



université PARIS-SACLAY

IMPACT DE L'EAU DANS LA FLEXIBILITÉ DES MOFS PAR DAMIEN FOUCHER

Présentée par : Damien Foucher Discipline : chimie Laboratoire : ILV

Résumé :

Les MOFs sont des matériaux hybrides (organiques/inorganiques), nanoporeux et cristallin. La périodicité et la porosité apportent à ces matériaux des propriétés modulables par la topologie des réseaux et par les interactions entre le réseau et les molécules qui peuvent pénétrer dans les nanopores. L'adsorption de molécules dans les pores permet les séparations de mélanges, la séquestration sélective de molécules, la catalyse, le stockage de l'énergie etc... La flexibilité de certains MOFs est caractérisée par des variations de volume, parfois extrêmes, pouvant modifier de manière significative les propriétés de ces matériaux. L'eau est tout à la fois une impureté inévitable dans les usages pratiques de ces composés mais également un composant important dans la modulation de la flexibilité. Bien que les nombreuses études publiées offrent une vision globale de la flexibilité et des interactions mises en jeu lors de l'adsorption de molécules de différentes natures, l'eau reste cependant une de celles qui résistent le plus aux mesures et aux interprétations. Cette thèse a eu pour objet d'utiliser de façon conjointe la diffraction des rayons-X synchrotron, des neutrons et la résonance magnétique nucléaire (RMN), pour ré-investiguer le rôle de l'eau dans la flexibilité de deux MOFs archétypiques, le UiO-66 (ZrCDC) et le MIL-53(Al). Nos résultats ont permis

d'éclairer plusieurs points critiques. Avec ZrCDC il a pu être montré qu'en présence d'eau, les deux briques de constructions, inorganique et organique, sont couplées tout en ayant chacune une flexibilité distincte. Pour MIL-53(Al), la réinvestigation a été notablement plus conséquente, reprenant le suivi de la flexibilité en température de la phase anhydre et sous l'influence des gaz composants de l'air, oxygène et azote, puis l'étude du rôle de l'eau par RMN qui permet de caractériser les modifications structurales et dynamiques des phases anhydre et hydratée. Le suivi progressif de l'adsorption et de la désorption a notamment permis de mettre en évidence des phénomènes d'échange protoniques lents responsables des hystérèses observés. Ces résultats permettent de remettre en perspective les études antérieures et de proposer une description renouvelée de la flexibilité de ces composés, comme une "horlogerie cristalline" des mouvements moléculaires.

Abstract :

MOFs (metal-organic-frameworks) are hybrid (organic/inorganic) crystalline nanoporous materials. Periodicity and porosity provide to these materials modularity of properties by the topology of networks, and interactions between the framework and penetrating molecules in nanopores. Adsorption of molecules in pores allows for mixtures separation, selective sequestration of molecules, catalysis, storage of energy etc... Flexibility of some MOFs is characterized by extremes volume variations modifying properties of these materials. Water is at the same time an inevitable impurity in practical uses of such compounds and an equally significant component for modulation of flexibility. Although many published studies provide comprehensive views of the flexibility and interactions involved in the adsorption of molecules of different types, however water is one of those most resistant to measurements and interpretations. This thesis has been using jointly X-rays synchrotron and neutrons diffractions as well as nuclear magnetic resonance, to re-investigate water role on two archetypical MOFs, UiO-66 (ZrCDC) and MIL-53(Al). Our results obtained along this thesis shed some light on several critical points. With ZrCDC it has been demonstrated that both building blocks, inorganic and organic, exhibit each of them, in the presence of water a distinct flexibility, coupled together. For MIL-53(Al), this reinvestigation was noticeably more studied, covering flexibility in temperature of the anhydrous phase and under the influence of the components of air, oxygen and nitrogen. Then the study of water role in the anhydrous and hydrated phase by NMR characterized structural and dynamic changes. A progressive monitoring of adsorption and desorption, brought out slow proton exchange phenomena responsible of the hysteresis. These results allow for redefined a perspective of previous investigations and to propose a renewed description of flexibility of these materials, as a "crystalline clockwork" of molecular motions.

INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES

M. Francis TAULELLE, Directeur de Recherche, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines - Laboratoire ILV - Directeur de these

Mme Florence PORCHER, Directrice de Recherche, CEA Saclay - CoDirecteur de these

M. Christian SERRE, Directeur de Recherche, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines - Laboratoire ILV - Examineur

M. Guillaume MAURIN, Professeur des Universités, Université de Montpellier 2 - Examineur

M. Bertrand TOUDIC, Directeur de Recherche, Université Rennes I - Examineur

M. Erik ELKAÏM, Chargé de Recherche, Synchrotron SOLEIL - Examineur

M. Thierry LOISEAU, Directeur de Recherche, Université des Sciences et Technologies de Lille - Rapporteur

M. Jean-Pierre BELLAT, Professeur des Universités, Université de Bourgogne Franche-Comté - Rapporteur

Contact : dredval service FED : theses@uvsq.fr