

O26 : Synthèse de nouvelles structures organométalliques (MOFs et Nanoncontainers) catalysée par la Maghnite-H⁺

BENNABI Souad, BELBACHIR Mohamed

Laboratoire de chimie des polymères, Université d'Oran BP 1524 Es-Sénia, Oran

Souad_bennabi02@yahoo.fr

Résumé :

La structure organométallique MOF-5 (Metal Organic-Framework 5) [Zn₄O(BDC)₃, BDC – 1,4-benzènedicarboxylique] est un matériau microporeux avec une grande surface spécifique et un large volume de pore. Ce matériau est synthétisé selon deux méthodes : avec et sans la Maghnite-H⁺. La Maghnite-H⁺ est un catalyseur non toxique pour les polymérisations cationiques élaboré au Laboratoire de Chimie des Polymères de l'université d'Oran. Les produits obtenus ont été caractérisés par la RMN MAS, l'Infrarouge (IR), la Diffraction des Rayons X (DRX) et l'Analyse Thermogravimétrique(ATG).

Introduction :

Dans la dernière décennie, des composés de coordination avec des structures infinies, et qui font partie de la famille des « polymères », ont été intensivement étudiés. Ces composés sont les MOFs : Metal Organic Frameworks (Structures organométalliques). Leurs synthèses se basent sur l'emploi de la fonction de l'acide carboxylique pour fixer des ions métalliques et les piéger dans des groupes de Métal-Oxygène-Carbone (M-O-C) rigides et orientés. La structure de ces matériaux hybrides permet de former des pores et des canaux avec une géométrie diverse : Unidimensionnels 1D (chaines), Deux-dimensionnels 2D (couches), et Tri-dimensionnels 3D (réseaux)[1]. Les MOFS ont de nombreuses applications, notamment dans la catalyse, la séparation énantiosélective, l'adsorption des gaz et le stockage de l'hydrogène[2].

La MOF-5 est un prototype qui fait partie de cette nouvelle classe de matériaux poreux. C'est une structure qui est formée par des groupes de (Zn₄O)⁶⁺ et prolongée dans un réseau en 3-D avec du BDC (acide Benzènedicarboxylique) pour produire un réseau cubique simple. Les propriétés des cavités de la MOF-5 s'adaptent facilement en créant des liens (forces de Van Der Waals, liaisons hydrogènes). Ainsi la MOF-5 est plus légère et plus poreuse que tout autre matériau actuel, elle a 6 fois plus de superficie spécifique interne que ses homologues les plus récents. Les composés poreux peuvent absorber de grandes quantités de gaz comme le méthane et l'hydrogène. Ce sont des transporteurs alternatifs de carburant. La quantité de méthane absorbée dans les différentes zéolithes est proportionnelle à leurs superficies spécifiques, la MOF-5 est donc un transporteur de carburants plus pratique.

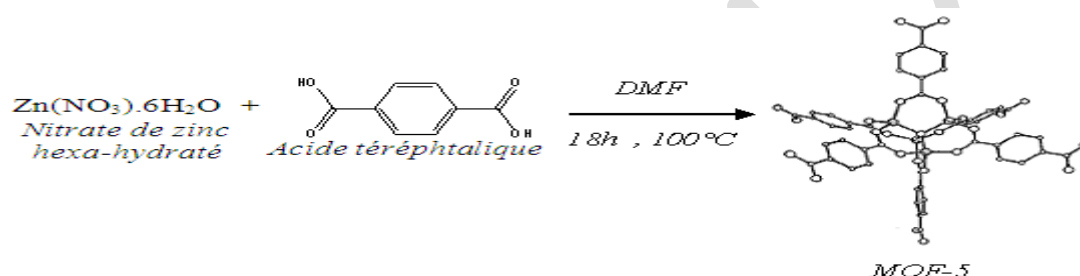
Dans notre laboratoire, nous avons proposé une nouvelle méthode de synthèse pour préparer la MOF-5. Cette méthode consiste en l'utilisation d'un nouveau catalyseur[3], naturel, plus efficace, moins coûteux, d'une utilisation et d'une conservation plus aisées et moins polluants

pour l'environnement pour la synthèse de la MOF-5 ; c'est la Maghnite. Elle est de structure lamellaire et elle a montré des capacités catalytiques remarquables vis-à-vis de diverses réactions de polymérisation.

