

Présentée en vue d'obtenir le grade de

DOCTEUR

En

Spécialité : Chimie des Matériaux

Par

Florian VENEL

Doctorat délivré conjointement par l'Université de Lille et Centrale Lille

**Stabilité en présence d'eau des matériaux hybrides microporeux de
type Metal-Organic Frameworks : Apport de la RMN des solides**

Soutenue le 06 octobre 2021 devant le jury d'examen composé de :

Mme. Christel GERVAIS	Professeure, Sorbonne Université	<i>Rapporteur</i>
M. Mohamed HAOUAS	Chargé de Recherche, Université de Versailles	<i>Rapporteur</i>
M. Franck FAYON	Directeur de Recherche, CEMHTI Orléans	<i>Examineur</i>
Mme. Frédérique POURPOINT	Maître de Conférence, Centrale Lille	<i>Directeur de thèse</i>
M. Olivier LAFON	Professeur, Université de Lille	<i>Co-directeur de thèse</i>
M. Christophe VOLKRINGER	Professeur, Centrale Lille	<i>Co-encadrant</i>
M. Yannick COFFINIER	Directeur de Recherche, IEMN	<i>Invité, co-encadrant</i>

Thèse préparée en collaboration entre l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide UMR CNRS 8181 et
l'Institut Electronique, Microélectronique et des Nanotechnologies UMR CNRS 8520

Table des matières

Remerciement	7
Glossaire.....	9
Introduction générale	13
Chapitre I – Étude bibliographique	19
1 Les Metal-Organic Frameworks, des matériaux nanoporeux	19
1.1 Généralité sur les matériaux poreux.....	19
1.2 Les MOF : composés hybrides organiques-inorganiques.....	20
1.2.1 Structure et stabilité des MOF	20
1.2.2 Des propriétés aux applications.....	25
1.3 Les couches minces de MOF	25
2 Apport de la RMN des solides dans la caractérisation des MOF	27
2.1 Généralités	27
2.2 Les noyaux observés	28
2.2.1 Les noyaux de spin-1/2 : ^1H et ^{13}C	28
2.2.2 Les noyaux quadripolaires	30
2.3 Cas particulier des films minces	33
3 Les techniques RMN utilisées	33
3.1 Les techniques RMN usuelles à une dimension (1D)	33
3.2 Les techniques avancées à deux dimensions	36
4 Bibliographie	42
Chapitre II – Étude de la stabilité de composés MOF de la famille de l'UiO-66(Zr) : effet de la vapeur d'eau et de la température	55
1 Introduction : Les MOF et la vapeur d'eau	55
2 La famille des UiO(Zr)	56
2.1 Description des différentes structures.....	56
2.2 Stabilité de ces composés dans la littérature	58
2.3 Synthèses des trois composés.....	58
3 Étude de la stabilité d'un MOF à la vapeur d'eau	59
4 Caractérisation des composés de références	61
4.1 Par la diffraction des rayons X.....	61
4.2 Par la méthode BET	62

4.3 Par spectroscopie infrarouge	63
4.4 Par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C	66
4.5 Par microscopie.....	68
5 Influence de la vapeur d'eau sur l'UiO-66(Zr)	69
5.1 La diffraction des rayons X	69
5.2 Spectres infrarouges	70
5.3 Mesures BET.....	71
5.4 Spectres RMN ^1H et ^{13}C	72
5.5 Discussion.....	73
6 Influence de la vapeur sur l'UiO-67-NH₂(Zr)	73
6.1 La diffraction des rayons X	73
6.2 Spectroscopie infrarouge	74
6.3 Mesures BET.....	75
6.4 Microscopie.....	76
6.5 Spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C	77
6.6 Discussion.....	78
7 Influence de la vapeur sur l'UiO-67-(NH₂)₂(Zr).....	78
7.1 La diffraction des rayons X	78
7.2 Spectroscopie infrarouge	79
7.3 Mesures BET.....	80
7.4 Spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C	81
7.5 Discussion.....	82
8 Conclusion.....	82
9 Bibliographie	84
Chapitre III – Apport de la RMN ^{17}O à l'étude de la stabilité et de la réactivité des MOF. 89	
1 Introduction : L'enrichissement isotopique en oxygène-17.....	89
1.1 Les différents moyens d'enrichir en ^{17}O des matériaux microporeux	89
1.2 Les travaux portant sur la RMN ^{17}O de l'UiO-66(Zr).....	92
2 Préparation des composés UiO-66(Zr)	93
2.1 Synthèse et enrichissement des composés	93
2.2 RMN ^{13}C	96
3 RMN ^{17}O.....	97

3.1 Comparaison des spectres RMN 1D ^{17}O	97
3.1.1 Après la synthèse de l'UiO-66(Zr) (1 ^{ère} étape)	97
3.1.2 Après la diffusion d'eau (2 ^{ème} étape)	98
3.1.3 Après la déshydratation (3 ^{ème} étape).....	100
3.1.4 Bilan	103
3.2 Spectres ^{17}O en deux dimensions.....	103
3.2.1 Échantillon A	103
3.2.2 Échantillon B	104
3.2.3 Échantillon C	105
3.2.4 Échantillon C'	107
3.2.5 Échantillon C''	108
4 Discussion	110
5 Bibliographie	112
Chapitre IV – Étude par RMN ^{91}Zr des MOF de type UiO à base de Zr	117
1 La RMN du zirconium-91	117
1.1 Généralités	117
1.2. Les séquences RMN adaptées au ^{91}Zr	117
1.2.1. Acquisition du signal par QCPMG	117
1.2.2. La séquence VOCS.....	118
1.2.3. La séquence WURST-QCPMG	119
1.2.4. Applications aux Metal-Organic Frameworks.....	121
1.3. La mise en place expérimentale.....	122
2. Étude par RMN ^{91}Zr du cluster métallique dans les UiO(Zr).....	124
2.1. Calculs DFT des paramètres RMN	124
2.2. Étude de l'UiO-66(Zr)	126
2.3. Étude de l'UiO-67-NH ₂ (Zr).....	129
3. Conclusion.....	133
4. Bibliographie	134
Conclusion générale.....	139
Perspectives	141
Annexes.....	146

Remerciement

Mes premiers remerciements s'adressent à Laurent Delevoye et Rabah Boukherroub, directeurs de recherche au CNRS, pour leurs accueils respectifs, au sein des équipes RMN et Matériaux Inorganiques (RM2I) de l'UCCS et NanoBioInterfaces (NBI) de l'IEMN.

Je souhaite remercier dans un second temps les membres de mon jury qui ont accepté d'évaluer mes travaux de thèse. Christel Gervais, professeur des universités au Laboratoire de chimie et de la matière condensée de Paris et Mohamed Haouas, chargé de recherche à l'institut Lavoisier de Versailles qui ont accepté d'être les rapporteurs de cette thèse, mais également Franck Fayon, directeur de recherche du laboratoire conditions extrêmes et matériaux : haute température et irradiation d'Orléans qui a accepté de l'examiner. Encore merci d'avoir accepté de lire mon manuscrit, vos commentaires et vos conseils me seront précieux.

Mes remerciements s'adressent ensuite à mes directeurs et encadrants de thèse : Frédérique Pourpoint, maître de conférences à Centrale Lille, Olivier Lafon, professeur des universités à l'université de Lille, Christophe Volkringer, professeur des universités à Centrale Lille et Yannick Coffinier, directeur de recherche à l'IEMN.

Frédérique Pourpoint a eu confiance en moi dès le premier jour et m'a accompagné lors de mes premiers pas en RMN des solides même si les expériences n'étaient pas les plus faciles avec la RMN de l'oxygène-17. Toujours de bonne humeur et optimiste même quand le signal RMN a dû mal à sortir. Je te remercie pour tout ce que tu m'as appris lors de ces trois années et également pour ta capacité à me remonter le moral et à m'encourager quand ça n'allait pas. Tu m'as également permis de faire de nombreux congrès, malgré la situation sanitaire, et ce fût très enrichissant. Encore merci !

Olivier Lafon pour son expertise dans la RMN mais également dans bien d'autres domaines. Nos discussions m'auront permis d'approfondir mes connaissances dans les séquences RMN mais également dans leurs mécanismes. Merci pour tes conseils qui m'ont accompagné tout au long de cette thèse.

Christophe Volkringer pour son aide et son expertise dans le domaine des MOF. Merci de m'avoir accompagné pendant cette thèse au travers de tes conseils et de tes idées qui m'ont permis d'avancer énormément.

Yannick Coffinier qui m'a aidé à approfondir mes connaissances dans le domaine des films minces lors de nos discussions mais qui m'a également appris le fonctionnement et l'utilisation de la salle blanche pour les dépôts de ces matériaux.

Je souhaite également remercier les financeurs de cette thèse, le label I-Site ULNE qui a financé mes trois années de thèse à l'UCCS au travers du projet MOFFiN.

Ensuite, je voudrais adresser ma profonde gratitude à l'ensemble de mes collaborateurs qui m'ont permis de mener à bien mes travaux de thèse. Tout d'abord les locaux : Maëva Leloire, qui m'aura aidé grâce à ses connaissances dans la chimie organique pour la synthèse de différents ligands complexes. Julien Trébosc, pour son aide avec les logiciels TopSpin, DMFit et SIMPSON mais également pour sa disponibilité aux spectros. Son expérience a permis de résoudre bien des problèmes. Dans un second

temps, je voudrais remercier Danielle Laurencin de l'ICG de Montpellier pour l'enrichissement en oxygène-17 des ligands téréphtalates. Merci également Torsten Gutmann de l'Université Technique de Darmstadt pour son accueil lors de mes expériences de DNP-RMN. Et enfin merci à Christel Gervais du LCMC de Paris pour les calculs DFT dans les MOF à base de zirconium.

Un grand merci aux deux « Bertrands », Doumert et Revel, présent au plateau technique RMN de l'université de Lille pour leur disponibilité et leur aide.

Je veux aussi remercier l'ensemble des personnels de l'UCCS pour leur accueil durant ces trois années et l'aide qu'ils m'auront apportées. Philippe Devaux pour ces capacités de bricolage dans l'élaboration des nouveaux montages, Laurence Burylo et Florent Blanchard pour les DRX, Nora Djellal et Alexandre Fadel (UMET) pour la microscopie, Maxence Vandewalle pour la partie technique, Éric Trehoux, David Porier, Barbara Declerck-Boulanger et Virginie Buchet pour la partie secrétariat.

Merci aux étudiants que j'ai eu la chance d'encadrer lors de leurs stages au cours de ces trois années : Racha Bayzou et Valentin Fabre.

Mes prochains remerciements vont aux nombreux thésards et post-doc que j'ai pu rencontrer. Les anciens : Raynald Giovine (Père castor), Sarah Nicoud, Martin Pajot (Le parigot et les discussions foot), Bastien Leclerc, Maxime Dufaye, Paul-Henri Imbert (Phi), Florian Joly (Jean-Mi), Andrew Rankin (Respected Sir), Artem Belonosov, Maëva Leloire, Matthieu De Campos, Anastasiia Zadioa et Diiana Nekrasova. Les moins anciens : Guillaume Rousseau (Le binôme), Jennifer Gomez (La spécialiste des *Arepas*), Clément Leviel (Jafar), Batoul Almoussawi, Eléonora Abi-Rachel. Les nouveaux : Racha Bayzou (Princesse Racha et son couscous), Parth Raval, Diane Slipp (La dessinatrice), Lama Hamdouna, Despoina Andriotou, Soukaina Mountadir, Pedro Henrique. Je vous souhaite à tous bon courage et je suis certain que vos thèses se dérouleront bien.

Pour conclure mes derniers remerciements vont à ma famille, mes parents qui m'ont toujours soutenu pendant toutes ces années, mon frère mais également mes amis de longue date et surtout Amandine qui m'a aidé à surmonter bien des difficultés, merci d'être dans ma vie.

J'aurais également une dernière pensée pour ma grand-mère qui doit être fière du chemin que j'ai parcouru.

Glossaire

Dans le but de simplifier la lecture de ce manuscrit, les acronymes, les abréviations ainsi que les notations des paramètres RMN employés sont listés ci-dessous.

Acronymes

Abréviations	Définitions
ALD	<i>Atomic Layer Deposition</i>
COF	<i>Covalent Organic Frameworks</i>
CVD	<i>Chemical Vapor Deposition</i>
HKUST	<i>Hong Kong University of Science and Technology</i>
IRMOF	<i>Isorecticular MOF</i>
MIL	Matériaux de l'Institut Lavoisier
MOF	<i>Metal-Organic Frameworks</i>
PSM	<i>Post-Synthetic Modification</i>
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i>
RF	Radio Fréquence
RH	Pourcentage d'humidité relative (%)
SBU	<i>Secondary Building Unit</i>
UIO	<i>University of Oslo</i>
ZIF	<i>Zeolitic Imidazolate Framework</i>

Techniques d'analyse

Abréviations	Définitions
AFM	<i>Atomic Force Microscope</i>
BET	Surface spécifique de Brauner, Emmett et Teller
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
DNP	<i>Dynamic Nuclear Polarisation</i>
DRX	Diffraction des Rayons X
IR	Spectroscopie Infrarouge
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i>

Ligands organiques

Abréviations	Définitions
H ₂ BPDC-NH ₂	<i>2-amino-biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid</i>
H ₂ BPDC-(NH ₂) ₂	<i>2,2'-diamino-biphenyl-4,4'-dicarboxylic acid</i>
H ₂ BDC	Acide téréphtalique

Expériences RMN utilisées

Abréviations	Définitions
CPMAS	<i>Cross Polarization Magic Angle Spinning</i>
CW	<i>Continuous Wave</i>
DEPTH	<i>Distortionless Enhancement by Polarization Transfer</i>
D-HMQC	<i>Dipolar Heteronuclear Multiple-Quantum Correlation</i>
DQ-SQ	<i>Double Quantum – Single Quantum</i>
D-RINEPT	<i>Dipolar-mediated Refocused Insensitive Nuclei Enhancement by Polarization Transfer</i>
EXSY	<i>Exchange Spectroscopy</i>
HETCOR	<i>HETeronuclear CORrelation</i>
MAS	<i>Magic Angle Spinning</i>
MQMAS	<i>Multiple Quantum Magic Angle Spinning</i>
QCPMG	<i>Quadrupolar Carr-Purcell Meiboom-Gill</i>
SPINAL-64	<i>Small Phase INcremental Alternation avec 64 phases</i>
TPPM	<i>Two Pulse Phase Modulation</i>
WURST	<i>Wideband, Uniform Rate, Smooth Truncation</i>

Paramètres RMN

Abréviations	Définitions
A.N.	Abondance Naturelle d'un isotope (%)
B_0	Valeur du champ magnétique externe (T)
C_Q	Constante de couplage quadripolaire (MHz)
CSA	<i>Chemical Shift Anisotropy</i> , anisotropie de déplacement chimique
δ_{iso}	Valeur du déplacement chimique anisotrope
η_Q	Paramètre d'anisotropie quadripolaire
I et S	Valeur du spin nucléaire d'un spin abondant I et dilué S
NS	Nombre de scans
T_1	Temps de relaxation longitudinale (s)
T_2	Temps de relaxation transverse (s)
t_{exp}	Durée totale d'enregistrement d'un spectre
T_{amb}	Température ambiante
τ_{CP}	Durée du <i>spin lock</i> en polarisation croisée (ms)
τ_R	Durée d'une période de rotor (s)
τ_{RD}	Durée de recyclage (s)
τ_{mix}	Durée d'échange chimique (μs à ms)
ν_R	Vitesse ou fréquence de rotation MAS (kHz)
ν_{RF}	Valeur de champ RF (kHz)

Introduction générale

Introduction générale

Une nouvelle classe de matériaux hybrides poreux a émergé à la fin des années 1990, ces composés cristallisés sont communément appelés *Metal-Organic Frameworks* (MOF). Ils sont formés à partir de clusters métalliques reliés entre eux par des ligands organiques qui sont généralement des polycarboxylates. L'intérêt de ces matériaux provient de leur très grande porosité et de leur surface spécifique élevées (jusqu'à 7000 m²/g). Cette grande porosité rend ces matériaux prometteurs pour de nombreuses applications, telles que la catalyse, la santé ou encore la séparation et le stockage de gaz. La fonctionnalisation des ligands organiques de ces composés de type MOF permet d'améliorer leurs propriétés, notamment en créant des interactions spécifiques pour la capture ou l'immobilisation de molécules. Néanmoins, une des limitations importantes de ces matériaux est leurs stabilités chimique et thermique plus faibles que celles des autres matériaux microporeux, tels que les charbons actifs ou les zéolites. En particulier, un grand nombre de MOF se dégradent en présence d'eau, qui peut rompre les liaisons de coordination entre les ligands et les clusters métalliques. Cette dégradation avait notamment été étudiée par RMN des solides pour des MOF à base de cuivre lors de la thèse de Raynald Giovine (2015-2018)¹. Cependant, la stabilité en présence de vapeur d'eau est cruciale pour un grand nombre d'applications, telles que le stockage et la séparation de gaz, la dépollution et la catalyse.

Ces travaux de thèse ont porté principalement sur les MOF à base de zirconium de type UiO(Zr), qui sont parmi les MOF les plus stables. Cette stabilité provient notamment de la force de la liaison Zr–O. Dans le but d'améliorer encore cette stabilité, nous avons cherché à mieux comprendre leur dégradation, notamment en présence d'eau, et comment ces modifications structurales altèrent leurs propriétés.

Cette stabilité a été étudiée en combinant plusieurs techniques de caractérisation, telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge, les mesures de porosité par adsorption de gaz, la microscopie électronique à balayage et la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) des solides. Cette méthode de caractérisation locale dotée d'une résolution atomique est particulièrement adaptée pour sonder l'apparition de défauts structuraux dans ces MOF en présence de vapeur d'eau.

Dans cette thèse, nous avons également exploré la préparation de couches minces de MOF. Il s'agit d'un domaine de recherche actif, compte tenu des applications potentielles pour la fonctionnalisation de surfaces, telles que la préparation de matériaux photovoltaïques. Les MOF ont un grand potentiel puisque ce type d'arrangement moléculaire greffée à une surface permet de donner une fonctionnalité au substrat en chargeant les pores du matériau avec des molécules fonctionnelles (nanoparticules, aimant moléculaires, ...). Néanmoins, si la préparation de MOF massifs par synthèse solvothermale est aujourd'hui bien maîtrisée, il est nécessaire de développer des méthodes de préparation des MOF sous forme de couches minces conduisant à un bon contrôle de l'épaisseur du film. De cette façon, une combinaison de techniques de dépôt pour la préparation de couches minces de MOF a été testée : dépôt par couche atomique (*Atomic Layer Deposition*, ALD, en anglais) et dépôt chimique en phase vapeur (*Chemical Vapor Deposition*, CVD, en anglais). Ces travaux sur les couches

minces de MOF ont été réalisés en collaboration avec Yannick Coffinier de l'Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN).

Ces travaux de thèse ont été financés dans le cadre du projet MOFFiN 2017-2021 coordonné par Frédérique Pourpoint et financé par le projet I-SITE Université Lille Nord-Europe (ULNE). Ils ont été réalisés en collaboration entre les équipes RMN et matériaux inorganiques (RM2I) et matériaux hybrides (MATHYB) de l'unité de catalyse et de chimie du solide (UCCS) et l'équipe Nanobiointerfaces (NBI) de l'IEMN.

Ainsi, ces travaux ont porté, à la fois, sur l'étude, notamment par spectroscopie RMN des solides, de la stabilité des MOF en présence de vapeur d'eau et à haute température et sur la préparation de MOF sous forme de couches minces. Ce manuscrit de thèse est découpé en quatre chapitres :

Un premier chapitre bibliographique présente tout d'abord les MOF et leurs applications, et plus spécifiquement ceux de la famille des UiO(Zr). Ce chapitre présente également l'état de l'art pour la préparation des couches minces de MOF et l'intérêt actuel pour le développement de ces matériaux. Nous exposons ensuite comment la spectroscopie RMN des solides permet d'obtenir des informations uniques sur la structure des MOF via l'observation des différents noyaux détectés au cours de cette thèse. Enfin, nous décrivons les principales expériences de RMN des solides utilisées pendant cette thèse.

Le deuxième chapitre est consacré à l'étude de la stabilité des MOF UiO-66(Zr), UiO-67-NH₂(Zr) et UiO-67-(NH₂)₂(Zr) en présence de vapeur d'eau. Ces études ont utilisé un banc expérimental développé au sein de notre laboratoire permettant de contrôler parfaitement le flux de vapeur d'eau et sa température. Les modifications structurales dues à la présence d'eau ont été sondées par différentes techniques de caractérisations (diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge et RMN, mesure de surface et microscopie électronique à balayage).

Le troisième chapitre est consacré à l'étude par RMN de l'oxygène-17 de la stabilité et des phénomènes d'échange pour le MOF UiO-66(Zr). L'acide téréphtalique a été préalablement enrichi en oxygène-17 par mécanosynthèse par l'équipe de Danielle Laurencin à l'ICG de Montpellier. Cette approche a été comparée à des méthodes d'enrichissement par diffusion d'eau enrichie en ¹⁷O. Cette étude a permis de montrer les phénomènes d'échange entre les différents atomes d'oxygène dans ces MOF.

Le dernier chapitre expose les travaux de caractérisations portant sur le cluster métallique de l'UiO-66(Zr) et de l'UiO-67-NH₂(Zr) par la RMN des solides du zirconium-91. L'observation par RMN de ce noyau dans ces MOF représente un défi, compte tenu de son faible rapport gyromagnétique et sa faible abondance naturelle. Néanmoins, cette observation RMN a pu être réalisée en combinant très hauts champs magnétiques et basse température. Nous avons utilisé la RMN des noyaux ⁹¹Zr pour sonder la stabilité des MOF en présence de vapeur d'eau.

La conclusion de ce manuscrit présente les perspectives envisagées pour ce travail et les premiers résultats obtenus pour l'élaboration de MOF sous forme de couches minces pour des composés de la famille des UiO(Zr), ainsi que les applications visées pour ces couches minces dans le domaine de la microélectronique ou comme capteur pour la détection de gaz.

Référence

[1] R. Giovine, « Utilisation de méthodes avancées en RMN des solides pour la caractérisation de matériaux de type Metal-Organic Framework : Étude de transformations structurales et des effets de la vapeur d'eau », Lille, **2018**.

Chapitre I

Étude bibliographique

Chapitre I – Étude bibliographique

1 Les Metal-Organic Frameworks, des matériaux nanoporeux

1.1 Généralité sur les matériaux poreux

Les matériaux poreux sont des composés présentant une porosité structurale, c'est-à-dire que l'on peut observer de nombreuses cavités ou canaux dans leur structure tridimensionnelle. Les pores peuvent être plus ou moins homogènes et réguliers en fonction du matériau. L'existence de ces réseaux poreux confère à ces matériaux de nombreuses propriétés intéressantes telles qu'une grande surface spécifique ou des capacités de stockage et de séparation de gaz. L'*International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) a établi une classification permettant de distinguer les matériaux poreux en trois catégories en fonction du diamètre des pores (ϕ_p) internes^{1,2} (Figure 1):

- ❖ Les solides macroporeux ($\phi_p > 50$ nm),
- ❖ Les solides mésoporeux (2 nm $< \phi_p < 50$ nm),
- ❖ Les solides microporeux ($\phi_p < 2$ nm).

Ces trois classes de matériaux peuvent être regroupées sous le nom de matériaux nanoporeux.

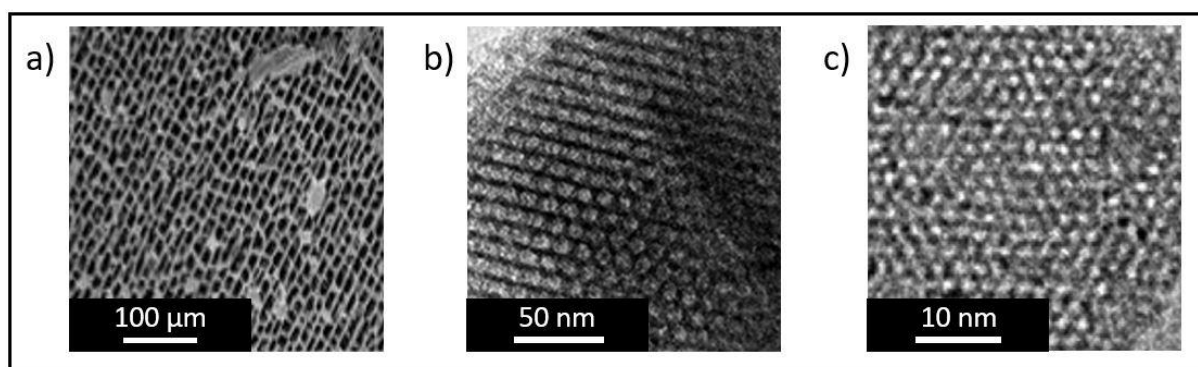


Figure 1 : Images MEB et TEM de trois matériaux poreux présentant une taille de pores différentes : a) Une silice à structure monolithique en nid d'abeille³ avec des tailles de pores de 10 μ m ; b) Un carbone mésoporeux⁴ avec des tailles de pores de 10 nm ; c) Une zéolite⁵ avec des tailles de pores inférieures à 2 nm.

