

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA - Béjaïa -
Faculté des Sciences Exactes
Département de Chimie

Mémoire de Master

Présenté par :

HAYOUN Bahdja et RABHI Souhila

En vue de l'obtention du diplôme de Master en Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème :

Synthèse et caractérisation de dicarboxylates à base de
Ba (II), Ce(III) et La (III)

Soutenu le : 01-07-2015

Devant le jury composé de :

Nom	Prénom	Département d'affiliation	Qualité
M ^r MOSTEFAOUI	Toufik	Physique	Président
M ^r ZIDANE	Youcef	Chimie	Examineur
M ^r BENMERAD	Belkacem	Chimie	Encadreur

2014-2015

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

Mes parents :

Ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père, qui peut être fier et trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

Mes frères, ma sœur et à toute ma grande famille

Mon binôme Souhila et sa famille.

Toutes mes copines sans exception.

Tous mes amis (es) qui m'ont aidé de près ou de loin à réaliser ce travail.

BAHDJA

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

- *A mes très chers parents qui m'ont tout donné. Qui ont toujours été là pour moi, et qui m'ont donné un adorable modèle de labeur et de persévérance. J'espère qu'ils trouveront dans ce travail toute ma reconnaissance et tout mon amour.*
- *A Mes frères et sœurs qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité .je vous souhaite une vie pleine de bonheur, de santé et de réussite.*
- *A toute ma famille, et à ma grande mère pour qui je souhaite une longue vie pleine de santé.*
- *A Mon binôme Bahdja et sa famille.*
- *A tous mes amis(es), mes collègues ; à tous ce qui m'aiment.*
A tous les gens qui nous ont aidés pour accomplir ce travail.

SOUHILA

Remerciements

C'est avec humilité et gratitude que nous reconnaissons ce que nous devons :

Nous commençons par remercier et rendre grâce à Dieu le Tout Puissant qui nous a donné santé, courage et ouverture d'esprit, de mener à bon terme ce travail.

Notre cher promoteur, M^r Benmerad Belkacem, malgré ses occupations diverses et les sollicitations de plus en plus nombreuses qu'il rencontre au quotidien, a pu nous épauler dans notre travail, nous raffermir par sa patience et ses encouragements. Nous vous remercions vivement.

Nos sincères remerciements au président de jury M^r Mostefaoui et à l'examineur M^r Zidane d'avoir accepté de juger notre travail et de consacrer leurs temps à la lecture et à la correction de ce mémoire.

Nos vifs remerciements s'adressent également à M^{elle} Benmahdjoub.

Nous tenons aussi à remercier tous les enseignants de l'option chimie des matériaux sans exception.

Nous tenons à remercier également nos enseignants de différentes phases d'enseignement.

Que tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, trouvent ici nos sincères reconnaissances.

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale

Introduction..... 1

Partie Bibliographique

Chapitre I : Généralités sur les MOF (métal-organique frameworks)

I.1)	Introduction.....	2
I.2)	Historique	2
I.3)	Définition	3
I.4)	Exemples	4
I.5)	Synthèse.....	8
I.6)	Caractérisation	10
I.7)	Propriété	11
I.8)	Applications	14

Partie expérimentale

Chapitre II : Matériels, synthèses et méthodes

II.1)	Introduction.....	17
II.2)	Matériels et réactifs.....	17
II.2.1)	Matériels.....	17
II.2.2)	réactifs	18
II.3)	Méthodes de caractérisation	23
II.3.1)	Diffraction de rayons X (DRX).....	23

Sommaire

II.3.2) Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier.....	27
II.3.3) Analyse thermogravimétrique (ATG).....	29

Chapitre III : Synthèse, résultats et discussion

III.1) Introduction.....	31
III.2) Modes opératoires	31
III.2.1) le complexe pimélate de lanthane	31
III.2.2) le complexe pimélate de cérium	31
III.2.3) le complexe oxalate de baryum.....	32
III.2.4) le complexe adipate de baryum	32
III.3) Caractérisation des produits obtenus.....	32
III.3.1) Le complexe pimélate de lanthane.....	32
III.3.2) Le complexe pimélate de cérium.....	40
III.3.3) Le complexe oxalate.....	44
III.3.4) Le complexe adipate.....	46
<u>Conclusion générale</u>	47

Liste des abréviations

Abréviations	Significations
ATG	Analyse thermogravimétrique
BET	Méthode Brunauer, Emmett et Teller
D	Dimension
DRX	Diffraction des rayons X
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
IR	Infrarouge
IRMOF	Iso-Reticular Metal Organic Frameworks
MEB	Microscopie électronique à balayage
MILs	Matériaux de l'Institut de Lavoisier
MOFs	Metal-Organic Frameworks
PCP	Porous Coordination Polymers
ppm	Partie par million
UV-Visible	Ultra-violet Visible
XANES	X-ray Absorption Near Edge Structure
XPS	X-Ray photoelectron spectrometry

Liste des Figures

Fig. I-1: Nombre d'articles publiés par année sur les métal–organic frameworks (MOFs).....	3
Fig. I-2 : Entités inorganiques (clusters)	3
Fig. I-3 : Exemples de solides hybrides organiques – inorganique.....	4
Fig. I-4 : Représentation de la structure tridimensionnelle du MOF-5.....	5
Fig. I-5 : Exemple de la structure en 3D des composés isoreticulaires (IRMOF).....	6
Fig. I-6 : les structures des quatre exemples des matériaux de l'Institut de Lavoisier (MILs).....	7
Fig. I-7 : Schéma résumant la synthèse solvothermale des MOFs.....	9
Fig. I-8 : Schéma résumant la synthèse électrochimique des MOFs.....	10
Fig. I-9 : Différentes manifestations de la flexibilité des MOFs	12
Fig. I-10 : La MIL-100 et la MIL-101 présentent une porosité hiérarchique, comportant à la fois des micropores et des mésopores.....	13
Fig. II-1 : Schéma d'un diffractomètre à compteur	25
Fig. II-2 : Schéma décrivant la diffraction des rayons X sur monocristal.....	26
Fig. II-3 : Dispositifs de l'infrarouge à Transformée de Fourier	28
Fig. II-4 : Dispositifs d'un thermogramme.....	30
Fig. III-1 : Diffractogramme théoriques obtenus à partir des données cristallographiques.....	33
Fig. III-2 : Diffractogramme expérimental du complexe pimélate de lanthane	34
Fig. III-3 : Coordination autour du lanthane.....	35
Fig. III-4 : Spectre IR du complexe pimélate de lanthane.....	36
Figure III-5 : Spectre IR du ligand pimélique.....	38
Fig. III-6 : Thermogramme du complexe pimélate de lanthane	39
Fig. III-7 : Diffractogramme expérimental du complexe pimélate de cérium	40
Fig. III-8 : Superposition des deux diffractogrammes des pimélate de La et Ce.....	41
Fig. III-9 : Spectre IR du complexe pimélate de cérium.....	43
Fig. III-10 : Spectre IR du complexe oxalate de baryum.....	44
Fig. III-11 Spectre IR du complexe adipate de baryum.	46

Liste des Tableaux

Tableau II-1 : Propriétés physico-chimiques du Baryum	21
Tableau II-2 : Propriétés physico-chimiques du Lanthane	22
Tableau II.3 : Propriétés physico-chimiques du Cérium	23
Tableau III.1 : Données cristallographiques du complexe pimélate de lanthane	33
Tableau III-2 : Comparaison entre les deux diffractogrammes	35
Tableau III-3 : Principales bandes caractéristique IR du complexe pimélate de lanthane.....	37
Tableau III-4 : Les pertes de masse du complexe pimélate de lanthane correspondantes au départ des molécules d'eau.....	40
Tableau III-5 : Principales bandes caractéristique IR du complexe pimélate de cérium.....	43
Tableau III-6 : Principales bandes caractéristiques IR du complexe oxalate.....	45
Tableau III-7 : Principales bandes caractéristique IR du complexe adipate	47

Introduction Générale

La planète actuelle a besoin d'énergie et de développement durable. La disparition inévitable des énergies fossiles, les conséquences graves des émissions de gaz carbonique sur l'environnement et la santé appellent à des solutions rapides et efficaces. La chimie, si souvent mise en cause, revient en force sur le devant de la recherche pour faire face à ces problèmes et y apporté des solutions originales et durables. Le défi est donc de découvrir des matériaux performants, parmi ces derniers on trouve « Metal Organic Frameworks (MOFs) » qu'on va découvrir dans la suite de notre recherche [1].

Les lanthanides sont devenus en quelques années des éléments importants par l'originalité de leurs propriétés et les applications spécifiques que l'on a pu en tirer dans les techniques de pointe. En effet, La synthèse et la caractérisation de nouveaux solides de structures ouvertes hybrides organique-inorganiques a montré la diversité de tels matériaux en termes de structure, topologie et composition [2].

Dans notre travail, nous avons sélectionné le lanthane et le cérium dans la famille des lanthanides et le baryum dans la famille des alcalino-terreux d'une part et les acides dicarboxyliques aliphatiques d'autre part, le choix de ces ligands a été pris en raison de leurs diversité de mode de coordination.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre est une recherche bibliographique sur les « Metal Organic Frameworks (MOFs) ».
- Le deuxième chapitre est consacré à la description bibliographique des techniques d'analyse physico-chimiques et l'appareillage utilisés.
- Enfin, dans le dernier chapitre est consacré à la description de la synthèse de nos complexes ainsi que la discussion et l'interprétation de nos résultats.

Chapitre I : Généralités sur les MOF (Metal-Organic Frameworks)

I.1) Introduction

Dès la découverte de matériaux hybrides issus de l'assemblage de ligands organiques et de clusters métalliques à la fin des années 1990, la communauté scientifique perçue cette découverte comme une avancée majeure dans le monde des solides poreux. Ces matériaux furent nommés « Metal-Organic Frameworks (MOFs) » ou encore « Porous Coordination Polymers (PCP) » [3].

Dans ce chapitre, on va présenter un aperçu général sur les MOF, tout en donnant leurs évolutions, synthèses, caractérisations et applications.

I.2) Historique

Les MOF appelés aussi les nanoréseaux métallo-organiques, sont composés de parties organiques et inorganiques qui forment des réseaux cristallins.

La première apparition dans la littérature a été dans les années 1960. La démonstration de sa porosité a été faite dans les années 1970, mais c'est aux années 1990 que naît l'intérêt pour ces composés, et ce n'est qu'à partir de l'année 1995 que le terme « metal-organic framework » est utilisé. Effectivement, à cette époque la coordination de ligand polydenté avec des métaux mène à la construction des réseaux solides qui permettent une désignation géométrique particulière, cette dernière a été montrée par les travaux de Hoskins et Robson [4] ensuite cette théorie a été développée par Yaghi et O'Keeffe [4] en additionnant la possibilité de prévoir la topologie adaptée par réseau. Au même temps, divers groupes ont adopté une méthode de synthèse basée sur la modification organique de ces matériaux et une porosité permanente sans oublier la stabilité exceptionnelle de ces derniers. Tous ces effets-là ont été démontrés entre les années 1998-1999. Aux années 2000, ces composés particuliers ont réussi à séduire la communauté scientifique sur l'étude systématique de ces matériaux comme une classe à part entière [4].

Pour cela, des milliers d'articles ont été publiés chaque année montrant de nouvelles structures, méthode de synthèse ainsi que des nouvelles méthodes de mise en forme ou

d'application, l'évolution de ces publications au fil du temps est illustrée dans la figure ci-dessous [5].

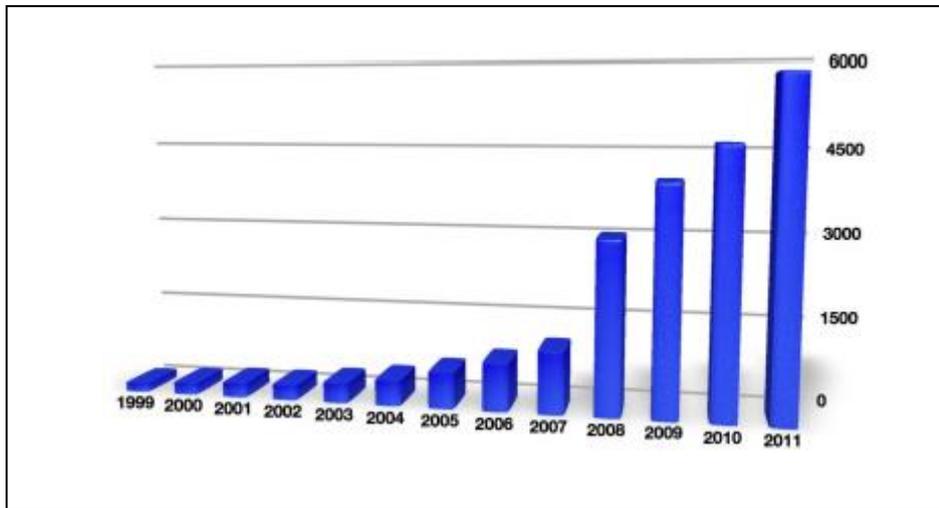


Figure I.1 : Nombre d'articles publiés par année sur les MOF [6].

I.3) Définition

Le concept MOF (Metal–Organic Frameworks) fait référence aux matériaux poreux cristallins, qui se constituent par des unités de base métalliques qui sont à leur tour les cations métalliques ou briques polyatomiques basés sur un métal, ces dernières sont reliées entre eux par des ligands organiques ou des complexes organométalliques avec des liaisons de coordination fortes. L'entité inorganique peut être composée d'un cation métallique seul, d'un dimère, d'un trimère, d'un tétraèdre ou encore de chaînes ou de plans comme c'est montré dans la figure suivante [7,8].

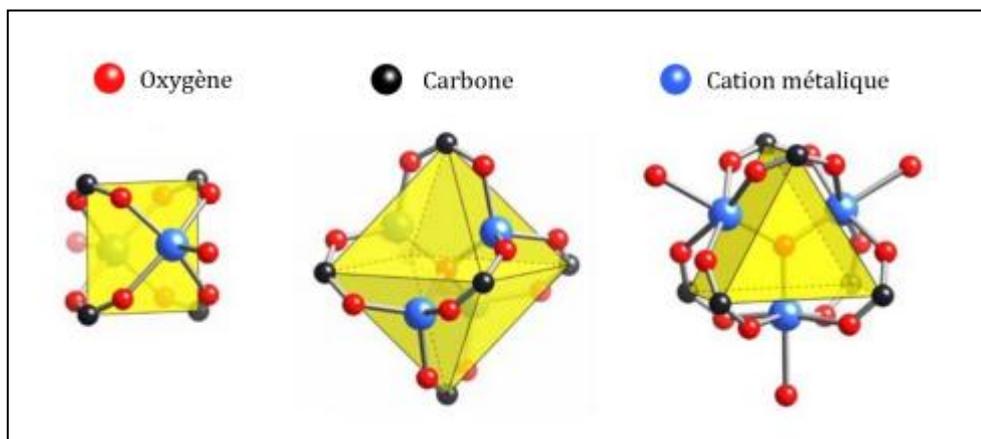


Figure I.2 : Entités inorganiques (clusters) [9].

En effet l'assemblage de ces entités inorganiques et organiques se fait dans des sous-réseaux inorganiques 0D, 1D, 2D ou 3D. La Figure I-3 présente des exemples de la littérature pour les 4 dimensionnalités possibles du sous-réseau inorganique [10].