Partie expérimentale :

Synthèse de la MOF-5 :

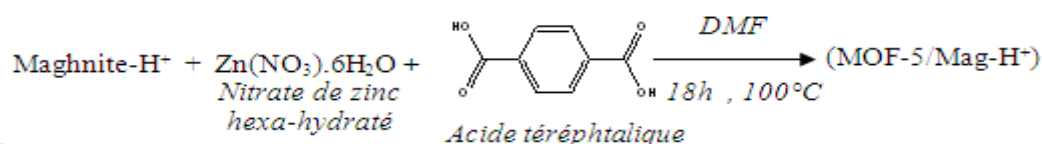
Le composé est synthétisé, d'après la méthode de Omar M. YAGHI[4], en associant le nitrate de zinc [$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$] et l'acide téréphtalique (BDC : Benzènedicarboxylique) en présence du DMF (N,N-diméthylFormamide) comme solvant, à une température de $100^\circ C$ et sous agitation magnétique pendant 18 heures. Le rendement est de l'ordre de 35.17%. Le schéma suivant résume les conditions de synthèse :



Synthèse de la MOF-5 en présence de la Maghnite- H^+ :

La MOF-5 est synthétisée en présence de la Maghnite- H^+ , en solution et à une température de $100^\circ C$ pendant 18 heures. Le rendement de la MOF-5/Mag- H^+ est de l'ordre de 58%.

Le schéma suivant résume les conditions de synthèse :



Résultats et discussions :

I- Détermination de la structure de la MOF-5 et de la MOF-5/Mag- H^+ :

I-1) La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN):

L'analyse par la RMN MAS permet de mettre en évidence la structure de la chaîne.

I-1) 1. La RMN MAS ^{13}C :

Les différents déplacements chimiques des pics observés sur les spectres de la *Figure 01* et la *Figure 02* correspondent aux groupements indiqués sur les formules développées de la MOF-5 et de la MOF-5/Mag- H^+ contenant 25% en masse de Maghnite- H^+ .

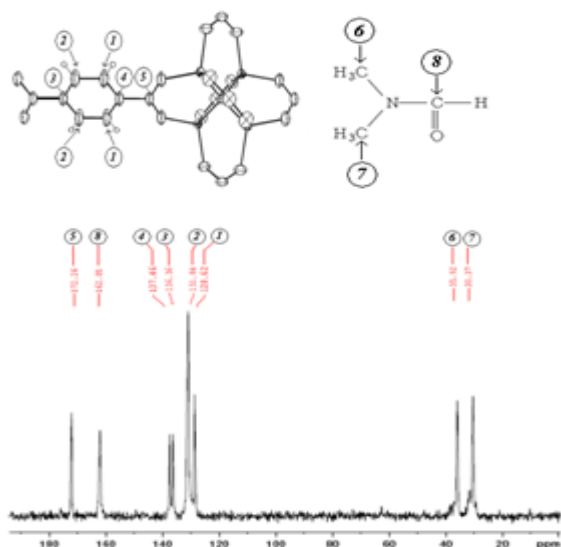


Figure 01 : Spectre RMN MAS ^{13}C de la MOF-5.

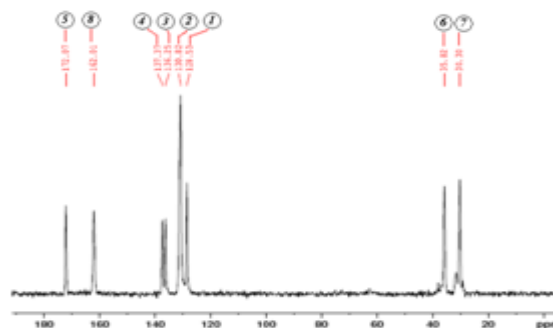


Figure 02 : Spectre RMN MAS ^{13}C de la MOF-5/Mag-H⁺ (25%_w).

Les spectres de la RMN MAS ^{13}C sont pratiquement identiques pour la MOF-5 ainsi que pour les MOF-5/Mag-H⁺ à 25% en masse de Maghnite-H⁺. Les déplacements chimiques des différents groupements confirment la structure de ces produits.

I-1) 2. La RMN MAS ^{27}Al :

La *Figure 03* montre le spectre RMN MAS ^{27}Al de la Maghnite-H⁺. La *Figure 04* représente le spectre RMN MAS ^{27}Al de la MOF-5/Mag-H⁺ contenant 25% en masse de Maghnite-H⁺.