De plus, ces matériaux poreux peuvent être classés par rapport à leur régularité structurale (Figure 2). On peut distinguer :

- (i) les matériaux cristallins qui présentent un arrangement tridimensionnel périodique à l'échelle atomique comme les zéolites⁶ et les Metal-Organic Frameworks (MOF)⁷.
- (ii) les matériaux ordonnés qui ne présentent en générale pas de caractère cristallin mais qui ont des pores géométriquement bien définis tels que les silices mésoporeuses⁸.
- (iii) les matériaux poreux amorphes qui présentent une structure atomique désordonnée à longue échelle, des formes irrégulières et également une large distribution de la taille de leurs pores,

allant des micropores jusqu'aux macropores. Ces matériaux poreux amorphes comprennent notamment les silices poreuses^{9,10}, le verre Vycor¹¹ ou les charbons actifs⁴.

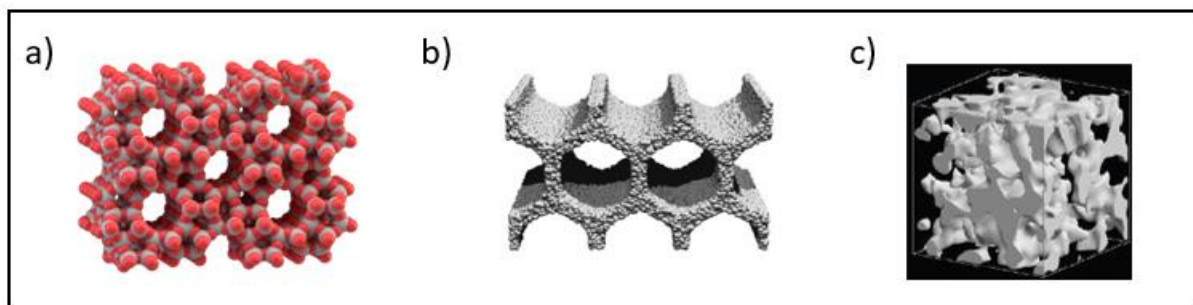


Figure 2 : Exemples de matériaux poreux avec un réseau poreux de nature différente : a) un matériau cristallin (une zéolite)⁶ ; b) un matériau ordonné (une silice mésoporeuse)⁸ ; c) un matériau amorphe (verre Vycor)¹¹

Il est possible de différencier deux catégories de matériaux poreux en fonction de leur composition chimique : d'une part, les matériaux poreux organiques comme les *Covalent Organic Frameworks* (COF), d'autre part, les matériaux poreux inorganiques, incluant les aluminophosphates (AlPO_4), les oxydes (titane, zircon ou à base de silice) ou encore les sulfures, et enfin les composés hybrides organo-minéraux tels que les organo-siliciques ou les Metal-Organic Frameworks (MOF) possédant des fonctionnalités et des structures très variées. Mes travaux de thèse ont porté sur la synthèse et la caractérisation de ces matériaux de type MOF.

1.2 Les MOF : composés hybrides organiques-inorganiques

Les composés hybrides organiques-inorganiques poreux, sont des matériaux nanoporeux cristallins relativement récents. Les premiers travaux sur ces composés ont été publiés en 1989 par Robson et *al.*¹². Le terme de « Metal-Organic Frameworks », caractérisant ces composés, date de 1995 et ces matériaux sont étudiés comme une classe à part entière depuis le début des années 2000. La curiosité de la communauté scientifique à propos des MOF a été suscitée par la publication du groupe d'Omar Yaghi¹³ portant sur la synthèse d'un MOF, appelée MOF-5, présentant des tailles de pore très élevées correspondant à deux porosités différentes (11,0 Å pour la plus petite et 15,1 Å pour la plus grande). S'en est suivi une augmentation importante des publications portant sur l'étude des matériaux hybrides poreux ce qui témoigne de l'intérêt de la communauté scientifique pour cette nouvelle famille de matériau¹⁴.

1.2.1 Structure et stabilité des MOF

Structure et classification :

Un Metal-Organic Frameworks est constitué de groupements inorganiques que l'on nomme SBU (*Secondary Building Unit*) qui vont être reliés les uns aux autres par des ligands organiques. Pour que ce polymère de coordination cristallin se forme, il est indispensable que le ligand possède au minimum deux fonctions coordinantes lui permettant de faire le lien entre deux SBU. Le ligand va donc servir d'espaceur dans la structure provoquant la porosité au matériau. La Figure 3 montre la représentation schématique d'un MOF.

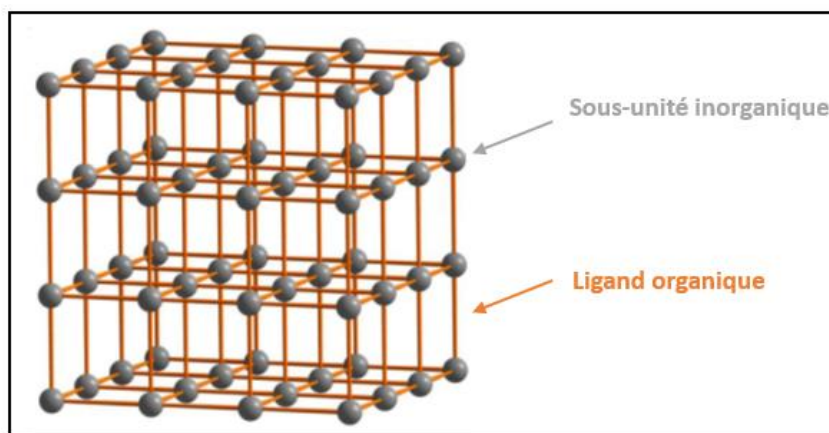


Figure 3 : Représentation schématique d'un MOF avec en gris la partie inorganique et en orange la partie organique du matériau.

En 2004, Kitagawa et *al.* ont proposé une classification pour les matériaux hybrides organiques-inorganiques en 3 catégories (Figure 4)^{14,15}. Ce classement permet de différencier ces composés selon leur comportement lors de l'adsorption et la désorption de molécules. Dans les matériaux de première génération, on retrouve des espèces possédant une porosité dite non permanente, c'est-à-dire que lors de la désorption de molécules présentes dans les pores (majoritairement du solvant), le matériau s'effondre.

Dans la seconde génération, Kitagawa a regroupé des espèces présentant une structure cristalline assez stable et une porosité permanente, qui peut être utilisée après la désorption des molécules hôtes. Cette catégorie de matériau peut être assimilée aux zéolites car ils présentent également une bonne stabilité thermique et mécanique. Cependant, dans les zéolites, cette stabilité est due à la présence de liaisons covalentes fortes Si-O au sein de leur réseau cristallin ce qui entraîne une flexibilité très limitée.

Pour terminer, la dernière génération possède une structure poreuse flexible ou « dynamique » qui répond de manière réversible à des stimuli externes (température¹⁶, adsorption de liquides ou de gaz^{17,18}, pression mécanique¹⁹ ou lumière²⁰). La taille des pores est fonction du stimulus. Cette catégorie comprend certains MOF ayant des charpentes flexibles. Effectivement, la structure cristalline des MOF comprend des liaisons covalentes fortes au sein des ligands organiques mais également des liaisons de nature plus faibles comme les liaisons hydrogènes, les liaisons de coordination ou le π -stacking²¹. Ce phénomène de flexibilité a d'ailleurs été très largement étudié par l'équipe de G. Férey^{22,23} dans les systèmes MIL-53 et MIL-88. L'évacuation des molécules adsorbées (eau, ligands de synthèse résiduels, ...) modifie les positions atomiques et conduit à un changement de volume de la maille de l'ordre de 40% pour le MIL-53 et d'environ 300% pour le MIL-88d. Ce phénomène est nommé respiration (ou *breathing effect*).

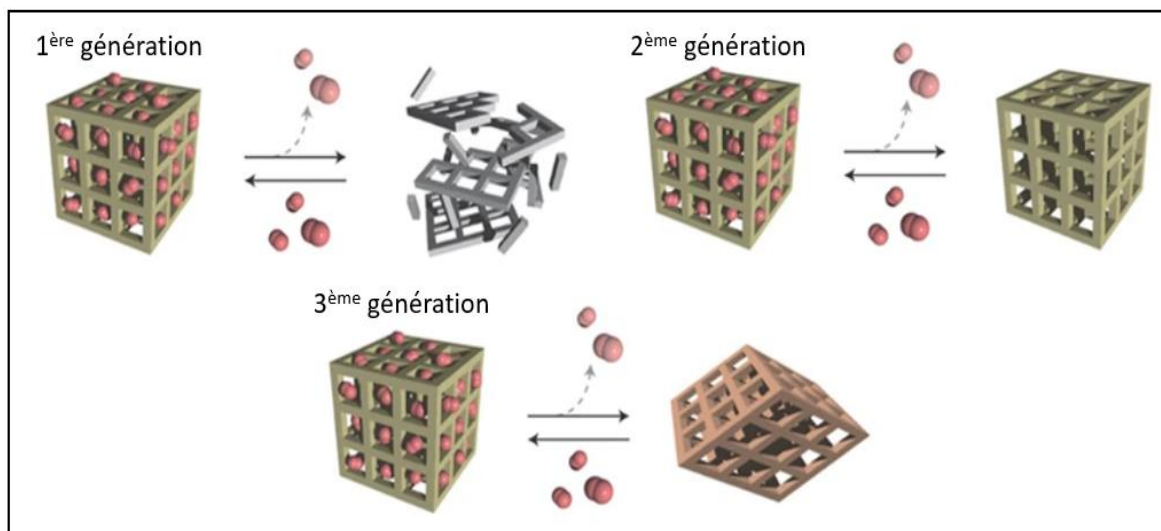


Figure 4 : Illustration des trois générations de MOF dans la classification proposée par Kitagawa et al.¹⁴ par rapport à leur comportement face à la désolvatation¹⁵.

Plusieurs approches pour l'élaboration de nouveaux composés de type MOF (Figure 5) ont été proposées. G. Férey utilise la stratégie de chimie d'échelle (*Scale Chemistry*)²⁴, c'est-à-dire qu'il décrit les MOF comme étant l'assemblage de briques de topologies identiques mais de tailles différentes qui vont être assemblées en solution afin de former les différentes architectures des MOF (comme par exemple le MIL-100 et le MIL-101). Les équipes de Yaghi et O'Keeffe utilisent, eux, la stratégie de chimie isoréticulaire²⁵. Cette technique repose sur la substitution des ligands organiques d'un composé existant par d'autres ligands, qui peuvent être de tailles différentes ou bien même fonctionnalisés. Cette approche permet ainsi de moduler la porosité et la réactivité des matériaux. Enfin, il existe une autre approche développée par l'équipe de Cohen²⁶, appelée modification post-synthétique (PSM = *Post-Synthesis Modification*), qui consiste, une fois le MOF synthétiser, à modifier ses ligands par des réactions de chimie covalente.

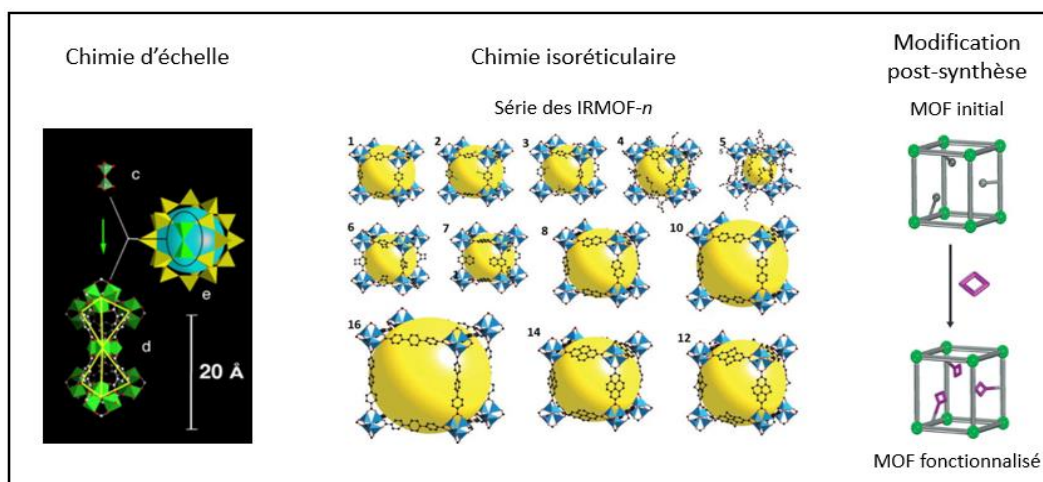


Figure 5 : Illustration des concepts de chimie d'échelle²⁴ et de chimie isoréticulaire²⁵ pour la série des IRMOF-n et des modifications post-synthèse²⁶.

Stabilité thermique et stabilité à l'eau :

En 2019, il y avait 75 600 structures MOF enregistrées dans la base de données Cambridge Data Centre (CSD).²⁷ Cependant, nombre d'entre elles ont un intérêt limité en raison du fait de leur faible stabilité thermique, mécanique ou chimique²⁸. Par exemple, le MOF-5 est très instable dans l'air à cause de l'humidité présente²⁹, tandis que le HKUST-1 se dégrade en présence de vapeur d'eau³⁰. L'eau hydrolyse les liaisons M-O, conduisant à la formation d'oxydes et/ou hydroxydes et l'effondrement de la structure poreuse.

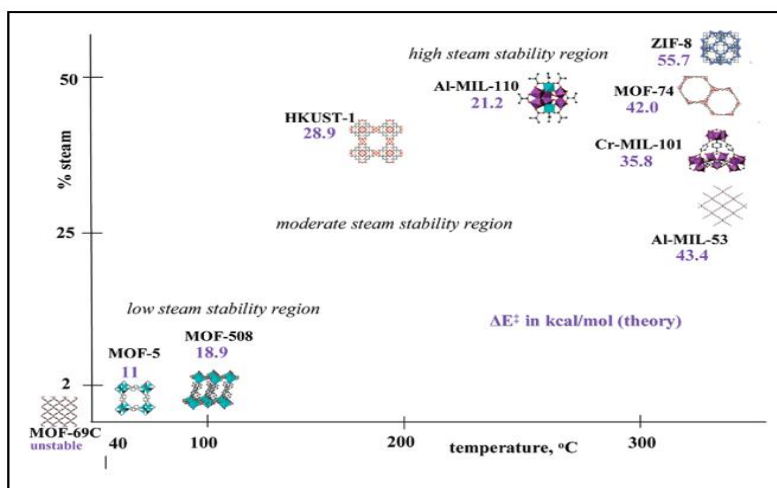


Figure 6 : Représentation graphique de la stabilité des MOF vis-à-vis de l'eau évaluée par Low et al.³¹ La valeur en violet équivaut à l'énergie d'activation (kcal.mol⁻¹) calculée dans le cas d'un endommagement par déplacement de ligand.

Plusieurs facteurs influencent la stabilité des MOF. En particulier, plus la liaison métal-ligand est forte, plus le MOF est stable. Low et al. ont notamment étudié expérimentalement et théoriquement la stabilité hydrothermale d'une série de MOF (Figure 6)³¹. Ils ont notamment montré que la stabilité du MOF augmente avec la valence du cation en multipliant les liaisons de coordinations. Par exemple, le MIL-101(Cr) ou le MIL-53(Al) sont des MOF à base de métaux hexacoordinés trivalents dont la stabilité hydrothermale est bonne. Un autre facteur influençant la stabilité chimique des MOF est la fonctionnalisation de MOF avec des fonctions hydrophobes comme les groupements alcoyles (•O-R) par exemple^{32,33}. Une autre stratégie pour augmenter la stabilité des MOF en présence d'eau consiste à introduire des liaisons hémilabiles "sacrificielles" dans les MOF. Cette stratégie a notamment été démontrée dans le cas du HKUST-1. L'introduction de liaisons faibles sacrificielles permet au MOF de conserver sa structure pendant plus d'un an au contact de l'eau, contrairement au MOF non modifié³⁴.

Outre la stabilité vis-à-vis de l'eau, la stabilité thermique des MOF est d'une grande importance pour certaines applications. À haute température, la structure du MOF peut être altérée et des oxydes métalliques peuvent se former. De manière générale, la stabilité thermique des MOF ne dépasse pas 250-350 °C pour la plupart des composés³⁵⁻³⁸ mais il existe certains composés qui peuvent se décomposer à plus haute température (environ 450 °C pour l'UiO-66(Zr)³⁹ et 500 °C pour le MIL-53(Al)⁴⁰ par exemple). Au cours de ce travail de thèse, nous avons notamment étudié la stabilité thermique de

la famille des UiO(Zr), qui sont parmi les plus performants en matière de stabilité thermique et chimique.

Cas des MOF carboxylate à base de zirconium (exemple de l'UiO-66(Zr)) :

Le premier composé de cette famille qui a été étudié, l'UiO-66(Zr), a été découvert en 2008 par des chercheurs de l'Université d'Oslo⁴¹. La partie inorganique de l'UiO-66 est composée d'hexamères de zirconium de formule $Zr_6O_4(OH)_4$. Cette brique inorganique Zr_6 a été étudiée de façon isolée sous forme de composé moléculaire⁴². Chaque cluster métallique est relié à douze autres briques par des ligands téréphthalates $C_6H_4(COO^-)_2$ (Figure 7). La structure de ce solide est donc analogue à celle d'un composé cubique à face centrée si la brique inorganique Zr_6 est remplacée par un atome unique. La force de la liaison Zr-O et le nombre de liaisons de coordination confèrent à l'UiO-66(Zr) ces stabilités thermiques et chimiques exceptionnelles. Ce MOF comprend des cavités octaédriques et tétraédriques, conduisant à une surface spécifique BET pouvant atteindre des valeurs supérieures⁴³ à $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

Lors de la synthèse de ces composés, il est possible d'ajouter des modulateurs⁴⁴ tel que l'acide formique ou l'acide chlorhydrique par exemple. Ces modulateurs peuvent améliorer la taille des cristallites et induire des défauts ou sélectionner des phases spécifiques.

Dans le cluster métallique, chaque atome de zirconium (6 au total dans un cluster) est entouré par huit oxygènes, définissant un anti-prisme à base carrée. Ces huit oxygènes peuvent être scindés en deux parties : la première regroupe quatre oxygènes qui sont partagés avec deux autres zirconiums pour former des ponts $\mu_3\text{-OH}$ et $\mu_3\text{-O}^{2-}$ qui conduisent à la brique hexamérique. La seconde regroupe les quatre oxygènes externes apportés par les pinces carboxylates du ligand organique. Ces oxygènes sont également reliés à deux autres zirconiums.

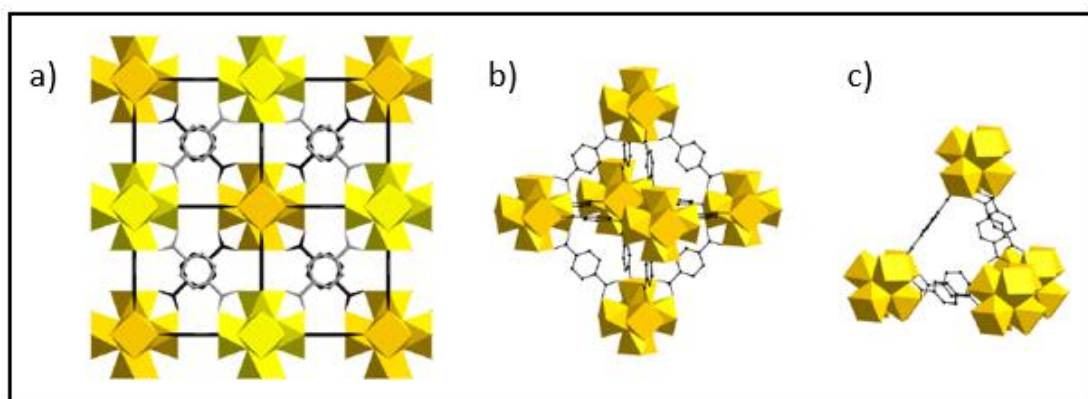


Figure 7 : Illustration de la structure du composé UiO-66(Zr) : a) la structure élargie du MOF, b) la cage octaédrique et c) la cage tétraédrique. Les anti-prismes à base carré ZrO_8 se regroupant sous la forme d'hexamères sont représentés en jaune.

Si le cluster métallique est identique pour tous les MOF à base de zirconium, ils diffèrent par la nature du ligand organique, qui peut comprendre plusieurs cycles benzéniques ou différentes fonctions organiques. Par exemple, l'UiO-66(Zr), représenté sur la Figure 7, est formé à partir de l'acide

téréphtalique. Mais nous avons également étudié la stabilité thermique et chimique d'autres MOF de la même famille qui sont l'UiO-67-NH₂(Zr) et l'UiO-67-(NH₂)₂.

1.2.2 Des propriétés aux applications

Les MOF sont des matériaux attractifs du fait de leurs nombreux atouts comme la cristallinité, la surface spécifique et la flexibilité. En outre, la diversité structurale de ces composés, incluant la possibilité de modifications post synthétique, permet d'envisager des applications différentes en fonction des propriétés recherchées. Par exemple, les MOF peuvent être utilisés pour la séparation de gaz⁴⁵, leur purification et leur stockage⁴⁶, la catalyse^{47,48}, les capteurs⁴⁹ ou en médecine pour l'administration de médicament⁵⁰. Au vu de ces applications potentielles, BASF a commencé, il y a une dizaine d'année, la production industrielle de certains MOF appelés Basolite⁵¹ et est maintenant suivi par beaucoup d'entreprises comme NuMat Technol., NovoMOF, Nanoshel, etc ... Les recherches d'aujourd'hui se concentrent sur le développement de processus efficaces qui tirent parti des caractéristiques exceptionnelles des MOF pour être utilisés à l'échelle du procédé.

Le coût des MOF dépend principalement du coût des matières premières telles que la source de métal, les liants, les solvants et les additifs. Généralement, c'est le ligand organique qui est la partie la plus coûteuse d'un MOF puis vient le solvant car on utilise généralement le N,N-diméthylformamide (DMF) et enfin la source métallique⁵². Évidemment cela dépend du composé synthétisé. Un MOF à base d'indium aura un coût très important en raison du prix de ce métal (autour de 200 \$ le kilogramme cette année). De nombreux groupes de recherche essaient d'utiliser des matières premières alternatives moins chères pour réduire les coûts mais également des matières permettant de faire une chimie plus verte. Cela est nécessaire pour l'utilisation des MOF à l'échelle industrielle. Plusieurs solutions sont étudiées afin de réduire le prix de ces matériaux :

- i) Idéalement, le produit devrait être synthétisé dans de l'eau, qui est non seulement un solvant « vert » mais qui réduit également le risque de manipulation lors de la transposition à plus grande échelle des produits⁵³. A défaut, la simple réduction de la quantité de solvant sans compromettre la qualité du produit permettrait de réduire les déchets et les coûts (cette stratégie a été utilisée dans les travaux présentés ici).
- ii) Utiliser un agent de liaison couramment disponible tel que le téréphtalate : le téréphtalate est largement utilisé dans les matières plastiques en PET (polyéthylène téréphtalate)^{54,55}, une industrie très importante, ce qui augmente sa disponibilité et réduit son prix.

1.3 Les couches minces de MOF

Les composés de type MOF sont largement étudiés sous forme de poudre microcristallines. Mais, de potentielles nouvelles applications des MOF sont apparues récemment nécessitant leur élaboration sous forme de couches minces⁵⁶⁻⁵⁹. Par exemple, les MOF pourraient servir de matériaux pour l'industrie microélectronique avec la possibilité d'être stable, bon marché et mécaniquement flexible. En effet, un tel composé poreux greffé sur une surface permet de conférer de nouvelles fonctionnalités au substrat en chargeant les pores avec des molécules fonctionnelles (colorants, aimants, nanoparticules). La fabrication de dispositifs électroniques incorporant des MOF en tant que matériaux actifs a montré des performances et une stabilité améliorées⁶⁰⁻⁶². Ainsi, les travaux d'élaboration de MOF sur divers substrats solides ont rapidement commencés⁵⁷. Ce travail s'est à l'origine directement

inspiré de la croissance ou du dépôt de couches minces de zéolite ou d'autres matériaux poreux mais amorphes sur des supports solides⁶³.

De nombreuses stratégies d'élaboration de films de MOF ont été étudiées^{57,59,64,65}. À ce jour, la technologie la plus largement utilisée est la croissance directe (*in situ*) par voie solvothermale, ce qui correspond à la méthode classique de synthèse des MOF. Il s'agit d'une méthode efficace, relativement rapide, économique et facile à mettre en œuvre. Le support est simplement introduit dans le milieu réactionnel. Le principal problème de cette technique est qu'elle amène potentiellement à des couches minces possédant des défauts. Il existe également d'autres techniques⁵⁷ pour obtenir des MOF sous la forme de couches minces. De façon non exhaustive, nous pouvons notamment citer la technique de dépôt de revêtements de MOF sur des substrats d'alumine, de silice ou de carbone⁶⁶ ou encore la technique de dépôt de MOF sur des substrats modifiés par des monocouches organiques auto-assemblées⁶⁷ ou enfin les dépôts par épitaxie liquide couche par couche de MOF⁶⁸.

D'autres stratégies ont vu le jour dans le but d'obtenir une couche mince sans défaut, en utilisant des précurseurs en phase vapeur⁶⁹. Ce procédé de dépôt par voie vapeur consiste généralement en trois étapes (Figure 8) : le précurseur est tout d'abord vaporisé puis transporté ce par un gaz vecteur, avant d'être déposé sur le substrat. Autour de ce schéma de base, un grand nombre d'autres procédés existent. Ils peuvent être regroupés dans deux grandes catégories qui sont les dépôts physiques en phase vapeur (PVD) ou les dépôts chimiques en phase vapeur (CVD). La technique PVD est un procédé purement physique dans lequel le précurseur est identique au matériau déposé, c'est un domaine peu exploré pour l'élaboration de MOF en raison de leur décomposition thermique à des températures supérieures à 300 – 500°C. Néanmoins, certains MOF ont déjà été réalisés par cette méthode. C'est le cas d'un MOF à base d'euporium associé à des ligands 2-méthylimidazole, obtenu par ablation laser à impulsions courtes⁷⁰. À l'inverse, le procédé CVD comprend tous les processus de dépôt en phase vapeur qui impliquent des réarrangements de liaisons chimiques. En d'autres termes, les matériaux sont déposés par réaction chimique des précurseurs avec le substrat, avec le film en croissance et/ou entre eux.

