

« Etude de la diffusion de molécules invitées dans des matériaux poreux du type
Metal-Organic-Frameworks »

Les MOFs (Metal-Organic-Frameworks) sont des composés de coordination avec des ligands organiques contenant des vides potentiels. Ces matériaux sont très étudiés depuis une vingtaine d'années du fait de la variété et de la modularité de leurs architectures cristallines, de leur porosité et donc de leurs applications pour le stockage de molécules, la purification, la séparation, la catalyse, voire la libération contrôlée de principes actifs¹. Leur très grande porosité, qui dépasse celle des zéolithes, en fait une niche avec de grandes performances pour le stockage de gaz d'intérêt (H₂, CO₂) et plus spécifiquement la séparation de molécules (par exemple CO₂/CH₂, isomères du xylène...). Alors que les MOFs ont fait l'objet de très nombreuses publications, avec un focus particulier sur l'adsorption, la compréhension de la diffusion des molécules invitées au sein des architectures poreuses est très peu étudiée. Cette information semble pourtant essentielle afin de comprendre la dynamique du processus de stockage mais aussi les processus de sélectivité. La spectroscopie RMN à gradient de champ pulsé (RMN PFG), est un outil particulièrement performant pour remonter aux coefficients de diffusion des molécules. L'équipement disponible à Rennes permet de monter à des valeurs de gradient très élevées (jusqu'à 30 T/m) ce qui le rend très adapté à la mesure de coefficients de diffusion de molécules adsorbées dans des solides. Récemment, l'ISCR a utilisé cette technique pour étudier la diffusion et l'adsorption des composés organiques volatiles (COV) sur des charbons actifs². Par ailleurs des simulations quantitatives des structures et de leur évolution temporelle (de l'ordre de nanoseconde) pour différentes températures et différents taux de remplissage de MOFs en molécule invitée peuvent être effectuées (IPR)³, afin d'appréhender les propriétés dynamiques des molécules invitées confinées, à l'échelle atomistique et l'impact de la flexibilité du matériau sur les propriétés diffusives de l'adsorbat.

Le projet consistera à suivre le mouvement de molécules invitées cibles qui devrait dépendre de leur taille, leur quantité et leurs interactions avec les architectures hôtes qui seront des MOFs archétypes. L'influence de plusieurs paramètres sur la diffusion des molécules invitées (méthanol, CO₂, CH₄...) à travers un solide poreux, comme l'aspect rigide/flexible de l'architecture du MOF *via* l'utilisation du MOF flexible MIL-53(Al) et du MOF rigide UiO-66(Zr), mais aussi l'impact sur la diffusion de l'introduction d'un groupe amino sur la charpente du MOF (NH₂-MIL-53 et NH₂-UiO-66) sera étudiée. Des expériences réalisées à l'ISCR lors de deux stages précédents ont démontré la pertinence de l'approche. Nous avons jusqu'à présent concentré nos efforts sur la diffusion de méthanol dans le MOF flexible NH₂-MIL-53(Al) qui présente une structure en canaux. Nous observons par RMN PFG et calculs de dynamique moléculaire deux zones de diffusion avec une discontinuité dans la variation en fonction de la température des coefficients d'auto-diffusion qui correspond certainement à une sur-ouverture de la structure comme le montrent les calculs de dynamique moléculaire (DM). Ces calculs permettent également d'interpréter cette sur-ouverture de structure par la présence d'effets stériques forts dépendant du taux de chargement en méthanol et par les liaisons hydrogène et les interactions hydrophobes de la molécule invitée avec la charpente. De plus les calculs ont mis en évidence une dynamique des molécules de méthanol localisée délimitant des nano-domaines reliés par des sauts translationnels. Ces zones sont de plus contrôlées par la chimie de surface du MOF impliquant un schéma dynamique de type zigzag. Enfin, contrairement à la dynamique translationnelle, la dynamique rotationnelle est ici diffusive mettant en évidence un découplage dynamique inédit. Ces résultats ont été publiés récemment^{4,5}. Des mesures de

¹ *Chem. Soc. Rev.* 2014, Special issue, vol. 16

² Le Bozec G. *et al.*, *Langmuir*, **2017**, 33, 1605

³ Goufhi, A. *et al.*, *ACS Cent. Sci.*, 2017, 3, 394–398.