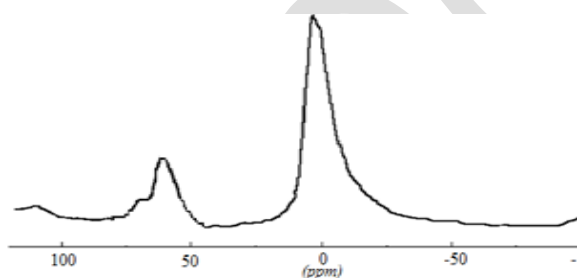


Figure 03 : Spectre RMN MAS ^{27}Al de la Maghnite-H⁺.

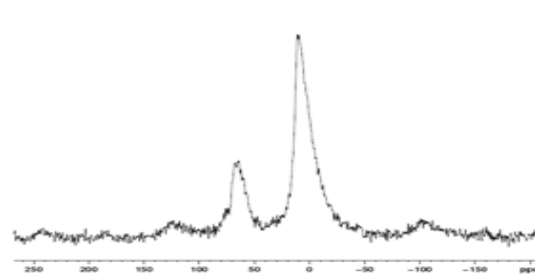


Figure 04 : Spectre RMN MAS ^{27}Al de la MOF-5/Mag-H⁺ (25%_w).

Les spectres RMN MAS ^{27}Al fournissent des informations sur l'environnement local des sites de l'aluminium dans la Maghnite-H⁺ et dans la structure de la MOF-5/Mag-H⁺ contenant 25% en masse de Maghnite-H⁺. Dans les deux spectres obtenus de la RMN MAS ^{27}Al , deux petits pics peuvent être distingués à 58-60 ppm et à 68-71 ppm, correspondant à la présence d'aluminium dans deux environnements tétraédriques (AlO_4), suite à la substitution isomorphe d'ions dans les couches de silicate, en plus du pic asymétrique dominant correspondant à l'aluminium octaédrique (AlO_6) à 2.9 ppm [5,6,7,8]. Les deux spectres sont similaires, ceci indique que les couches aluminosilicates de l'argile ne sont pas modifiées chimiquement par leur incorporation dans la MOF-5 durant le processus de polymérisation.

I-1) 3. La RMN MAS ²⁹Si :

La *Figure 05* montre le spectre RMN MAS ²⁷Al de la Maghnite-H⁺. La *Figure 06* représente le spectre RMN MAS ²⁷Al de la MOF-5/Mag-H⁺ contenant 25% en masse de Maghnite-H⁺.

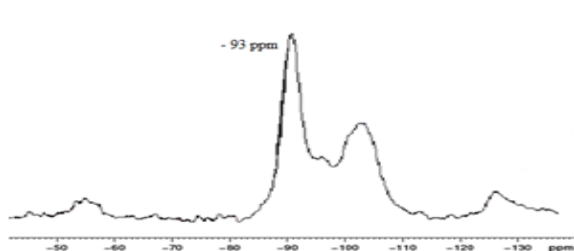


Figure 05 : Spectre RMN MAS ²⁹Si de la Maghnite-H⁺.

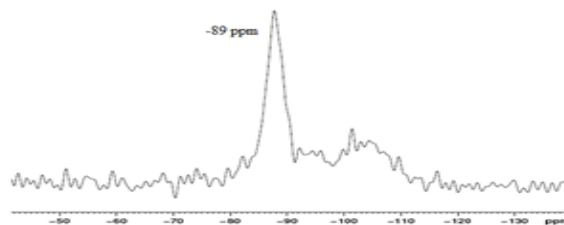


Figure 06 : Spectre RMN MAS ²⁹Si de la MOF-5/Mag-H⁺ (25%_w).

Les deux spectres RMN MAS ²⁹Si montre un signal intense Si Q³(OAl) à -93 ppm correspondant au silicium tétraédrique, où chaque ion Si⁴⁺ est entouré par trois autres ions de silicium. La résonance à -110 ppm est attribuée à la silice SiO₂ amorphe Q⁴(OAl)[9-10].

