



université PARIS-SACLAY

NOUVEAUX POLYMÈRES DE COORDINATION À BASE DE TITANE ET DE DÉRIVÉS PHÉNOLIQUES PAR HALA ASSI

Présentée par : Hala Assi Discipline : chimie Laboratoire : ILV

Résumé :

Les solides hybrides poreux ou les « MOFs » sont l'une des classes les plus récentes de solides poreux cristallisés. En raison de leur variété structurale ou chimique, ces polymères de coordination sont actuellement considérés comme des candidats prometteurs dans divers domaines d'intérêt (stockage de gaz, séparation des fluides, catalyse, biomédecine...). Bien que leur utilisation comme photocatalyseurs hétérogènes puisse être avantageuse par rapport aux semi-conducteurs classiques denses, la littérature relative à leur activité photocatalytique reste encore restreinte. Compte tenu des propriétés photocatalytiques bien établies du TiO_2 , il semble logique de se concentrer sur le titane(IV) pour la conception de nouveaux MOFs pour de telles applications. Néanmoins, en raison de la difficulté à contrôler la réactivité de cet ion métallique en solution (en particulier en dehors de conditions très acides), très peu de MOFs à base de titane ont été décrits à ce jour. Ainsi, l'obtention de solides cristallins à base de titane dans l'eau et en milieu basique reste un défi majeur dans ce domaine. Dans nos travaux, certaines stratégies ont été privilégiées afin de bénéficier des avantages de l'utilisation des cations Ti^{4+} et tout en contrôlant leur réactivité. Celles-ci

portent sur l'exploration de la chimie de ce cation avec divers ligands polytopiques, en particulier les dérivés hydroxycarboxyliques et polycatéchols. Ces ligands présentent des avantages importants par rapport aux polycarboxylates classiquement utilisés. La fonction phénolate lorsqu'elle est associée au titane permet d'engendrer des liaisons Ti-O plus fortes conduisant à une stabilité chimique améliorée dans l'eau et en milieu basique, ainsi qu'une large absorption dans le visible assurée par un transfert de charge ligand-métal. D'autre part, l'utilisation de complexes moléculaires ou d'oxo-clusters comme précurseurs de titane sera également explorée: leur réactivité moins marquée que celle des alcoxydes permettant de contrôler l'hydrolyse spontanée et ainsi limiter la formation d'oxydes et d'hydroxydes. En privilégiant la synthèse hydro- et solvo-thermale, l'exploration systématique de ces stratégies de synthèse a conduit à l'obtention de nouveaux solides cristallins (composés moléculaires et polymériques 1D, 2D et 3D) à charpente ouverte. La synthèse, la caractérisation structurale au travers d'une combinaison de différentes techniques (diffraction des rayons X, analyse thermogravimétrique, spectroscopie IR, RMN du solide, porosimétrie d'adsorption...), l'étude de certaines propriétés optiques et les résultats préliminaires d'activité photocatalytique (production de dihydrogène dans l'eau) de ces nouveaux solides seront ainsi discutées dans ce manuscrit.

Abstract :

Metal-Organic Frameworks or « MOFs » are one of the most recent classes of crystalline porous solids. Due to the broad variety of their structure and composition, these coordination polymers are currently considered as promising candidates for various applications (gas storage, fluid separation, catalysis, biomedicine...). However, the literature on the photocatalytic activity of these solids has exploded only very recently, although the use of these materials as heterogeneous photocatalysts might be advantageous when compared with classical semiconductors. Considering the well-established photocatalytic properties of TiO₂, it seems logical to focus on titanium in order to design new MOFs for such applications. Nevertheless, because of the difficulty in controlling the reactivity of this ion in solution (especially out of the very acidic conditions), very few crystalline titanium-based MOFs have been described, among the numerous MOFs known in the literature. Thus, obtaining titanium-based MOFs in water and basic medium remains a challenge. In our work, some strategies have been followed in order to benefit from the advantages of the titanium ions and at the same time confront their limitations. These concern the exploration of the reactivity of Ti⁴⁺ ions with various polytopic ligands, especially hydroxycarboxylic and polycatechols derivatives. Such ligands provide important advantages in comparison with pure carboxylates: the phenolate function, when combined with titanium lead to strong Ti-O bonds leading to an enhanced chemical stability in water and basic medium, together with a broad absorption

in the visible range ensured by a ligand to metal charge transfer. On the other hand, the use of titanium molecular complexes or oxo-clusters will be an also promising opportunity. Thanks to their poor reactivity, they allow controlling the spontaneous hydrolysis of titanium ions and hence limit the formation of oxides or hydroxides species. By privileging the solvo- and hydrothermal synthesis, the exploration of these synthetic strategies leads to new crystalline solids (molecular and 1D, 2D and 3D polymeric compounds). The synthesis, the structural characterization by a combination of experimental technics (X-ray diffraction, TGA analysis, IR spectroscopy, Solid State NMR, sorption measurement...), the study of some optical properties and the preliminary evaluation of the photocatalytic activity (water splitting reaction) of these new solids will be discussed in this manuscript.

INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES

M. Christian SERRE, Directeur de recherche CNRS, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines - Laboratoire ILV - Directeur de these

M. Thomas DEVIC, Chargé de recherches CNRS, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines - Laboratoire ILV - CoDirecteur de these

Mme Aude DEMESSENCE, Chargé de recherches CNRS, Université Claude Bernard Lyon 1 - Rapporteur

M. Stephane CORDIER, Directeur de recherche CNRS, Université de Rennes 1 - Rapporteur

Mme Laure CATALA, Professeur des Universités, Université Paris-Sud 11 - Examineur

M. Franck LAUNAY, Professeur des Universités, Université Pierre et Marie Curie - Examineur

Contact : dredval service FED : theses@uvsq.fr