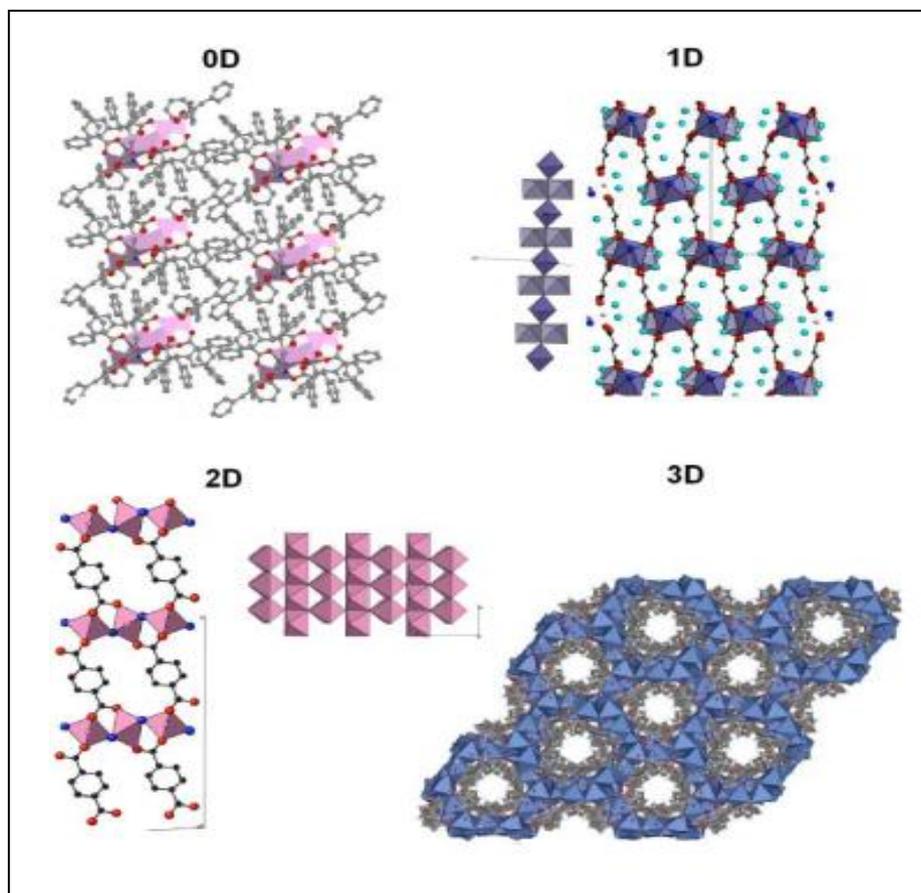


Figure I.3: Exemples de solides hybrides organiques – inorganiques [10].

I.4) Exemples

L'aspect le plus important dans la formation des MOF est la modulation de l'assemblage des sous-unités métal-carboxyle, qui constituent les nœuds du réseau, et les ligands organiques. En jouant sur ces paramètres, on peut obtenir des réseaux avec une topologie désirée. Donc des différents exemples de MOF, Parmi ces derniers on peut citer :

❖ Le MOF-5

Du fait de la simplicité de ses constituants et sa surface spécifique plus élevée, le MOF-5 ou IRMOF-1 est le réseau organométallique le plus étudié, et ce dernier est constitué des ions de Zn^{2+} et des ligands 1-4 dicarboxyle de benzène, qui forment des clusters octaédriques positionnés au sommet d'un réseau cubique par des groupes benzéniques. La figure ci-dessous illustre en 3D la constitution du MOF-5. Comme on voit les cations de zinc qui sont en bleu sont arrangés de façon tétraédrique autour d'un atome d'oxygène qui est en rouge formant le centre des sommets du réseau. Les clusters de zinc ainsi formés sont reliés entre eux par des ligands téréphtalates. La sphère en jaune représente la largeur accessible du pore ($\sim 12 \text{ \AA}$) formé par la structure cubique, cette dernière peut être légèrement modifiée par la présence d'un invité à l'intérieur du nanoréseau [11].

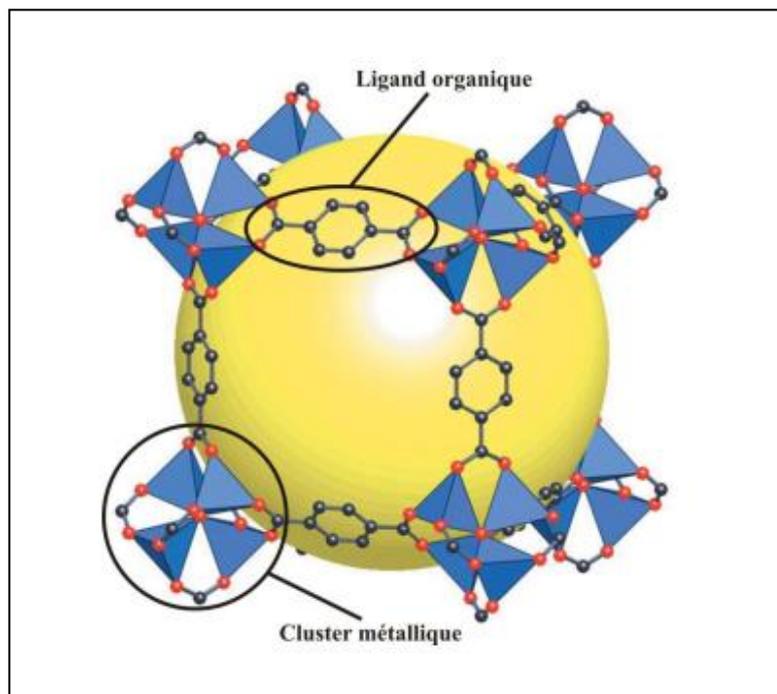


Figure I.4: Représentation de la structure tridimensionnelle du MOF-5 [11].

❖ Les IRMOF

Les IRMOF (Iso-Reticular Metal Organic Frameworks) sont une famille de MOF similaire constituée par des tétraèdres de Zn_4O centrés sur un atome d'oxygène, alors, chaque tétraèdre est lié à six ligands carboxylés de manière à former un réseau tridimensionnel de symétrie cubique (voir la figure I-5). Les membres de cette famille présentent tous la même topologie et connectivité d'où l'appellation isoréticulaire et ils se différencient seulement par la nature de leurs ligands et leurs longueurs. Si les ligands de cette famille se terminent tous par deux groupes carboxylate (un pour chaque extrémité) ils se différencient néanmoins par la nature de leurs fonctions et des cycles aromatiques. Ils peuvent être fonctionnalisés par des groupes halogénés ($-Br$), aminés ($-NH_2$) ou organiques ($-OC_3H_7$, $-OC_5H_{11}$, $-C_2H_4$ et $-C_4H_4$) et constitués par un biphenyle, un terphényle, un pyrène ou un tetrahydropyrène. Par conséquent, le diamètre des cavités et le volume poreux varient de façon très importante dans la famille (d : de 3,8 Å à 28,8 Å) [12].

Cet exemple illustre très bien la diversité induite par les ligands. En effet la différence de volume poreux, ici représenté par la sphère jaune, provient directement de la distance entre les 2 fonctions chélatantes. Alors en résumé, le IRMOF-1 peut se transformer en IRMOF-8 puis le IRMOF-10, IRMOF-12, IRMOF-14 et IRMOF-16, cela est montré dans la figure suivante [10].

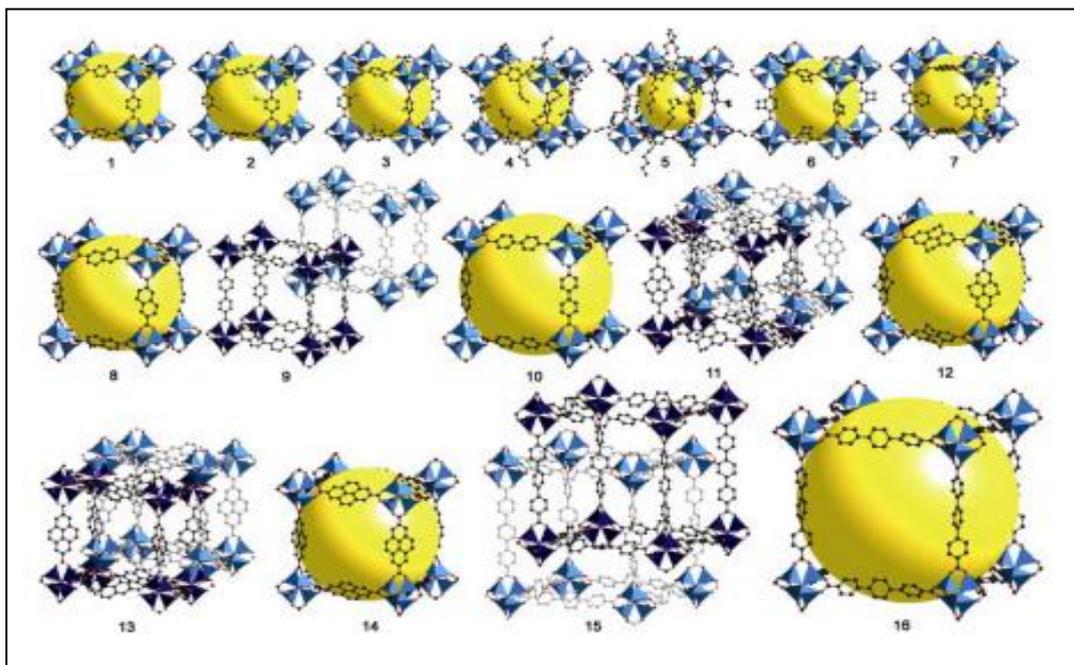


Figure I.5 : Exemple de la structure en 3D des composés isoréticulaires (IRMOF) [10].

❖ Les MIL

Après de nombreux travaux, excellents et diversifiés, il y'a eu une nouvelle famille de solides poreux hybrides cristallins, les fameux MIL pour Matériaux de l'Institut de Lavoisier qui sont des exemples de MOF du type fer carboxylates développées par l'équipe du Dr Serre et Dr Férey de l'Institut Lavoisier à Versailles, ils se considèrent comme une nouvelle génération intéressante de matériaux multifonctionnelle.

Ces composés sont obtenus par traitement hydrothermal d'un mélange de nitrates métalliques, d'acide carboxylique et d'eau.

Les deux plus bons exemples sont le MIL-100 et le MIL-101, ils constituent les premiers exemples de solides hybrides cristallisés mésoporeux avec une taille des pores très large (>1nm), ils peuvent être décrits comme des unités trinocléaires.

Parallèlement, on peut aussi citer deux autres exemples qui sont les plus importants dans cette famille : le MIL-53 et le MIL-88 qui présentent à leur tour un effet de gonflement suite à l'adsorption des molécules.

Ces composés peuvent être décrits comme des chaînes, infinies et trans-connectées, des octaèdres métalliques $MO_4(OH)_2$ ($M = Cr, Al$) qui se lient les unes aux autres par des ligands carboxyliques (MIL-53), ou encore comme des unités trinocléaires, de type μ_3 -oxo à pont, constituées par des octaèdres métalliques $MO_5(H_2O)$ ($M = V, Cr, Fe$) qui sont isolés les uns des autres par des ligands carboxyliques (MIL-101, MIL-88, MIL-100). Les quatre exemples sont présentés dans la figure suivante [1, 13].

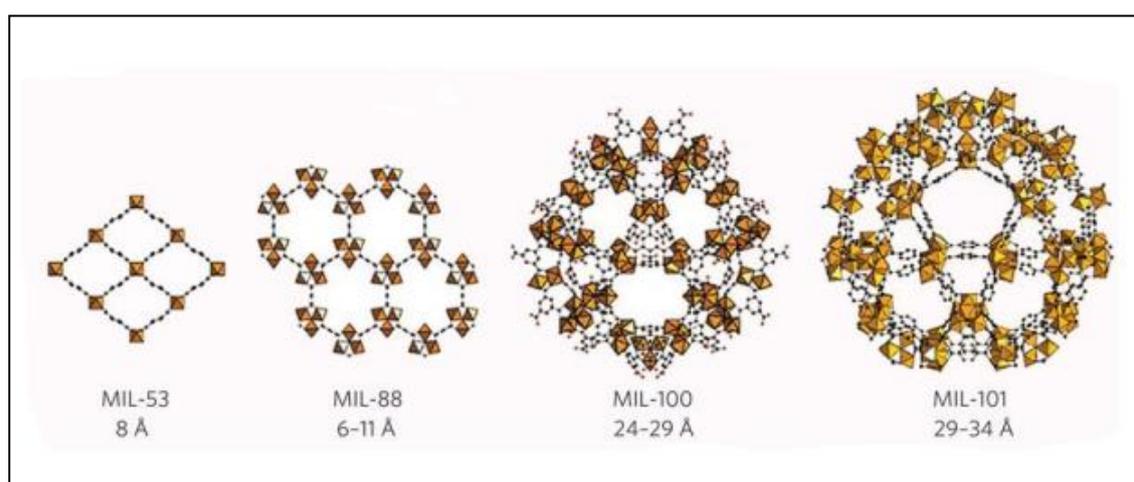


Figure I.6 : les structures des quatre exemples des matériaux de l'Institut de Lavoisier (MIL).

I.4) Synthèse

D'après les études faites sur le concept MOF, nous déduisons que le procédé de synthèse de ces derniers s'effectue par auto-assemblage selon un mode de polymérisation qui est régie par des liaisons de coordination. Ce qui correspond à la mise en commun d'une paire d'électrons donnée par le ligand, considéré comme base de Lewis, au cation métallique qui est considéré comme acide de Lewis. À cela vient s'ajouter d'autres interactions comme les liaisons hydrogènes provenant du solvant qui peut fortement influencer le polymère obtenu. Différents protocoles de synthèse ont été développés. Parmi ces derniers, on peut citer quatre méthodes utilisées [14].

A. La méthode solvothermal

Les MOFs sont un des produits de la chimie supramoléculaire et la quasi-totalité d'entre elles sont synthétisées en solution par voie solvothermale c'est-à-dire dans un solvant organique à haute température (environ 20°C jusqu'à 200°C) et haute pression en l'espace de quelques heures. Généralement, elle se fait directement en utilisant un sel comme source de la composante métallique (par exemple des nitrates, sulfates ou acétates métalliques) dissoute dans une solution organique polaire. Cette solution est constituée fondamentalement par un acide carboxylique, qui est la composante organique des MOF en gestation, et un solvant amine, amide ou formamide. Sous agitation la structure désirée se forme par auto assemblage. Après précipitation et cristallisation, les étapes de filtration et d'échange doivent être réalisées avec soin, car les MOF, en raison de leur porosité et de leur surface spécifique très élevées, peuvent retenir une quantité importante de solvant et d'autres impuretés (jusqu'à 150% de leur poids). Après filtration, intervient l'opération de purification qui doit être effectuée dans des conditions douces de pression et température en plusieurs cycles avant d'activer le matériau à une température supérieure. Cette méthode de synthèse peut être résumée par un schéma (Figure I-7).

La méthode la plus efficace et la plus utilisée est la « synthèse hydrothermale » qui consiste à utiliser l'eau comme solvant. Dans ce cas, à cause de l'insolubilité du précurseur organique dans l'eau, les températures utilisées peuvent être plus élevées.

Les solvants aqueux ont l'avantage d'être moins coûteux, mais surtout d'amener moins de produits secondaires [3].