Les spectres RMN MAS ²⁹Si montrent le fait qu'aucun changement n'est survenu sur les sites de silicium de l'argile. Cependant, un léger changement d'environ 4 ppm est observé entre le spectre RMN MAS ²⁹Si de la Maghnite-H⁺ et celui de la MOF-5/Mag-H⁺.

Ce changement est dû aux interactions des chaînes polymères avec la surface du silicium ou le changement de l'environnement local sur les sites d'aluminium voisins.

I-2) L'Infrarouge (FT-IR) :

Les spectres IR de l'acide téréphthalique, de la MOF-5 et de la MOF-5/Mag-H⁺ contenant 25% en masse de Maghnite-H⁺, sont donnés respectivement sur les Figures 07, 08, et 09.

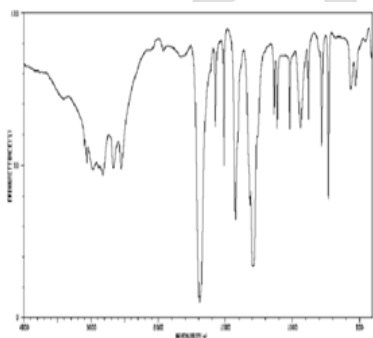


Figure 07 : Spectre IR de l'acide téréphthalique (SDBS).

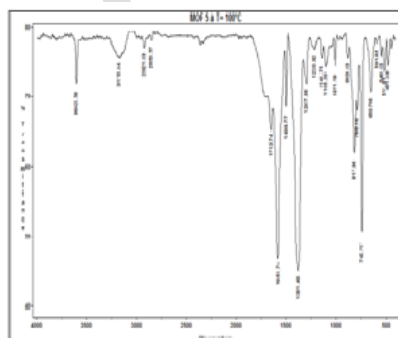


Figure 08 : Spectre IR de la MOF-5.

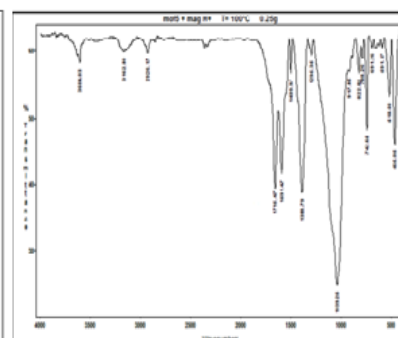


Figure 09 : Spectre IR de la MOF-5/Mag-H⁺ (25%_w).

En comparant les différentes fréquences des groupements caractéristiques, nous constatons qu'il y a eu disparition de la bande caractéristique de l'élongation O-H qui se situe entre 2500 et 3340 cm⁻¹ dans les spectres IR de la MOF-5 et de la MOF-5/Mag-H⁺ ce qui confirme qu'il y a eu déprotonation complète de l'acide Téréphthalique et que la polymérisation a bien eu lieu.

Dans le spectre IR de la MOF-5/Mag-H⁺, nous retrouvons les fréquences caractéristiques habituelles de la Maghnite-H⁺, notamment une bande large qui représente les vibrations de Si-O à 1039 cm⁻¹, et une bande de déformation de Si-O-Si à 465 cm⁻¹.

II- Morphologie de la MOF-5 et de la MOF-5/Mag-H⁺ :

II-1) Diffraction des Rayons X (DRX):

Une analyse par la Diffraction des Rayons X (DRX) a été effectuée sur la MOF-5 et sur la MOF-5/Mag-H⁺ contenant 25% en masse de Maghnite-H⁺.

La *Figure 10* représente le diffractomètre de la MOF-5 synthétisée par Hafizovic et Col.[11]. Le diffractomètre de la MOF-5 synthétisée dans notre laboratoire est représentée dans la *Figure 11*. La *Figure 12* représente le diffractomètre de la MOF-5/Mag-H⁺ pour un pourcentage en masse de la Maghnite-H⁺ de 25%.

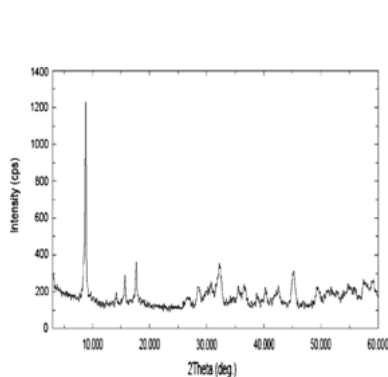


Figure 10 : Diffractomètre DRX de la MOF-5⁽¹⁴⁰⁾.