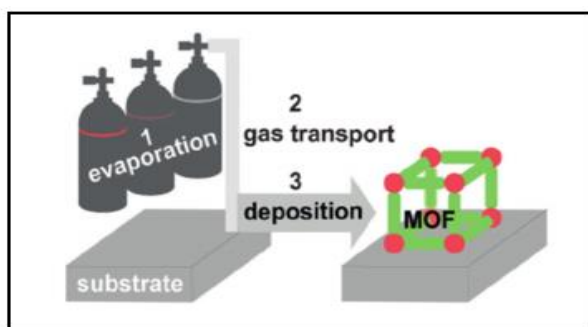


Figure 8 : Schéma de la stratégie générale pour l'élaboration de composé MOF par la déposition en phase vapeur, en 1) évaporation des précurseurs, en 2) transport des précurseurs à travers un gaz vecteur et en 3) déposition sur le substrat pour la croissance du MOF.

Parmi l'ensemble des méthodes répertoriées ci-dessus, c'est la méthode ALD-CVD (*Atomic Layer Deposition – Chemical Vapor Deposition*) qui a été retenue pour ces travaux de thèses. Ce procédé

comprend deux étapes : le dépôt d'oxyde métallique (ALD) et le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) qui seront décrites dans les perspectives de ce manuscrit. En principe, cette méthode produit un film uniforme, lisse et continu. En outre, l'ALD permet d'avoir un contrôle sur l'épaisseur des films mais également sur la croissance de la couche mince de l'oxyde métallique. La CVD permet, quant à elle, de créer un film uniforme d'épaisseur contrôlée. De plus, l'étape de CVD permet de manipuler le ligand organique sous forme de vapeur, éliminant ainsi certaines limitations obtenues avec la méthode solvothermale, notamment : (1) la possibilité que des ions métalliques forment un substrat dissout, et (2) que le dépôt de MOF réagisse dans la solution, formant une nucléation homogène des particules MOF indésirables dans la solution plutôt que sur le substrat.

L'élaboration de couches minces de MOF par des techniques d'ALD et CVD étant relativement récent⁷¹ (2014), il n'existe que peu de publications sur le sujet. Le groupe de R. Ameloot a réussi à déposer du ZIF-8 d'une épaisseur d'environ 200 nm au maximum par le procédé d'ALD-CVD. Le ZIF-8 est formé d'une partie métallique composée d'atomes entre eux par le 2-méthylimidazole⁷² (Figure 9 – a). Ils sont donc partis de précurseurs métalliques vaporisés afin de former l'oxyde de zinc dense sur le substrat, puis ils ont vaporisé le 2-méthylimidazole, qu'ils ont transporté à l'aide d'un gaz vecteur jusqu'au dépôt d'oxyde de zinc, afin de faire croître le ZIF-8. Au cours de leurs travaux, ils ont ainsi vérifié la bonne formation de leur composé en utilisant diverses techniques de caractérisations (Figure 9 – b, c, d et e) que ce soit la diffraction des rayons X sur films minces, la microscopie électronique à balayage, en transmission ou la microscopie à force atomique.

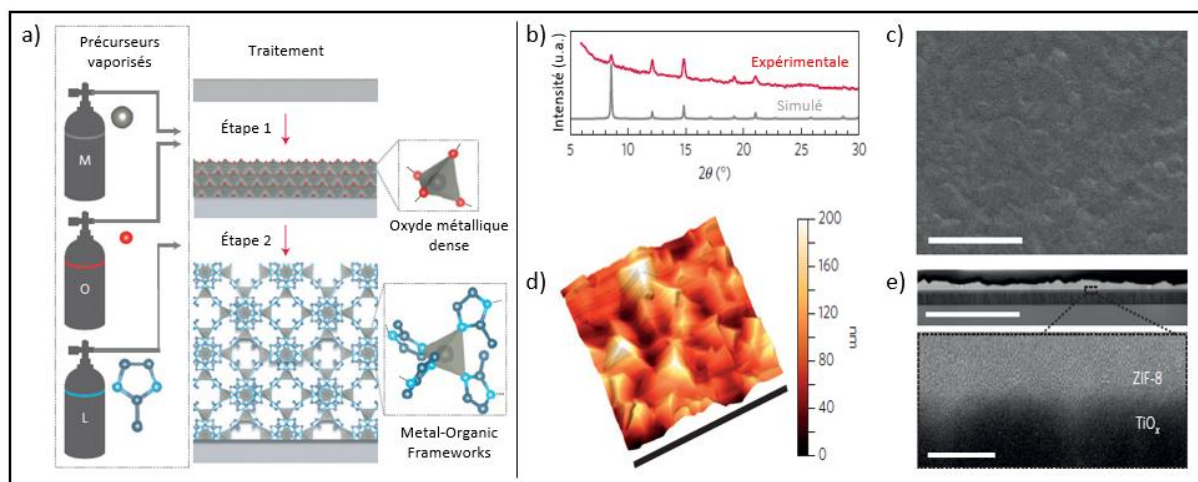


Figure 9 : a) Illustration de la technique CVD pour le dépôt de ZIF-8 ; b) Diffraction des rayons X du composé obtenu ; c - e) Imagerie MEB, AFM et TEM de la couche mince de ZIF-8. Figure adaptée de la publication de I. Stassen et al.⁷².

2 Apport de la RMN des solides dans la caractérisation des MOF

2.1 Généralités

La structure des composés de type MOF a été étudiée par de nombreuses techniques de caractérisation, dont la diffraction de rayons X, la spectroscopie infra-rouge, ou la microscopie

électronique. Cependant, la RMN des solides⁷³ apporte des informations uniques sur la structure à l'échelle atomique de ces matériaux⁷⁴⁻⁸¹. Elle permet :

- la résolution structurale de nouvelles phases en complément de la diffraction des rayons X⁸²,
- de localiser des molécules adsorbées dans les pores des matériaux⁸³,
- d'identifier des défauts structuraux⁸⁴,
- de caractériser les interactions de ces espèces avec la charpente⁸⁵⁻⁸⁷,
- d'obtenir des informations sur la dynamique⁸⁸.

Cette partie présente une sélection d'exemples récents d'études RMN sur des MOF qui fournissent des informations précieuses sur la structure de ces derniers.

2.2 Les noyaux observés

2.2.1 Les noyaux de spin-1/2 : ^1H et ^{13}C

La RMN permet d'observer facilement les ligands organiques via les noyaux ^1H ($S = 1/2$; A.N. = 99,99 %) et ^{13}C ($S = 1/2$; A.N. = 1,07 % ; 100,6 MHz à 9,4 T), qui sont des noyaux de spin-1/2 ayant des propriétés RMN favorables. De manière générale, grâce à ces isotopes, il est possible de sonder la charpente du MOF, d'identifier d'éventuels défauts⁸⁹⁻⁹¹, et localiser les groupements fonctionnels⁹². Par exemple, le MOF UiO-66(Zr) originel (-H) et fonctionnalisé (-NH₂, -OH et -Br), (Figure 10) a été étudié par RMN ^1H et ^{13}C par Devautour-Vinot et *al.*⁹³. L'attribution des signaux a été obtenue notamment par des calculs théoriques de la théorie de la fonctionnelle de la densité (density functional theory, DFT, en anglais) mais également des expériences 2D de corrélation homonucléaire ^1H Double-Quantum-Simple-Quantum (DQ-SQ). L'ensemble de ces techniques ont permis de valider des modèles structuraux proposés pour ces composés.

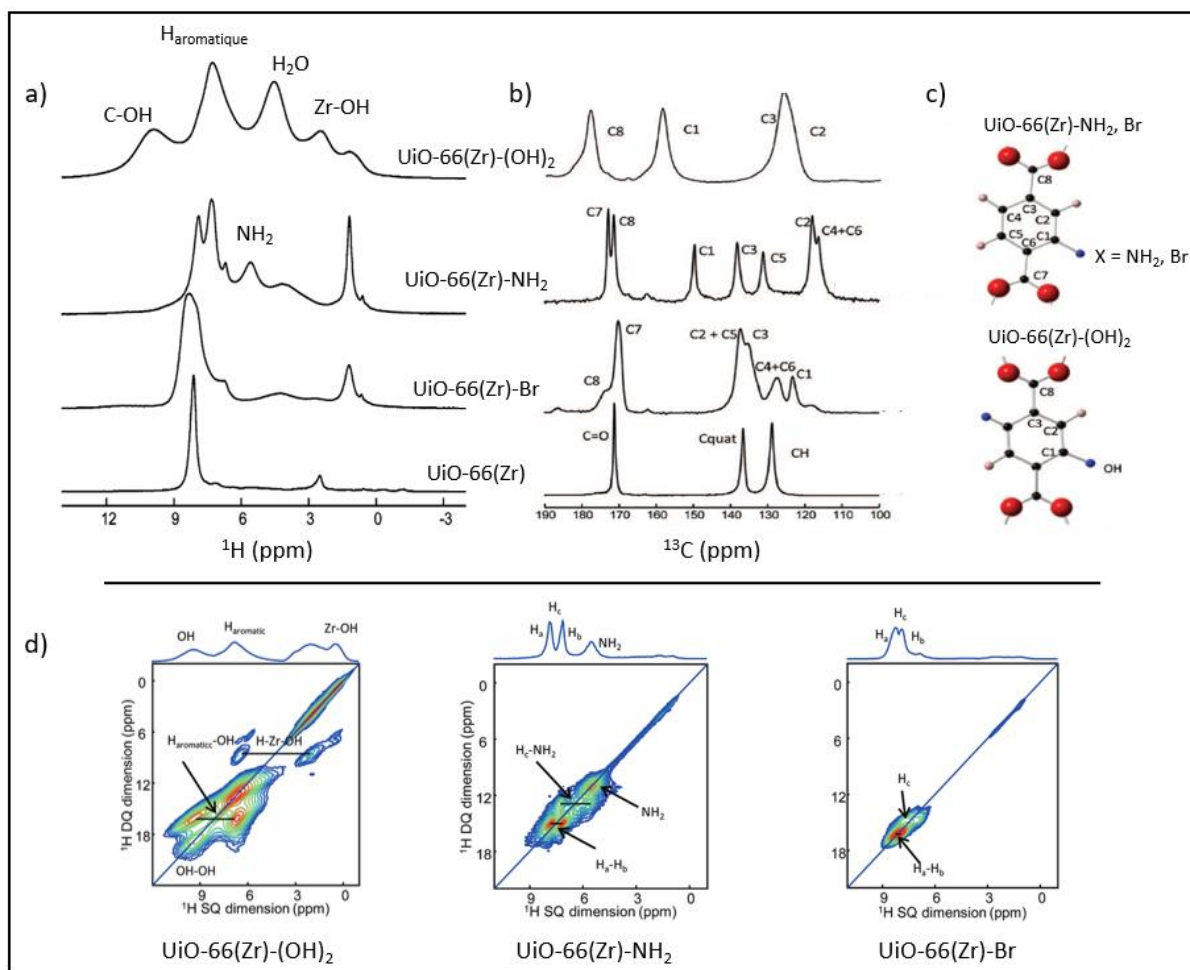


Figure 10 : a) Spectres RMN ¹H enregistrés à 18,8 T et à une fréquence de rotation à l'angle magique (ν_R) de 62,5 kHz ; b) Spectres RMN avec transfert ¹H → ¹³C par polarisation croisée dans les conditions de rotation à l'angle magique (cross-polarization under magic-angle spinning, CPMAS, en anglais) enregistrés à 11,7 T et $\nu_R = 10$ kHz ; c) Représentation des différents ligands fonctionnalisés présents dans ces structures avec la numérotation des atomes et d) Spectres DQ-SQ pour les trois composés possédant des groupements fonctionnels. Figure adaptée de la publication de Devautour-Vinot et al.⁹³.

Une autre étude portant sur l'UiO-66(Zr) peut être citée. Il s'agit des travaux de Nandy et al.⁹⁴, dans laquelle les scientifiques ont cherché à attribuer les résonances RMN ¹H et ¹³C de molécules (l'acétone, le méthanol et le cyclohexane) adsorbées à l'intérieur des pores de UiO-66(Zr). Ils ont démontré que le cyclohexane s'adsorbe préférentiellement dans les pores tétraédriques de l'UiO-66(Zr), tandis que l'acétone et le méthanol s'adsorbent sur les groupements Zr-OH des clusters métalliques de manière plus complexe. Ils ont ainsi développé une méthode pouvant être utilisée pour sonder les sites d'adsorption moléculaire et la saturation des pores du matériau avec des adsorbats sélectionnés.

Bien d'autres composés MOF de la famille des UiO(Zr) ont été étudiés par la RMN ¹H et ¹³C. Nous pouvons notamment citer les études de Li et al.⁹⁵ ainsi que celle de Lawrence et al.⁹⁶ portant sur le composé UiO-67(Zr). La différence entre l'UiO-66(Zr) et ce MOF est la présence dans le ligand

organique (4,4'-biphenyldicarboxylate) d'un deuxième cycle benzénique allongeant très nettement l'écartement entre les clusters de zirconiums.

La première étude s'est servie de la spectroscopie RMN des solides afin d'explorer les interactions entre les alcanes légers, notamment le méthane, l'éthane et le propane, et l'UiO-67(Zr) à température ambiante. Ils ont ainsi mis en évidence la présence d'interactions hôte-invité entre les alcanes légers et la structure de l'UiO-67(Zr) grâce à des expériences de corrélation homonucléaire bidimensionnelle de diffusion de spin ^1H - ^1H et de corrélation hétéronucléaire (HETeronuclear CORrelation, HETCOR, en anglais) ^1H - ^{13}C avec diffusion de spin. Ils ont ainsi constaté que le méthane diffuse plus facilement dans la structure du MOF par rapport à l'éthane et au propane. Enfin ils ont montré que le méthane présent dans les pores se situe préférentiellement à proximité des clusters métalliques tandis que les deux autres molécules sont au centre des pores du fait de l'encombrement stérique.

La deuxième étude, quant à elle, portait sur l'étude de la stabilité de l'UiO-67(Zr) dans le temps. Les scientifiques ont ainsi suivi grâce à la RMN des solides l'évolution de l'état de la structure du composé à différents temps (après synthèse, après 4 jours et au bout d'un mois). Ils en ont conclu que même à la suite d'une bonne activation du composé, ce qui traduit une bonne cristallinité ainsi que des pores quasiment vides, le matériau commence à se détruire du fait de l'hydrolyse de ces liaisons entre le métal et le ligand au bout d'un mois.

2.2.2 Les noyaux quadripolaires

2.2.2.1 ^2H

La RMN permet d'avoir accès aux effets dynamiques liés aux cycles grâce au deutérium ($S = 1$; A.N. = 0,01 % ; 61,4 MHz à 9,4 T). L'étude de la rotation rapide des cycles benzéniques du ligand téréphtalate, précédemment deutéré, dans le composé d_4 -MOF-5 est une des premières études dans ce domaine⁹⁷. Il a été observé que les cycles du ligand organique sont immobiles à basse température tandis qu'au-dessus de 298 K, une rotation rapide de 180° a lieu. En utilisant la RMN ^2H , il a donc été possible de suivre cette rotation puisque la forme des raies sur les spectres est liée à la réorientation des cycles. L'année dernière, des chercheurs ont placé dans les pores du MIL-53(Al)⁹⁸ des molécules de xylène (ortho et para) enrichies en deutérium afin d'étudier leurs mouvements au sein des pores. Ces travaux ont permis de démontrer la plus grande mobilité de l'*o*-xylène par rapport au *p*-xylène. Cette différence de mobilité peut expliquer pourquoi le MIL-53(Al) peut être utilisé pour séparer les isomères du xylène.

En ce qui concerne les composés étudiés pendant ma thèse, les premières publications portant sur le composé UiO-66(Zr) étudiés par la RMN du deutérium remontent à 2012⁹⁹. Les auteurs ont étudié la mobilité du cycle benzénique du ligand téréphtalate en fonction de la température. Le cycle peut tourner autour de l'axe formé par les fonctions acides carboxyliques provoquant des déformations des raies ^2H (Figure 11). De plus, ces travaux indiquent qu'à basse température la plupart des fenêtres microporeuses du MOF sont essentiellement fermées et que d'autre part, certaines molécules volumineuses (comme les xylènes ou la caféine) vont pouvoir être adsorbées dans la phase liquide au-dessus de 300 K, où la plupart des ligands sont en rotation rapide. La température joue donc un grand rôle important et doit être prise en compte lorsque l'on souhaite utiliser des composés hybrides poreux pour faire de la séparation.

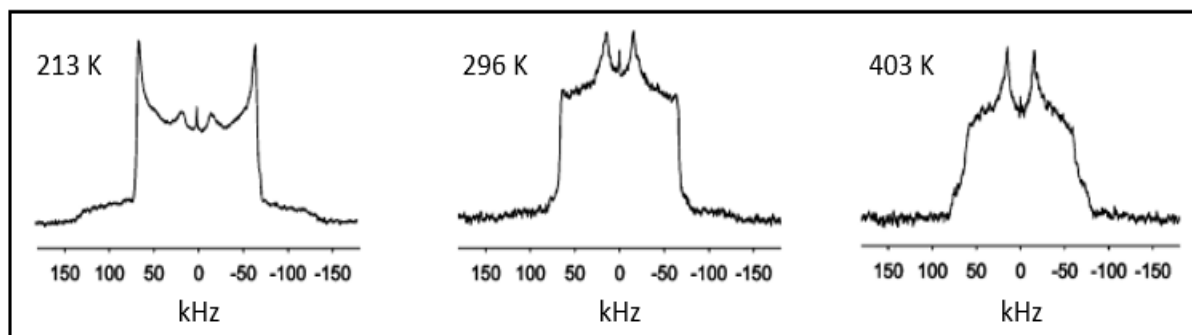


Figure 11 : Reproduction des spectres ^2H enregistrés sur l'UiO-66(Zr) à 213 K à gauche, à 296 K au centre et à 403 K à droite d'après les travaux de Kolokolov et al.⁹⁹.

Plus récemment une étude portant sur l'UiO-66(Zr)¹⁰⁰ a mis en avant l'utilisation de la RMN ^2H afin de montrer l'existence de vibration de torsion avec une faible amplitude dans des composés saturés en benzène pour cela ils ont utilisé la relaxation en T_1 . Ils ont ainsi pu mettre en avant l'observation de deux types de temps de relaxation différent, l'un étant rapide et un deuxième plus lent. Grâce à des simulations, Khudozhnikov et al. ont pu montrer l'effet des vibrations de torsion sur le temps de relaxation lent tandis que le temps de relaxation rapide n'est pas affecté.

2.2.2.2 ^{17}O

La RMN de l'oxygène 17 ($S = 5/2$; 54,2 MHz à 9,4 T) n'est pas aisée du fait de la très faible abondance naturelle de cet isotope (A.N. = 0,04 %) mais elle s'avère très intéressante pour caractériser un grand nombre de matériaux^{101,102}. Un enrichissement isotopique en ^{17}O , généralement coûteux, est nécessaire pour enregistrer des spectres RMN dans des temps acceptables. Les premiers exemples de spectres RMN de l'oxygène 17 dans les MOF ont été obtenus pour le MOF-5(Zn) par Müller et al.¹⁰³ (Figure 12).

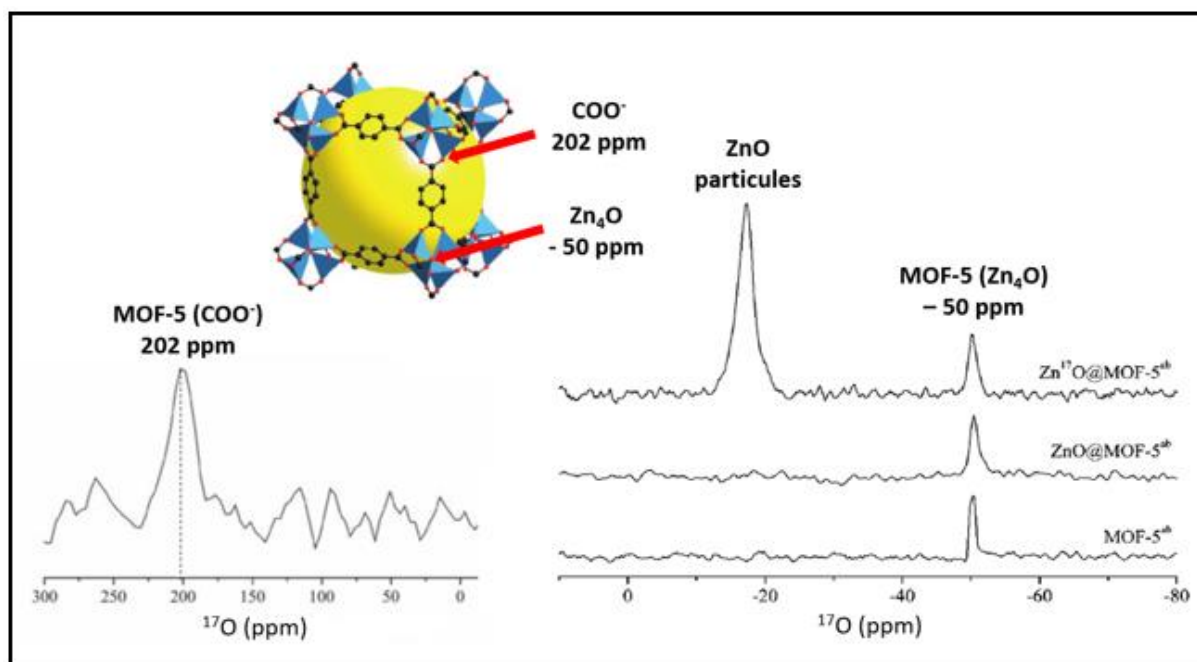


Figure 12 : Spectres RMN ^{17}O du MOF-5 d'après Müller et al.¹⁰³ après enrichissement du composé et chargement en nanoparticules de ZnO.

Dans cette publication, les auteurs ont montré la possibilité d'enrichir en oxygène-17 les pinces carboxylates du MOF à partir d'un ligand enrichi. Cet enrichissement conduit à un signal carboxylate autour de 200 ppm sur le spectre RMN ^{17}O . Ensuite, la croissance de particules de ZnO enrichies avec de l'eau enrichie (H_2^{17}O) dans les pores du matériau a été étudiée ainsi que leur effet sur la structure. Lors de ces tests, de l'échange au sein du MOF a pu être observé du fait de la présence d'oxygène-17 dans la brique ZnO_4 .

D'autres méthodes d'enrichissement en oxygène-17 ont été proposées plus récemment. Des enrichissements de précurseurs organiques et inorganiques d'intérêt a été montrés grâce à la mécanosynthèse¹⁰⁴. Cette méthode à l'avantage d'être rapide, efficace et économique (quelques microlitres d' H_2^{17}O utilisés suffisent pour enrichir les matériaux) et elle est donc très intéressante pour l'étude de l'oxygène-17 en RMN des solides. Au cours de cette thèse, une collaboration avec l'équipe de Danielle Laurencin, a permis d'enrichir le ligand téréphtalate pour la synthèse de l'UiO-66(Zr). Une description de ce procédé est détaillée dans le chapitre 3.

2.2.2.3 Autres noyaux exotiques

L'essor de techniques avancées en RMN a permis l'étude de noyaux plus exotiques qui initialement ne sont pas forcément évident à observer en RMN des solides. L'étude de ces nouveaux noyaux appliqués au MOF (^{25}Mg , $^{47/49}\text{Ti}$, ^{67}Zn ou encore ^{91}Zr pour ne citer qu'eux), nous permet d'aller plus loin dans la caractérisation de ces matériaux en s'intéressant aux clusters métalliques. Ces travaux novateurs^{105,106} ont permis l'étude de nombreux composés comme le α -Mg-formate, le MIL-125(Ti), le TIF-1(Zn) ou encore le MIL-140A.

L'un de ces noyaux a été étudié lors de ces travaux de thèse, il s'agit du zirconium-91. Ce noyau est difficile à observer en RMN du fait de ces caractéristiques ($S = 5/2$; A.N. = 11,22 % ; 37,2 MHz à 9,4 T). En raison du couplage quadripolaire au second ordre du ^{91}Zr , cet isotope présente des spectres très larges pour la majorité des matériaux. Ainsi, l'acquisition de spectres RMN ^{91}Zr nécessite des techniques RMN qui seront décrites dans le chapitre 4 de ce manuscrit.

2.3 Cas particulier des films minces

Les chercheurs utilisent le plus souvent des techniques de surface comme la diffraction des rayons X sur couche mince, la microscopie électronique à balayage (MEB), la microscopie à force atomique (AFM), la spectroscopie photoélectronique X (XPS)¹⁰⁷ ... Il existe très peu d'études utilisant la RMN des solides pour la caractérisation des couches minces. Ceci est principalement dû au manque de sensibilité de la RMN, qui rend difficile l'observation d'échantillons de faible volume tels que les films minces. Néanmoins, certaines études structurales des films minces sont menées grâce à la RMN. Afin d'améliorer la sensibilité, la polarisation nucléaire dynamique (*dynamic nuclear polarization*, DNP, en anglais) du carbone-13 a été utilisée sur des films minces de polymères¹⁰⁸ ou de diamants enrichis en ^{13}C élaborés par CVD¹⁰⁹ mais n'a pas été appliquée à ce jour pour l'étude des films minces de MOF. Nous pouvons également mentionner la caractérisation de couches minces à base de MOF préparées par ALD par la RMN de l'aluminium-27¹¹⁰. La composition des films minces de MOF a également été étudiée par spectroscopie RMN des solutions, après dissolution de ces films dans un solvant permettant d'obtenir des informations sur la quantité de ligand restant dans les pores des composés¹¹¹⁻¹¹³.