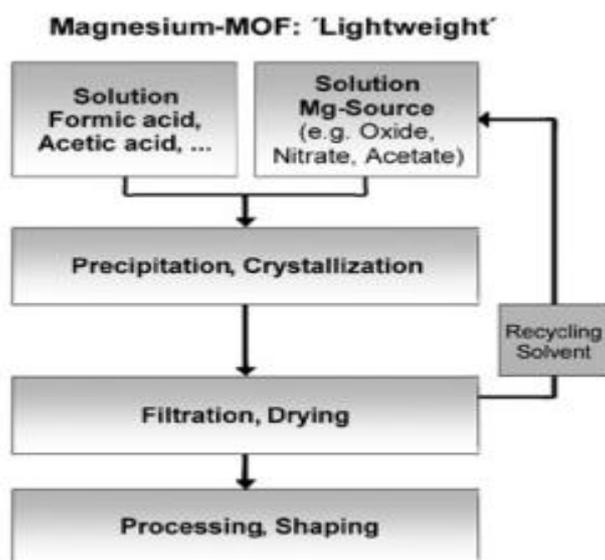


Figure I.7: Schéma résumant la synthèse solvothermale des MOF [3].

B. La diffusion de liquide

Dans cette méthode, des couches sont formées par des solvants non miscibles possédant chacun un réactif distinct. La réaction prend place à l'interstice des couches [14].

C. Une diffusion dans l'air

Dans ce cas, l'approche est semblable à la méthode précédente, si ce n'est qu'il y a une barrière physique. Deux béchers contenant un réactif sont placés dans une enceinte fermée, la diffusion dans l'air d'un des réactifs finit par entrer en contact avec les réactifs de l'autre bécher et donne le MOF [14].

D. La méthode électrochimique

Dans les solvants organiques, le moindre changement des conditions de solubilité des deux précurseurs, de la polarité du solvant, de la température ou de la pression peut changer le produit obtenu. Si cette situation occasionne des problèmes de reproductibilité, elle permet néanmoins d'obtenir de multiples produits. Récemment, une synthèse de MOF par voie électrochimique a aussi été proposée. Ce type de synthèse offrirait les avantages de créer des MOF avec moins de défauts et de ne pas laisser de

résidus de contre-ion comme les nitrates. Les différentes étapes de cette méthode de synthèse sont résumées dans la figure suivante [15].

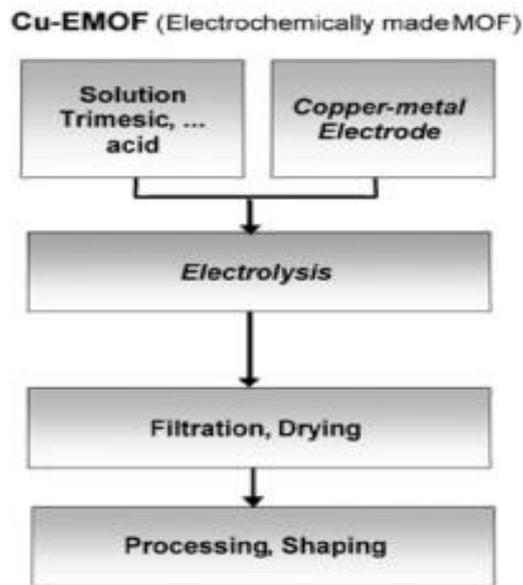


Figure I.8 : Schéma résumant la synthèse électrochimique des MOF [3].

I.5) Caractérisation

Après avoir fait une synthèse bibliographique des matériaux hybrides cristallins, nous allons aborder une autre étape, il s'agit de l'étape de caractérisation, et qui est fondée sur plusieurs techniques sur lesquelles, nous allons donner un aperçu général ainsi que le principe de leurs usages, ces techniques sont comme suit :

- La diffraction des rayons X :

En raison de la nature cristalline des MOF, la technique de routine la plus utilisée pour caractériser la structure et le degré de cristallinité de ces derniers est la diffraction de rayons X. Si la synthèse permet d'obtenir des cristallites de taille suffisante on utilise la technique sur monocristal sinon sur poudre.

- La microscopie électronique à balayage (MEB) :

Cette technique permet d'étudier la distribution des pores et leur uniformité en taille.

- la méthode BET :

Pour déterminer le volume poreux et la surface spécifique de l'échantillon Des mesures d'adsorption d'azote à 77 K, selon la méthode BET, sont également effectuées systématiquement après synthèse [16].

- Les techniques classiques :

Ces techniques permettent d'effectuer des études d'adsorption de gaz d'intérêt stratégique (notamment CO₂ et CH₄) à basse pression (inférieure à 1 bar).

- La diffusion de neutrons :

Des isothermes d'adsorption à plus haute pression, ou des caractérisations de sites d'adsorption par diffusion de neutrons, sont souvent plus rares car elles nécessitent des équipements moins courants [17].

- (EXAFS, XANES et XPS) :

C'est les techniques de spectroscopie les plus avancées qui sont les plus utilisées pour déterminer l'arrangement et l'environnement des centres métalliques dans les matériaux hybrides.

- Les spectroscopies UV visible, IR et Raman.

Ce sont les techniques spectroscopiques les plus classiques, elles sont employées pour étudier les propriétés des molécules adsorbées dans les pores du matériau [18].

I.6) Propriétés

Les matériaux poreux cristallins, comme tout système moléculaire complexe, présentent un certain nombre de propriétés qui dépendent de leur nature chimique, structure, poids, géométrie et topologie. Parmi elles, on a deux propriétés principales qui sont :

➤ La Flexibilité

C'est l'une des propriétés la plus surprenantes de certains MOF, et cela se produit lors de l'application d'une certaine pression d'un gaz spécifique en conduisant à une déformation des paramètres de mailles et donc des propriétés d'adsorption. Les matériaux

hybrides organiques-inorganiques présentent une grande flexibilité structurale intrinsèque, et c'est principalement au niveau des jonctions entre la partie organique (ligand) et inorganique (fragment métallique) que se font les modifications structurales induites par les contraintes mécaniques.

Cette flexibilité intrinsèque peut se manifester de différentes manières selon les matériaux, soit : extension, rotation, respiration... Ces mécanismes sont rendus possibles par des clivages puis formation de liaisons, des rotations de liaisons, des glissements, etc. les exemples sont schématisés sur la figure I.9. Ces transformations changent la structure du réseau mais sont parfaitement réversibles s'il y a un retour aux conditions initiales. Elles peuvent se produire de deux manières: transformation cristal à amorphe ou cristal à cristal [19].

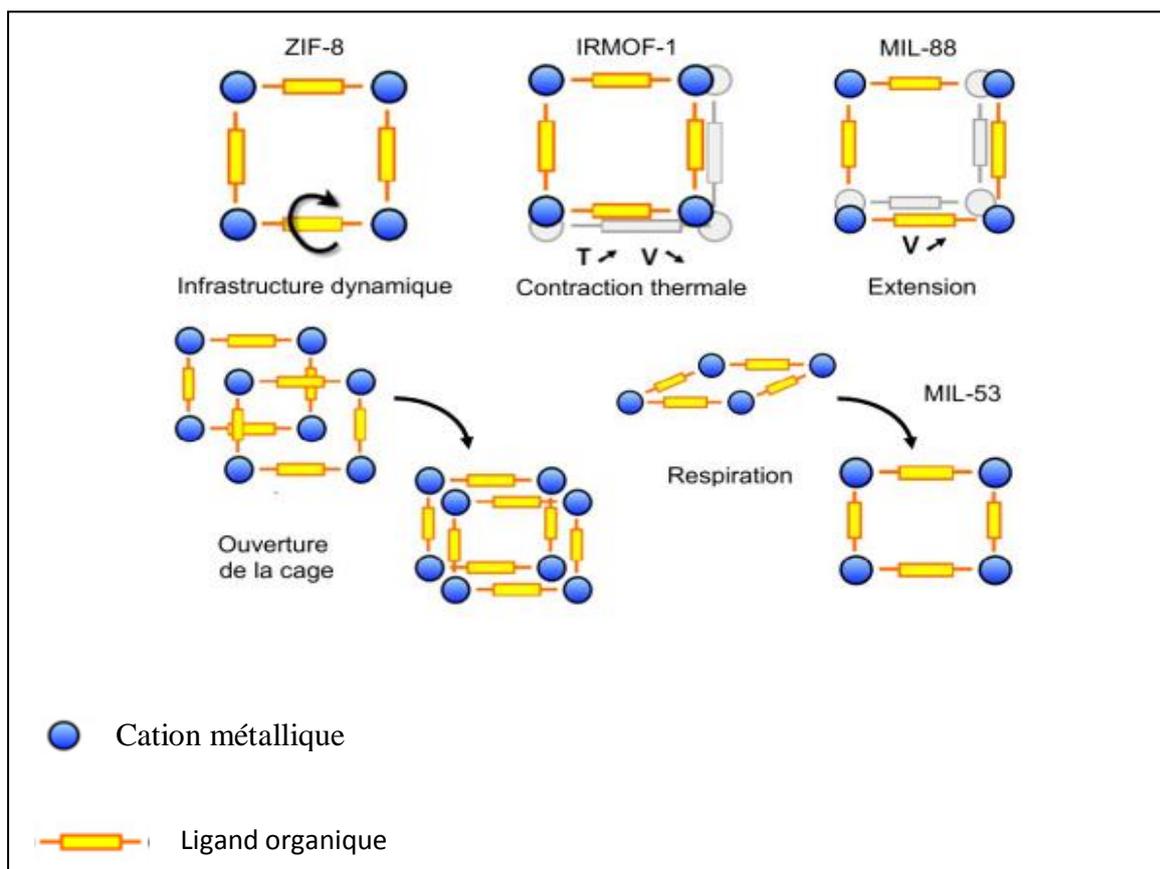


Figure I.9 : Différentes manifestations de la flexibilité des MOF [6].

➤ La porosité

Lorsque les MOF sont synthétisés, leur cavité interne est inéluctablement remplie de molécules de solvant. Afin d'obtenir des réseaux microporeux, il est inévitablement de libérer les cavités, habituellement par chauffage sous vide pour enfin évaporer ces invités. La plupart des nanoréseaux s'effondrent lorsque cette opération est effectuée, leur structure étant incapable de résister à l'évacuation. Cependant, une proportion de plus en plus grande des MOF synthétisés démontre une porosité permanente. La structure rigide des ligands choisis, leur caractère polydenté ainsi que la rigidité des groupes inorganiques confère à ces MOF assez de solidité pour résister au vide. Si la plupart de ces MOF présentent encore des stabilités faibles, certains d'entre eux sont stables au-delà de 300°C, ce qui les rend très intéressants pour diverses applications. La figure I.10 montre la porosité de quelque exemple de MOF [3].

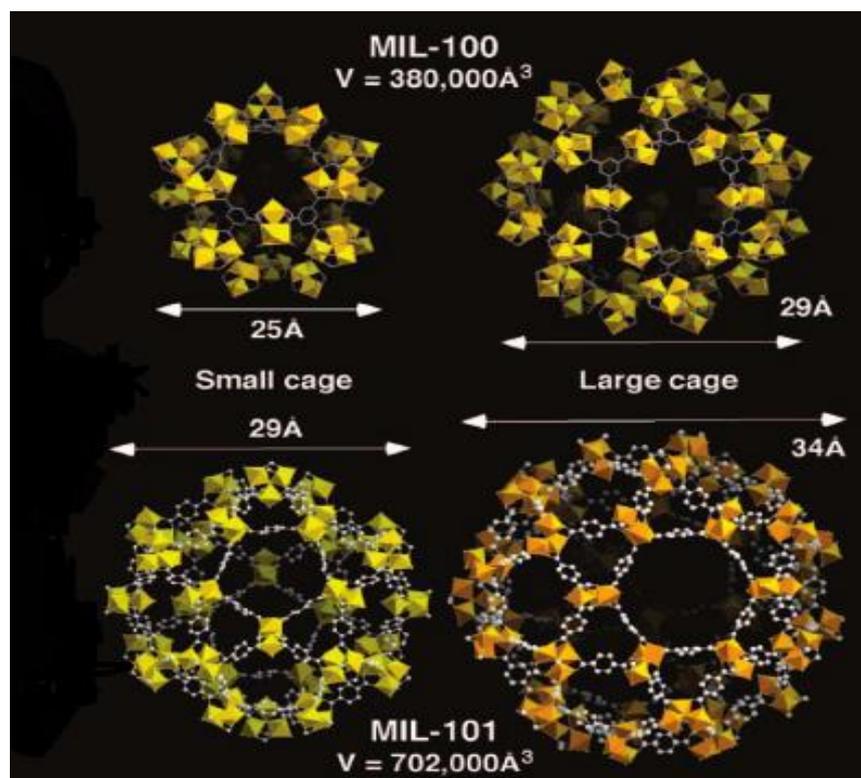


Figure I.10 : La MIL-100 et la MIL-101 présentent une porosité hiérarchique, comportant à la fois des micropores et des mésopores [3].

Ces deux grandes propriétés, qui semblent pourtant contradictoires, pourraient amener l'apparition de propriétés jamais observées auparavant.

➤ **Autres propriétés**

Au-delà même des valeurs de surface spécifique et de volume poreux, qui sont nettement plus importantes que ceux des matériaux aujourd'hui généralement utilisés (zéolithes, oxydes, tamis moléculaires, charbon, sels anioniques), les MOF possèdent des propriétés très sélectives selon les molécules, en fonction de critères de forme, de taille et de nature chimique. Cette sélectivité importante est particulièrement intéressante pour des applications de catalyse et de séparation liquide et gazeuse. Par ailleurs, une autre caractéristique qui différencie les MOF est l'accessibilité complète au volume poreux de leurs structures ; pour la plupart de ces matériaux, il n'y a aucune partie du volume poreux (poches ou canaux) qui ne soit pas accessible. Des propriétés optiques, électroniques ou magnétiques particulières ont aussi été observées. De plus, la structure cristalline régulière des MOF leur confère une distribution de dimension des pores remarquablement uniforme [20].

Avec toutes ces nouvelles propriétés, les nanoréseaux métallo-organiques ouvrent la voie vers l'amélioration de procédés déjà existants, mais aussi vers divers applications.

I.7) Applications

Les solides hybrides poreux cristallisés ou MOF sont des matériaux ayant suscité ces dernières années, un grand engouement de la communauté scientifique et de par leur versatilité et les possibilités de modulation de leurs propriétés physico-chimiques, elles ont été proposées pour un grand nombre d'applications de séparation gazeuse, catalyse, vectorisation de médicaments.