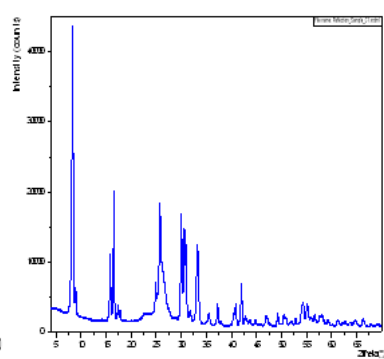


Figure 11 : Diffractomètre DRX de la MOF-5

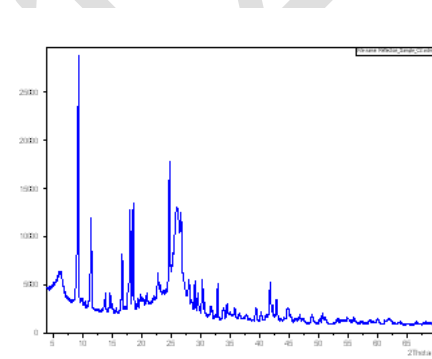


Figure 12 : Diffractomètre de la MOF-5/Mag-H⁺ (25%_w).

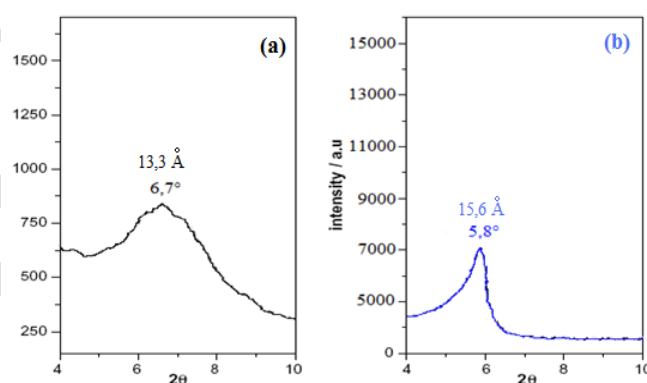


Figure 13 : Diffractomètre DRX de (a) la Mag-H⁺ et (b) de la MOF-5/Mag-H⁺ (25%_w).

L'apparition d'un pic large dans la région des faibles angles confirme la présence de l'argile dans la structure de la MOF-5/Mag-H⁺. Ce pic n'apparaît pas dans le diffractomètre de la MOF-5 qui ne contient pas de la Maghnite-H⁺.

Le pic intense au dessous de 10° (2θ = 9,8° correspondant à d = 9,1 Å) est observé dans les échantillons de la MOF-5 et de la MOF-5/Mag-H⁺. Ce pic est le résultat d'une distorsion de la symétrie cubique dans la MOF-5.

L'apparition d'un pic large à $2\Theta = 5,8^\circ$ (figure 13) permet de déduire qu'il y a formation d'une structure partiellement exfoliée/partiellement intercalée. L'augmentation de la distance interfoliaire de 13,3 Å à 15,6 Å suggère une intercalation de quelques chaînes de la MOF-5 entre les couches de l'argile. La partie exfoliée de la structure est due à la masse moléculaire élevée de la MOF-5. Cette exfoliation est confirmée par le spectre IR de la MOF-5/Mag-H⁺ (25%w) qui présente une bande caractéristique à 465cm^{-1} attribuée à la liaison Si-O-Si.

III- Propriétés thermiques de la MOF-5 et de la MOF-5/Mag-H⁺ :

III-1) Analyse Thermogravimétrique (ATG) :

Dans le but de suivre la stabilité thermique des produits obtenus, nous avons utilisé l'analyse thermogravimétrique. La Figure 14 représente le thermogramme de la MOF-5. Les Figures 15, 16 et 17 représentent, respectivement, les thermogrammes de la MOF-5/Mag-H⁺ contenant 05, 25 et 50% en masse de Maghnite-H⁺.

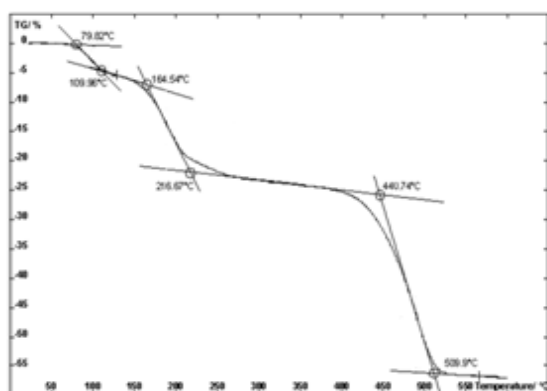


Figure 14 : Thermogramme ATG de la MOF-5.