3 Les techniques RMN utilisées

3.1 Les techniques RMN usuelles à une dimension (1D)

Découplage hétéronucléaire :

Pour les solides, les interactions RMN anisotropes et l'absence de réorientation moléculaire rapide (mouvements browniens) conduisent à un élargissement des raies RMN. La rotation à l'angle magique (*Magic Angle Spinning*, MAS, en anglais)^{114,115} permet de s'affranchir de l'élargissement inhomogène des spectres due notamment à l'anisotropie de déplacement chimique. Cependant, les vitesses de rotation de l'échantillon ne sont généralement pas suffisantes pour éliminer totalement l'effet des couplages dipolaires hétéronucléaires ^1H - ^{13}C et ^1H - ^1H sur les spectres RMN. En outre, la technique MAS n'élimine pas les couplages J ^1H - ^{13}C qui ont une composante isotrope. Pour cette raison, les spectres RMN ^{13}C des MOF sont enregistré en appliquant une séquence de découplage hétéronucléaire pendant l'acquisition, qui permet de supprimer les couplages J et dipolaires ^1H - ^{13}C . Les séquences de découplage les plus couramment employées sont :

- Le découplage par onde continue (*Continuous Wave*, CW, en anglais)¹¹⁶. Il s'agit de la méthode de découplage la plus simple puisqu'elle consiste à irradier le spin abondant I à sa fréquence de Larmor, en utilisant une phase constante, pendant l'acquisition du signal du spin dilué S . Dans le cas d'interactions fortes entre I et S , cette technique demande d'utiliser des champs radiofréquences importants. Il est alors nécessaire de faire attention à ne pas chauffer l'échantillon de façon excessive.

Il faudra également faire attention aux sondes RMN puisqu'un découplage CW trop fort risque de les endommager lorsque les puissances transmises sont maintenues à des niveaux élevés pendant un temps long.

- Le découplage par train d'impulsions avec deux phases distinctes (*Two Pulse Phase Modulation*, TPPM, en anglais)¹¹⁷. Ce découplage comprend une série d'impulsions radiofréquence (RF) avec des angles de nutation d'environ 165° et des phases alternant entre + ϕ et - ϕ (avec ϕ compris entre 15 et 50°).

- Le découplage SPINAL-64 (*Small Phase INcremental ALternation*, avec 64 phases)¹¹⁸. Cette technique est une évolution du TPPM : les angles de nutation des impulsions sont toujours d'environ 165° mais la phase ϕ alterne entre les angles 10°, -10°, 15°, -15°, 20°, -20°. Ce découplage est constitué de blocs d'impulsions, notés Q et $\bar{Q}$:

$$Q = 165^\circ_{(10)} 165^\circ_{(-10)} 165^\circ_{(15)} 165^\circ_{(-15)} 165^\circ_{(20)} 165^\circ_{(-20)} 165^\circ_{(15)} 165^\circ_{(-15)} \quad \text{Eq I. 1}$$

et

$$\bar{Q} = 165^\circ_{(-10)} 165^\circ_{(10)} 165^\circ_{(-15)} 165^\circ_{(15)} 165^\circ_{(-20)} 165^\circ_{(20)} 165^\circ_{(-15)} 165^\circ_{(15)}. \quad \text{Eq I. 2}$$

Pour terminer, un supercyclage est formé en assemblant ces différents blocs afin d'obtenir le schéma de découplage SPINAL-64 tel que :

$$\text{SPINAL-64} = \overline{Q} \overline{Q} \overline{Q} \overline{Q} \overline{Q} \overline{Q} \overline{Q} \overline{Q}. \quad \text{Eq I. 3}$$

Écho de Hahn :

La séquence RMN la plus simple n'utilise qu'une seule impulsion suivie de l'acquisition du signal RMN. Cependant, cette séquence n'est adaptée pour l'acquisition de spectres RMN larges. En effet, les signaux électriques à la sortie de la sonde ne reviennent pas immédiatement à zéro à la fin de l'impulsion. Un temps mort noté DE de quelques microsecondes est nécessaire entre la fin de l'impulsion et le début de l'acquisition. Ce temps empêche d'enregistrer les premiers points du signal de précession libre (*free-induction decay*, FID, en anglais). Pour les signaux RMN larges correspondant à des FID courtes, le FID décroît de façon importante pendant le temps mort, ce qui diminue la sensibilité et conduit à une déformation de la ligne de base. Une solution pour contourner ces difficultés consiste à utiliser la séquence d'écho de spin introduite par Hahn et *al.*¹¹⁹ (Figure 13) qui va permettre de refocaliser, grâce à une impulsion de 180°, l'aimantation transverse après un temps d'écho qui est un multiple de la période de rotation, τ_R , de l'échantillon dans les conditions MAS. Cette séquence nous permet d'éliminer le signal de sonde ainsi que les distorsions de la ligne de base mais également d'acquérir la totalité de la FID. Cette séquence a principalement été utilisée dans le chapitre 3 lors de l'étude portant sur la stabilité de l'UiO-66(Zr) à la vapeur d'eau par RMN de l'oxygène-17, qui est un noyau quadripolaire.

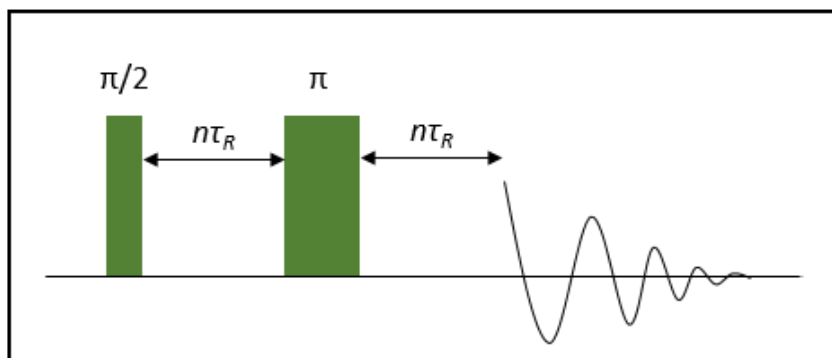


Figure 13 : Schéma de la séquence d'écho de spin composé de deux impulsions, la première étant une impulsion 90° tandis que la deuxième est une impulsion 180° .

D'autre part, la séquence DEPTH (*Distortionless Enhancement by Polarization Transfer 1H*), qui fût mise au point par Cory et *al.* en 1988¹²⁰ et qui repose sur le même principe a également été utilisé lors de ces travaux de thèse. Cette séquence ajoute un troisième pulse 180° ce qui permet de supprimer le signal provenant de la sonde lors de l'acquisition des spectres RMN 1H .

La polarisation croisée :

La polarisation croisée dans les conditions MAS (*Cross Polarization Magic Angle Spinning*, CPMAS, en anglais) est une technique fondamentale de la RMN des solides puisqu'elle permet de transférer l'aimantation de spins abondants (*I*) vers des spins dilués (*S*). Ce transfert d'aimantation, qui va dépendre notamment de la distance entre *I* et *S*, s'effectue par l'intermédiaire du couplage dipolaire (D_{IS}) entre les deux spins. Dans le contexte des matériaux étudiés dans cette thèse, cette méthode fait intervenir le 1H comme spins abondants (A.N. = 100%) puisqu'il est présent dans la charpente et les pores du MOF, avec le ^{13}C comme spins dilués (A.N. = 1,1%). De cette façon, une meilleure sensibilité est obtenue pour l'enregistrement des spectres RMN ^{13}C .

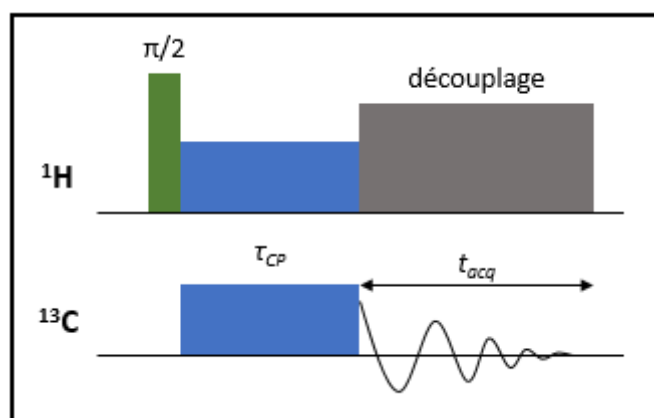


Figure 14 : Séquence de polarisation croisée $^1H \rightarrow ^{13}C$. La durée τ_{CP} correspond au temps de contact et t_{acq} correspond à la durée de l'acquisition.

Cette augmentation de la sensibilité provient de deux facteurs. Tout d'abord, le transfert d'aimantation conduit à un gain maximal proportionnel à γ_I/γ_S . En outre, il est possible de répéter plus rapidement l'expérience car le temps de relaxation du ^1H , qui impose la vitesse de répétition de l'expérience, est beaucoup plus court que celui du ^{13}C (environ 15 à 20 fois plus rapide). L'expérience CPMAS $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ permet également d'éditer les spectres RMN ^{13}C en augmentant préférentiellement les signaux des noyaux ^{13}C liés à des protons. Dans le cas des MOF, les signaux des carbones aromatiques CH sont plus intenses que ceux des carbones quaternaires dans les spectres CPMAS $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$. La séquence d'impulsion typique CPMAS est représentée sur la Figure 14. La première impulsion $\pi/2$ bascule l'aimantation des protons dans le plan transverse. Un champ radiofréquence d'amplitude B_{1I} est ensuite appliqué sur le canal ^1H pour bloquer la direction de l'aimantation transverse ^1H (*spin lock* en anglais) pendant un temps appelé temps de contact. Dans le même temps, un champ radiofréquence d'amplitude B_{1S} est appliqué sur le canal ^{13}C , afin de permettre le transfert d'aimantation des protons vers les noyaux ^{13}C .

Pour que le transfert de polarisation se déroule pendant le temps de contact entre les spins abondants *I* et dilués *S* dans le cas d'un échantillon statique, la condition de Hartmann-Hahn¹²¹ doit être vérifiée :

$$\gamma_I B_{1I} = \gamma_S B_{1S} \quad \text{Eq I. 4}$$

Pour un échantillon en rotation à l'angle magique¹²², la condition de Hartmann-Hahn devient :

$$\gamma_I B_{1I} = \gamma_S B_{1S} \pm n\nu_R \quad \text{Eq I. 5}$$

avec n un entier (en général, $n = 1$ ou 2) et ν_R la vitesse de rotation. Théoriquement, il est possible d'utiliser n'importe quelle valeur de champ RF si on respecte la condition d'Hartmann-Hahn. Il s'agit néanmoins d'un compromis entre appliquer une valeur de champ RF suffisante pour bloquer l'aimantation transverse des différents protons et noyaux ^{13}C , sans toutefois endommager la sonde.

Pendant le transfert par polarisation croisée, l'amplitude du champ RF peut être varié afin de compenser l'inhomogénéité du champ RF dans l'échantillon¹²² et de permettre que la condition d'Hartmann-Hahn soit vérifiée pour un grand nombre de cristallites dans le rotor.^{123,124} Dans mes travaux, l'amplitude du champ RF B_{1I} variait de façon linéaire. Cette variante de l'expérience CPMAS, baptisée RACP¹²⁴ (Ramped Amplitude Cross-Polarization), présente l'avantage d'élargir les conditions d'Hartmann-Hahn par rapport à une impulsion rectangulaire. La CPMAS est une technique très largement utilisée pour la caractérisation des matériaux MOF puisqu'elle permet, bien souvent, d'acquérir des spectres ^{13}C qui est un élément majeur dans la composition des MOF¹²⁵⁻¹²⁷.

Le transfert CPMAS est également utilisé pour enregistrer des spectres 2D de corrélation entre les signaux ^1H et ^{13}C . Cette technique, baptisée CP-HETCOR ^1H - ^{13}C , est couramment utilisée pour la caractérisation des MOF¹²⁸.

3.2 Les techniques avancées à deux dimensions

EXSY :

La RMN nous permet d'avoir des informations sur les phénomènes dynamiques^{129,130}, comme la rotation autour des liaisons covalentes (changement de conformation) mais aussi l'échange chimique (par exemple, de protons labiles). Ces phénomènes dynamiques vont pouvoir modifier le nombre de

signaux ainsi que l'allure des spectres RMN lorsque la fréquence de ces mouvements ou échanges (ν_{exch}) est comparable à la différence de fréquences de résonances entre les différents signaux RMN. Il est possible de distinguer trois régimes distincts pour l'échange entre deux signaux RMN dont les fréquences de résonances diffèrent par la fréquence $\Delta\nu$:

- Le régime d'échange rapide ($\Delta\nu \ll \nu_{\text{exch}}$), où les spins sont chimiquement équivalents. La raie va se situer à une fréquence qui correspond à la moyenne de celle des environnements des deux spins ;
- Le régime d'échange intermédiaire ($\Delta\nu \approx \nu_{\text{exch}}$), où les raies sont alors en coalescence.
- Le régime d'échange lent ($\Delta\nu > \nu_{\text{exch}}$), où les deux spins ne sont pas chimiquement équivalents et deux signaux distincts sont observés.

Les phénomènes d'échanges lents peuvent être sondés par l'expérience 2D EXSY¹³¹ (Exchange Spectroscopy) représentée sur la Figure 15.

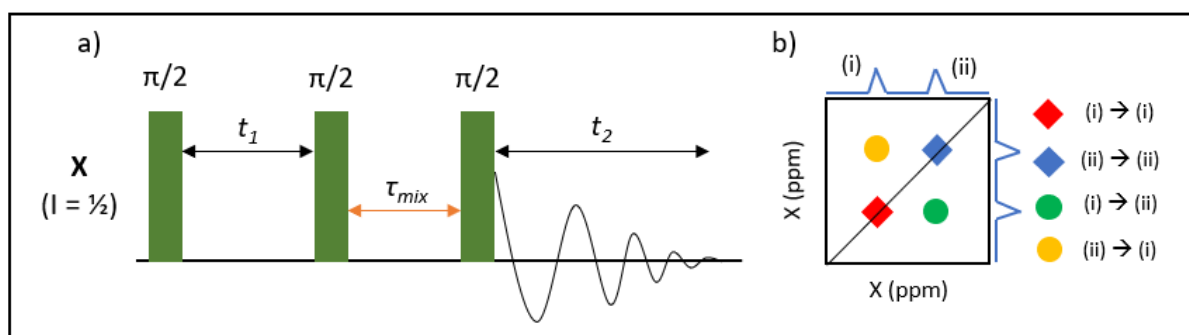


Figure 15 : a) Séquence d'impulsion de l'expérience EXSY à 2D¹³¹. Le temps τ_{mix} correspond à une durée fixée expérimentalement et pendant laquelle l'aimantation longitudinale des noyaux est échangée par les phénomènes d'échange et b) illustration schématique d'un spectre EXSY dans le cas de deux sites (i et ii) en échange.

Dans une expérience EXSY, la première impulsion $\pi/2$ crée une aimantation macroscopique dans le plan transverse en venant exciter tous les spins du système. Cette aimantation évolue dans le plan xy sous l'effet des déplacements chimiques pendant le délai t_1 , avant d'être basculée selon z par une deuxième impulsion $\pi/2$. L'environnement des noyaux peut être modifié pendant le temps de mélange τ_{mix} . Une troisième impulsion $\pi/2$ rebasculé l'aimantation dans le plan transverse. Si un échange chimique s'est produit pendant τ_{mix} , le déplacement chimique pendant le délai t_2 n'est pas le même que pendant le délai t_1 . Il est important de noter que deux temps caractéristiques vont limiter cette expérience. Tout d'abord, le temps t_1 doit être inférieur à $5T_2^*$, où T_2^* est le temps de relaxation transversal effectif, et le temps de mélange τ_{mix} doit être inférieur à $5T_1$, où T_1 est le temps de relaxation longitudinale. En fonction de la vitesse d'échange et du délai T_1 , le délai τ_{mix} peut varier de quelques microsecondes à quelques secondes.

Pour τ_{mix} court, le spectre 2D EXSY présente uniquement des pics le long de la diagonale du spectre. Ces pics diagonaux traduisent le fait que les spins sont restés dans leur état initial pendant le délai τ_{mix} . En augmentant la durée τ_{mix} , des pics hors diagonaux apparaissent. Ils correspondent à des spins ayant été échangés entre les deux sites pendant τ_{mix} . Évidemment, l'intensité des signaux hors-diagonaux augmente avec la durée τ_{mix} . La Figure 15 – b) montre une illustration schématique d'un

spectre EXSY à deux sites dans lequel la durée τ_{mix} serait suffisamment longue pour observer des signaux hors diagonaux.

MQMAS :

La résolution des spectres RMN des noyaux quadripolaires est diminuée généralement par l'élargissement causé par l'interaction quadripolaire. Pour les noyaux quadripolaires avec un spin demi-entier, comme l'oxygène-17 par exemple, la transition centrale entre les niveaux d'énergie $m_I = +1/2$ et $-1/2$ n'est pas élargie par l'interaction quadripolaire au premier ordre, mais uniquement par l'interaction quadripolaire au second ordre. Néanmoins, cette interaction est souvent suffisante, notamment pour des champs B_0 faibles ou des C_Q élevés, pour masquer des différences de déplacement chimique. Plusieurs méthodes ont été développées pour éliminer cet élargissement dû à l'interaction quadripolaire au second ordre. Les techniques DOR¹³² (*DOuble Rotation*) et le DAS¹³³ (*Dynamic Angle Spinning*) nécessitent des sondes spécifiques, ce qui limite leur emploi. En revanche, la méthode MQMAS (*Multiple Quantum Magic Angle Spinning*) introduite par Frydman et al.^{134,135} permet d'éliminer cet élargissement pour des sondes MAS conventionnelles. Pendant la séquence MQMAS (Figure 16), les transitions à plusieurs quanta des noyaux quadripolaires évoluent pendant la période d'évolution indirecte t_1 , tandis que les cohérences simple-quantum (1Q) évoluent pendant la période d'acquisition t_2 . En utilisant un cisaillement (*shearing* en anglais) bien choisi du spectre 2D, il est possible d'obtenir un spectre 2D contenant le spectre 1D dans la dimension directe (F2) élargi par l'interaction quadripolaire au second ordre et un spectre isotrope dans la dimension indirecte (F1) où l'interaction quadripolaire va être moyennée.

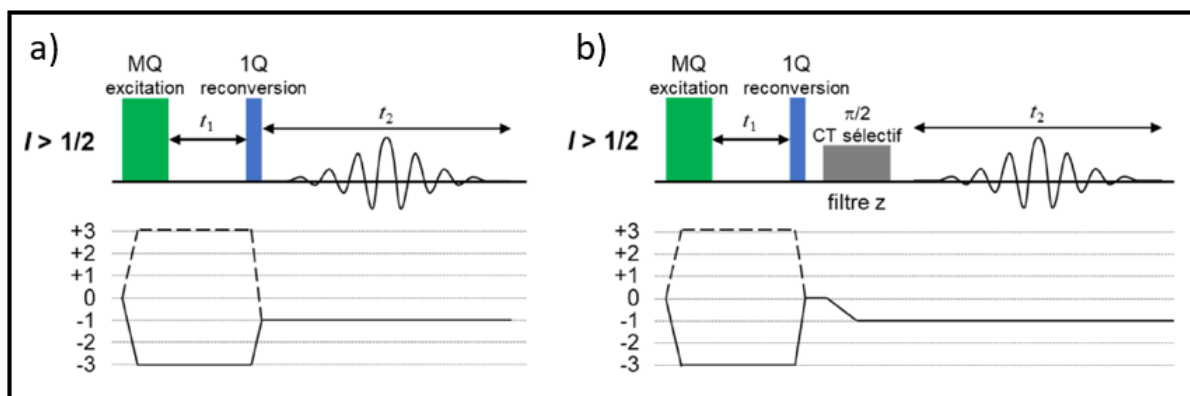


Figure 16 : Séquences d'impulsions de l'expérience MQMAS à trois quanta et leur chemin de cohérences (a) telles que proposées par Frydman et al.^{134,135} et b) avec filtre z proposées par Amoureux et al.¹³⁶.

Dans cette séquence, la première impulsion permet d'exciter les transitions multi-quantas. Les chemins de cohérences souhaités sont sélectionnés grâce à un cyclage de phases adapté. Pour cette séquence, la fenêtre d'acquisition de la dimension F1 doit être synchronisée avec la fréquence de rotation, permettant de replier l'ensemble des bandes de rotation sur la bande centrale et donc de simplifier le spectre et d'accroître la sensibilité¹³⁷.

La technique MQMAS a été largement étudiée¹³⁸⁻¹⁴⁰ afin d'améliorer son efficacité et sa résolution¹⁴¹⁻¹⁴⁴. En particulier, une version avec filtre z a été développée par Amoureux et *al.* en 1996, permettant d'obtenir des signaux en absorption pure¹³⁶. La séquence avec filtre z est schématisée sur la Figure 16 – b et consiste essentiellement en l'ajout d'une impulsion CT sélective de faible puissance après la reconversion des cohérences 3Q en cohérences 1Q. Enfin, il est également possible de réaliser des MQMAS à plus de 3Q mais elles sont généralement moins sensibles. L'expérience MQMAS est couramment utilisée pour détecter l'environnement local des noyaux quadripolaires dans les MOF^{145,146}.

La principale limitation de la technique MQMAS est sa faible sensibilité, qui est due à la faible efficacité de l'excitation et de la conversion des transitions multi-quanta. L'expérience STMAS (*Satellite Transition Magic Angle Spinning*) à deux dimensions, qui corrèle les cohérences 1Q des transitions satellites et des transitions centrales et a été proposée en 2000 par Gan¹⁴⁷, est plus sensible que l'expérience MQMAS, puisque l'excitation et la conversion des transitions satellites sont plus efficaces que celles des transitions MQ.

Comme le MQMAS, la séquence d'impulsions STMAS est basée sur un écho quadripolaire mais avec des conditions d'impulsion et un cycle de phase optimisés pour exciter les transitions satellites. La première impulsion excite des cohérences 1Q des transitions satellites non symétriques ($m-1 \leftrightarrow m$), qui évoluent pendant la période t_1 , puis la deuxième impulsion les convertit en cohérences 1Q de la transition qui sont détectées pendant l'acquisition.

L'expérience STMAS présente néanmoins deux désavantages :

- Comme ces transitions satellites sont affectées par l'interaction quadripolaire au premier ordre, l'expérience STMAS est extrêmement sensible au réglage de l'angle magique. La précision requise est d'environ 0,002 - 0,005° pour l'angle magique. Les transitions satellites évoluent sous l'effet de l'interaction quadripolaire au premier ordre pendant la période t_1 et le délai t_1 doit être synchronisé avec la rotation du rotor pour éliminer l'élargissement quadripolaire au premier ordre des transitions satellites.
- Même en prenant toutes les précautions nécessaires, les spectres STMAS contiennent toujours un signal d'autocorrélation indésirable provenant de l'évolution de la transition centrale pendant le délai t_1 , qui ne peut être éliminé par le cyclage de phase. Afin d'éviter ce problème, certaines variantes ont été proposées telles que la méthode DQF¹⁴⁸ (*Double Quantum Filter*) ou la méthode de séparation du t_1 ¹⁴⁹.

D-RINEPT :

L'expérience D-RINEPT (*Dipolar-mediated Refocused Insensitive Nuclei Enhanced by Polarization Transfert*) est une séquence RMN permettant d'enregistrer des spectres 2D de type D-HETCOR (*Dipolar-HETERonuclear CORrelation*), c'est-à-dire de corrélérer les signaux d'un isotope quadripolaire avec un autre isotope de spins $\frac{1}{2}$. Au cours de cette thèse, cette expérience a notamment été utilisée pour corrélérer les signaux ^1H et ^{17}O ¹⁵⁰.

Cette technique fonctionne grâce au transfert d'aimantation des protons vers les noyaux quadripolaires¹⁵¹. Le couplage dipolaire entre les protons et les noyaux quadripolaires est réintroduit par l'utilisation de blocs de recouplage¹⁵² $SR4^2_1$ sur le canal 1H comme le montre la Figure 17.

Dans la séquence D-RINEPT, la première impulsion $\pi/2$ crée une aimantation transversale pour le 1H en phase par rapport au spin S . Pendant le délai de défocalisation, τ , cette aimantation évolue en une aimantation transversale pour le 1H en opposition de phase par rapport au spin S . Les impulsions π simultanées sur les canaux 1H et S au centre du délai τ refocalisent l'évolution sous l'effet de l'anisotropie de déplacement chimique (*Chemical Shift Anisotropy*, CSA, en anglais), tout en permettant celle sous l'effet de l'interaction dipolaire 1H - S . Les impulsions $\pi/2$ en simultanées sur les canaux 1H et S convertissent l'aimantation du 1H déphasée en aimantation S déphasée. Pendant le délai de refocalisation τ' , cette aimantation du spin S en opposition de phase est transformée en aimantation du spin S transversale en phase, qui est détectée pendant la période d'acquisition. Les impulsions π simultanées sur les canaux 1H et S au centre du délai τ' refocalisent l'évolution sous l'effet du déplacement chimique isotrope S , tout en permettant celle sous les couplages dipolaires 1H - S .