Dans la suite on cite quelques exemples des performances de ces systèmes pour leurs principaux domaines d'application qui montrent l'intérêt que ces matériaux ont suscité ces dernières années dans la communauté internationale et d'esquisser leur grand potentiel pour certaines applications ciblées.

a) Purification de gaz

Les MOF peuvent être utilisés pour enlever dans des flux gazeux des traces de polluants, comme par exemple les amines, les phosphines, les alcools, les sulfures ou l'eau. Et cela en ce qui concerne des traces pour des quantités qui sont de l'ordre de quelques ppm, soit 10^{-6} à 10^{-5} [3].

b) Séparation gazeuse

Contrairement à la purification, où le mélange gazeux présente un composé largement majoritaire et les autres constituants sous forme de traces, les procédés de séparation concernent des mélanges dans lesquels les concentrations sont toutes du même ordre de grandeur. Alors les études antérieures ont utilisées les MOF pour la séparation gazeuse, et en ce qui concerne les études récentes ces MOF sont utilisés pour la séparation de mélange de gaz par adsorption pour deux types de ce dernier qui sont : les gaz rares et le méthane dans le gaz naturel sans oublier certaines tentatives pour la séparation du CO₂ notamment les gaz de combustion produit par les implantations industrielles en utilisant les MOF [3,21].

c) Stockage de gaz

La spécificité de leurs structures et de l'accessibilité à leurs volumes, les MOF permettent d'atteindre des volumes spécifiques de gaz stockés jamais atteints jusque-là. Ces capacités dépendent du gaz (nature, température et pression) comme du matériau (structure, porosité). Actuellement, plusieurs projets qui visent la mise en œuvre du stockage d'hydrogène dans les MOF dans le cadre du développement des piles à combustible transportable, notamment pour les applications automobiles, sont financées par les organismes de financement de la recherche publique [21,22].

d) Catalyse hétérogène

Dans l'industrie de nos jours la catalyse hétérogène joue un rôle très important, il est considérable qu'elle intervient dans environ 9 procédés chimiques sur 10. La particularité de la surface élevée, présente une densité importante de sites actifs par volume de matériau qui devrait se traduire par une meilleure efficacité catalytique par rapport aux catalyseurs traditionnels [23].

Chapitre II : Matériels, produits et méthodes

II.1) Introduction

Après tout un chapitre bibliographique dans lequel nous avons abordé des notions de base sur les « Metal-Organic Frameworks (MOF) », nous allons entamer la partie expérimentale, où on va présenter le matériel, les produits utilisés, en indiquant l'appareillage et en décrivant les méthodes de caractérisations.

II.2) Matériel et réactifs

Durant l'expérience que nous avons réalisée au niveau du laboratoire, plusieurs matériels et produits sont utilisés :

II.2.1) Matériels

- ❖ **Balance** : les pesées des réactifs ont été réalisées sur une balance analytique de marque KERN ACJ/ACS 220-4 de précision égale à $\pm 0,0001$ g.



- ❖ **pH-mètre** : le pH de l'eau bidistillée utilisé a été contrôlé à l'aide d'un pH-mètre à affichage numérique de marque JENWAY 3510 muni d'une électrode combinée en verre pour la mesure du pH.



- ❖ **Plaque chauffante** : quelques synthèses qui sont faites ont été réalisées avec une plaque chauffante de marque SI Analyties.



- ❖ **Étuve** : L'évaporation lente des solutions à 40 °C est réalisée dans une étuve de marque BINDER, munie d'un système de contrôle de température.



- ❖ **Montage du chauffage à reflux** : quelque synthèses sont faites sous reflux à l'aide d'un chauffe ballon de marque Electromantle MV.



II.2.2) Réactifs

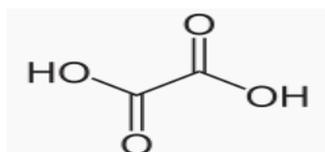
- ❖ **Acide oxalique** $(\text{CH}_2)_{n=0}$

L'acide oxalique aussi appelé acide éthanedioïque est un acide organique de formule semi-développée HOOC-COOH . Il se présente sous forme de cristaux incolores d'acide oxalique dihydrate. Il est le plus simple des acides dicarboxyliques aliphatique.

Grâce à la liaison entre les deux groupes carboxyles, il est l'un des acides organiques les plus forts, dont $\text{pK}_{\text{A}1} = 1,27$ et $\text{pK}_{\text{A}2} = 4,27$.

Ce composé est un solide cristallin, incolore, inodore et toxique, sa masse molaire est de $M=90$ g/mol, sa pureté est de 99,8%.

Sa structure est :



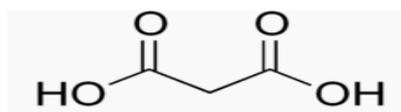
❖ Acide malonique (CH₂)_{n=1}

L'acide malonique ou l'acide propanedioïque est un acide dicarboxylique aliphatique de formule semi-développée HOOC-CH₂-COOH. À une température ambiante, il se présente sous forme d'une poudre cristalline blanche, sans odeur avec une forte tension de vapeur.

Ce composé est considéré comme un excellent ligand de coordination, sous forme d'ions, il présente une stéréochimie quelque peu flexible et un mode de coordination variable avec les ions métalliques dans les structures cristallines, il peut se lier de façon unidentate ou de façon chélatante.

Cet acide est un produit nocif, sa masse molaire est de M=104 g/mol, sa pureté est de 99 %.

Sa structure est:

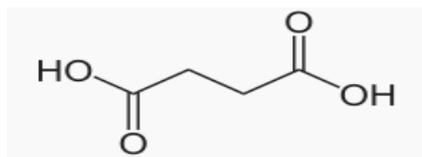
**❖ Acide succinique (CH₂)_{n=2}**

L'acide succinique aussi appelé acide butane-1,4-dioïque est un acide dicarboxylique de formule semi-développée HOOC-CH₂-CH₂-COOH. Il se présente sous forme de poudre.

La structure de cet acide présente de longues chaînes dans laquelle les molécules sont en conformation trans, et forme des ponts hydrogènes entre elles, il forme avec les éléments de transitions des complexes polymères ou de chélates.

Ce composé est un produit corrosif et nocif, sa masse molaire est de M=118,09 g/mol, sa pureté est de 99,5 %.

Sa structure est :



❖ Acide glutarique (CH₂)_{n=3}

L'acide glutarique aussi appelé l'acide pentanedioïque, est un acide dicarboxylique aliphatique de formule semi-développée HOOC-CH₂-CH₂-CH₂-COOH. À une température ambiante, il se présente sous forme de petits prismes incolores d'un solide cristallin. Ce composé est un produit irritant de masse molaire M=132 g/mol et de pureté 99 %.

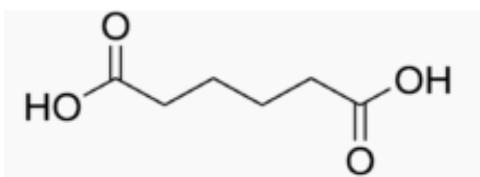
Sa structure est :

**❖ Acide adipique (CH₂)_{n=4}**

L'acide adipique aussi appelé acide 1,6 hexanedioïque est un composé organique de la famille acide dicarboxylique aliphatique de formule semi-développée HOOC-(CH₂)₄-COOH d'où il possède un groupe acide à ses deux extrémités. Il se présente sous forme d'un solide blanc et il se lie de façon bidentate et forme des complexes avec une large variété de métaux.

Ce composé est un produit irritant de masse molaire M=148,14 g/mol et de pureté 98 %.

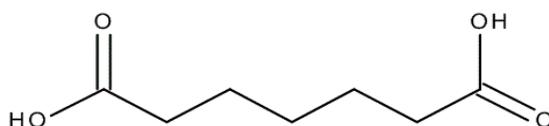
Sa structure est de :

**❖ Acide pimélique (CH₂)_{n=5}**

L'acide pimélique ou acide heptanedioïque est un acide dicarboxylique aliphatique de formule semi-développée HOOC-(CH₂)₅-COOH. Il présente beaucoup d'analogies avec le ligand glutarate (n=3) donnent des structures qui lui sont isotopes. Parmi les trois structures connues, deux ne comportent pas d'eau de cristallisation ce qui est relativement rare. On peut l'obtenir en faisant bouillir poids égaux d'acide oléique et d'acide nitrique.

Ce composé est un produit irritant, sa masse molaire est de $M=160$ g/mol, sa pureté est de 98 %.

Sa structure est :



❖ Le baryum (Ba)

Le baryum est un métal alcalino-terreux de la couleur blanc argenté, malléable. Il se trouve dans la nature sous la forme d'un mélange de 7 isotopes et il est considéré comme le métal le plus dense des alcalino-terreux.

Ces propriétés physico-chimiques sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau II-1: propriétés physico-chimiques du Baryum.

Symbole	Ba
Groupe	II _A
Structure	Cubique à faces centrées
Numéro atomique	56
Poids moléculaire	137,34
Configuration	[Xe] 6s ²
Valence	2
Densité	3,51 g/mL
Masse volumique	3,59 g/mL
Point de fusion	728,85 °C
Point d'ébullition	1636,85 °C

❖ **Le lanthane (La)**

Le lanthane a donné son nom à la famille des lanthanides qui font partie des terres rares. À température ambiante, le lanthane est un métal blanc argenté, malléable, ductile.

Lanthane pur est plutôt inhabituel dans la nature, cet élément est généralement isolé à partir de minéraux ou de composés métalliques qui présentent des traces de lanthane et parmi ces propriétés physico-chimiques on peut citer :

Tableau II-2: propriétés physico-chimiques du Lanthane.

Symbole	La
Groupe	III _B
Structure	Hexagonal compact
Numéro atomique	57
Poids moléculaire	138,91
Configuration	[Xe] 5d ¹ 6s ²
Valence	3
Densité	4,47 g/mL
Masse volumique	6,18 cm ⁻³ à 20 °C
Point de fusion	920 °C
Point d'ébullition	3464 °C

❖ **Le cérium (Ce)**

Le cérium est un métal gris argenté qui appartient au groupe des terres rares, il est constitué par le mélange de 4 isotopes : trois isotopes stables et un isotope radioactif. Parmi ces propriétés physico-chimiques on peut citer :

Tableau II-3: propriétés physico-chimiques du Cérium.

Symbole	Ce
Groupe	IV _B
Structure	Cubique à faces centrées
Numéro atomique	58
Poids moléculaire	140,1
Configuration	[Xe] 4f ² 6s ²
Valence	3 et 4
Densité	6,67 g/mL
Masse volumique	6,76 cm ⁻³ à 20 °C
Point de fusion	799 °C
Point d'ébullition	3426 °C

II.3) Méthodes de caractérisation

Afin de caractériser nos complexes, nous optons seulement pour trois méthodes de caractérisation qui sont définies comme suit :

II.3.1) Diffraction de rayons X (DRX)

A. Définition

La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide. Alors, seules les techniques de diffraction permettent une connaissance à l'échelle atomique d'un matériau cristallisé, dans notre cas nous allons optés pour la méthode des poudres ou de Debye-Scherrer ainsi que la méthode sur monocristal [24].

a) La méthode des poudres

C'est la méthode la plus rapide et la plus efficace qui donne accès à un certain nombre d'informations importantes [25].

❖ Principe

Le principe de cette méthode consiste à fixer la poudre sur une lame de microscope, et on opère la diffraction, en introduisant cette lame dans la chambre d'un générateur de rayons X. La poudre est bombardée par un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles de longueur d'onde connue. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (dites fentes Sella) et de fenêtres situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est étalé sous forme de poudre sur une lame de verre qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan, permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires. Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans donnant lieu à la diffraction, de telle sorte que l'on obtiendra simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter : ces faisceaux forment des cônes de demi-angle au sommet 2θ .

Alors un détecteur ou compteur mesure l'intensité du rayonnement X diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. Pour un angle d'incidence θ , l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc 2θ .

L'enregistrement réalisé est la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction [25].

❖ Appareillage

L'instrument utilisé pour les analyses par diffraction des rayons X est un diffractomètre de poudre de marque Xpert pro PANalytical, en utilisant la raie de $K\alpha_1$ du cuivre de longueur d'onde $\lambda=1,54 \text{ \AA}$. Il comporte essentiellement les éléments suivants :

- Tube à rayons X.
- Un porte échantillon.
- Fentes de Sella.

- Fente à divergence variable.
- Un détecteur.

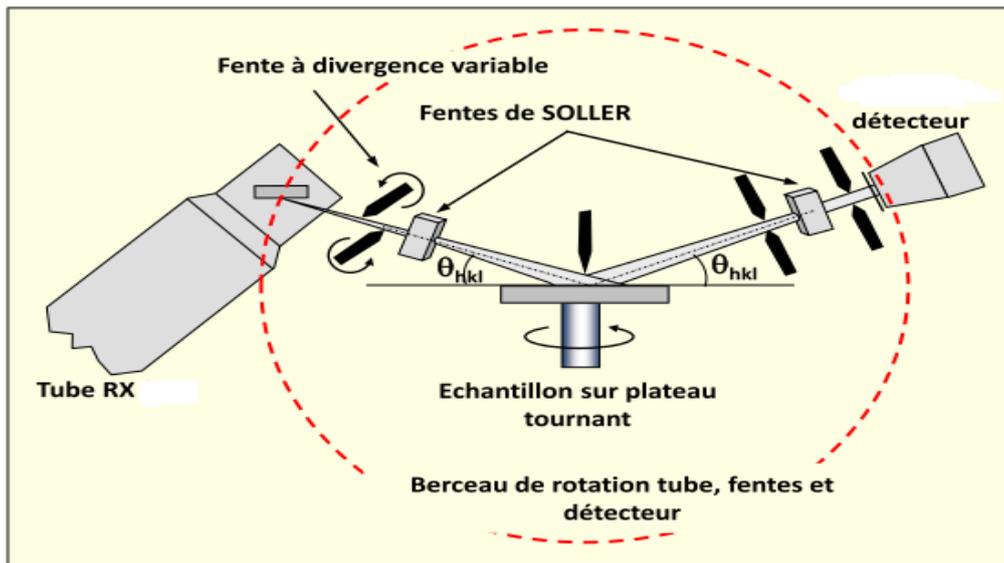


Figure II-1: Schéma d'un diffractomètre à compteur

b) La méthode sur monocristal

La Diffraction des Rayons X sur monocristal est la technique de détermination structurale la plus puissante dont dispose le chimiste [26].

❖ Principe

Le cristal sélectionné qui a des dimensions de l'ordre du millimètre, est monté sur le diffractomètre, sur une tige en verre en le fixant dans le prolongement de la tige en utilisant une colle spéciale comme l'araldite. L'ensemble est fixé sur une tête goniométrique, ce qui va permettre de faire tourner le cristal dans les 3 dimensions et ainsi faire varier l'angle θ . Si le cristal est sensible à l'air, on l'insère dans un tube capillaire rempli de sa solution mère. Cela évite tout contact avec l'oxygène et l'humidité de l'air. On peut également envoyer un flux d'azote liquide grâce à une canne de réfrigération pour travailler à la fois à basse température et sous atmosphère inerte [26]

❖ **Appareillage**

Les études par diffraction des rayons X sur monocristal ont été effectuées sur un diffractomètre automatique qui comporte essentiellement les éléments suivants :

- Source de rayons X
- Détecteur de rayons X
- Goniomètre

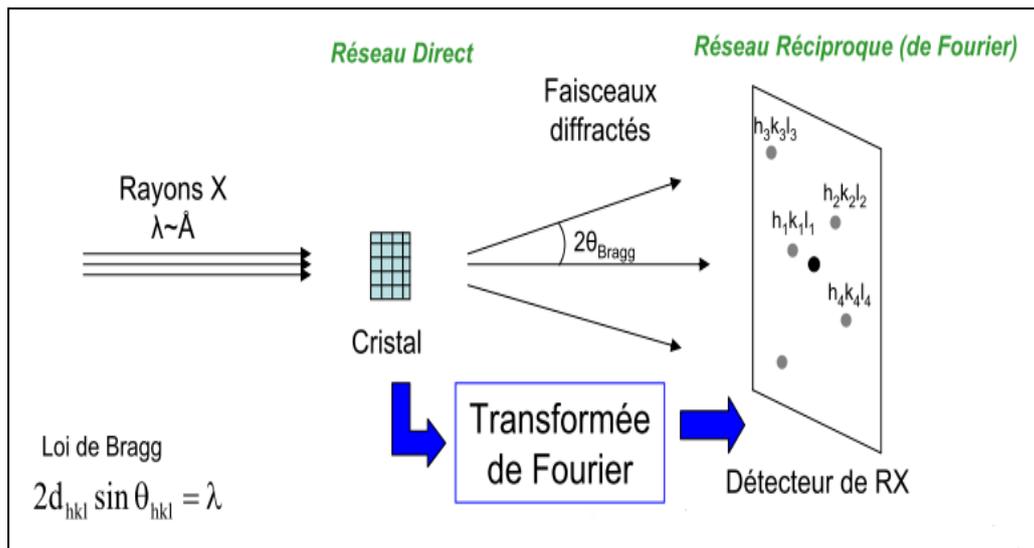


Figure II-2 : Schéma décrit la diffraction des rayons X sur monocristal.