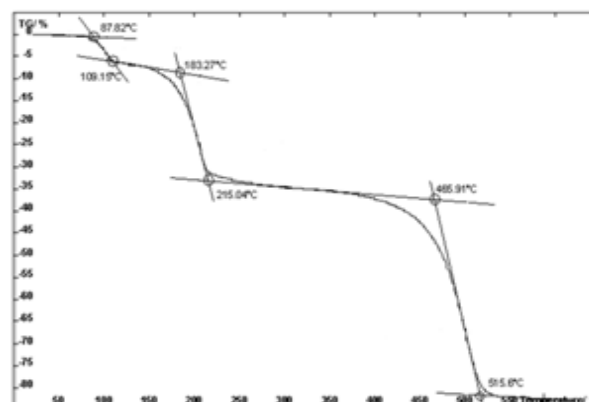


Figure 15 : Thermogramme ATG de la MOF-5/Mag-H⁺ (05%_w).

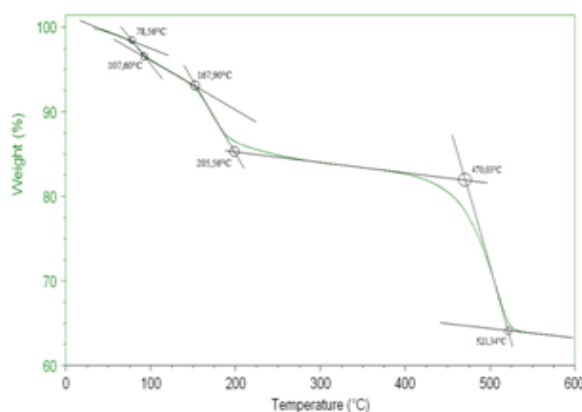


Figure 16 : Thermogramme ATG de la MOF-5/Mag-H⁺ (25%_w).

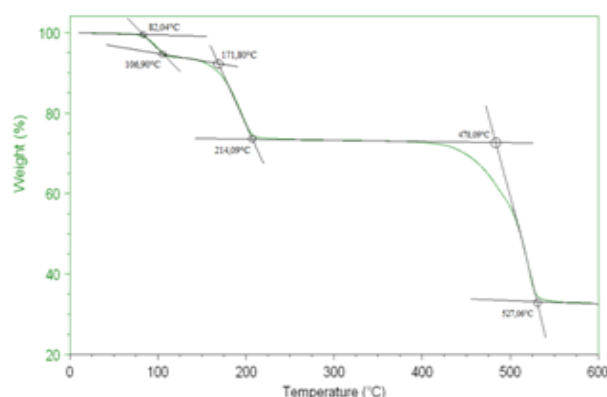


Figure 17 : Thermogramme ATG de la MOF-5/Mag-H⁺ (50%_w).

Les thermogrammes ATG de la MOF-5/Mag-H⁺ contenant 5, 25 et 50% de Maghnite-H⁺ enregistre une première perte de masse à 100°C due à l'élimination de l'eau ainsi qu'une deuxième perte de masse à partir de 160°C qui est le résultat de l'élimination du DMF.

Les MOF-5/Mag-H⁺ à différents pourcentages massiques de Maghnite-H⁺ prouve une grande stabilité thermique allant jusqu'à 465°C pour la MOF-5 contenant 5% de Maghnite-H⁺ et jusqu'à 478°C pour la MOF-5 contenant 50% de Maghnite-H⁺, alors que celle de la MOF-5 pure est d'environ 440°C.

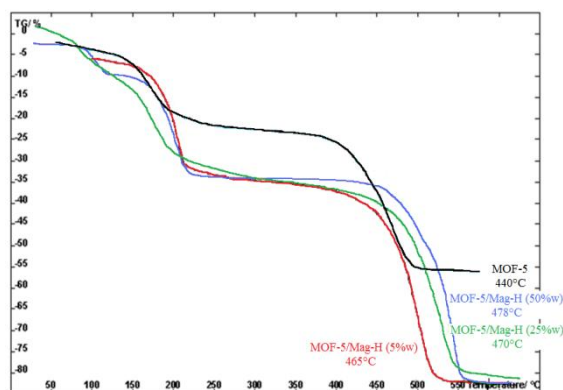


Figure 18 : Thermogramme ATG de la MOF-5 et des MOF-5/Mag-H⁺ (05%, 25%, 50% w).