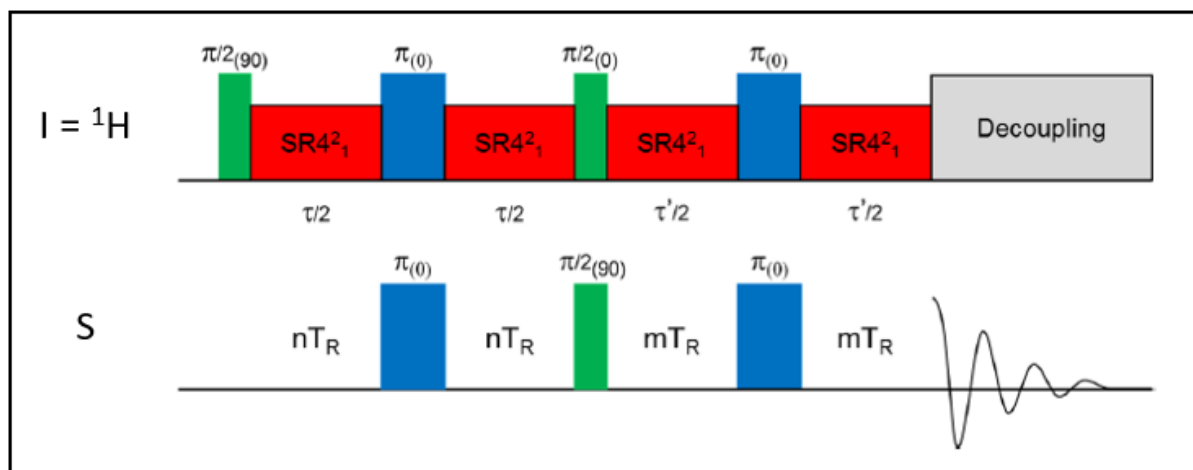


Figure 17 : Séquence d'impulsions D-RINEPT- $SR4^2_1$ avec un transfert d'aimantation $I = ^1H \rightarrow S$ d'après Giovine et al.¹⁵¹. L'isotope S est un noyau quadripolaire avec un spin demi-entier et les impulsions sur ce canal sont sélectives de la CT. Pour l'acquisition de spectres 2D D-HETCOR, le délai t_1 est inséré entre la première impulsion $\pi/2$ et le premier bloc $SR4^2_1$.

Cette séquence a été utilisée dans le chapitre 3 pour corrélérer les signaux 1H et ^{17}O lors de l'étude de la stabilité de l'UiO-66(Zr) à la vapeur d'eau.

Pour terminer ce chapitre, une autre branche de la RMN qui a fait l'objet d'un projet au cours de ces trois années et concerne la DNP.

La technique DNP¹⁵³ permet de pallier la faible sensibilité de la technique RMN en transférant la polarisation des électrons non-appariés vers les noyaux voisins. Pour les échantillons diamagnétiques, il est ainsi nécessaire d'introduire des électrons non-appariés, généralement sous la forme d'un

biradical de type nitroxy tel que l'AMUPol¹⁵⁴ ou le TEKPol¹⁵⁵, qui conduisent aux meilleurs de gain de sensibilité à 9,4 T. De plus les expériences sont réalisées à basse température (autour de 100 K) dans une sonde MAS (*Magic-Angle Spinning*) qui permet d'envoyer un rayonnement micro-onde continu sur l'échantillon. Ce rayonnement micro-onde haute puissance et haute fréquence est produit par un gyrotron. Cette technique permet des gains de sensibilité élevés d'un à quatre ordres de grandeur, selon le noyau observé, le radical utilisé et la nature de l'échantillon étudié. Durant ma thèse, nous avons utilisé le gain en sensibilité de la DNP pour détecter le signal RMN ¹⁵N en abondance naturelle de la matière organique dissoute des eaux de Seine. Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec Sylvie Derrenne et Christelle Anquetil de l'Unité de Recherche METIS (Milieux Environnementaux, Transferts et Interactions dans les hydrosystèmes et les Sols). Cette étude se trouve en annexe 4 dans ce manuscrit et ne porte pas sur les Metal-Organic Frameworks.

4 Bibliographie

- [1] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul et *al.*, « Reporting physiosorption data for gas/solid systems », *Pure & Appl. Chem.*, vol. 57, n° 4, p. 603-619, **1985**.
- [2] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge et *al.*, « Recommendations for the characterization of porous solids », *Pure & Appl. Chem.*, vol. 66, n° 8, p. 1739-1758, **1994**.
- [3] J.-W. Kim, K. Tazumi, R. Okaji et *al.*, « Honeycomb monolith-structured silica with highly ordered, three-dimensionally interconnected macroporous walls », *Chem. Mater.*, vol. 21, n° 15, p. 3476-3478, **2009**.
- [4] M. Guo, H. Wang, D. Huang et *al.*, « Amperometric catechol biosensor based on laccase immobilized on nitrogen-doped ordered mesoporous carbon (N-OMC)/PVA matrix », *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 15, p. 035005, **2014**.
- [5] B. Dong, R. Retoux, V. De Waele et *al.*, « Sodalite cages of EMT zeolite confined neutral molecular-like silver clusters », *Micropor. Mesopor. Mat.*, vol. 244, p. 74-82, **2017**.
- [6] J. Cejka, R. E. Morris, P. Nachtigall, *Zeolites in catalysis: Properties and applications*, vol. 28. RSC Catalysis, **2017**.
- [7] G. Férey, « Hybrid porous solids: past, present, future », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, p. 191-214, **2008**.
- [8] P. Van Der Voort, C. Vercaemst, D. Schaubroeck et *al.*, « Ordered mesoporous materials at the beginning of the third millennium: New strategies to create hybrid and non-siliceous variants », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 10, p. 347-360, **2008**.
- [9] O. Van Cantfort, A. Abid, B. Michaux et *al.*, « Synthesis and characterization of porous silici-alumina xerogels », *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 8, p. 125-130, **1997**.
- [10] B. Gauthier-Manuel, « Porous silicon: some new applications of this materials with astonishing properties », *L'Actualité Chimique*, n° 327-328, p. 104-108, **2009**.
- [11] P. E. Levitz, « Slow dynamics in colloidal glasses and porous media as probed by NMR relaxometry: assessment of solvent levy statistics in the strong adsorption regime », *J. Magn. Res. Imaging*, vol. 21, p. 177-184, **2003**.
- [12] B. F. Hoskins, R. Robson, « Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 111, p. 5962-5964, **1989**.
- [13] L. Hailian, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe et *al.*, « Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous Metal-Organic Framework », *Nature*, vol. 402, p. 276-279, **1999**.
- [14] S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, « Functional porous coordination polymers », *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 43, n° 18, p. 2334-2375, **2004**.
- [15] S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa, « Soft porous crystals », *Nat. Chem.*, vol. 1, n° 9, p. 695-704, **2009**.
- [16] Y. Liu, J.-H. Her, A. Dailly et *al.*, « Reversible structural transition in MIL-53 with large temperature hysteresis », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, p. 11813-11818, **2008**.

- [17] I. Beurroies, M. Boulhout, P. L. Llewellyn et *al.*, « Using pressure to provoke the structural transition of Metal-Organic Frameworks », *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 49, p. 7526-7529, **2010**.
- [18] S. Kitagawa, K. Uemura, « Dynamic porous properties of coordination polymers inspired by hydrogen bonds », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 34, p. 109-119, **2005**.
- [19] G. Férey, C. Serre, « Large breathing effects in three-dimensional porous hybrid matter: facts, analyses, rules and consequences », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, p. 1380-1399, **2009**.
- [20] K. S. Murray, C. J. Kepert, « Cooperativity in spin crossover systems: memory, magnetism and microporosity », *Top. Curr. Chem.*, vol. 233, p. 195-228, **2004**.
- [21] F.-X. Coudert, A. Boutin, M. Jeffroy et *al.*, « Thermodynamic methods and models to study flexible Metal-Organic Frameworks », *Chem. Phys. Chem.*, vol. 12, n° 2, p. 247-258, **2011**.
- [22] F. Millange, C. Serre, G. Férey, « Synthesis, structure determination and properties of MIL-53as and MIL-53ht: the first Cr^{III} hybrid inorganic-organic microporous solids: Cr^{III}(OH).{O₂C-C₆H₄-CO₂}.{HO₂C-C₆H₄-CO₂H}_x », *Chem. Commun.*, p. 822-823, **2002**.
- [23] C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot et *al.*, « Very large breathing effect in the first nanoporous chromium(III)-based solids: MIL-53 or Cr^{III}(OH).{O₂C-C₆H₄-CO₂}.{HO₂C-C₆H₄-CO₂H}_x.H₂O_y », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, n° 45, p. 13519-13526, **2002**.
- [24] G. Férey, « Building units design and scale chemistry », *J. Solid State Chem.*, vol. 152, n° 1, p. 37-48, **2000**.
- [25] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi et *al.*, « Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage », *Science*, vol. 295, n° 5554, p. 469-472, **2002**.
- [26] K. K. Tanabe, Z. Wang, S. M. Cohen, « Systematic functionalization of a Metal-Organic Framework via a postsynthetic modification approach », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, n° 26, p. 8508-8517, **2008**.
- [27] « How many MOFs are there in the CSD ? », *The Cambridge Crystallographic Data Centre*, **2019**.
<https://www.ccdc.cam.ac.uk/>.
- [28] M. Ding, X. Cai, H.-L. Jiang, « Improving MOF stability; approaches and applications », *Chem. Sci.*, vol. 10, n° 44, p. 10209-10230, **2019**.
- [29] Y. Ming, J. Purewal, J. Yang et *al.*, « Kinetic stability of MOF-5 in humid environments: impact of powder densification, humidity level, and exposure time », *Langmuir*, vol. 31, n° 17, p. 4988-4995, **2015**.
- [30] R. Giovine, F. Pourpoint, S. Duval et *al.*, « The surprising stability of Cu₃(btc)₂ Metal-Organic Framework under steam flow at high temperature », *Cryst. Growth Des.*, vol. 18, n° 11, p. 6681-6693, **2018**.
- [31] J. J. Low, A. I. Benin, P. Jakubczak et *al.*, « Virtual high throughput screening confirmed experimentally: porous coordination polymer hydration », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, n° 43, p. 15834-15842, **2009**.

- [32] T. A. Makal, X. Wang, H.-C. Zhou, « Tuning the moisture and thermal stability of Metal-Organic Frameworks through incorporation of pendant hydrophobic groups », *Cryst. Growth Des.*, vol. 13, n° 11, p. 476-4768, **2013**.
- [33] H. Liu, Y. Zhao, Z. Zhang et *al.*, « The effect of methyl functionalization on microporous Metal-Organic Frameworks' capacity and binding energy for carbon dioxide adsorption », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, p. 4754-4762, **2011**.
- [34] L. N. McHugh, M. J. McPherson, L. J. McCormick et *al.*, « Hydrolytic stability in hemilabile Metal-Organic Frameworks », *Nat. Chem.*, vol. 10, n° 11, p. 1096-1102, **2018**.
- [35] J. Zhuang, D. Ceglarek, S. Pethuraj et *al.*, « Rapid room-temperature synthesis of Metal-Organic Framework HKUST-1 crystals in bulk and as oriented and patterned thin films », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 21, n° 8, p. 1442-1447, **2011**.
- [36] Y. Li, R. T. Yang, « Hydrogen storage in Metal-Organic and covalent-organic frameworks by spillover », *AIChE*, vol. 54, n° 1, p. 269-279, **2008**.
- [37] X.-J. Wang, P.-Z. Li, Y. Chen et *al.*, « A rationally designed nitrogen-rich Metal-Organic Framework and its exceptionally high CO₂ and H₂ uptake capability », *Sci. Report*, vol. 3, n° 1149, p. 1-5, **2013**.
- [38] R. E. Morris, L. Brammer, « Coordination change, lability and hemilability in Metal-Organic Frameworks », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, p. 5444-5462, **2017**.
- [39] M. J. Katz, Z. J. Brown, Y. J. Colon et *al.*, « A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives », *Chem. Commun.*, vol. 49, n° 82, p. 9449-9451, **2013**.
- [40] H. R. Abid, Z. H. Rada, J. Shang et *al.*, « Synthesis, characterization, and CO₂ adsorption of three Metal-Organic Frameworks (MOFs): MIL-53, MIL-96, and amino-MIL-53 », *Polyhedron*, vol. 120, p. 103-111, **2016**.
- [41] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye et *al.*, « A new zirconium inorganic building brick forming Metal-Organic Frameworks with exceptional stability », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, n° 42, p. 13850-13851, **2008**.
- [42] G. Kickelbick, U. Schubert, « Oxozirconium methacrylate clusters: Zr₆(OH)₄O₄(OMc)₁₂ and Zr₄O₂(OMc)₁₂ (OMc = Methacrylate) », *Chem. Ber.*, vol. 130, n° 4, p. 473-477, **1997**.
- [43] D. Zou, D. Liu, « Understanding the modifications and applications of highly stable porous frameworks via UiO-66 », *Mater. Today Chem.*, vol. 12, p. 139-165, **2019**.
- [44] R. S. Forgan, « Modulated self-assembly of Metal-Organic Frameworks », *Chem. Sci.*, vol. 11, p. 4546-4562, **2020**.
- [45] J. Li, J. Sculley, H. Zhou, « Metal-Organic Frameworks for separations », *Chem. Rev.*, vol. 112, n° 2, p. 869-932, **2012**.
- [46] M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad et *al.*, « Hydrogen storage in Metal-Organic Frameworks », *Chem. Rev.*, vol. 112, n° 2, p. 782-835, **2012**.
- [47] J. Lee, O. K. Farha, J. Roberts et *al.*, « Metal-Organic Framework materials as catalysts », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, n° 5, p. 1450-1459, **2009**.

- [48] A. N. Pârvulescu, G. Marin, K. Suwinska et *al.*, « A polynuclear complex {[Cu(bpe)₂](NO₃)}, with interpenetrated diamondoid networks: synthesis, properties and catalytic behavior », *J. Mater. Chem.*, vol. 15, p. 4234-4240, **2005**.
- [49] A. Lan, K. Li, H. Wu et *al.*, « A luminescent microporous Metal-Organic Framework for the fast and reversible detection of high explosives », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 48, n° 13, p. 2334-2338, **2009**.
- [50] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati et *al.*, « Metal-Organic Frameworks in biomedicine », *Chem. Rev.*, vol. 112, n° 2, p. 1232-1268, **2012**.
- [51] M. Gaab, N. Trukhan, S. Maurer et *al.*, « The progression of Al-based Metal-Organic Frameworks - From academic research to industrial production and applications », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 157, p. 131-136, **2012**.
- [52] M. I. Severino, E. Gkaniatsou, F. Nouar et *al.*, « MOF industrialization: A complete assessment of production costs », *Faraday Discuss.*, **2021**, Accepted.
- [53] S. Waitschat, H. Reinsch, N. Stock, « Water-based synthesis and characterisation of a new Zr-MOF with a unique inorganic building unit », *Chem. Commun.*, vol. 52, n° 86, p. 12698-12701, **2016**.
- [54] A. S. Chegolya, V. V. Shevchenko, G. D. Mikhailov, « The formation of polyethylene terephthalate in the presence of dicarboxylic acids », *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, vol. 17, n° 3, p. 889-904, **1979**.
- [55] H. L. Lee, C. W. Chiu, T. Lee, « Engineering terephthalic acid product from recycling of PET bottles waste for downstream operations », *Chemical Engineering Journal Advances*, vol. 5, p. 100079, **2021**.
- [56] Y. Zhang, C.-H. Chang, « Metal-Organic Framework thin films: Fabrication, modification, and patterning », *Processes*, vol. 8, n° 3, p. 377, **2020**.
- [57] D. Zacher, O. Shekhah, C. Wöll et *al.*, « Thin films of Metal-Organic Frameworks », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, n° 5, p. 1418-1429, **2009**.
- [58] G. Genesio, J. Maynadié, M. Carboni et *al.*, « Recent status on MOF thin films on transparent conductive oxides substrates (ITO or FTO) », *New J. Chem.*, vol. 42, p. 2351-2363, **2018**.
- [59] J. Liu, C. Wöll, « Surface-supported Metal-Organic Framework thin films: fabrication methods, applications, and challenges », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 46, p. 5730-5770, **2017**.
- [60] K. J. Erickson, F. Léonard, V. Stabila et *al.*, « Thin film thermoelectric Metal-Organic Framework with high seebeck coefficient and low thermal conductivity », *Adv. Mater.*, vol. 27, p. 3453-3459, **2015**.
- [61] O. Dalstein, D. R. Ceratti, C. Boissière et *al.*, « Nanoimprinted, submicrometric, MOF-based 2D photonic structures: Toward easy selective vapors sensing by a smartphone camera », *Adv. Funct. Mater.*, vol. 26, p. 81-90, **2016**.
- [62] C.-C. Chueh, C.-I. Chen, Y.-A. Su et *al.*, « Harnessing MOF materials in photovoltaic devices: recent advances, challenges, and perspectives », *J. Mater. Chem. A*, vol. 7, p. 17079-17095, **2019**.
- [63] O. Stamm, U. Latscha, P. Janecek et *al.*, « Development of a special electrode for continuous subcutaneous pH measurement in the infant scalp », *Am. J. Obstet. Gynecol.*, vol. 124, n° 2, p. 193-195, **1976**.

- [64] A. Bétard, R. A. Fisher, « Metal-Organic Framework thin films: from fundamentals to applications », *Chem. Rev.*, vol. 112, n° 2, p. 1055-1083, **2012**.
- [65] O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fisher et *al.*, « MOF thin films: existing and future applications », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, p. 1081-1106, **2011**.
- [66] S. Hermes, D. Zacher, A. Baunemann et *al.*, « Selective growth and MOCVD loading of small single crystals of MOF-5 at alumina and silica surfaces modified with organic self-assembled monolayers », *Chem. Mater.*, vol. 19, n° 9, p. 2168-2173, **2007**.
- [67] S. Hermes, F. Schröder, R. Chelmowski et *al.*, « Selective nucleation and growth of Metal-Organic open Framework thin films on patterned COOH/CF₃-terminated self-assembled monolayers on Au(111) », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, n° 40, p. 13744-13745, **2005**.
- [68] M. Altman, A. D. Shukla, T. Zubkov et *al.*, « Controlling structure from the bottom-up: Structural and optical properties of layer-by-layer assembled palladium coordination-based multilayers », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, n° 22, p. 7374-7382, **2006**.
- [69] I. Stassen, D. De Vos, R. Ameloot, « Vapor-phase deposition and modification of Metal-Organic Frameworks: State-of-the-art and future directions », *Chem. Eur. J.*, vol. 22, n° 41, p. 14452-14460, **2016**.
- [70] D. Fisher, L. V. Meyer, M. Jansen et *al.*, « Highly luminescent thin film of the dense framework ³∞[EuIm₂] with switchable transparency formed by scanning femtosecond-pulse laser deposition », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 53, n° 3, p. 706-710, **2014**.
- [71] P. Falcaro, R. Ricco, C. M. Doherty et *al.*, « MOF positioning technology and device fabrication », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, n° 16, p. 5513-5560, **2014**.
- [72] I. Stassen, M. Styles, G. Greci et *al.*, « Chemical vapour deposition of zeolitic imidazolate framework thin films », *Nat. Mater.*, vol. 15, n° 3, p. 304-312, **2016**.
- [73] D. W. Bruce, D. O'Hare, R. I. Walton, *Local structural characterisation*. Wiley, **2014**.
- [74] C. Martineau-Corcos, « NMR crystallography: A tool for the characterization of microporous hybrid solids », *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 33, p. 35-43, **2018**.
- [75] C. Martineau, « NMR crystallography: Applications to inorganic materials », *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 63, p. 1-12, **2014**.
- [76] Y. Fu, H. Guan, J. Yin et *al.*, « Probing molecular motions in Metal-Organic Frameworks with solid-state NMR », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 427, p. 213563, **2021**.
- [77] A. Sutrisno, Y. Huang, « Solid-State NMR: A powerful tool for characterization of Metal-Organic Frameworks », *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 49-50, p. 1-11, **2013**.
- [78] H. C. Hoffmann, M. Debowski, P. Müller, « Solid-State NMR spectroscopy of Metal-Organic Framework compounds (MOFs) », *Materials*, vol. 5, n° 12, p. 2537-2572, **2012**.
- [79] G. Mali, « Looking into Metal-Organic Frameworks with Solid-State NMR Spectroscopy », in *Metal-Organic Frameworks*, InTech, **2016**, p. 25.

- [80] B. E. G. Lucier, S. Chen, Y. Huang et *al.*, « Characterization of Metal-Organic Frameworks : Unlocking the potential of Solid-State NMR », *Acc. Chem. Res.*, vol. 51, n° 2, p. 319-330, **2018**.
- [81] E. Brunner, M. Rauche, « Solid-State NMR spectroscopy: An advancing tool to analyse the structure and properties of Metal-Organic Frameworks », *Chem. Sci.*, vol. 11, n° 17, p. 4297-4304, **2020**.
- [82] E. Alvarez, N. Guillou, C. Martineau et *al.*, « The structure of the aluminum fumarate Metal-Organic Framework A520 », *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 54, n° 12, p. 3664-3668, **2015**.
- [83] R. Giovine, C. Volkringer, J. Trébosc et *al.*, « NMR crystallography to probe the breathing effect of the MIL-53(Al) Metal-Organic Framework using solid-state NMR measurements of ^{13}C - ^{27}Al distances », *Acta Cryst. C*, vol. 73, n° 3, p. 176-183, **2017**.
- [84] C. Volkringer, C. Falaise, P. Devaux et *al.*, « Stability of Metal-Organic Frameworks under gamma irradiation », *Chem. Commun.*, vol. 52, p. 12502-12505, **2016**.
- [85] L.-C. Lin, J. Kim, X. Kong et *al.*, « Understanding CO₂ dynamics in Metal-Organic Frameworks with open metal sites », *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 52, n° 16, p. 4410-4413, **2013**.
- [86] X. Kong, E. Scott, W. Ding et *al.*, « CO₂ dynamics in a Metal-Organic Framework with open metal sites », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, n° 35, p. 14341-14344, **2012**.
- [87] P. Horcajada, C. Serre, G. Maurin et *al.*, « Flexible porous Metal-Organic Frameworks for a controlled drug delivery », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, n° 21, p. 6774-6780, **2008**.
- [88] A. E. Khudozhitkov, S. S. Arzumanov, D. I. Kolokolov et *al.*, « Dynamics of xylene isomers in MIL-53(Al) MOF probed by solid state ^2H NMR », *Micropor. Mesopor. Mat.*, vol. 300, p. 110155, **2020**.
- [89] E. Biemmi, T. Bein, N. Stock, « Synthesis and characterization of a new Metal-Organic Framework structure with a 2D porous system: (H₂NEt₂)₂[Zn₃(BDC)₄].3DEF », *Solid State Sci.*, vol. 8, n° 3-4, p. 363-370, **2006**.
- [90] F. Stallmach, S. Gröger, V. Künzel et *al.*, « NMR studies on the diffusion of hydrocarbons on the Metal-Organic Framework material MOF-5 », *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 45, n° 13, p. 2123-2126, **2006**.
- [91] H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe et *al.*, « Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous Metal-Organic Framework », *Nature*, vol. 402, n° 6759, p. 276-279, **1999**.
- [92] J. P. S. Mowat, S. R. Miller, J. M. Griffin et *al.*, « Structural chemistry, monoclinic-to-orthorhombic phase transition, and CO₂ adsorption behavior of the small pore scandium terephthalate, Sc₂(O₂CC₆H₄CO₂)₃, and its nitro- and amino- functionalized derivatives », *Inorg. Chem.*, vol. 50, n° 21, p. 10844-10858, **2011**.
- [93] S. Devautour-Vinot, G. Maurin, C. Serre et *al.*, « Structure and dynamics of the functionalized MOF type UiO-66(Zr): NMR and dielectric relaxation spectroscopies coupled with DFT calculations », *Chem. Mater.*, vol. 24, n° 11, p. 2168-2177, **2012**.
- [94] A. Nandy, A. C. Forse, V. J. Witherspoon et *al.*, « NMR Spectroscopy Reveals Adsorbate Binding Sites in the Metal-Organic Framework UiO-66(Zr) », *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, n° 15, p. 8295-8305, **2018**.

