Zn-based-MOF for efficient CO₂ adsorption and conversion under mild conditions, ScienceDirect, Published by Elsevier B.V. Available online 21 November 2021
- [42]. Liu, J., Chen, L., Cui, H., Zhang, J., Zhang, L., & Su, C.-Y. (2014). *Applications of metal–organic frameworks in heterogeneous supramolecular catalysis*. *Chem. Soc. Rev.*, 43(16), 6011–6061. doi:10.1039/c4cs00094c

- [43]. Meshram, A. A., & Sontakke, S. M. (2021). *Synthesis of highly stable nanoscale MIL-53 MOF and its application for the treatment of complex mixed dye solutions and real-time dye industry effluent. Separation and Purification Technology*, 274, 119073. doi:10.1016/j.seppur.2021.119073
- [44]. Logan, M. W., Langevin, S., & Xia, Z. (2020). *Reversible Atmospheric Water Harvesting Using Metal-Organic Frameworks. Scientific Reports*, 10(1). doi:10.1038/s41598-020-58405-9
- [45]. Hu, Z., Deibert, B. J., & Li, J. (2014). *Luminescent metal–organic frameworks for chemical sensing and explosive detection. Chem. Soc. Rev.*, 43(16), 5815–5840. doi:10.1039/c4cs00010b
- [46]. Baumann, A. E., Burns, D. A., Liu, B., & Thoi, V. S. (2019). *Metal-organic framework functionalization and design strategies for advanced electrochemical energy storage devices. Communications Chemistry*, 2(1). doi:10.1038/s42004-019-0184-6
- [47] Li, Q., & Thonhauser, T. (2012). *A theoretical study of the hydrogen-storage potential of (H₂)4CH₄ in metal organic framework materials and carbon nanotubes. Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(42), 424204. doi:10.1088/0953-8984/24/42/424204
- [48]. Patil, Y. A., & Shankarling, G. S. (2020). Deep eutectic solvent-mediated, energy-efficient synthesis of copper terephthalate metal-organic framework and its application in degradation of an azo dye. *Chemical Engineering Journal Advances*, 100032. doi:10.1016/j.cej.2020.100032
- [49] I W. Sutapa, B. V. Palapessya, F. A. Souhoka and A. Bandjar, Synthesis of Cu-1,4-Benzene Dicarboxylate Metal-Organic Frameworks (Cu-BDC MOFs) from Plastic Waste and Its Application as Catalyst in Biodiesel Production, *SCIENCES 2024*; 21(1): 7163
- [50] Reza Bagheri, A., & Ghaedi, M. (2020). Application of Cu-based metal-organic framework (Cu-BDC) as a sorbent for dispersive solid-phase extraction of gallic acid from orange juice samples using HPLC-UV method. *Arabian Journal of Chemistry*. doi:10.1016/j.arabjc.2020.02.020
- [51] A. Nayak, S. Viegas, H. Dasari, and N. Sundarabal(2022),Cu-BDC and Cu₂O Derived from Cu-BDC for the Removal and Oxidation of Asphaltenes: A Comparative Study, . Published by American Chemical Society ;*ACS Omega* 2022, 7, 34966–34973
- [52] LI, J., CHENG, S., ZHAO, Q., LONG, P., & DONG, J. (2009). Synthesis and hydrogen-storage behavior of metal–organic framework MOF-5. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34(3), 1377–1382.
- [53] H. A. ÖZEN¹, B. ÖZTÜRK¹, H. ÖBEKCAN Synthesis, Characterization and Gas Separation Properties of MOF-5 Mixed Matrix Membranes, *Nevşehir Bilim ve Teknoloji Dergisi Cilt 6(ICOCEE 2017 Özel Sayı)* 415-423 2017.

- [54] M. Zebardast, A. F. Shojaei, K. Tabatabaeian, Enhanced removal of methylene blue dye by bimetallic nano-sized MOF-5s Mahshid Zebardast, Abdollah Fallah Shojaei*, Khalil Tabatabaeian, Iranian Journal of Catalysis 8(4), 2018, 297-309.
- [55] Cui, Y., Zhu, F., Chen, B., & Qian, G. (2015). Metal–organic frameworks for luminescence thermometry. *Chemical Communications*, 51(35), 7420–7431.
- [56] Bang, J. H., & Suslick, K. S. (2010). Applications of Ultrasound to the Synthesis of Nanostructured Materials. *Advanced Materials*, 22(10), 1039–1059. doi:10.1002/adma.200904093
- [57] Główniak, S.; Szczepaniak, B.; Choma, J.; Jaroniec, M. Recent Developments in Sonochemical Synthesis of Nanoporous Materials. *Molecules* 2023, 28, 2639.
- [58] Y. An et al., The stability of MOFs in aqueous solutions—research progress and prospects, *Green Chemical Engineering*

Résumé:

Les structures métallo-organiques (MOFs) sont une classe de matériaux cristallins composés d'ions métalliques ou de clusters coordonnés à des ligands organiques. Ces matériaux sont connus pour leurs structures hautement poreuses. MOF-5 et Cu-BDC sont des exemples remarquables de structures métallo-organiques (MOFs), chacun étant distingué par sa composition et ses propriétés uniques. Les deux ont été synthétisés avec succès par des méthodes solvothermiques et à température ambiante, avec des variations telles que le remplacement du DMF par de l'éthanol ou la manipulation de la durée de 24h à 48h. Ensuite, ces MOFs ont été activés par immersion dans du DMF pendant 6 jours. Les résultats ont été étudiés par diffraction des rayons X sur monocristal (XRD) et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Abstract:

Metal-Organic Frameworks (MOFs) are a class of crystalline materials composed of metal ions or clusters coordinated to organic ligands. These materials are known for their highly porous structures. MOF-5 and Cu-BDC are prominent examples of Metal-Organic Frameworks (MOFs), each distinguished by its unique composition and properties, both of them was successfully synthesis by solvothermal and room temperature with some variation: replacing the DMF with ethanol of manipulating the time extended from 24h to 48h. After that this MOFs was activated by immersed in DMF for 6 days this result investigated by single-crystal X-ray diffraction (XRD) and FTIR methods

ملخص:

الهيكل العضوية المعدنية (MOFs) هي فئة من المواد البلورية المكونة من أيونات المعادن أو مجموعاتها المتناسقة مع روابط عضوية. تُعرف هذه المواد بتراكيبها المسامية بشكل كبير. MOF-5 و Cu-BDC هما أمثلة بارزة على الهياكل العضوية المعدنية (MOFs)، حيث يتميز كل منهما بتركيبه وخصائصه الفريدة. تم تحضير كلا الهيكلين بنجاح باستخدام طرق solvothermal في طرق الدرجة الحرارية العادية، مع بعض التغييرات مثل استبدال DMF بالإيثانول أو تعديل فترة التفاعل من 24 ساعة إلى 48 ساعة. بعد ذلك، تم تفعيل هذه الهياكل العضوية المعدنية عن طريق غمرها في DMF لمدة 6 أيام. تم دراسة النتائج باستخدام تقنيات الانحراف الحاد لأشعة السينيات (XRD) والتحويل الفوري لأشعة الأشعة تحت الحمراء (FTIR)