La stabilité thermique croît proportionnellement avec l'augmentation de la quantité du catalyseur (Figure 18), soit un gain de 40°C qui est atteint à 50% de Maghnite-H⁺. Cette stabilité est due essentiellement à la dispersion fine des particules intercalés ou exfoliées de la Maghnite-H⁺ qui jouent un rôle de support inorganique pour la MOF-5.

Conclusion :

L'objectif de ce travail est la mise au point d'une méthode performante qui consiste dans l'utilisation de la Maghnite activée par l'acide Sulfurique H₂SO₄ (Maghnite-H⁺) dans la synthèse de la MOF-5.

La RMN MAS ²⁷Al de la MOF-5/Mag-H⁺ et indique que la polymérisation n'a pas modifié la composition chimique des couches aluminosilicates de la Maghnite-H⁺. La RMN MAS ²⁹Si de la MOF-5/Mag-H⁺ montre des changements qui indiquent que les interactions des chaînes polymères avec l'argile s'effectuent au niveau de la surface du silicium.

L'étude de la morphologie de ces matériaux par la Diffraction des Rayons X (DRX) montre qu'il est possible d'aboutir à des structures exfoliées/intercalées et que les composés obtenus sont isomorphes.

Nous avons aussi mis en évidence que les propriétés thermiques des MOF-5/Mag-H⁺ élaborés étaient étroitement liées à la Maghnite-H⁺ employée dans la synthèse, ainsi la température de dégradation de ces matériaux a été nettement améliorée par rapport à la température de dégradation de la MOF-5.

La synthèse de la MOF-5 par l'intermédiaire de la Maghnite-H⁺ s'est avérée très efficace et a aboutit à des polymérisations avec des rendements plus élevés et une plus grande stabilité thermique.

Référence:

- [1] R.J. Kupplera, D. J. Timmons, Q. Fanga, J. Lia, T. A. Makala, M. D. Younga, D. Yuana, D. Zhaoa, W. Zhuanga, H. Zhou, Potential applications of metal-organic frameworks, *Coordination Chemistry Reviews* 253, 3042–3066, (2009).
- [2] Férey, G., Mellot-Draznieks, C., Serre, C., Millange, F., Dutour, J., Surblé, S., et al. Achromium terephthalate-based solid with unusually large pore volumes and surface area. *Science*, 309(5743), 2040–2042, (2005).
- [3] M. Belbachir, *U.S. Patent*. 066969.0101, (2001).
- [4] D.J. Tranchemontagne, J.R. Hunt, O.M. Yaghi, The synthesis of metal-organic frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron* 64, 8553–8557, (2008).
- [5] Ferrahi, M. I.; Belbachir, M. *Int J Mol Sci* 4, 312–325, (2003).
- [6] Harrane, A.; Meghabar, R.; Belbachir, M. *Des Monomers Polym* 8, 11–24, (2005).
- [7] Yahiaoui, A.; Belbachir, M.; Hachemaoui, A. *Int J Mol Sci*. 4, 548–561, (2003).
- [8] Yahiaoui, A.; Belbachir, M.; Hachemaoui, A. *Int J Mol Sci*. 4, 572–585, (2003).
- [9] Breen C.; Madejová J.; Komadel P., High-pH alteration of argillaceous rocks: An experimental and modeling study. *J. Mater. Chem*, 5(3), 496–474, (1995).
- [10] Tkáč I., Komadel P., Mülle D., Infrared study of octahedral site in clay minerals, *Clay Miner.* 29, 11, (1994).
- [11] J. Hafizovic, M. Bjorgen, U. Olsbye, P.D.C. Dietzel, S. Bordiga, C. Prestipino, C. Lamberti, K.P. Lillerud, The inconsistency in adsorption properties and powder XRD data of MOF-5 is rationalized by framework interpenetration and the presence of organic and inorganic species in the nanocavities, *J. Am. Chem. Soc.* 129, 3612, (2007).