- [95] J. Li, S. Li, A. Zheng et *al.*, « Solid-state NMR Studies of Host–Guest Interaction between UiO-67 and Light Alkane at Room Temperature », *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, n° 26, p. 14261-14268, **2017**.
- [96] M. C. Lawrence, C. Schneider, M. J. Katz, « Determining the structural stability of UiO-67 with respect to time: a solid-state NMR investigation », *Chem. Comm.*, vol. 52, n° 28, p. 4971-4974, **2016**.
- [97] J. Gonzalez, R. Nandini Devi, D. P. Tunstall et *al.*, « A deuterium NMR studies of framework and guest mobility in the Metal-Organic Framework compound MOF-5, $\text{Zn}_4\text{O}(\text{O}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_3$ », *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 84, n° 1-3, p. 97-104, **2005**.
- [98] A. E. Khudozhitkov, S. S. Arzumanov, D. I. Kolokolov et *al.*, « Dynamics of xylene isomers in MIL-53 (Al) MOF probed by solid state ^2H NMR », *Micropor. Mesopor. Mat.*, vol. 300, p. 110155, **2020**.
- [99] D. I. Kolokolov, A. G. Stepanov, V. Guillermin et *al.*, « Probing the dynamics of the porous Zr terephthalate UiO-66 framework using ^2H NMR and neutron scattering », *J Phys. Chem. C*, vol. 116, n° 22, p. 12131-12136, **2012**.
- [100] A. E. Khudozhitkov, D. I. Kolokolov, A. G. Stepanov, « Characterization of fast restricted librations of terephthalate linkers in MOF UiO-66(Zr) by ^2H NMR spin-lattice relaxation analysis », *J. Phys. Chem. C*, vol. 122, n° 24, p. 12956-12962, **2018**.
- [101] S. E. Ashbrook, M. E. Smith, *Oxygen-17 NMR of inorganic materials*, Encyclopedia of Magnetic Resonance. John Wiley & Sons, **2011**.
- [102] S. E. Ashbrook, S. Seddon, « New methods and applications in solid-state NMR spectroscopy of quadrupolar nuclei », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, n° 44, p. 15440-15426, **2014**.
- [103] M. Müller, S. Hermes, K. Kähler et *al.*, « Loading of MOF-5 with Cu and ZnO nanoparticles by gas-phase infiltration with organometallic precursors: properties of Cu/ZnO@MOF-5 as catalyst for methanol synthesis », *Chem. Mater.*, vol. 20, n° 14, p. 4576-4587, **2008**.
- [104] T.-X. Métro, C. Gervais, A. Martinez et *al.*, « Unleashing the potential of ^{17}O NMR spectroscopy using mechanochemistry », *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 56, n° 24, p. 6803-6807, **2017**.
- [105] P. He, B. E. G. Lucier, V. V. Tersikh et *al.*, « Spies within Metal-Organic Frameworks: Investigating metal centers using Solid-State NMR », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 41, p. 23728-23744, **2014**.
- [106] B. E. G. Lucier, Y. Zhang, Y. Huang, « Complete multinuclear Solid-State NMR of Metal-Organic Frameworks: The case of α -Mg-formate », *Concepts Magn. Reson. Part A*, vol. 45A, n° 6, p. 21410, **2017**.
- [107] M. Rivera-Torrente, L. D. B. Mandemaker, M. Filez et *al.*, « Spectroscopy, microscopy, diffraction and scattering of archetypal MOFs: formation, metal sites in catalysis and thin films », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 49, n° 18, p. 6694-6732, **2020**.
- [108] S. R. Chaudhari, J. M. Griffin, K. Broch et *al.*, « Donor-acceptor stacking arrangements in bulk and thin-film high-mobility conjugated polymers characterized using molecular modelling and MAS and surface-enhanced solid-state NMR spectroscopy », *Chem. Sci.*, vol. 8, p. 3126-3136, **2017**.

- [109] H. Lock, R. A. Wind, G. E. Maciel, « A study of ^{13}C -enriched chemical-vapor deposited diamond film by means of ^{13}C nuclear-magnetic-resonance, electron-paramagnetic-resonance, and dynamic nuclear-polarization », *J. Chem. Phys.*, vol. 99, n° 5, p. 3363-3379, **1993**.
- [110] M. Rimoldi, V. Bernales, J. Borycz et al., « Atomic layer deposition in a Metal-Organic Framework: synthesis, characterization, and performance of a solid acid », *Chem. Mater.*, vol. 29, n° 3, p. 1058-1068, **2017**.
- [111] W. Yin, C. Tao, X. Zou et al., « The tuning of optical properties of nanoscale MOFs-based thin films through post modification », *Nanomaterials*, vol. 7, n° 9, p. 242, **2017**.
- [112] C. W. Kung, T. C. Wang, J. E. Mondloch et al., « Metal-Organic Framework thin films composed of free-standing acicular nanorods exhibiting reversible electrochromism », *Chem. Mater.*, vol. 25, n° 24, p. 5012-5017, **2013**.
- [113] B. L. Bonnett, E. D. Smith, M. De La Garza et al., « PCN-222 Metal-Organic Framework nanoparticles with tunable pore size for nanocomposite reverse osmosis membranes », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 12, n° 13, p. 15765-15773, **2020**.
- [114] E. R. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eades, « Removal of dipolar broadening of nuclear magnetic resonance spectra of solids by specimen rotation », *Nature*, vol. 183, p. 1802-1803, **1959**.
- [115] I. J. Lowe, « Free induction decays of rotating solids », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 2, p. 285-287, **1959**.
- [116] H. J. Reich, M. Jautelat, M. T. Messe et al., « Nuclear magnetic resonance spectroscopy. Carbon-13 spectra of steroids », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 91, n° 26, p. 7445-7454, **1969**.
- [117] A. E. Bennett, C. M. Rienstra, M. Auger et al., « Heteronuclear decoupling in rotating solids », *J. Chem. Phys.*, vol. 103, n° 16, p. 6951-6958, **1995**.
- [118] B. M. Fung, A. K. Khitrin, K. Ermolaev, « An improved broadband decoupling sequence for liquid crystals and solids », *J. Magn. reson.*, vol. 142, n° 1, p. 97-101, **2000**.
- [119] E. L. Hahn, « Spin Echoes », *Phys. Rev.*, vol. 80, n° 4, p. 580-594, **1950**.
- [120] D. G. Cory, W. M. Ritchey, « Suppression of signals from the probe in Bloch decay spectra », *J. Magn. Reson.*, vol. 80, n° 1, p. 128-132, **1988**.
- [121] S. R. Hartman, E. L. Hahn, « Nuclear double resonance in the rotating frame », *Phys. Rev.*, vol. 128, n° 5, p. 2042-2053, **1962**.
- [122] S. C. Christiansen, N. Hedin, J. D. Epping et al., « Sensitivity considerations in polarization transfer and filtering using dipole-dipole couplings: Implications for biomineral systems », *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 29, n° 1-3, p. 170-182, **2006**.
- [123] J. Schaefer, E. O. Stejskal, « Carbon-13 nuclear double magnetic resonance of polymers spinning at the magic angle », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 98, n° 4, p. 1031-1032, **1976**.
- [124] G. Metz, X. L. Wu, S. O. Smith, « Ramped-amplitude cross polarization in magic-angle-spinning NMR », *J. Magn. Reson. Ser. A*, vol. 110, n° 2, p. 219-227, **1994**.

- [125] T. Stolar, A. Prasnikar, V. Martinez et *al.*, « Scalable mechanochemical amorphization of bimetallic Cu-Zn MOF-74 catalyst for selective CO₂ reduction reaction of methanol », *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, n° 2, p. 3070-3077, **2021**.
- [126] J. Xu, V. V. Tersikh, Y. Chu et *al.*, « ¹³C chemical shift tensors in MOF α-Mg₃(HCOO)₆: Which component is more sensitive to host-guest interaction ? », *Magn. Reson. Chem.*, vol. 58, n° 11, p. 1082-1090, **2020**.
- [127] G. Gholami, B. H. Wilson, K. Zhu et *al.*, « Exploring the dynamics of Zr-based Metal-Organic Frameworks containing mechanically interlocked molecular shuttles », *Faraday Discuss.*, vol. 225, p. 358-370, **2021**.
- [128] C. Volkringer, T. Loiseau, N. Guillou et *al.*, « High-throughput aided synthesis of the porous Metal-Organic Framework-type aluminium pyromellitate, MIL-121, with extra carboxylic acid functionalization », *Inorg. Chem.*, vol. 49, n° 21, p. 9852-9862, **2010**.
- [129] R. R. Ernst, G. Bodenhausen, A. Wokaun, *Principles of nuclear magnetic resonance in one and two dimensions*, Oxford Sci. Oxford University Press: Oxford, **1987**.
- [130] A. D. Bain, « Chemical exchange in NMR », *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, vol. 43, n° 3-4, p. 63-103, **2003**.
- [131] J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann et *al.*, « Investigation of exchange processes by two-dimensional NMR spectroscopy », *J. Chem. Phys.*, vol. 71, n° 11, p. 4546-4553, **1979**.
- [132] A. Samoson, E. Lippmaa, A. Pines, « High resolution solid-state NMR - Averaging of second-order effects by means of a double-rotor », *Mol. Phys.*, vol. 65, n° 4, p. 1013-1018, **1988**.
- [133] A. Llor, J. Virlet, « Towards high-resolution NMR of more nuclei in solids: sample spinning with time-dependent spinner axis angle », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 152, n° 2-3, p. 248-253, **1988**.
- [134] L. Frydman, J. S. Harwood, « Isotopic spectra of half-integer quadrupolar spins from bidimensional magic-angle spinning NMR », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, n° 19, p. 5367-5368, **1995**.
- [135] A. Medek, J. S. Harwood, L. Frydman, « Multiple-quantum magic-angle spinning NMR: A new method for the study of quadrupolar nuclei in solids », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 117, n° 51, p. 12779-12787, **1995**.
- [136] J.-P. Amoureux, C. Fernandez, S. Steuernagel, « Z filtering in MQMAS NMR », *J. Magn. Reson. Ser. A*, vol. 123, n° 1, p. 116-118, **1996**.
- [137] D. Massiot, « Sensitivity and lineshape improvements of MQ-MAS by rotor-synchronized data acquisition », *J. Magn. Reson. Ser. A*, vol. 122, n° 2, p. 240-244, **1996**.
- [138] J.-P. Amoureux, C. Fernandez, « Triple, quintuple and higher order multiple quantum MAS NMR of quadrupolar nuclei », *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 10, n° 4, p. 211-223, **1998**.
- [139] S. E. Ashbrook, S. Wimperis, « Multiple-quantum cross-polarization and two-dimensional MQMAS NMR of quadrupolar nuclei », *J. Magn. Reson.*, vol. 147, n° 2, p. 238-249, **2000**.

- [140] K. J. Pike, R. P. Malde, S. E. Ashbrook et *al.*, « Multiple-quantum MAS NMR of quadrupolar nuclei. Do five-, seven- and nine-quantum experiments yield higher resolution than the three-quantum experiment ? », *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 16, n° 3, p. 203-215, **2000**.
- [141] P. Madhu, A. Goldbourt, L. Frydman et *al.*, « Sensitivity enhancement of the MQMAS NMR experiment by fast amplitude modulation of the pulses », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 307, n° 1-2, p. 41-47, **1999**.
- [142] Z. Gan, H.-T. Kwak, « Enhancing MQMAS sensitivity using signals from multiple coherence transfer pathways », *J. Magn. Reson.*, vol. 168, n° 2, p. 346-351, **2004**.
- [143] N. Malicki, L. Mafra, A.-A. Quoineaud et *al.*, « Multiplex MQMAS NMR of quadrupolar nuclei », *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 28, n° 1, p. 13-21, **2005**.
- [144] A. P. Kentgens, R. Verhagen, « Advantages of double frequency sweeps in static, MAS and MQMAS NMR of spin $I = 3/2$ nuclei », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 300, n° 3-4, p. 435-443, **1999**.
- [145] M. Haouas, C. Volkringer, T. Loiseau et *al.*, « Monitoring the activation process of the giant pore MIL-100(Al) by solid state NMR », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 36, p. 17934-17944, **2011**.
- [146] R. Giovine, C. Volkringer, S. E. Ashbrook et *al.*, « Solid-State NMR Spectroscopy proves the presence of penta-coordinated Sc sites in MIL-100(Sc) », *Chem. Eur. J.*, vol. 23, n° 40, p. 9525-9534, **2017**.
- [147] Z. Gan, « Isotroic NMR spectra of half-integer quadrupolar nuclei using satellite transitions and magic-angle spinning », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 122, n° 13, p. 3242-3243, **2000**.
- [148] H.-T. Kwak, Z. Gan, « Double-quantum filtered STMAS », *J. Magn. Reson.*, vol. 164, n° 2, p. 369-372, **2003**.
- [149] J. Trebosc, J.-P. Amoureux, Z. Gan, « Comparison of high-resolution solid-state NMR MQMAS and STMAS methods for half-integer quadrupolar nuclei », *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 31, n° 1, p. 1-9, **2007**.
- [150] S. L. Carnahan, B. J. Lampkin, P. Naik et *al.*, « Probing O-H bonding through proton detected ^1H - ^{17}O double resonance solid-state NMR spectroscopy », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, n° 1, p. 441-450, **2019**.
- [151] R. Giovine, J. Trebosc, F. Pourpoint et *al.*, « Magnetization transfer from protons to quadrupolar nuclei in solid-state NMR using PRESTO or dipolar-mediated refocused INEPT methods », *J. Magn. Reson.*, vol. 299, p. 109-123, **2019**.
- [152] A. Brinkmann et A. P. M. Kentgens, « Magic-angle-spinning solid-state NMR spectroscopy for the determination of hydrogen bond lengths », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, n° 46, p. 14758-14759, **2006**.
- [153] A. G. M. Rankin, J. Trebosc, F. Pourpoint et *al.*, « Recent development in MAS DNP-NMR of materials », *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 101, p. 116-143, **2019**.
- [154] A. Zagdoun, A. J. Rossini, M. P. Conley et *al.*, « Improved Dynamic Nuclear Polarization surface-enhanced NMR spectroscopy through controlled incorporation of deuterated functional groups », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 52, n° 4, p. 1222-1225, **2013**.

[155] C. Sauvé, M. Rosay, G. Casano et *al.*, « Highly efficient, water-soluble polarizing agents for Dynamic Nuclear Polarization at high frequency », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 52, n° 41, p. 10858-10861, **2013**.

Chapitre II

Étude de la stabilité de composés MOF
de la famille de l'UiO-66(Zr) : effet de la
vapeur d'eau et de la température

Chapitre II – Étude de la stabilité de composés MOF de la famille de l'UiO-66(Zr) : effet de la vapeur d'eau et de la température

Une thèse précédente à l'UCCS menée par Raynald Giovine (2015-2018) portait sur la stabilité d'un MOF (HKUST-1 au cuivre) vis-à-vis de la vapeur d'eau¹. Ce chapitre correspond à l'extension de cette étude pour des composés de la famille des UiO(Zr). Pour cela, trois composés isoréticulaires ont été étudiés dans les mêmes conditions : l'UiO-66(Zr), l'UiO-67-NH₂(Zr) et l'UiO-67-(NH₂)₂(Zr). Ces matériaux possèdent le même cluster métallique très stable [Zr₆O₄(OH)₄] mais des ligands différents. Nous souhaitions notamment étudier l'effet de la présence de groupement amino sur la stabilité en présence de vapeur d'eau. La stabilité de ces matériaux a été éprouvée à l'aide d'un générateur de vapeur d'eau appelé CEM (*Control Evaporator Module*) permettant le contrôle du débit et de la température du flux de vapeur d'eau.

1 Introduction : Les MOF et la vapeur d'eau

En dépit de leur grand potentiel, l'utilisation des composés hybrides poreux reste à ce jour assez limitée à l'échelle industrielle, par rapport à d'autres matériaux comme les zéolites^{2,3} ou encore les charbons actifs⁴, même si quelques entreprises (citons par exemple : Advanced Materials Center Dresden, BASF, Framergy, MOFApps, NovoMOF, ProfMOF...) se spécialisent dans la synthèse de MOF. Par rapport aux zéolites et aux charbons actifs, les MOF présentent une stabilité thermique et hygroscopique⁵ limitées, empêchant leur utilisation pour des applications comme le craquage catalytique des coupes pétrolières^{4,6}, puisque les températures utilisées dépassent les 500 °C.

La stabilité thermique des MOF⁷, dépend de la partie organique de la structure (le ligand), qui se décompose généralement entre 300 et 400 °C. Aujourd'hui certains composés sont reconnus pour être relativement stables thermiquement, comme l'UiO-66(Zr) qui commence sa décomposition autour de 450 °C sous air⁸. Outre la température, la stabilité vis-à-vis de l'eau est également un facteur important pour certaines applications comme le retraitement des eaux usées, mais est plus difficile à prévoir car elle dépend des interactions entre l'eau, le métal et le ligand⁹. En présence d'eau (sous forme liquide ou vapeur), le cluster métallique peut subir des réactions d'hydrolyse au niveau des liaisons de coordinations. Mais il a été montré la possibilité d'améliorer la stabilité des MOF en modifiant certains facteurs structuraux^{9, 10} :

- l'encombrement stérique,
- l'acidité de Lewis du métal,
- l'hydrophobicité de la structure.

Lors de ce travail de thèse, nous avons étudié plus précisément l'influence de l'hydrophobicité (ajout d'un groupement NH₂) et de la taille du ligand (ajout d'un cycle benzénique) sur la stabilité vis-à-vis de l'eau d'une famille de composé hybride poreux.

Il existe un grand nombre de publications portant sur l'étude de la stabilité des MOF en présence d'eau ou lors de sa déshydratation¹¹⁻¹⁴ mais peu d'études portent sur le suivi de la stabilité lors de l'exposition à de la vapeur d'eau¹⁰. En 2018, les travaux de Giovine *et al.*¹ ont permis de mieux comprendre les phénomènes d'hydrolyse et d'effondrement du réseau poreux sur le HKUST-1(Cu) en présence de vapeur d'eau. Dans cette étude, ce composé a notamment été étudié sous un flux de vapeur d'eau allant de 80 °C jusqu'à 200°C afin de voir l'impact de la température de la vapeur d'eau sur la stabilité du MOF. La caractérisation du matériau a été faite par différentes techniques, la diffraction des rayons X, mesure de surface spécifique mais également spectroscopie infra-rouge et RMN des solides (Figure 18) qui ont permis d'étudier l'évolution de la structure du HKUST-1(Cu) lors de l'exposition à la vapeur d'eau.

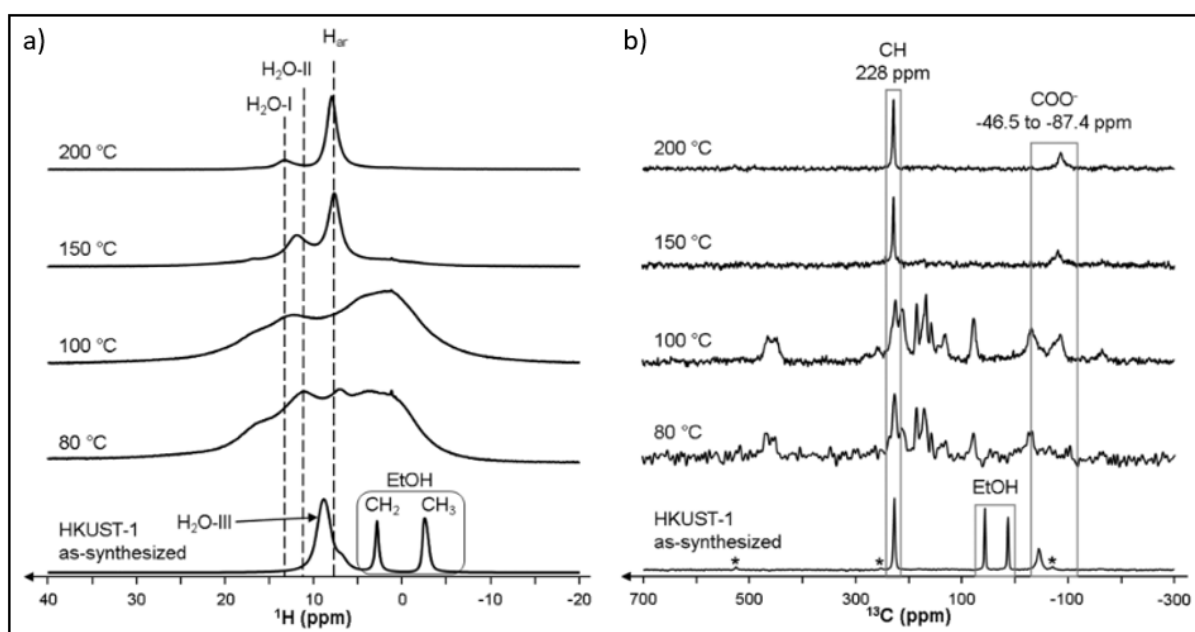


Figure 18 : Spectres RMN 1D a) ^1H et b) ^{13}C du composé HKUST-1 en fonction de son exposition à la vapeur d'eau à différentes températures extraites de la publication de Giovine *et al.*¹.

Cette étude a notamment montré que de façon contre-intuitive, la vapeur d'eau à 80 ou 100 °C altère davantage la structure du MOF, qu'à des températures plus élevées (150 et 200 °C). Cette observation a été interprétée en lien avec le temps de résidence plus longs des molécules d'eau dans le MOF à des températures modérées.

Les travaux reportés dans ce chapitre visent à étendre cette étude à la famille des UiO(Zr) qui sont connus pour leur grande stabilité et sont prometteurs pour un grand nombre d'applications.

2 La famille des UiO(Zr)

2.1 Description des différentes structures

Le MOF UiO(Zr) le plus couramment étudié est l'UiO-66(Zr). Il est composé de clusters métalliques de zirconium qui sont reliés par des ligands acides téréphthaliques (*benzene dicarboxylic* en anglais, BDC). À partir de l'UiO-66(Zr), il existe de nombreux composés isoréticulaires existants (Figure 19).

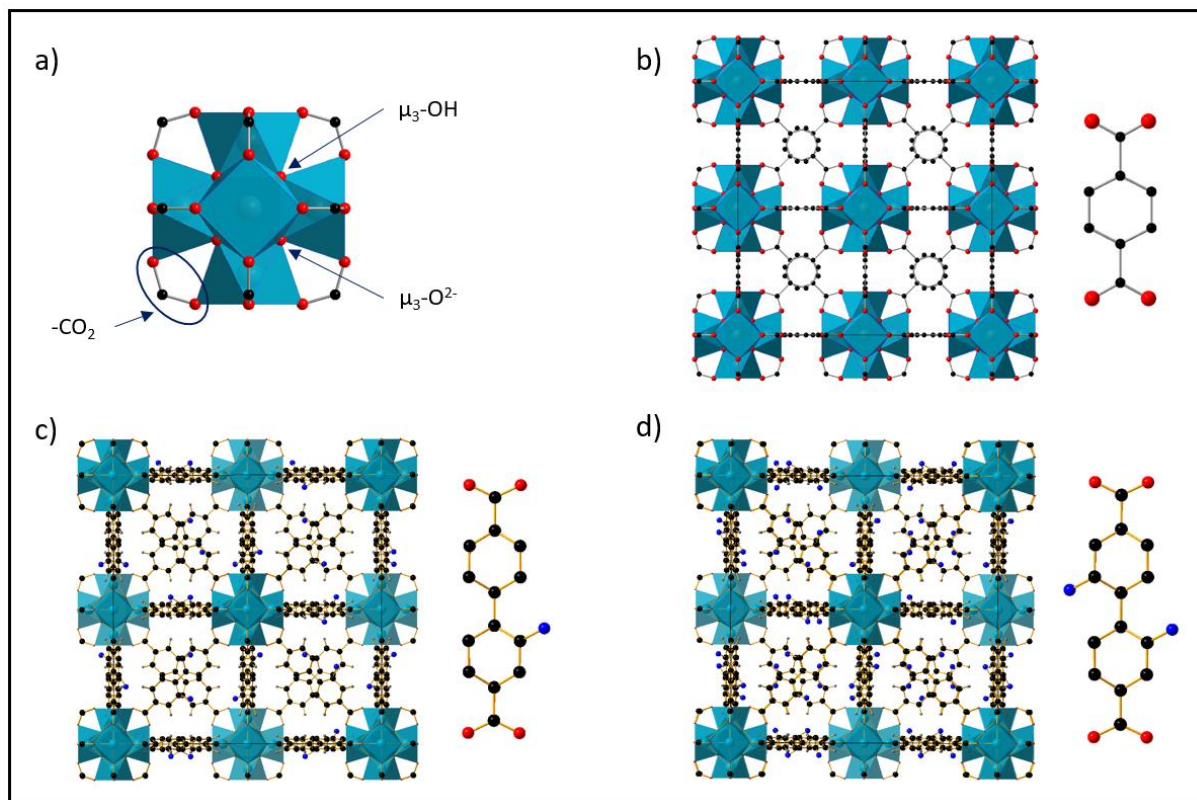


Figure 19 : Schémas représentant a) le cluster métallique des composés de la famille des UiO(Zr), b) la structure de l'UiO-66(Zr) avec son ligand, c) la structure de l'UiO-67-NH₂(Zr) avec son ligand, d) la structure de l'UiO-67-(NH₂)₂(Zr) avec son ligand. Couleur des atomes : noir carbone, azur zirconium, rouge oxygène, bleu foncé azote et gris hydrogène.

Le cluster métallique est identique pour tous les matériaux de la famille des UiO. Il est composé de 6 atomes de zirconium et de 8 atomes d'oxygène (correspondant à la formule brute $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$). Sur les faces triangulaires de l'octaèdre Zr_6 alternent des groupes $\mu_3\text{-O}^{2-}$ et $\mu_3\text{-OH}$. Enfin, toutes les arêtes du polyèdre sont pontées par des groupements carboxylates (-CO_2^-) provenant des acides dicarboxyliques des ligands formant un cluster $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{CO}_2)_{12}$. Chaque atome de zirconium est coordonné à huit atomes d'oxygène formant un anti-prisme à base carré. Une face carrée est formée par des atomes d'oxygène fournis par les carboxylates tandis que la seconde face carrée est formée par des atomes d'oxygène provenant des $\mu_3\text{-O}$ et $\mu_3\text{-OH}$. Il en résulte un amas en forme de croix de Malte (Figure 19 – a)⁸.