B. Application

Moins connue que les applications de rayonnement X en radiographie ou en analyse chimique (fluorescence), la diffraction X permet d'accéder à de nombreuses informations contenues dans l'arrangement même des atomes au sein d'un matériau cristallisé. Dans ce cas cette technique permet de :

- L'identification d'une phase.
- L'analyse quantitative du mélange des phases.
- L'affinement de structures cristallographiques en s'appuyant éventuellement sur des hypothèses structurales.
- La mesure des contraintes locales.

- L'analyse de textures.
- mesurer le taux de cristallinité d'un matériau, et également accéder à la taille des cristallites.

II.3.2) Spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier

A. Définition

La spectroscopie infrarouge est une spectroscopie moléculaire de nature vibrationnelle. Elle recouvre plusieurs méthodes d'identification et de dosage non destructives basées sur l'absorption (ou la réflexion) par l'échantillon du rayonnement électromagnétique de longueur d'onde comprise entre 1 et 1000 μm . La partie la plus riche en information et la plus accessible expérimentalement est celle du moyen infrarouge (2,5 – 25 μm). Les absorptions dans ce domaine constituent une signature des composés examinés et permettent de déduire des particularités de structure [27].

B. Principe

Lorsqu'une molécule absorbe l'énergie fournie par une radiation électromagnétique correspondent au domaine de l'infrarouge L'absorption de cette dernière fait passer cette molécule d'un état d'énergie E_1 à un état d'énergie supérieur E_2 tel que :

$$E_2 - E_1 = h \nu = h (c / \lambda)$$

Avec : ν = fréquence

λ = longueur d'onde

h = constante de Planck

c = vitesse de la lumière

Les différents états d'énergie d'une molécule sont électroniques, vibrationnels et rotationnels. L'absorption infrarouge correspond à des changements énergétiques affectant les états de rotation ou de vibration des liaisons entre atomes. Chaque bande du spectre correspond alors à un mode de vibration de la molécule.

Un spectre infrarouge classique est tracé dans l'infrarouge moyen (longueur d'onde comprise entre 2,5 μm et 25 μm ou encore, nombre d'ondes compris entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1}) [28].

C. Appareillage

L'appareillage utilisé est un spectrophotomètre infrarouge à transformé de Fourier de marque SCHIMADZU IR Affinity-1 balayant le domaine de fréquence allant de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . Il comporte essentiellement les éléments suivants :

- Source de rayonnement
- Compartiment à échantillon
- Miroirs (fixe et mobile)
- Diviseur optique
- Détecteur

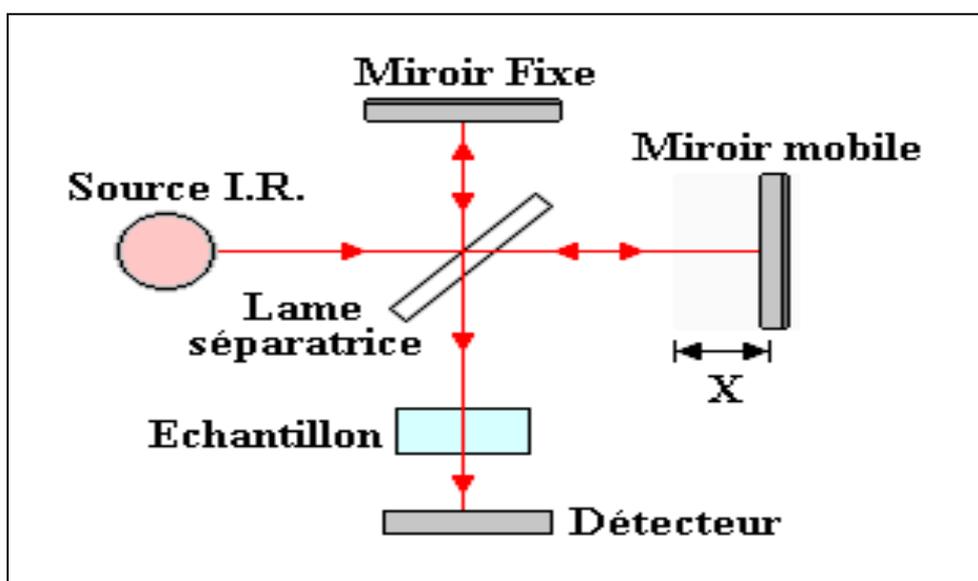


Figure II-3 : Dispositifs de l'infrarouge à Transformée de Fourier

D. Application

En raison de la facilité de sa mise en œuvre, de la richesse des informations qu'elle fournit et du faible coût de l'appareillage qu'elle nécessite, la spectroscopie dans l'infrarouge est la méthode spectrale la plus couramment utilisée. Elle peut avoir pour but :

- La caractérisation ou l'identification d'un produit inconnu.
- La vérification de la pureté d'un composé.
- Le suivi du processus réactionnel par l'observation de l'apparition ou de la disparition des bandes caractéristiques des groupements [29].

II.3.3) Analyse thermogravimétrique (ATG)

A. Définition

L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie (TG) est une technique expérimentale d'étude macroscopique de la matière, elle mesure la variation de masse d'un échantillon lorsqu'il est exposé à un régime de température dans une atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte de masse (émission de vapeur) ou un gain de masse (fixation de gaz, oxydation...) [30].

B. Principe

La thermogravimétrie est basée sur un passage de la masse-échantillon. Alors son principe consiste à mesurer les variations de masse d'un échantillon à l'aide d'une thermo balance en fonction de la température (ou du temps) dans un milieu inerte (gaz inerte: Azote et Argon ou Hélium pour des essais à haute température) ou oxydant (dioxygène). ainsi qu'un thermocouple situé à 1 cm du bas de l'échantillon et relié à un indicateur digital qui permet de lire la température à proximité de l'échantillon. Durant la pyrolyse, les mesures de poids et de températures sont enregistrées à intervalles réguliers par un système d'acquisition de données (7), donnant ainsi la variation du poids en fonction de la température [31].

C. Appareillage

L'appareillage utilisé est un thermo gramme de marque NETZSCH STA 409 PC/PG. Il comporte essentiellement les éléments suivants :

- Une thermo balance.
- Un système de chauffage.
- Un système d'acquisition.

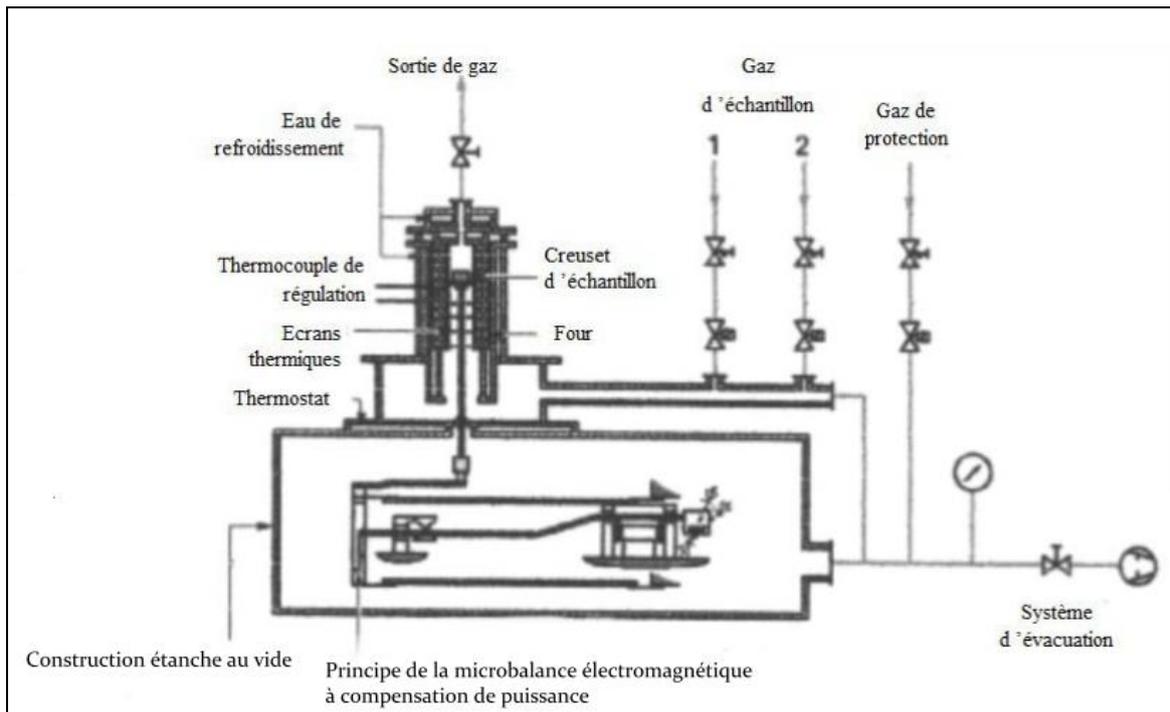


Figure II-4 : Dispositifs d'un thermogramme.

D. Application

La thermogravimétrie trouve des applications dans des domaines très variés. On fait souvent appel à cette technique pour :

- Déterminer la stabilité thermique d'un composé
- Caractériser la perte de poids d'un matériau vis-à-vis du temps à une température donnée.
- Déterminer la quantité de charge d'un matériau en pourcentage de poids.
- Déterminer la quantité de cendres d'un matériau en pourcentage de poids.
- Connaitre l'hydratation des composés.

Chapitre III : Synthèse, résultats et discussion

III.1) Introduction

Dans ce dernier chapitre, on présente les synthèses que nous avons effectués au niveau du laboratoire ainsi qu'explorer et discuter les différents résultats obtenus.

III.2) Modes opératoires

III.2.1) Le complexe pimélate de lanthane

Dans un ballon de 250 mL, on introduit 0,0653 g ($4,08 \cdot 10^{-4}$ mol) d'acide pimélique ($C_7H_{12}O_4$), 0,1000 g ($4,08 \cdot 10^{-4}$ mol) d'oxyde de lanthane La_2O_3 et 50 mL d'eau bidistillé de pH=5.

Le mélange réactionnel est chauffé sous reflux pendant 2 heures à cause de l'insolubilité de l'oxyde de lanthane. Après filtration, le filtrat est transvasé dans un bécher, que l'on couvert avec du papier parafilm. Cette solution est laissée dans l'étuve à 40 °C.

Après une période de quelques semaines, il y'a eu l'apparition de petits cristaux avec une diminution du volume qui est dû à l'évaporation presque totale de la solution.

C'est après filtration que nous avons obtenu notre composé.

III.2.2) Le complexe pimélate de cérium

Les étapes de cette manipulation sont semblables à celle de la manipulation précédente avec les réactifs suivants :

- 0,0205 g ($1,28 \cdot 10^{-4}$ mol) d'acide pimélique.
- 0,1000 g ($1,403 \cdot 10^{-4}$ mol) d'oxyde de cérium (Ce_2O_3).

III.2.3) Le complexe oxalate de baryum

Dans un ballon de 250 mL, on introduit 0,0555 g ($6,167 \cdot 10^{-4}$ mol) d'acide oxalique ($C_2H_2O_4$), 0,101 g ($4,134 \cdot 10^{-4}$ mol) de chlorure de baryum 5 fois hydratés ($BaCl_2 \cdot 5H_2O$) et 50 mL d'eau bidistillé de pH=5,45.

La solution que nous avons obtenue après le mélange de ces 3 derniers est maintenue sous agitation avec un léger chauffage pendant une heure. Cette dernière est transvasée dans un bécher couvert par un papier parafilm, qui est à leur tour laissée dans l'étuve à 40 °C.

Après une période de quelques semaines, il y'a eu l'apparition d'une poudre avec une diminution du volume qui est dû à l'évaporation presque totale de la solution. Après filtration, nous avons obtenu notre composé.

III.2.4) Le complexe adipate de baryum

Les étapes de cette manipulation sont semblables à la manipulation précédente avec les réactifs suivants :

- 0,059 g ($4,04 \cdot 10^{-4}$ mol) d'acide adipique.
- 0,1004 g ($4,11 \cdot 10^{-4}$ mol) de chlorure de baryum 5 fois hydratés ($BaCl_2 \cdot 5H_2O$).

III.3) Caractérisation des produits obtenus.

III.3.1) Le complexe pimélate de lanthane

Afin de caractériser notre complexe, nous avons utilisé 3 méthodes d'analyse physico-chimiques.

a. La diffraction des rayons X (DRX)

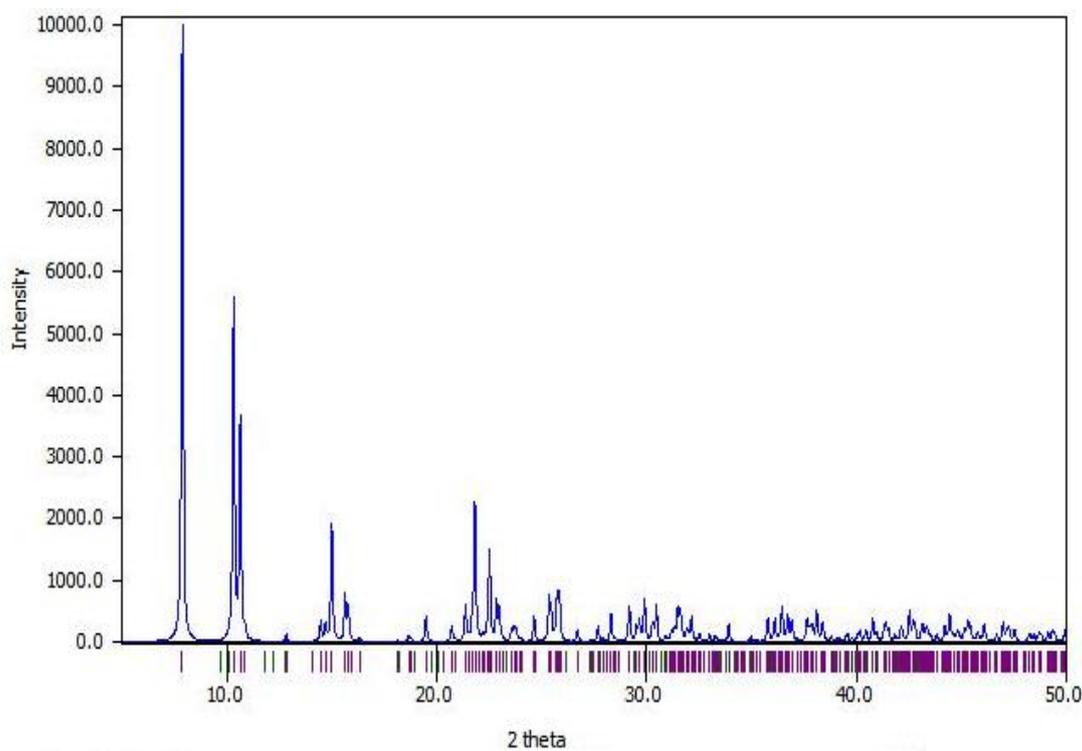
- **Les résultats théoriques**

A partir des résultats de la résolution structurale par diffraction des rayons X sur monocristal d'un complexe pimélate de lanthane isostructurale du composé que nous avons obtenu [32]. Les données cristallographiques sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau III-1 : Données cristallographiques du complexe pimélate de lanthane.

a(Å)	9,1083
b(Å)	8,7318
c(Å)	22,449
$\alpha(^{\circ})$	90
$\beta(^{\circ})$	92,43
$\gamma(^{\circ})$	90
Groupe d'espace	P 2 ₁ /n
Système cristallin	Monoclinique

A partir de ces résultats et à l'aide du logiciel « **Mercury** » [33], nous avons obtenus le diffractogramme théorique (ou sur monocristal) du notre complexe.

