



Ecole Doctorale Energie Matériaux Sciences de la Terre et de l'Univers

Contrat doctoral institutionnel 2017

1. Informations administratives :

- Nom du Directeur de thèse : **Pierre Florian** (IR, HDR-2015)
- Nom de l'éventuel co-Directeur : **Charlotte Martineau** (MCF, HDR-2013)
- Le cas échéant **nom, date de recrutement et date de soutenance d'habilitation programmée** du co-encadrant :
- Unité : **CEMHTI-CNRS UPR 3079**
- Email du Directeur de thèse : pierre.florian@cnrs-orleans.fr

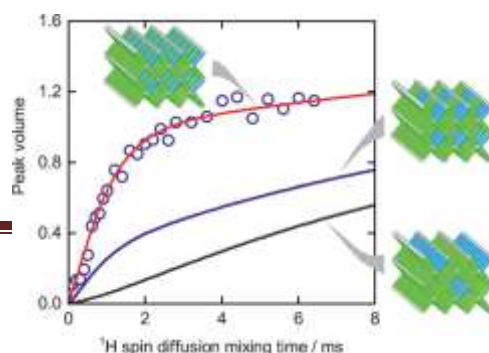
2. Titre de la thèse :

Caractérisation structurale par RMN du solide de composés microporeux.

3. Résumé :

Les réseaux métallo-organiques (metal-organic frameworks, MOFs) [1] sont des composés hybrides dont la structure est un réseau infini de liaisons entre des cations métalliques et des ligands pontants assembleurs. Leur grande porosité, la taille ajustable des pores, la dynamique de certaines charpentes hybrides, la variété des topologies et des architectures accessibles confèrent aux MOFs des propriétés physiques remarquables qui permettent d'envisager des applications dans des domaines très divers comme la catalyse, le stockage ou la séparation de molécules, la vectorisation contrôlée de principes actifs, etc. Les cations métalliques sont couramment di- (Zn, Co, Mg), tri- (Al, Ga, Cr, Fe) ou tétravalents (Zr). Les ligands les plus usuels sont des carboxylates ou phénolates aromatiques ou des hétérocycles azotés. Pour fabriquer des matériaux multifonctionnels, il est parfois nécessaire de construire de telles architectures en mélangeant soit deux métaux avec un même ligand, soit un métal avec deux ligands [2]. Une caractérisation fine de la structure de ces composés, souvent obtenus sous forme de poudre, est essentielle car l'incorporation effective et les distributions spatiales des espèces peuvent avoir une influence majeure sur les propriétés du matériau final. La diffraction des rayons-X sur poudre permet de valider une structure moyenne, mais ne permet pas la distinction claire de deux métaux ou deux ligands si leurs densités électroniques sont trop proches.

La résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide est une sonde locale, complémentaire de la diffraction sur poudre. Si la RMN a déjà été utilisée avec succès pour caractériser la distribution spatiale -



aléatoire ou par domaines (Figure ci-contre) de ligands par mesures de couplages dipolaires hétéronucléaires [3] ou par mesure de diffusion de spin ^1H - ^1H [4], les exemples reportés dans la littérature sont encore très rares.

L'objectif de cette thèse est donc l'étude de la structure de MOFs soit à ligands soit à métaux mixtes en combinant diffraction des rayons-X sur poudre, RMN haute-résolution solide et calculs quantiques, et en relation avec les propriétés. La thèse comportera donc un volet de synthèse des composés (en collaboration avec des équipes spécialistes, notamment à l'Institut Lavoisier de Versailles), diffraction des rayons-X, développement ou amélioration de méthodes RMN, et calculs quantiques. Des métaux, diamagnétiques (Al^{3+} , Ga^{3+}) puis paramagnétiques (Fe^{3+} , V^{3+} , Cr^{3+}) seront sélectionnés (ex: MIL-53(Al/V)). Les applications visées concernent la sélectivité en séparation de gaz et la délivrance de médicaments.

Références

- [1] Special issue, Chem. Rev. 2012, 112, 673.
- [2] A. Dhakshinamoorthy, A. M. Asiri, H. Garcia, Catal. Sci. Technol., 2016, 6, 5238.
- [3] X.Q. Kong, H. X. Deng, ..., O. M. Yaghi, J. A. Reimer, Science, 2013, 341, 882.
- [4] A. Krajnc, T. Kos, N. Z. Logar, G. Mali, Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54, 10535.