Les deux autres composés étudiés dans ce manuscrit UiO-67-NH₂(Zr) et UiO-67-(NH₂)₂(Zr) sont isoréticulaires, c'est-à-dire qu'ils ont la même topologie, mais ils diffèrent par le ligand utilisé. Le premier composé est formé à partir de l'acide 2-amino-[1,1'-biphenyl]-4,4'-dicarboxylique que l'on

note H₂BPDC-NH₂ (Figure 19 – c)¹⁵, tandis que le deuxième est formé à partir de l'acide 2,2'-diamino-[1,1'-biphenyl]-4,4'-dicarboxylique que l'on note H₂BPDC-(NH₂)₂ (Figure 19 – d)¹⁶.

2.2 Stabilité de ces composés dans la littérature

L'engouement des chercheurs pour la famille de l'UiO-66(Zr) est fortement lié à leur stabilité à haute température (environ 450 °C)⁸, en partie liée à leur cluster métallique présentant des liaisons de coordination fortes Zr-O (voir le premier chapitre de cette thèse). De plus, l'utilisation de ligands organiques de la famille des acides di-carboxyliques permet d'accroître cette stabilité en venant ajouter 12 coordinations Zr-OC à la brique métallique de base. Néanmoins, la partie organique des MOF constitue l'élément le plus sensible à la température.

La stabilité de l'UiO-66(Zr) a été éprouvée de nombreuses fois par rapport à l'eau¹⁷⁻¹⁹. Elle est relativement importante. La stabilité de l'UiO-67(Zr) a également été étudiée dans la littérature²⁰. Ce MOF est assez stable en présence d'eau pour des temps courts, mais subit une hydrolyse des liaisons ligand-métal au-delà de 30 jours lorsque les composés sont laissés à l'air libre. Ces résultats ont été obtenus à l'aide de la RMN ¹H permettant de voir l'apparition de nouveaux sites ainsi que l'élargissement des raies montrant la dégradation des composés étudiés. À notre connaissance, les composés l'UiO-67-(NH₂)-(Zr) et l'UiO-67-(NH₂)₂-(Zr) n'ont fait l'objet d'aucune étude dans la littérature à ce jour.

Dans le cadre de cette thèse, nous proposons un protocole standardisé, précis (voir paragraphe III. 2), descriptif expérimental), permettant de caractériser la stabilité en présence d'eau et à différentes températures. Au regard de ces différentes informations, il a été convenu d'étudier le composé UiO-66(Zr) pendant une durée de 7 jours d'exposition à la vapeur d'eau tandis que pour les deux autres composés, l'UiO-67-NH₂(Zr) et l'UiO-67-(NH₂)₂(Zr), ils ont été étudiés pendant une durée de 24 heures d'exposition à la vapeur d'eau puisque l'on s'attend à ce qu'ils soient moins stables que l'UiO-66(Zr). Les échantillons seront ensuite tous caractérisés par DRX, BET, IR et RMN, afin d'étudier l'évolution structurales de ces composés en fonction de la vapeur d'eau et de la température.

2.3 Synthèses des trois composés

La synthèse du composé UiO-66(Zr) s'inspire de celle proposée par Cavka *et al.*⁸ sans modulateur avec une augmentation des quantités de réactifs afin d'obtenir assez de composés à l'issue d'une seule synthèse permettant de faire toutes les températures ainsi que toutes les techniques de caractérisations. Sa description complète est donnée en annexe 1.

Les synthèses des deux autres composés UiO-67-NH₂(Zr) et UiO-67-(NH₂)₂(Zr) sont plus difficiles et ont été optimisées par l'équipe MATHYB de notre laboratoire UCCS sous la direction de T. Loiseau et C. Volkringer. Les ligands de ces deux composés ne sont pas disponibles commercialement et nécessitent une préparation en laboratoire. C'est pourquoi une collaboration avec M. Leloire et C. Volkringer a eu lieu pour ces travaux de thèse permettant d'obtenir les deux ligands qui sont le H₂BPDC-NH₂ et le H₂BPDC-(NH₂)₂. Les quantités de réactifs nécessaires sont compilées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Récapitulatif des synthèses des deux composés UiO-67-NH₂(Zr) et UiO-67-(NH₂)₂(Zr)

MOF	m _{ZrCl₄}	Nom ligand	m _{ligand}	Modulateur	DMF	Réacteur	Chauffage
UiO-67-NH ₂ (Zr)	0,100 g	H ₂ BPDC-NH ₂	0,220 g	Acide benzoïque (1,50 g)	10 mL	20 mL	130 °C ; 48 h
UiO-67-(NH ₂) ₂ (Zr)	0,060 g	H ₂ BPDC-(NH ₂) ₂	0,044 g	Acide benzoïque (0,17 g)	10 mL	20 mL	130 °C ; 72 h

L'utilisation de l'acide benzoïque comme modulateur permet de ralentir la formation des solides UiO(Zr) et d'ainsi améliorer la cristallinité de ces derniers. À la suite de la synthèse de ces composés UiO(Zr), des étapes d'activation et de lavages sont effectuées permettant de dissoudre le ligand organique restant piégé dans les pores et n'ayant pas réagi. Ces étapes sont les mêmes pour les deux composés. Tout d'abord, les MOF sont mis trois fois dans du DMF pendant une journée puis placés trois fois dans le dichlorométhane pendant 20 minutes. Ce dernier solvant plus volatil est évacué plus facilement que le DMF. Néanmoins, malgré les nombreux lavages, le DMF adsorbé dans les pores du composé reste difficile à évacuer.

3 Étude de la stabilité d'un MOF à la vapeur d'eau

Un banc expérimental avec un protocole standardisé a été utilisé afin de pouvoir étudier ces matériaux dans les conditions voulues pendant ces travaux de thèse. Cette installation nous permet de contrôler de manière précise :

- le chauffage d'une poudre jusqu'à une température de 200 °C ;
- la mise en contact entre la poudre et un flux de vapeur d'eau.

De plus, ce montage permet de récupérer facilement les composés afin de les placer en boîte à gants, ce qui permettra de stocker les poudres dans une atmosphère contrôlée sans risque d'hydratation autre que par le montage, avant de pouvoir faire toutes les caractérisations nécessaires à l'étude de ces poudres dans le but d'évaluer leurs potentielles stabilités chimiques. Toutes les caractérisations sont préparées en amont dans la boîte à gants afin de limiter au maximum le temps d'exposition à l'atmosphère (plaques DRX, tubes BET, rotors RMN ...).

Descriptif expérimental :

Le montage expérimental utilisé lors de ces travaux de thèse permet d'étudier le comportement des MOF sous vapeur d'eau. Il est basé sur un générateur de vapeur commercialisé par la société Bronkhorst qui est nommé commercialement VDM pour *Vapor Delivery Module*. Cet appareil est composé de différents éléments permettant la génération d'un flux de vapeur dans des conditions contrôlées. Le VDM repose sur un élément principal qui est le CEM (*Controlled Evaporator Mixer*) qui permet de mélanger un flux d'eau liquide avec un gaz vecteur puis de chauffer ce mélange afin de vaporiser l'eau et ainsi d'obtenir un flux avec une fraction de vapeur contrôlée. L'utilisation de deux régulateurs de débit liquide (pour l'eau) et massique (pour le gaz vecteur) permettent la bonne régulation du mélange.

Le flux de vapeur d'eau généré par le VDM est acheminé jusqu'à une cellule d'échantillonnage en verre contenant notre composé MOF à tester (Figure 20 – a). Le circuit permettant le transfert du flux

de vapeur est calorifugé et chauffé à 100 °C afin d'éviter toute condensation pendant le transport. La cellule d'échantillonnage est quant à elle chauffée entre 80 et 200 °C. Le montage expérimental est visible dans la Figure 20 – b).

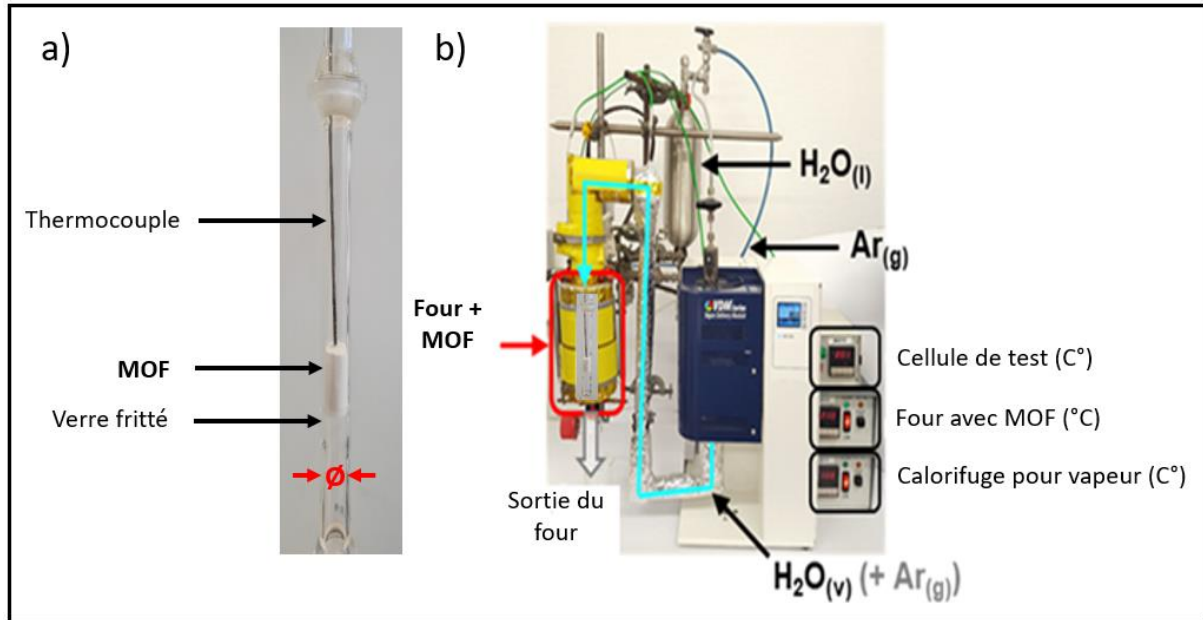


Figure 20 : a) Photo de la cellule d'échantillonnage avec un diamètre interne Ø de 10 mm ; b) Photo du montage expérimental, la ligne d'approvisionnement en vapeur est mise en évidence par un tracé bleu turquoise.

Dans ce chapitre, l'unité de débit volumique d'argon sera toujours exprimée en litre normal par heure ($L_n \cdot h^{-1}$), elle est définie dans les conditions normales de température et de pression ce qui veut dire 0 °C et une pression de 1 bar. Le flux de vapeur utilisé dans cette étude est obtenu en combinant un débit volumique d'argon, $D_v(\text{Ar})$, fixé à 15 $L_n \cdot h^{-1}$ et un débit massique d'eau liquide, $D_m(\text{H}_2\text{O})$, fixé à 5 $g \cdot h^{-1}$. L'injection dans l'appareil des deux débits est réalisée à la température ambiante et une pression de 2,5 bar. Le CEM chauffe le mélange à 85 °C afin d'assurer l'évaporation complète du flux d'eau liquide. Lorsque la vaporisation est terminée, le flux initial contient une fraction volumique en vapeur d'eau de 29 % dans le mélange (argon et vapeur d'eau). À cause des pertes de charge qui sont importantes dans l'appareil, la pression du mélange diminue et est d'environ 1,5 bar (pression absolue) en sortie du CEM. À cette pression, le point de rosée du mélange est de $T_{\text{rosée}} = 78$ °C pour une humidité relative (noté RH) de 99 %. Ce qui veut dire que si le flux initial se retrouve à une température inférieure ou égale de 78 °C alors la vapeur d'eau contenue dans le mélange se condense. C'est donc la valeur de la température de rosée qui limite la température minimale des essais de résistance des MOF à la vapeur (80 °C).

L'humidité relative est définie par la relation suivante :

$$RH = \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2O}^*} \times 100 \quad \text{Eq II. 1}$$

avec p_{H_2O} la pression partielle en vapeur d'eau (considérée comme un gaz parfait) et $p_{H_2O}^*$ la pression de vapeur saturante de l'eau. La pression de vapeur saturante correspond à la pression produite à l'équilibre, entre une surface plane d'eau pure et sa phase vapeur pour une température donnée. Dans cette étude, p_{H_2O} est donnée par la relation suivante :

$$p_{H_2O} = x_{vap} \times p_{tot} = 29,296 \times 150 = 43,944 \text{ kPa} \quad \text{Eq II. 2}$$

avec $x_{vap} = 29,296 \%$ qui correspond à la fraction molaire de vapeur d'eau dans le flux initial et $p_{tot} = 150 \text{ kPa} = 1,5 \text{ bar}$, la pression maximale estimée dans la cellule d'échantillonnage contenant notre matériau.

On retrouve dans la littérature²¹ les différentes valeurs de $p_{H_2O}^*$ à la température considérée et il est alors possible de calculer les valeurs de RH pour chacune des températures d'exposition de nos composés à partir des deux relations précédentes (Eq II. 1 et Eq II. 2). Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Évolution de l'humidité relative (RH en %) dans la cellule d'échantillonnage en fonction de la température d'exposition des composés à la vapeur d'eau.

Température cellule d'échantillonnage (°C)	80	100	150	200
$p_{H_2O}^*$ (kPa) ²¹	47,4	101,3	475,7	1553,6
RH (%) calculée (à $p_{tot} = 1,5 \text{ bar}$)	92,7	43,4	9,2	2,8

4 Caractérisation des composés de références

4.1 Par la diffraction des rayons X

La structure à longue distance ainsi que la pureté des composés de départ (qui n'ont pas subi de traitement à la vapeur d'eau sur le montage) sont vérifiées par diffraction des rayons X. Ces différents échantillons seront appelés « de référence » dans la suite du manuscrit. La Figure 21 – a représente le composé UiO-66(Zr), le résultat obtenu est en bon accord avec le diffractogramme sur poudre d'un même composé rapporté dans la littérature⁸. Notons que le pic à 12° traduit une structure solvatée qui est due à la présence de solvant dans celle-ci. Cette observation est confirmée par les autres techniques de caractérisations (voir ci-dessous).

Les diffractogrammes des deux autres composés UiO-67-NH₂(Zr) et UiO-67-(NH₂)₂(Zr) sont représentés sur la Figure 21 – b et sont associés à un diffractogramme calculé du premier échantillon issu des travaux de Goodenough et *al.*¹⁵. Le deuxième groupement amino modifie très légèrement la DRX du composé. En comparant les différentes phases, il en ressort qu'elles sont en bon accord avec celles calculées et donc la pureté et l'ordre à longue distance sont validés pour ces échantillons.

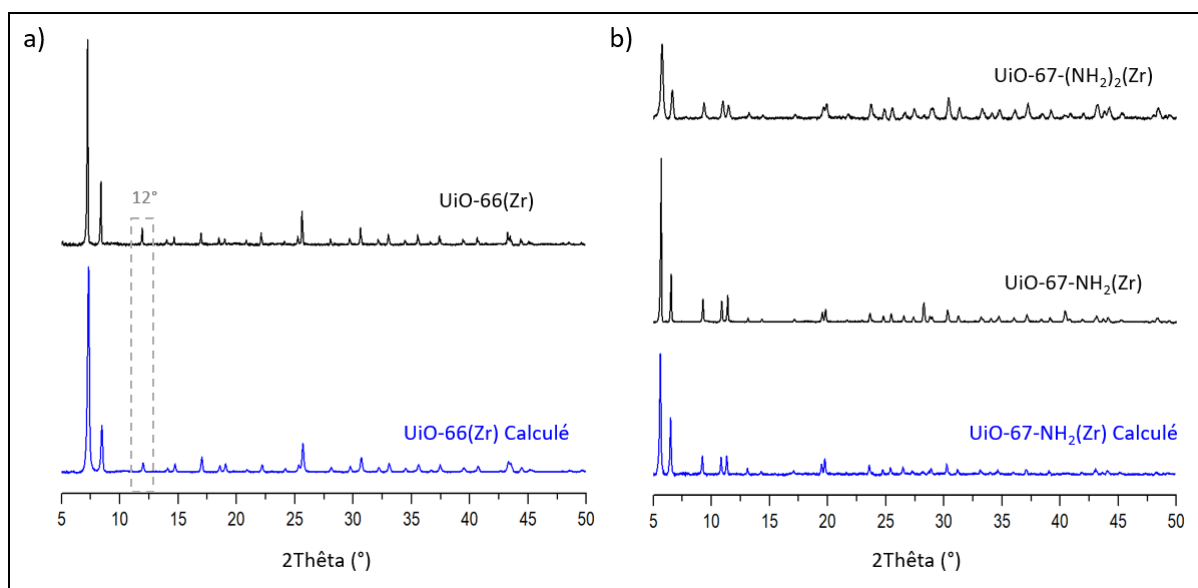


Figure 21 : Comparaison des diffractogrammes RX sur poudre des composés a) UiO-66(Zr) expérimental et calculé à partir des travaux de Cavka⁸ et b) UiO-67-NH₂(Zr) et UiO-67-(NH₂)₂(Zr) expérimentaux (pas de 0,02°, 19 min, λ_{Cu}) et calculé à partir des travaux de Goodenough¹⁵.

4.2 Par la méthode BET

L'adsorption de diazote à 77 K, permettant de mesurer la porosité des différents échantillons de référence obtenus après la synthèse, a été mesurée après évacuation des pores à 120 °C sous vide (< 5 μ mHg) pour le composé UiO-66(Zr) et à une température de 100 °C pour les deux autres matériaux. La température est plus basse pour ces échantillons en raison de leur plus faible stabilité thermique. La Figure 22 – a présente les isothermes d'adsorption de diazote des différents composés de référence, dans les conditions standards de températures et de pressions en fonction du rapport P/P_0 (avec P_0 , la pression standard à 0 °C).

En utilisant le modèle BET²² (dans la gamme 0,015 – 0,15 P/P_0), on peut obtenir la surface spécifique correspondant aux différents échantillons de référence. Les valeurs de ces surfaces spécifiques sont données dans le tableau de la Figure 22 – b. Pour le composé UiO-66(Zr), la valeur de 1065 m²/g est en accord avec les surfaces spécifiques données dans la littérature^{8,23,24} sur un composé synthétisé sans modulateur. En ce qui concerne l'UiO-67-NH₂(Zr) de référence, en appliquant la méthode BET, une valeur de surface spécifique de 1106 m²/g est obtenue. Cette valeur est plus basse que la porosité optimale connue sur ce matériau²⁵ (2080 m²/g). L'écart avec cette surface spécifique, qui est rarement reportée dans la littérature, peut être justifié par le fait d'avoir utilisé un processus d'activation modéré afin d'éviter la moindre instabilité qui aurait pu avoir un impact sur l'étude de la stabilité à la vapeur d'eau. Pour terminer, l'échantillon de référence d'UiO-67-(NH₂)₂(Zr) à une surface spécifique de 861 m²/g et nous remarquons, là-encore, que cette surface est bien plus basse que la porosité maximale attendue pour ce composé. Cela peut être expliqué par la présence des deux groupements –NH₂ venant bloquer les pores, d'où l'obtention d'une surface spécifique plus petite que pour l'UiO-67-NH₂(Zr), mais également par l'utilisation d'un processus d'activation modéré afin d'éviter la destruction du composé.

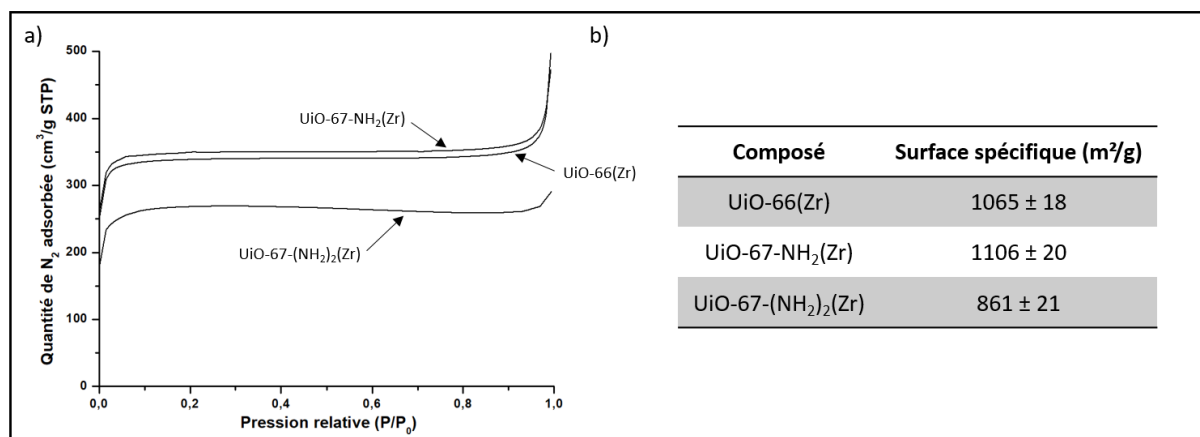


Figure 22 : a) Isotherme d'adsorption d'azote à 77 K pour les composés de référence ; b) Tableau récapitulatif des valeurs des surfaces spécifiques pour les trois échantillons de référence.

4.3 Par spectroscopie infrarouge

Les spectres IR des composés UiO-66(Zr), UiO-67-NH₂(Zr) et UiO-67-(NH₂)₂(Zr) de référence sont présentés dans la Figure 23. L'attribution des bandes infrarouges observées dans la région 400 à 4000 cm⁻¹ est basée sur les travaux de Cavka et al.⁸ et de Valenzano et al.²⁶ pour l'UiO-66(Zr). Pour les deux autres composés, les différentes attributions des bandes infrarouges sont basées sur les travaux de Goodenough et al.¹⁵ et de Valenzano et al.²⁶ également.

Pour le composé UiO-66(Zr), le spectre infrarouge confirme la présence de DMF libre dans les pores avec l'apparition de la bande à 1666 cm⁻¹ qui correspond à la vibration d'élongation de la double liaison C=O. De plus, d'autres bandes caractéristiques du DMF sont visibles, celle à 1103 cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation de la liaison C-N tandis que celle à 1256 cm⁻¹ correspond à la déformation (*bending* en anglais) des angles HCH (δCH₃). L'absence de pic vers 1710 cm⁻¹, symbolisant la présence des fonctions acides carboxyliques non liés, confirme l'absence de ligand BDC dans les pores. En effet, le ligand peut se retrouver piégé dans les pores du MOF lors de la synthèse. Dans notre cas, il a pu être éliminé par les lavages à l'éthanol. D'ailleurs le signal de l'éthanol à 817 cm⁻¹ est visible sur le spectre. L'ensemble des bandes de vibration observées sur le spectre infrarouge de l'UiO-66(Zr) de référence sont listées dans le Tableau 3.

Le spectre infrarouge de l'UiO-67-NH₂(Zr) confirme là-encore, la présence de DMF libre dans les pores puisque l'on observe les bandes caractéristiques de ce solvant (1097, 1251, 1657, 2866 et 2921 cm⁻¹). Les autres bandes de vibration présentes sur le spectre infrarouge de l'UiO-67-NH₂(Zr) peuvent être attribuées grâce à une comparaison avec le spectre de l'UiO-67(Zr) décrit par Valenzano et al.²⁶ mais également grâce aux travaux de Goodenough et al.¹⁵ et sont regroupées dans le Tableau 3.

Le composé UiO-67-(NH₂)₂(Zr) a également été synthétisé dans le DMF. Nous retrouvons donc les pics caractéristiques de ce solvant sur le spectre infrarouge du composé. Le pic principal à 1658 cm⁻¹ confirme la présence du DMF libre dans les pores qui est attribuée à la vibration ν_{C=O}. Outre ce pic, le spectre contient quatre autres pics attribués au DMF à 1099 cm⁻¹ pour ν_{C-N}, 1268 cm⁻¹ pour la torsion

de la liaison CH (δCH_3) et enfin à 2879 et 2934 cm^{-1} pour les $\nu_{\text{N-H}}$. Les bandes supplémentaires présentent sur le spectre infrarouge de l'UiO-67-(NH_2)₂(Zr) sont attribuées de la même manière que pour celles de l'UiO-67-NH₂(Zr) grâce aux travaux de Goodenough *et al.*¹⁵ ainsi que ceux de Valenzano *et al.*²⁶. Le Tableau 3 regroupe les différentes bandes en associant leurs longueurs d'onde avec leurs descriptions.