**Figure III-1** : Diffractogramme théorique obtenu à partir des données cristallographiques.

- **Résultat expérimental**

Pour la caractérisation de notre composé, nous avons utilisé la technique de diffraction des rayons X sur poudre, ce qui nous a permis d'obtenir le diffractogramme ci-dessous.

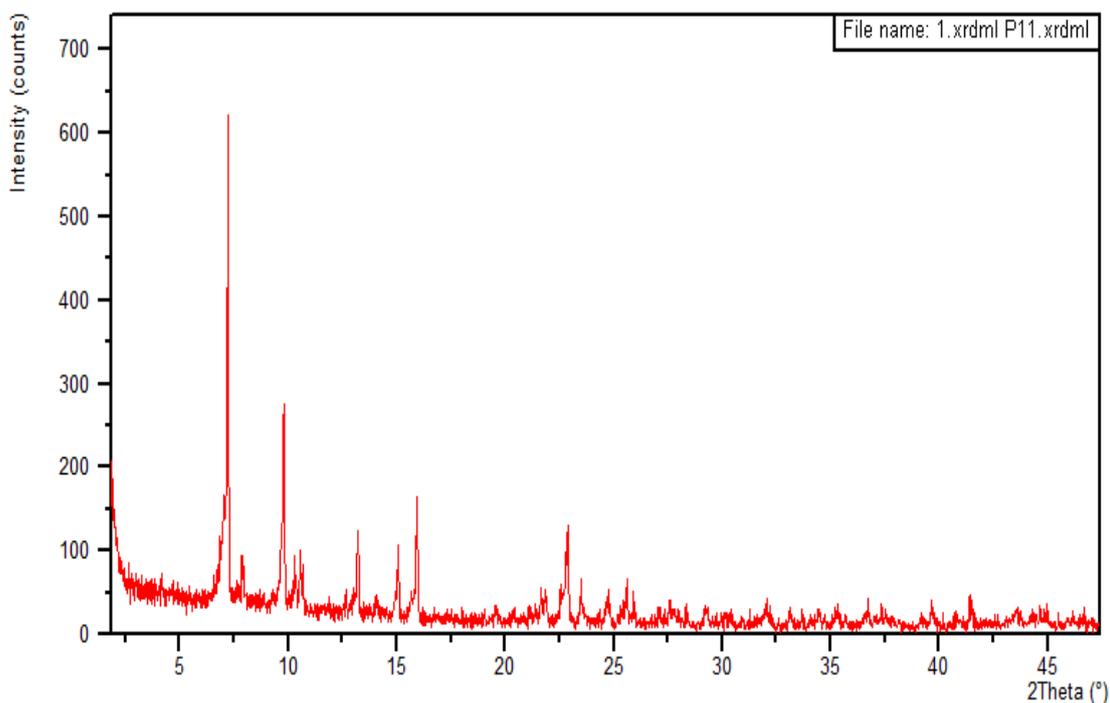


Figure III-2 : Diffractogramme expérimental du complexe pimélate de lanthane.

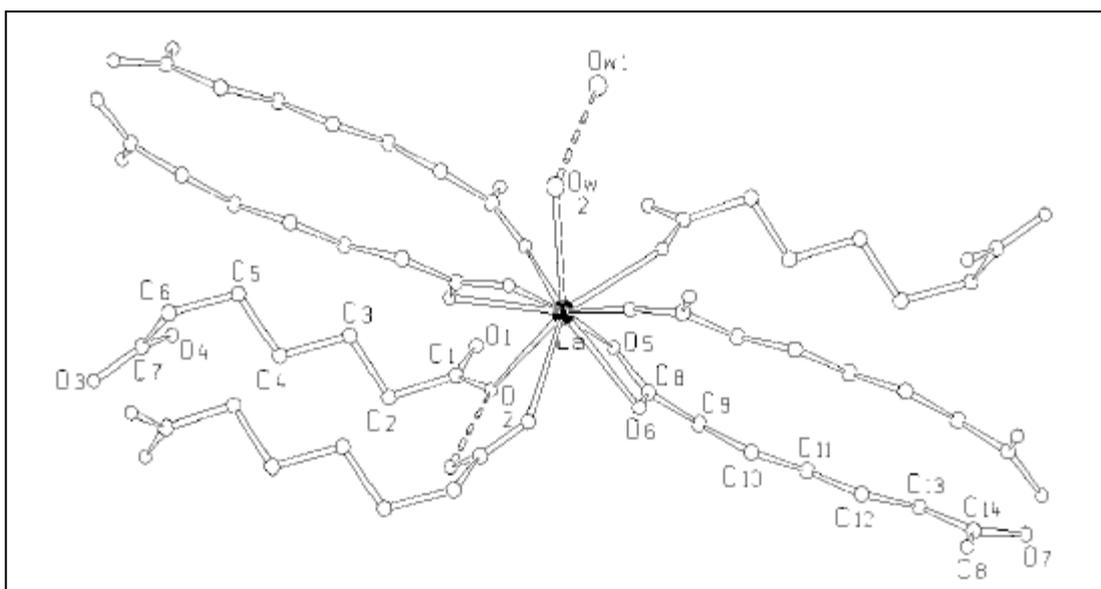
La comparaison entre les deux diffractogrammes, celui obtenu à partir de la résolution structurale sur monocristal, qui représente un résultat théorique et celui obtenu à partir des cristaux que nous avons synthétisé est montrée dans le tableau suivant.

Tableau III-2 : Comparaison entre les deux diffractogrammes.

Les pics	L'angle 2θ (°) du diffractogramme théorique	L'angle 2θ (°) du diffractogramme de poudre
Pic (1)	7,94	7,24
Pic (2)	10,36	9,81
Pic (3)	10,64	10,58
Pic (4)	15,09	15,07
Pic (5)	22,64	22,88

- **Discussion**

Au vu des résultats que nous avons obtenus, on remarque que les angles de diffraction 2θ des principaux pics de diffraction sont semblables, ce qui nous indique que notre composé est identique au complexe pimélate bipimélate de lanthane [32]. Il s'agit du complexe aqua (hydrogène pimélate) (pimélate) lanthane III monohydraté : $\text{La}(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4)(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, dont la figure suivante montre la coordination autour du lanthane.

**Figure III-3** : Coordination autour du lanthane [32].

A. La spectroscopie infrarouge

• Résultats

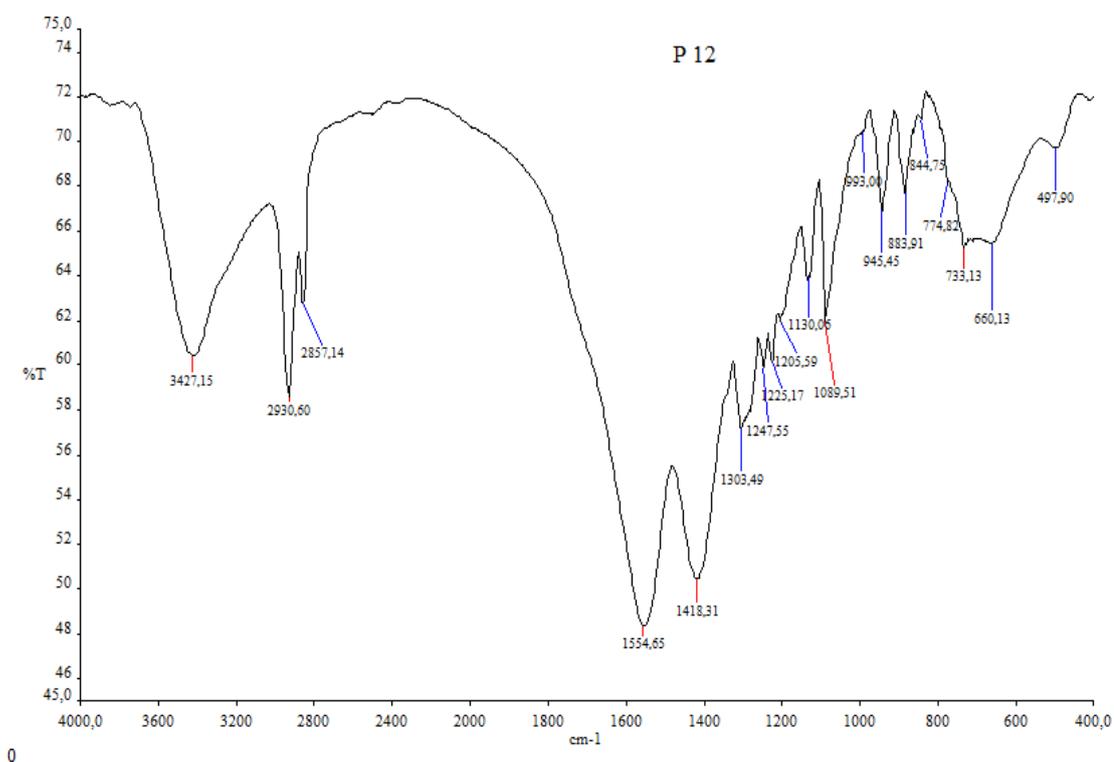


Figure III-4 : Spectre IR du complexe pimélate de lanthane.

Le spectre infrarouge du complexe pimélate de lanthane présente les principales bandes caractéristiques de vibrations. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III-3 : Principales bandes caractéristique IR du complexe pimélate de lanthane.

Fréquence	Aspect	Attribution
3427,15	Moyenne-Large	$\nu_{\text{O-H}}$ (H_2O)
2930,60	Moyenne-Fine	$\nu_{\text{O-H}}$ (Hpim)
2857,14	Faible-Fine	$\nu_{\text{C-H}}$ (CH_2)
1554,65	Forte-Large	ν_{as} (OCO)
1418,31	Forte-Large	ν_{s} (OCO)
1303,49	Moyenne-Large	δ (CH_2)
1130,06	Faible-Fine	γ (CH_2)
1089,51	Moyenne-Fine	$\nu_{\text{C-C}}$
945,45	Faible-Fine	
883,91	Faible-Fine	δ (H_2O)
733,16	Faible-Fine	γ (CH_2) _{n>4}
497,90	Faible-Large	$\nu_{\text{La-O}}$

ν_{as} : vibration d'élongation asymétrique

ν_{s} : vibration d'élongation symétrique

δ : vibration de déformation (dans le plan)

γ : vibration de déformation (hors du plan)

• Discussion

Le spectre infrarouge du complexe pimélate de lanthane présente deux principales bandes de vibration caractéristiques du groupe carboxyle dont, la 1^{ère} est située vers 1554 cm^{-1} pour la bande asymétrique et la 2^{ème} vers 1418 cm^{-1} pour la bande symétrique. La bande de vibration O-H apparaît vers les 3427 cm^{-1} , la bande de vibration qui située vers 2930 cm^{-1} correspond à la liaison O-H du ligand partiellement déprotoné Hpim. De plus, l'apparition d'une bande vers 733 cm^{-1} indique la présence d'une chaîne carbonée avec $(\text{CH}_2)_n$ n>4, ce qui confirme qu'il s'agit d'un complexe pimélate. Enfin une bande

d'absorption vers les 400 cm^{-1} qui caractérise la liaison lanthane-oxygène.

A cela s'ajoute un déplacement des bandes de vibration vers les faibles nombres d'onde par rapport à celle du diacide pimélique (figure III-5), ce qui indique la formation d'un complexe pimélate.

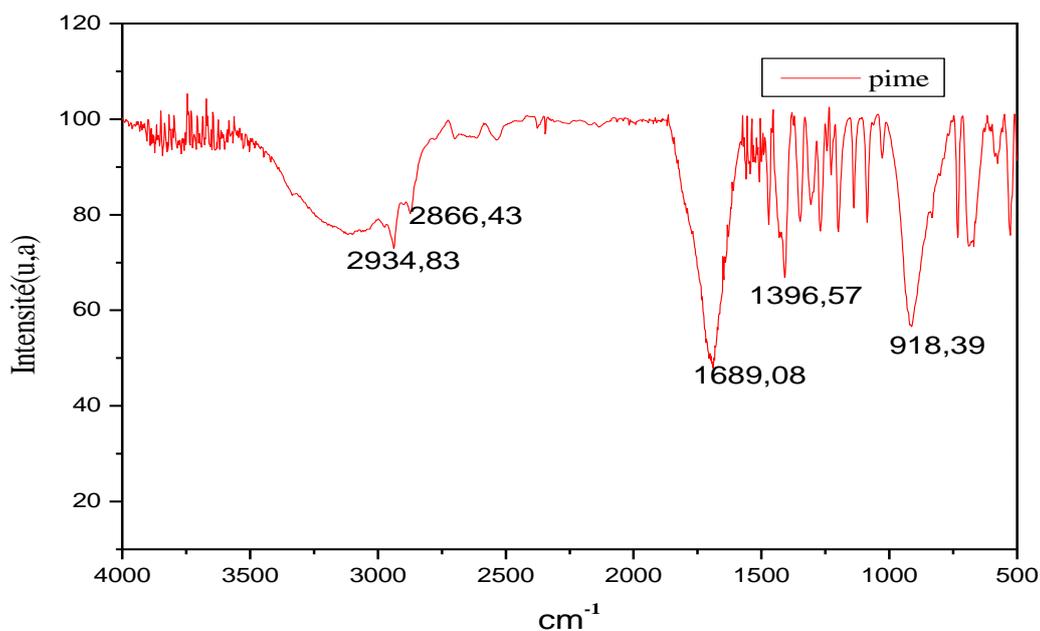


Figure III-5 : Spectre IR du ligand pimélique.