⁴ Boule, R., Roiland C., Le Pollès L., Audebrand N., Ghoufi, A., *Nanomaterials*, 2018, 8, 351, 1-10

diffraction des rayons X (DRX) *in situ* avec contrôle de la quantité de molécules hôtes introduites seront réalisées afin de suivre la transition structurale du même système matrice hôte - molécule invitée et de localiser si possible les molécules invitées sur la base des modèles de DM. Forts de ces premiers résultats nous proposons un programme avec les axes suivants :

- étude de l'impact sur la diffusion de l'introduction d'un groupe amino sur la charpente du MIL-53 par l'étude de systèmes hybrides avec un taux variable de ligand aminé puisque nous avons noté que le matériau MIL-53(Al) présente en RMN PFG une diffusion très faible contrairement au matériau NH₂-MIL-53 ;
- étude de l'influence de la taille de la molécule invitée en remplaçant le méthanol par d'autres alcools et en contrôlant leur taux de chargement ;
- étude de la diffusion d'autres molécules invitées (mélanges d'hydrocarbures, CO₂/CH₄) ;
- étude de l'influence de la taille des pores avec des MOF à pores géants (MIL-100 et MIL-101).

Dans un premier temps les MOFs seront synthétisés par voies solvothermales ou mécano-chimiques puis activés. Des mesures de RMN PFG seront réalisées en fonction de la température afin d'extraire les coefficients de diffusion et les énergies d'activation associées. Le suivi *in situ* des transitions structurales sera réalisé par DRX par les poudres. L'investigation sera poussée si possible jusqu'aux affinements de Rietveld. Les microstructures des matériaux seront étudiées par analyse du profil des raies de diffraction. Ce volet sera important dans le cas de matériaux pour lesquels des défauts structuraux sont attendus (UiO-66). Ces différentes séries d'expériences seront couplées à des calculs de simulations moléculaires et devraient permettre de hiérarchiser les paramètres gouvernant la diffusion de molécules invitées en prenant en compte de manière complémentaire les phénomènes intervenant de l'échelle de la cristallite (100-1000 nm) et à l'échelle du grain.

Période/lieu :

Stage de 5 mois de février à juin 2020 dans l'Equipe Chimie du Solide et Matériaux (CSM) de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) et dans le Groupe Simulation Moléculaire à l'Institut de Physique de Rennes (IPR) de l'Université de Rennes 1. Campus scientifique de Beaulieu.

Gratification :

3,75 € Net /h à raison de 35h/semaine.

Compétences requises :

Formation Master 2^{ème} année ou 3^{ème} année de cycle ingénieur, Mention/Spécialité Chimie du Solide ou Matériaux ; compétences requises en synthèse chimique, caractérisations structurales (DRX, RMN) ; des connaissances en modélisation moléculaire seraient un plus.

Encadrement :

Nathalie Audebrand, Laurent Le Pollès, Claire Roiland, Thierry Bataille (Institut des Sciences Chimiques de Rennes) & Aziz Ghoufi (Institut de Physique de Rennes)

Contacts :

Nathalie Audebrand (ISCR, UR1) : nathalie.audebrand@univ-rennes1.fr ; 02 23 23 57 14

Laurent Le Pollès (ISCR, ENSCR) : laurent.le-pollès@ensc-rennes.fr ; 02 23 23 81 32

Aziz Ghoufi (IPR, UR1) : aziz.ghoufi@univ-rennes1.fr ; 02 23 23 69 93

Candidature :

Joindre au CV les relevés de notes et une lettre de motivation.

⁵ Boule, R., Roiland C., Bataille T., Le Pollès L., Audebrand N., Ghoufi, A., *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10, 1698-1708.