B. L'analyse thermogravimétrique (ATG)

• Résultats

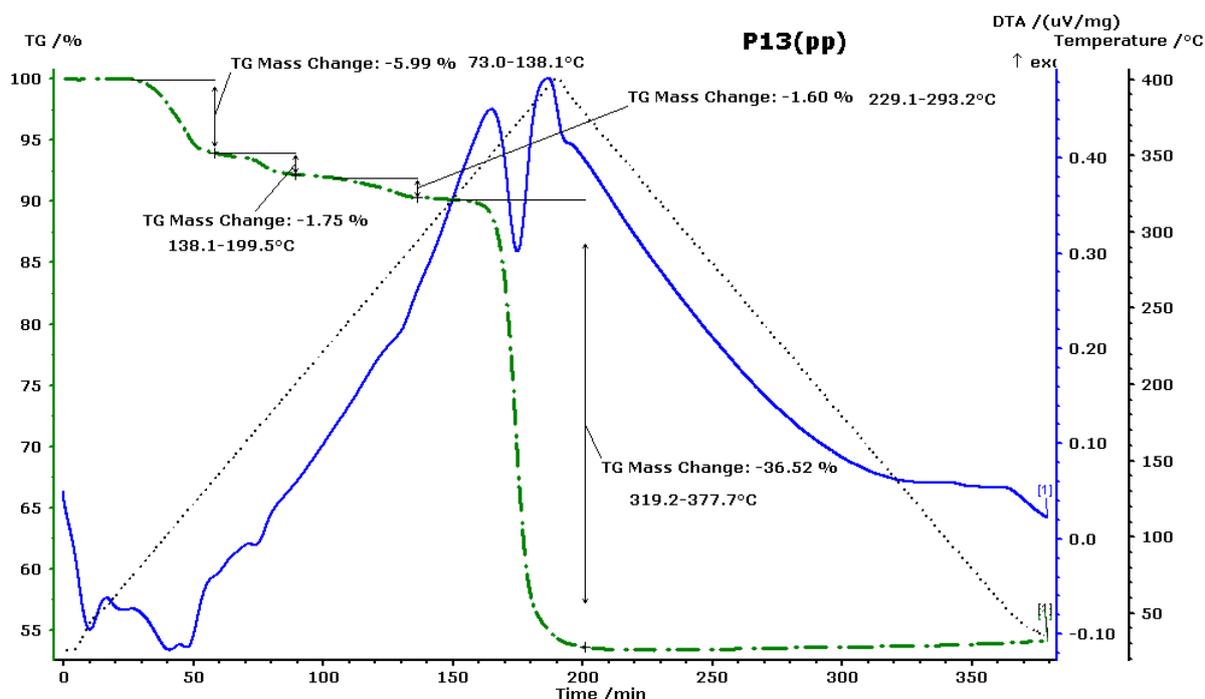


Figure III-6 : Thermogramme du complexe pimélate de lanthane.

• Discussion

Le complexe $\text{La}(\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4)(\text{C}_7\text{H}_{11}\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ présente un domaine de stabilité important, la déshydratation commençant à 73 °C. Cependant, on peut remarquer que ce complexe est plus stable que le complexe analogue de glutarate $\text{La}(\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4)(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [34] qui commence à se déshydrater à partir de 55 °C. Dans l'intervalle de température (73-138) °C, la perte de masse équivaut au départ de 1,5 molécule d'eau. Par contre entre (138-199) °C, il y a une perte de masse qui correspond au départ de 0,5 molécule d'eau restant comme indiqué dans le tableau suivant :

Tableau III-4 : Les pertes de masse du complexe pimélate de lanthane correspondant au départ des molécules d'eau.

	intervalle de température (°C)	% H ₂ O		nombre de molécule d'eau
		perte de masse (%) expérimentale	perte de masse (%) théorique	
1 ^{ère} perte de masse	(73-138)	- 5,99	- 5,48	1,5
2 ^{ème} perte de masse	(138-199)	- 1,75	- 1,80	0,5
	(73-199)	- 7,74	- 7,28	2

Malheureusement, au-delà de 200 °C nous n'avons pas pu étudier le produit anhydre, bien qu'il soit stable jusqu'à 229 °C et donc isolable.

Une décomposition partielle du ligand s'effectue en deux étapes dans une gamme de température comprise entre (229 et 377) °C. Cependant, elle devrait s'étendre au-delà de 377 °C afin d'obtenir dans un premier temps l'oxocarbonate La₂O₂CO₃, qui est thermiquement stable jusqu'à 780 °C [35]. Au-delà de cette température, ce composé intermédiaire devrait se décomposer en oxyde La₂O₃.

III.3.3) Le complexe pimélate de cérium

A. La diffraction des rayons X (DRX)

- Résultats

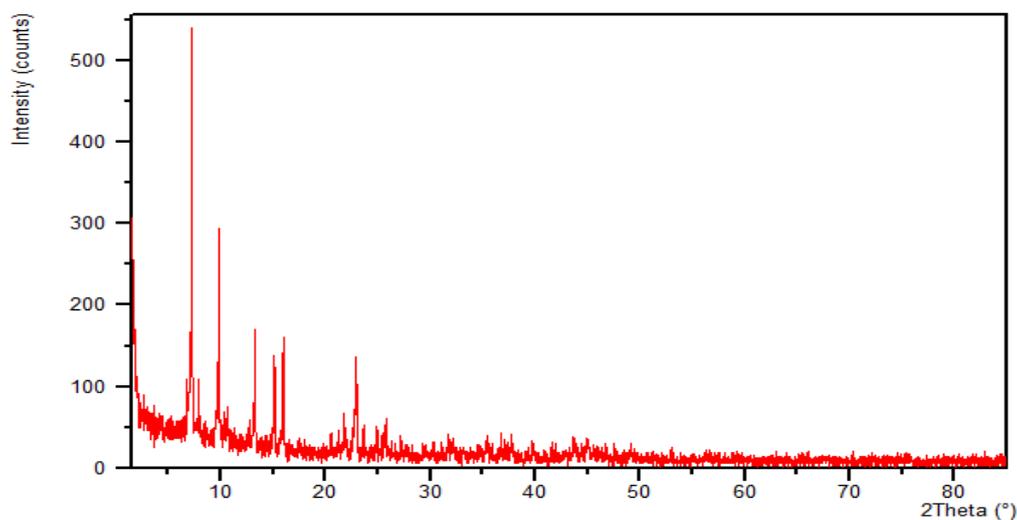


Figure III-7 : Diffractogramme expérimental du complexe pimélate de cérium.

- **Discussion**

On remarque que le diffractogramme de poudre (expérimentale) de notre composé est semblable à celui du complexe de lanthane, comme le montre si bien la figure suivante :

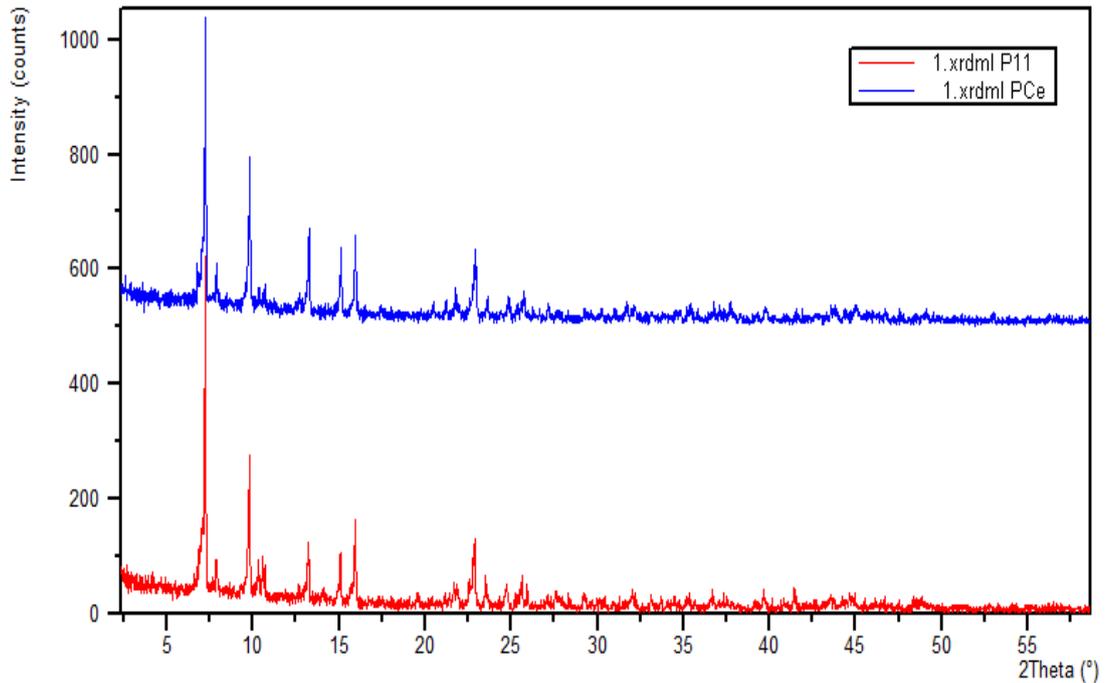


Figure III-8 : Superposition des deux diffractogrammes des pimélate de La et Ce.

Donc, nous avons déduit que le pimélate de cérium est isotype au pimélate de lanthane.

B. La spectroscopie moléculaire infrarouge

• Résultats

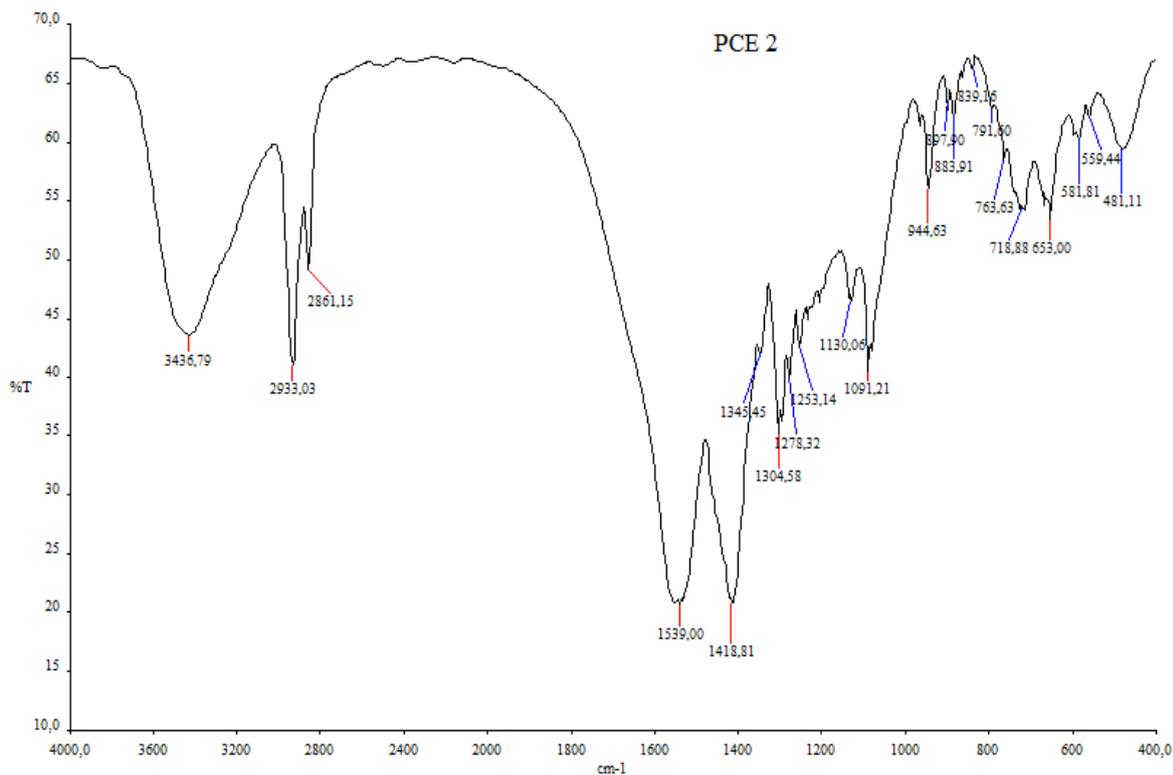


Figure III-9 : Spectre IR du complexe pimélate de cérium.

Le spectre IR du complexe pimélate de cérium présente beaucoup de similitudes avec celui du complexe de lanthane. Le résultat des attributions est présenté dans le tableau III-4.

Tableau III-5 : Principales bandes caractéristique IR du complexe pimélate de cérium.

Fréquence	Aspect	Attribution
3436,79	Moyenne-Large	$\nu_{\text{O-H}} (\text{H}_2\text{O})$
2933,03	Moyenne-Fine	$\nu_{\text{O-H}} (\text{Hpim})$
2861,15	Faible-Fine	$\nu_{\text{C-H}}(\text{CH}_2)$
1539	Forte-Large	$\nu_{\text{as}} (\text{OCO})$
1418,18	Forte-Fine	$\nu_{\text{s}} (\text{OCO})$
1304,58	Moyenne-Fine	$\delta (\text{CH}_2)$
1130,06	Faible-Fine	$\gamma (\text{CH}_2)$
1091,21	Foyenne-Fine	$\nu_{\text{C-C}}$
944,63	Faible-Fine	$\delta (\text{H}_2\text{O})$
718,88	Faible-Fine	$\gamma (\text{CH}_2)_{\text{n>4}}$
481,11	Faible-Large	$\nu_{\text{La-O}}$

- **Discussion**

Les résultats montrent la présence de la vibration du groupe hydroxyle O-H de H_2O vers $3436,79 \text{ cm}^{-1}$, et celle du ligand Hpim vers $2933,03 \text{ cm}^{-1}$. La vibration asymétrique du groupe carboxyle (O-C=O)⁻ vers 1539 cm^{-1} et la vibration symétrique vers $1418,18 \text{ cm}^{-1}$. On retrouve les principales bandes de vibration qui caractérisent les complexes dicarboxylates des lanthanides.

III.3.4) Le complexe oxalate de baryum

A. La spectroscopie moléculaire infrarouge

- Résultats

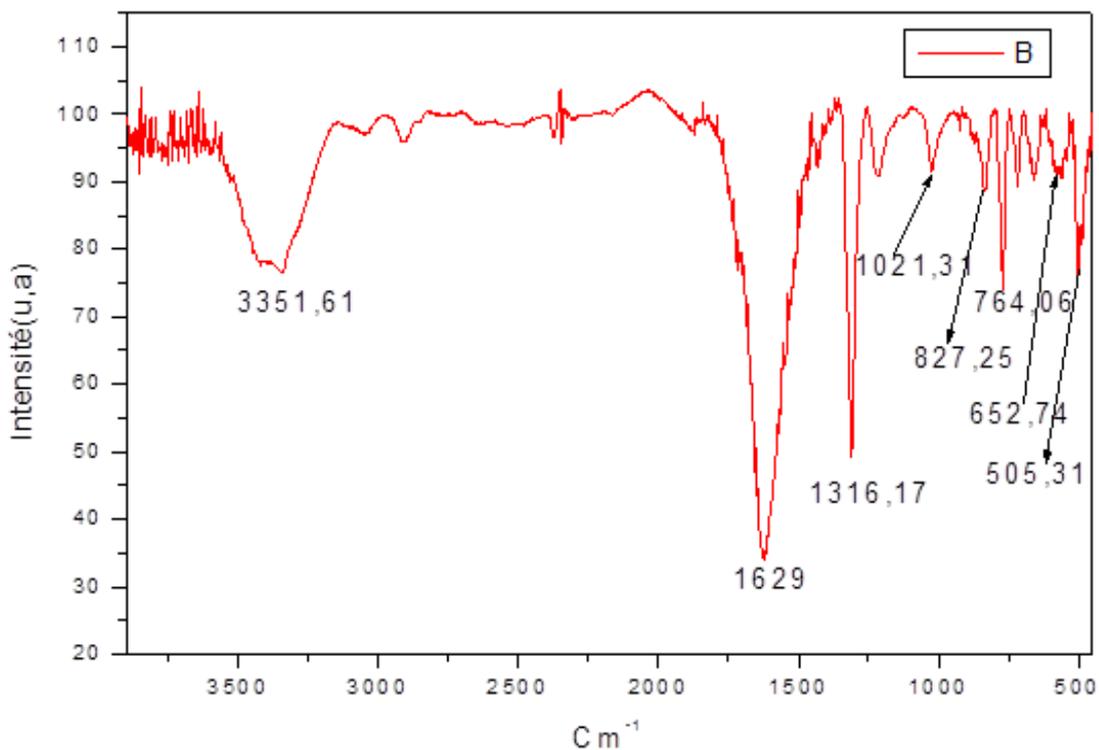


Figure III-10 : Spectre IR du complexe oxalate de baryum.

L'analyse par spectroscopie infrarouge du complexe oxalate de baryum a donné lieu aux résultats qui sont regroupés dans le tableau suivant :

Tableau III-6 : Principales bandes IR caractéristiques du complexe oxalate de baryum.

Fréquence	Aspect	Attribution
3351,61	Moyenne-Large	$\nu_{\text{O-H}}$ (H ₂ O)
1629	Forte-Fine	ν_{as} (OCO)
1316,17	Moyenne-Fine	ν_{s} (OCO)
1021,31	Très faible-Fine	$\nu_{\text{C-C}}$
827,25	Très faible-Fine	δ (OCO)
764,06	Faible-Fine	δ (H ₂ O)
652,74	Très faible-Fine	$\nu_{\text{Ba-O}}$
505,31	Faible-Fine	

- **Discussions**

Ce qui différencie principalement le spectre IR de ce composé avec ceux des précédents composés étudiés est l'absence des bandes de vibration caractéristiques d'élongation et de déformation du groupement ($-\text{CH}_2-$) que l'on retrouve dans les ligands avec des chaînes carbonée longue.

III.3.5) Le complexe adipate de baryum

A. La spectroscopie moléculaire infrarouge

- Résultats

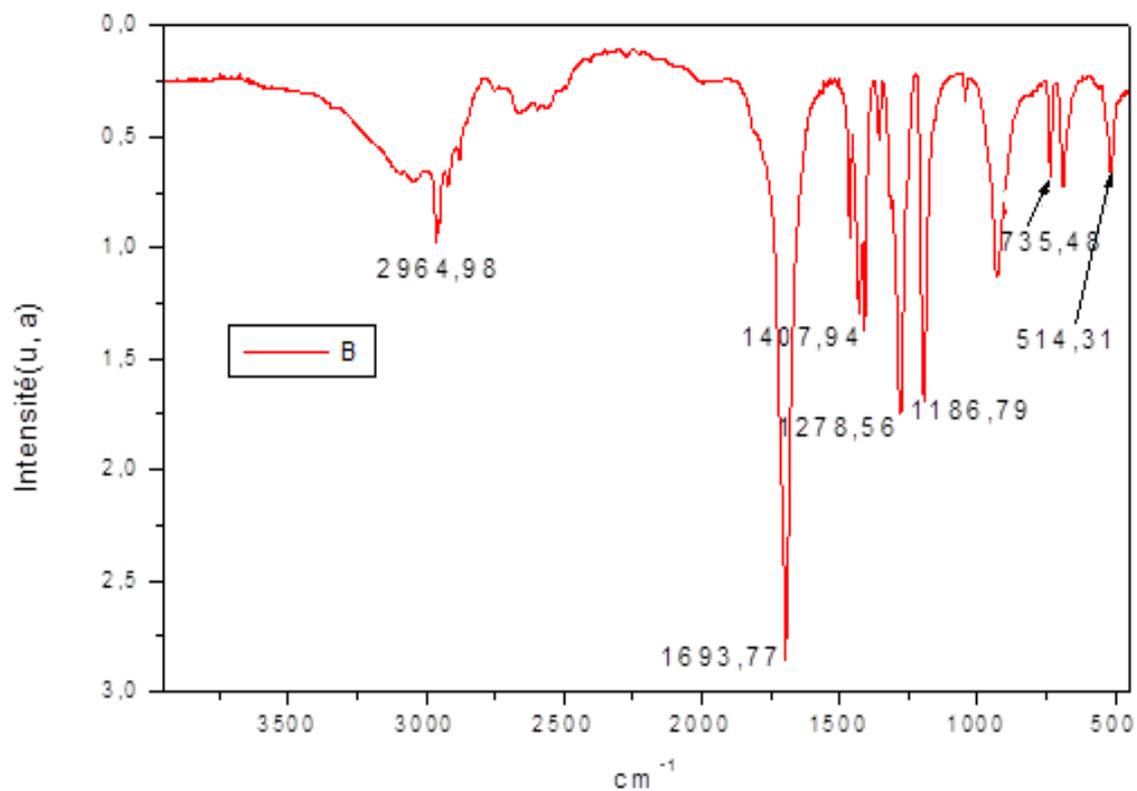


Figure III-11 : Spectre IR du complexe adipate de baryum.

Tableau III-7 : Principales bandes caractéristique IR du complexe adipate.

Fréquence	Aspect	Attribution
2964,98	Moyenne-Fine	$\nu_{\text{O-H}} (\text{H}_2\text{O})$
1693,77	Forte-Fine	$\nu_{\text{as}} (\text{OCO})$
1407,94	Moyenne-Fine	$\nu_{\text{s}} (\text{OCO})$
1278,56	Moyenne-Fine	$\nu_{\text{C-O}}$
1186,79	Moyenne-Fine	$\gamma (\text{CH}_2)$
735,48	Faible-Fine	$\gamma (\text{CH}_2)_{\text{n}>4}$
514,33	Faible-Fine	$\nu_{\text{Ba-O}}$

- **Discussion**

L'analyse IR du complexe adipate de baryum nous montre la présence d'une bande de vibration du groupe hydroxyle à $2964,98 \text{ cm}^{-1}$, ainsi que la présence des deux principales bandes caractéristiques du groupe carboxyle dont la 1^{ère} est située à $1693,7 \text{ cm}^{-1}$ pour la bande asymétrique et la 2^{ème} est située à $1407,94 \text{ cm}^{-1}$ pour la bande symétrique. On retrouve dans ce composé les bandes de vibration caractéristiques de déformation du groupement ($-\text{CH}_2-$) qui caractérisent les ligands à chaîne carbonée longue. La bande de vibration de la liaison baryum-oxygène apparaît vers $514,33 \text{ cm}^{-1}$.

Conclusion générale

Conclusion Générale

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés aux complexes de coordination d'éléments de terres rares (La et Ce) avec des ligands dicarboxylates aliphatiques, connus pour la diversité de leurs modes de coordination, leur aptitude à se lier à plusieurs cations métalliques et leur flexibilité. Nous avons également utilisé le baryum (Ba), qui est un élément alcalino-terreux qui présente cependant beaucoup de similitudes avec les lanthanides. Les complexes obtenus sont généralement des MOF.

Nos résultats se résument à l'obtention des complexes de coordination suivants :

- $\text{La}(\text{Hpim})(\text{pim})(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Ce}(\text{Hpim})(\text{pim})(\text{H}_2\text{O}) \cdot \text{H}_2\text{O}$
- oxalate de baryum
- adipate de baryum

Les deux premiers ont pu être totalement identifiés par DRX, IR et ATG en comparant notamment le complexe pimélate de lanthane à un composé isostructural obtenu en 2002 et à un complexe glutarate de lanthane isotype obtenu en 2000.

L'originalité de ce travail réside dans le fait que le complexe pimélate de cérium, à notre connaissance, n'a jamais été étudié auparavant.

Concernant les complexes de baryum, des études complémentaires doivent être menés afin de les identifier. Nous les avons ajoutés dans ce mémoire à titre de comparaison (notamment la caractérisation par IR) avec les deux complexes pimélates.

Références Bibliographique

Références Bibliographique

- [1] D. Geneviève, «Adsorption d'hydrogène et d'azote dans les nanoréseaux métallo-organiques», thèse doctorat, Université du Québec, (2012).
- [2] L. Huang, L.P. Zhang, L.P. Jin, «Hydrothermal synthesis and structural characterization of new lanthanide coordination polymers with pimelic acid and 1, 10-phenanthroline», *J. of Molecular Structure*, 692:169–175, (2004).
- [3] M. De Toni, « Simulation moléculaire de l'interaction de molécules polaires avec des matériaux de la famille des MOFs», thèse doctorat, Université Pierre et Marie Curie Paris VI, (2012).
- [4] C. Larabi, « Surface organometallic chemistry on Metal Organic Frameworks (MOF): synthesis, characterization and their application in catalysis», thèse doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, (2011).
- [5] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O'Keeffe, O.M. Yaghi, « The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks», *Science*, 341: 974-986, (2013).
- [6] F.X. Coudert, «Outils théoriques pour l'adsorption dans les matériaux nanoporeux cristallins», thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, (2013).
- [7] A.C. McKinlay, R. Morris, P. Horcajada, G. Férey, R. Gref, P. Couvreur, et C. Serre, «BioMOFs: Metal–Organic Frameworks for Biological and Medical Applications», *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49: 6260-6266, (2010).
- [8] S. Ma, «Gas adsorption applications of porous metal-organic frameworks», *Pure Appl. Chem*, 81: 2235–2251, (2009).
- [9] J.L.C. Rowsell, O.M. Yaghi, «Metal–organic frameworks: a new class of porous materials», *Microporous and Mesoporous Materials*, 73: 3–14, (2004).

Références Bibliographique

- [10] R. Sibille, «Solides hybrides organique – inorganique à base de molécules dicarboxylates et d'éléments de transition 3d ou 4f : relations structure – propriétés magnétiques, effets de dimensionnalité», thèse doctorat, Université de Lorraine, (2012).
- [11] D. Liu a,b , J.J. Purewala,b , J. Yang a, A. Sudik a , S. Maurer c , U. Mueller c , J. Ni b , D.J. Siegel b, «MOF-5 composites exhibiting improved thermal conductivity», *I. J. of hydrogen energy*, 37: 6109-6117, (2012).
- [12] J. L. C. Rowsell, O. M. Yaghi, «Effects of Functionalization, Catenation, and Variation of the Metal Oxide and Organic Linking Units on the Low-Pressure Hydrogen Adsorption Properties of Metal – Organic Frameworks», *J. Am. Chem. Soc.*, 128:1304 – 1315, (2006).
- [13] N. Srinivasan, M. Partha, S. Debajit, «The relevance of metal organic frameworks (MOFs) in inorganic materials chemistry», *J. Chem. Sci.*, 124:339–353, (2012).
- [14] U. Ravon, « The development of new materials such MOFs for CO₂ capture and alkylation of aromatic compounds», thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I, (2010).
- [15] C. Dey, T. Kundu, B.P. Biswal, A.M.R. Banerjee, «Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function», *Acta Cryst.*, 70: 3-10, (2014).
- [16] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, « Adsorption of gases in multimolecular layers », *J. Am. Chem. Soc.*, 60:309–319 (1938).
- [17] N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, « Hydrogen Storage in Microporous Metal-Organic Frameworks », *Science*, 300: 1127–1129 (2003).
- [18] H. K. Chae, D. Y. Siberio-Pérez, J. Kim, Y. B. Go, M. Eddaoudi, A. J. Matzger, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, « A route to high surface area, porosity and inclusion of large molecules in crystals », *Nature*, 427: 523–527 (2004).

Références Bibliographique

- [19] T. Lescouet, E. Kockrick, G. Bergeret, M. Pera-Titus, S. Aguado and D. Farrusseng, «Homogeneity of flexible metal–organic frameworks containing mixed linkers», *J. of Materials Chemistry*, 47:1562-1564, (2011).
- [20] U. Ravon, M.E. Domine, C. Gaudillère, A. Desmartin-Chomelet and D. Farrusseng, «MOFs as acid catalysts with shape selectivity properties», *New J. Chem*, 32: 937–940, (2008).
- [21] L.E. Kreno, K. Leong, O.K. Farha, M. Allendorf, R.P. Van Duyne, J.T. Hupp, «MetalOrganic Framework Materials as ChemicalSensors», *Chem. Rev*, 112: 1105 – 1125, (2012).
- [22] N 1 206, «Matériaux de la filière hydrogène-Stockage et transport», F. Lefebvre-Joud, L. Briottet, O.Gillia, F. Nony, (2010).
- [23] L. Borchardt, F.Hasché, M. R. Lohe, M. Oschatz, F. Schmidt, E. Kockrick, C. Ziegler, T. Lescouet, A. Bachmatiuk, B. Bsüchner, D. Farrusseng, P. Strasser, S. Kaskel, «Transition metal loaded silicon carbide-derived carbons with enhanced catalytic properties», *J. homepage*, 50 : 1861-1870, (2012).
- [24] J.J. Rousseau, «cristallographie géométrique et radiocristallographie», Dunod, Paris, 124-126.
- [25] J. Porta, «Diffraction des rayonnements (introduction au concepts et méthodes)», 1^{ère} édition, Dunod, Paris, 89-97.
- [26] L.Smart, E. Moore, «Introduction à la chimie du solide», 1^{ère} édition, Masson, Paris, 91-98.
- [27] Silverstein, Basler, Morili, «Introduction spectrometrique de composés organiques», 5^{ème} édition, Paris, 78-80.
- [28] Silverstien, Webster, Kiemle, «Identification spectrometrique de composé organiques», 2^{ème} édition, Paris, 78-80.
- [29] F. Rouessac, A. Rouessac, «Analyse chimique : Méthode et techniques instrumentation les modernes», 5^{ème} édition, Dunod, 105-110.
- [30] P1 260, «Thermogravimétrie», J.L.Daudon, (2001).

Références Bibliographique

- [31] O. Boubekka, «Synthèse et caractérisation de matériaux hybrides (Organique-inorganique)», Thèse doctorat, Université Mentouri-Constantine, (2011).
- [32] A. Dimos, D. Tsaousis, A. Michaelides, S. Skoulika, S. Golhen, L. Ouahab, C. Didierjean, A. Aubry, «Microporous Rare Earth Coordination Polymers: Effect of Lanthanide Contraction on Crystal Architecture and Porosity», *Chem. Mater.* 14: 2616 – 2622, (2002)
- [33] Mercury 3.5.1 (Build RC5), Cambridge Center Data Crystallographic.
- [34] B. Benmerad, A. Guehria-Laidoudi, F. Balegroune, H. Birkedal, G. Chapuis, «Polymeric aqua (glutarato) (hydrogen glutarato) lanthanum (III) monohydrate», *Acta Cryst*, 56: 789-792, (2000).
- [35] M. Dabkowska, «Thermal behavior of hydrated lanthanide complexes with heptanedioic acid», *J. of Thermal Analysis*, 36: 1319-1330, (1990).

Résumé

La chimie de coordination traite des entités chimiques que l'on nomme « les complexes », qui sont constitués d'un centre métallique liée à des atomes, ions ou molécules appelés ligands.

La synthèse de ces complexes de coordination constitue un thème de recherche d'actualité qui ne cesse d'attirer de nombreuses équipes de recherche, parmi ces dernières on cite l'équipe de Pr. Férey qui a donné naissance à une nouvelle génération intéressante de matériaux multifonctionnelle, ces matériaux sont nommés « Metal Organique Frameworks ».

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la synthèse et la caractérisation de dicarboxylates à base de La, Ce et Ba.