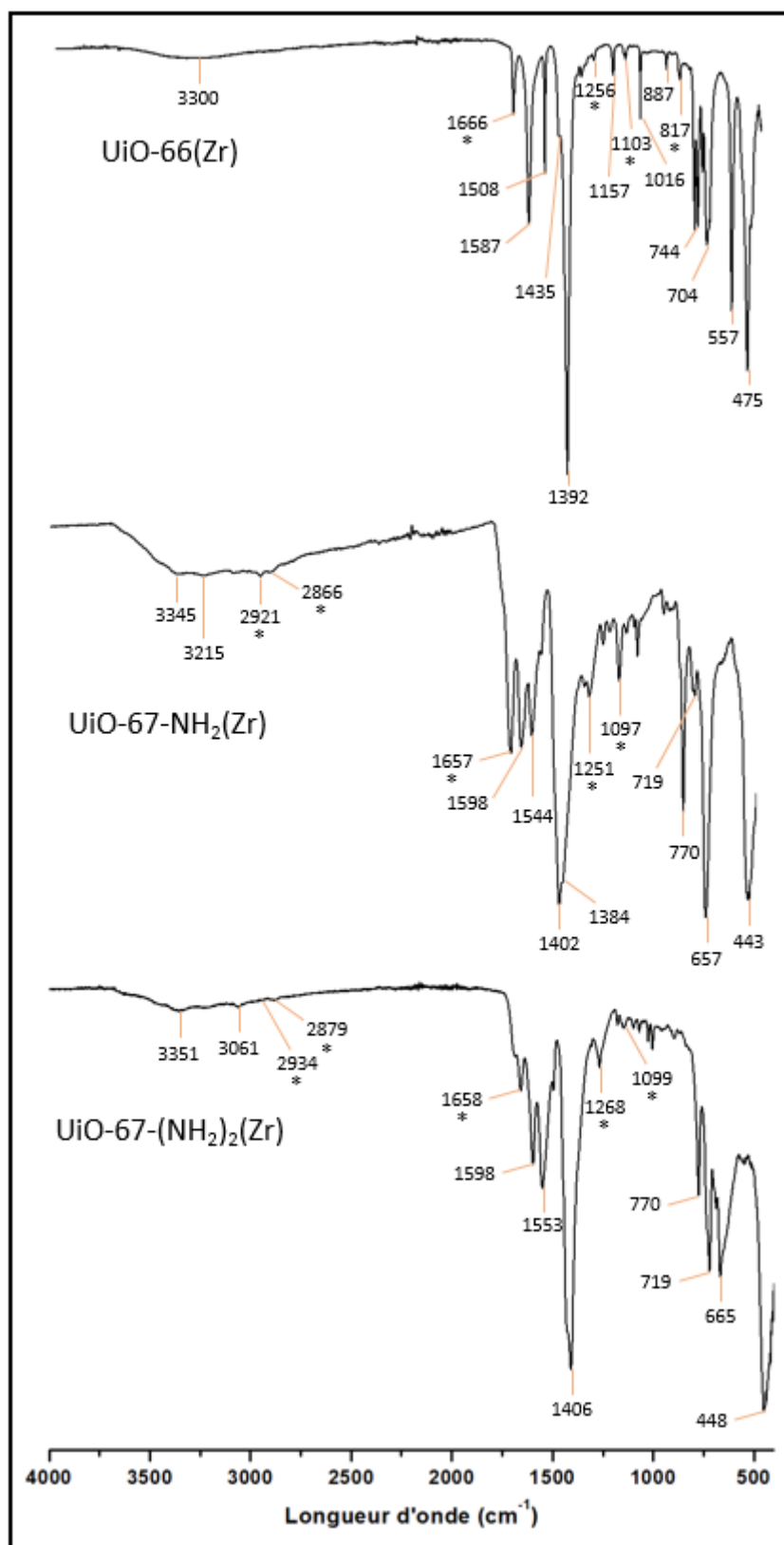


Figure 23 : Spectres IR des composés UiO-66(Zr), UiO-67-NH₂(Zr) et UiO-67-(NH₂)₂(Zr) de référence. Le spectre correspond à la moyenne de 5 scans, enregistrés dans la zone 4000-400 cm⁻¹ avec une résolution de 1 cm⁻¹. Les astérisques placés sous les valeurs de longueur d'onde correspondent aux bandes caractéristiques des solvants.

Tableau 3 : Attribution des bandes IR des spectres de référence UiO-66(Zr), UiO-67-NH₂(Zr) et UiO-67-(NH₂)₂(Zr) d'après les travaux de Cavka et al.⁹, Goodenough et al.¹³ et Valenzano et al.²⁴.

Bandes (cm ⁻¹) UiO-66(Zr)	Bandes (cm ⁻¹) UiO-67-NH ₂ (Zr)	Bandes (cm ⁻¹) UiO-67-(NH ₂) ₂ (Zr)	Description des bandes
-	3345	3351	ν_{C-H} OU ν_{N-H}
3300	-	-	Liaison hydrogène (H ₂ O, EtOH)
-	3215	3061	ν_{C-H} OU ν_{N-H}
-	2921	2934	DMF ν_{N-H}
-	2866	2879	DMF ν_{N-H}
1666	1657	1658	DMF $\nu_{C=O}$
1587	1598	1598	Élongation asymétrique OCO
1508	1544	1553	Liaisons C=C (aromatique)
1435	1402	1406	Élongation asymétrique OCO
1392	1384	-	Liaisons C=C (aromatique)
1256	1251	1268	DMF δ_{CH_3}
1157	-	-	Élongations C=C et C-H (aromatique)
1103	1097	1099	DMF ν_{C-N}
1016	-	-	Torsion C-H
887	-	-	Torsion C-H
817	-	-	Éthanol ν_{C-OH}
744	770	770	Torsion OH et torsion CH
704	719	719	Torsion Zr-OH et torsion OCO + liaisons C=C (aromatique)
-	657	665	Élongation μ_3-O
557	-	-	Élongation Zr-OC
475	443	448	Élongation μ_3-OH

4.4 Par spectroscopie RMN ¹H et ¹³C

Afin de limiter au maximum l'exposition des composés à l'humidité de l'air ambiante et donc à de possibles dégradations, les échantillons sont stockés sous atmosphère contrôlée (boîte à gants sous argon) et les rotors pour les expériences de RMN des solides sont remplis également dans la boîte à gants. Les expériences RMN ¹H sont réalisées avec la séquence DEPTH²⁷ de manière à éliminer le signal de la sonde tandis que les expériences RMN ¹³C sont réalisées avec un transfert de polarisation ¹H → ¹³C utilisant la séquence CPMAS.

Le spectre RMN ¹H de l'UiO-66(Zr) de référence présente cinq résonances différentes à -1,0 ; 0,4 ; 1,6 ; 3,0 et 7,9 ppm (Figure 24 – a). Le signal à 7,9 ppm est attribué dans la littérature²⁸ au proton aromatique du ligand BDC (H_{ar}), les deux résonances à 1,6 et 3,0 ppm sont quant à eux attribuées au groupement Zr-OH du cluster métallique. Enfin le spectre contient également deux signaux moins intenses à -1,0 et 0,4 ppm attribués aux solvants encore présents dans l'UiO-66(Zr) de référence qui sont le DMF et l'éthanol. De plus, aucun signal correspondant à de l'acide libre présent dans les pores n'est visible sur le spectre (attendu vers 7 ppm) ce qui conforte les observations faites sur le spectre infrarouge. En outre, le spectre RMN ¹H présente une intensité non nulle autour de 4 ppm, ce qui indique la présence d'eau. Ce résultat est en accord avec les données infrarouges.

Le spectre RMN ^{13}C de l'UiO-66(Zr) de référence présente également cinq résonances à 29,7 ; 34,9 ; 128,7 ; 136,9 et 171,1 ppm (Figure 24 – b). Les signaux à 29,7 et 34,9 ppm sont caractéristiques du DMF et montre la présence de celui-ci dans la porosité du composé, en accord avec la structure solvatée obtenue en DRX (Figure 21). Enfin les trois autres résonances à 128,7 ; 136,9 et 171,1 ppm sont caractéristiques de l'UiO-66(Zr) et proviennent de l'acide téréphthalique servant de ligand dans ce MOF. Ces signaux sont attribués respectivement aux carbones aromatiques CH, aux carbones quaternaires C_α et à la fonction carboxylate COO^- d'après les travaux de Devautour-Vinot *et al.*²⁸.

Le spectre ^1H de l'UiO-67- NH_2 (Zr) présente deux régions principales (Figure 24 – c) : la première localisée vers les faibles déplacements chimiques (vers 1,6 ppm) correspondant au signal du cluster métallique et donc aux groupements Zr-OH et la deuxième plus déblindée (vers 7 ppm) correspondant aux protons présents dans le ligand organique. Les signaux des protons aromatiques H_{ar} résonant à 7,9 ppm sont résolus par rapport à ceux des ligands présents au sein des pores notés H_2BDC à 7,6 ppm. Ce dernier signal indique la présence de ligand n'ayant pas réagi dans les pores du MOF. Les protons du groupement amino ont été attribués au signal à 6,7 ppm sur la base de l'article de Devautour-Vinot *et al.*²⁸ qui, après avoir réalisé des calculs théoriques DFT sur la structure de l'UiO-66- NH_2 (Zr) (structure isoréticulaire à l'UiO-67- NH_2 (Zr)), ont trouvé un déplacement théorique aux alentours de 6 ppm.

Le spectre ^{13}C (Figure 24 – d) présente un grand nombre de signaux. Le signal à 172,5 ppm correspond aux carbones des deux groupements carboxyles aux extrémités du ligand. La résonance du carbone portant le groupement $-\text{NH}_2$ résonne à 142,9 ppm. Les quatre carbones quaternaires (C_α) que possède le ligand résonnent entre 133,9 et 135,6 ppm, ce qui conduit à un pic assez large. Enfin, le spectre présente deux signaux autour de 127,0 ppm et 119,5 ppm caractéristiques des sites C-H des cycles benzéniques. Là encore la présence du groupement amino influence le déplacement chimique de ces résonances et complique leur attribution exacte du fait de l'élargissement des raies. Ces attributions ont été réalisées à partir des travaux de Devautour-Vinot *et al.*²⁸ portants sur l'UiO-66- NH_2 (Zr) construit à partir d'un ligand ne possédant qu'un cycle benzénique avec un groupement amino. Les résonances à 30,6, 35,2 et 163,0 ppm sont attribuées au solvant DMF restant dans les pores du composé.

Le spectre ^1H de l'UiO-67- $(\text{NH}_2)_2$ (Zr) présenté la Figure 24 – e contient deux régions distinctes comme le composé précédent. La première est localisée vers les faibles déplacements chimiques (autour de 1,6 ppm) et correspond aux résonances de la partie inorganique du MOF représenté par les groupements Zr-OH. La deuxième région située autour de 7,1 ppm provient de la partie organique du MOF. Le signal du groupement amino est attribué au signal à 6,6 ppm, correspondant à un épaulement du large pic à 7,1 ppm attribué aux protons aromatiques. Cette attribution est là encore basée sur les travaux de Devautour-Vinot *et al.*²⁸.

Le spectre ^{13}C (Figure 24 – f) présente un grand nombre de résonances identiques à celles de l'UiO-67- NH_2 (Zr). Les signaux à 29,3, 35,0 et 161,0 ppm montrent la présence de DMF aux seins des pores du matériau. Le signal à 173,5 ppm correspond aux groupements COO^- . Les deux groupements $^{13}\text{C}-\text{NH}_2$ étant symétriques dans la structure du composé, ils donnent un signal unique à 143,6 ppm. En outre, les carbones quaternaires (C_α) résonnent entre 136,7 et 134,0 ppm. Enfin, les déplacements chimiques des groupements C-H sont compris entre 129,8 et 117,5 ppm avec des raies assez larges du fait de la différence d'environnements due aux groupements $-\text{NH}_2$.

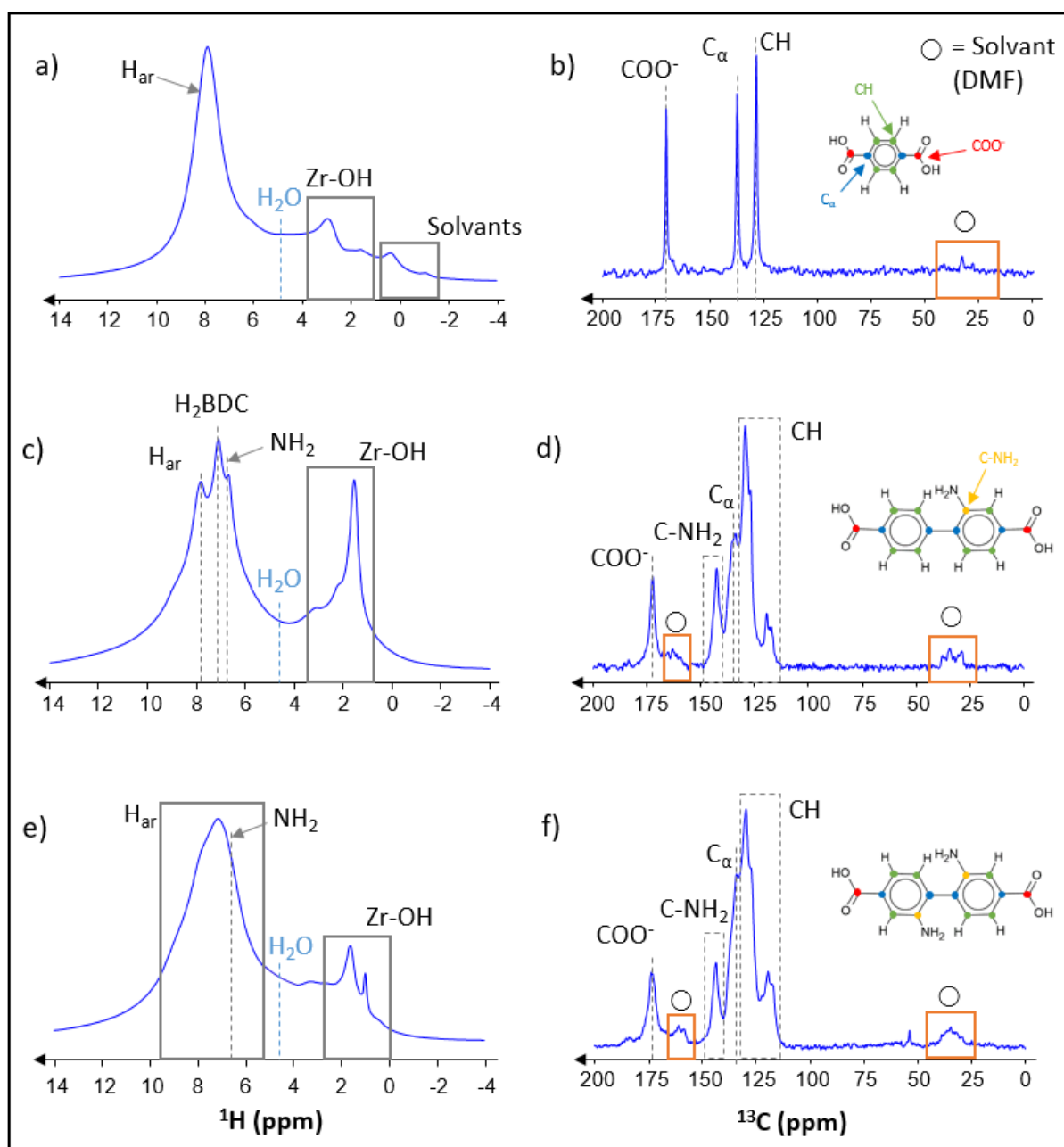


Figure 24 : Spectres RMN a – c – e) ^1H MAS et b – d – f) ^{13}C MAS des différents composés UiO-66(Zr) de référence (spectres a et b), UiO-67- NH_2 (Zr) de référence (spectres c et d) et UiO-67- $(\text{NH}_2)_2$ (Zr) de référence (spectres e et f) obtenus après synthèse. Les spectres sont enregistrés à $B_0 = 9,4 \text{ T}$ et $\nu_R = 20 \text{ kHz}$. a – c – e) ^1H DEPTH NS = 16, $\tau_{RD} = 5 \text{ s}$ et b – d – f) $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CPMAS NS = 1024, $\tau_{RD} = 2 \text{ s}$, $\tau_{CP} = 2 \text{ ms}$ et un découplage ^1H SPINAL-64 a été employé pendant l'acquisition. L'attribution des spectres est indiquée sur la figure.

4.5 Par microscopie

L'UiO-67- NH_2 (Zr) forme des cristaux octaédriques contrairement aux deux autres composés qui vont avoir la forme d'amas de particules. Nous pouvons néanmoins noter que l'UiO-66(Zr) peut

également former des cristaux en ajoutant certains modulateurs²⁹ (comme l'acide formique par exemple) lors de la synthèse, ce qui n'est pas notre cas ici.

Les cristaux formés par l'UiO-67-NH₂(Zr) sont observables au microscope électronique à balayage (Figure 25 – a) mais également à la loupe binoculaire (Figure 25 – b) du fait de la grande taille des cristallites (environ 10 µm). Cette grande taille de cristaux permet, après synthèse, de déterminer très rapidement si le composé est bien synthétisé ou non puisque l'on aura la formation d'octaèdres transparents. En cas de présences de défauts structuraux dans le composé, celui-ci deviendra opaque à la lumière est donc de couleur noire.

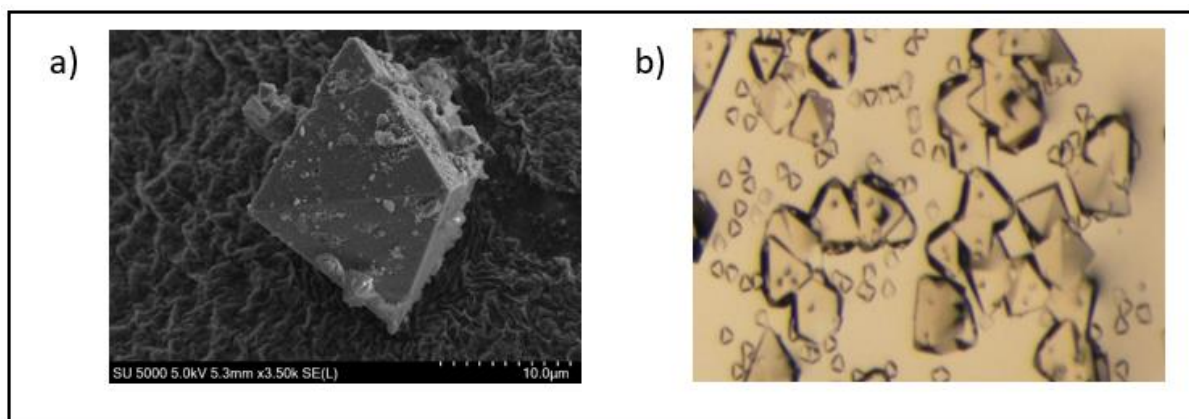


Figure 25 : Clichés et photographies de l'UiO-67-NH₂(Zr) de référence après la synthèse, a) au MEB et b) à la loupe binoculaire.

5 Influence de la vapeur d'eau sur l'UiO-66(Zr)

5.1 La diffraction des rayons X

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X sur poudre pour l'ensemble des échantillons de l'UiO-66(Zr) traités à la vapeur d'eau sont regroupés dans la Figure 26. Les pics caractéristiques du MOF à 7,3° et 8,4° sont identiques pour toutes les températures, confirmant ainsi la stabilité de la structure à longue distance du MOF après un traitement à la vapeur d'eau à différentes températures pendant 7 jours. Nous pouvons néanmoins noter une disparition du pic à 12° pour l'échantillon passé à 200 °C, plus facilement visible sur le zoom de la Figure 26. Comme expliqué précédemment, ce pic traduit la présence de solvant dans la structure du composé et son absence à cette température indique l'élimination des molécules de solvants. Ce passage sous flux de vapeur d'eau à 200 °C a donc permis une amélioration du nettoyage de l'UiO-66(Zr) sans altérer la cristallinité du matériau.

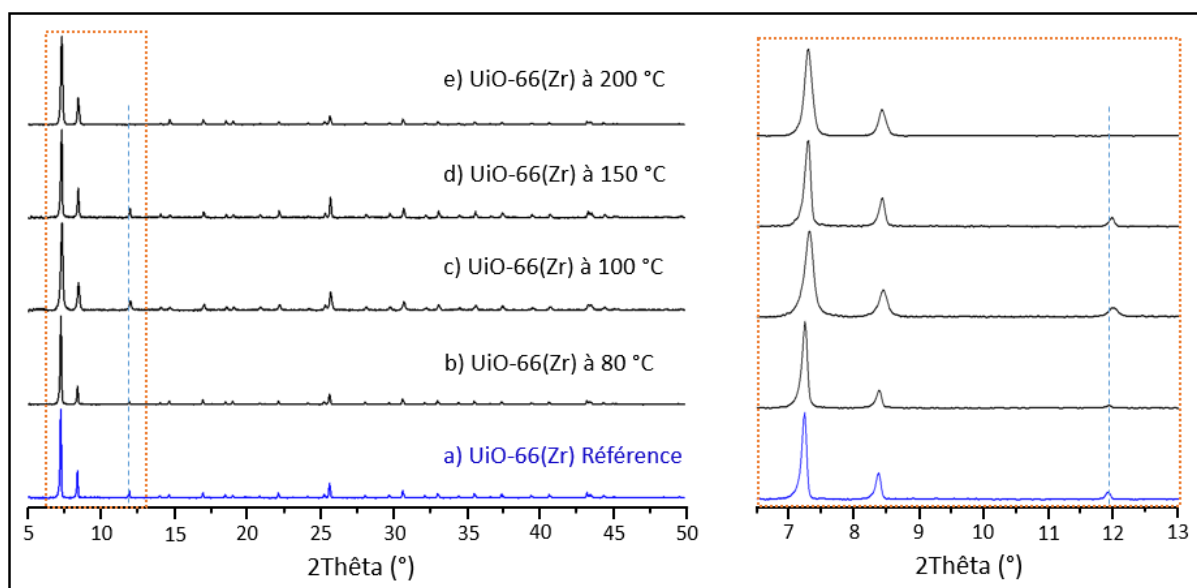


Figure 26 : Comparaison des diffractogrammes RX sur poudre ex-situ du composé UiO-66(Zr), a) avant et après traitement sous flux de vapeur d'eau ($x_{vap} = 29\%$) pendant 7 jours à : b) 80, c) 100, d) 150 et e) 200 °C (pas de 0,02°, 19 min, λ_{Cu}). Un agrandissement de la région 6,5° à 13° (2θ) est visible sur la partie droite de la figure.

5.2 Spectres infrarouges

Les spectres infrarouges de l'UiO-66(Zr) de référence ainsi que ceux exposés à la vapeur d'eau à différentes températures pendant 7 jours sont comparés sur la Figure 27. Ces spectres sont très similaires à celui qui n'a pas été exposé à l'exception de la perte progressive de la bande à 1666 cm^{-1} . Cette bande est bien visible pour l'échantillon de référence puis diminue en intensité pour le composé traité à 80 °C pour enfin disparaître à plus haute température. Cette observation permet de conclure qu'au-dessus de 80 °C, la présence de la vapeur d'eau évacue les molécules de DMF des pores de l'UiO-66(Zr). Le traitement à la vapeur d'eau ne modifie pas les autres vibrations de l'échantillon, et donc les liaisons au sein du MOF.

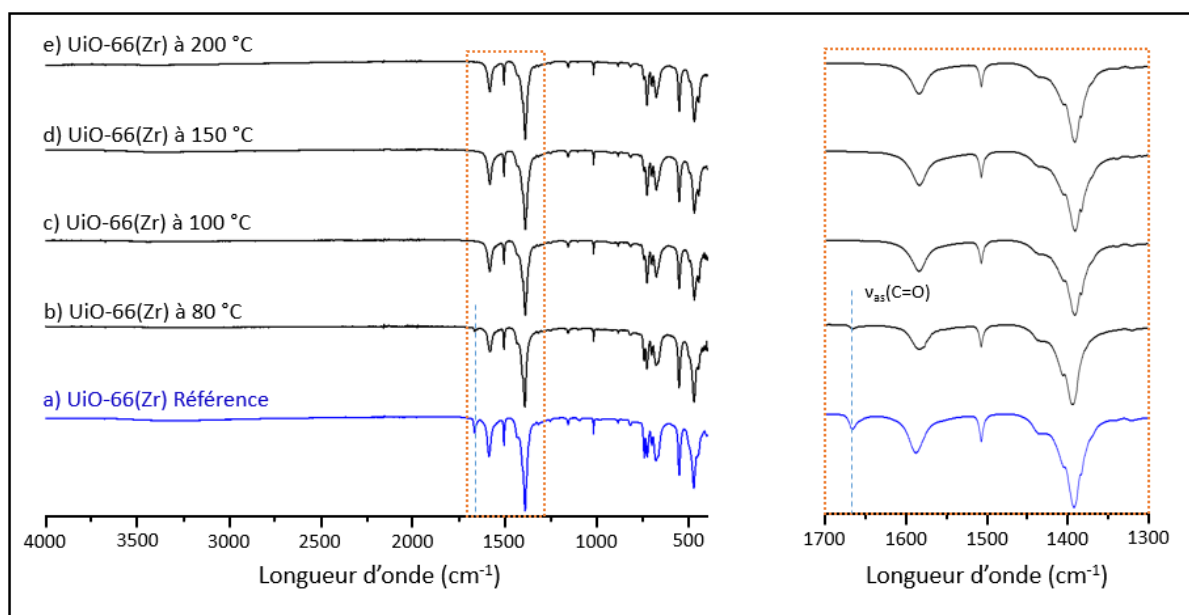


Figure 27 : Comparaison des spectres IR du composé UiO-66(Zr), a) avant et après traitement sous flux de vapeur d'eau ($x_{vap} = 29\%$) pendant 7 jours à b) 80, c) 100, d) 150 et e) 200 °C. Les spectres correspondent à la moyenne de 5 scans, enregistrés dans la zone 4000-400 cm^{-1} avec une résolution de 1 cm^{-1} . Un agrandissement de la région 1700-1300 cm^{-1} est visible sur la partie droite de la figure.

5.3 Mesures BET

Les différentes isothermes d'adsorption d'azote à 77 K obtenues sont présentées dans la

Figure 28 – a. Les surfaces spécifiques BET obtenues pour l'UiO-66(Zr) de référence et traités pendant 7 jours entre 80 et 200 °C sous flux de vapeur d'eau sont regroupés dans la

Figure 28 – b. Les analyses révèlent un accroissement de la surface spécifique pour les échantillons traités à des températures allant de 100 à 200 °C, valant respectivement 1288, 1227 et 1197 m^2/g par rapport à la référence ($S_{BET} = 1155 \text{ m}^2/\text{g}$). Cela est cohérent avec l'élimination des molécules de solvant adsorbées dans les pores conduisant à une plus grande accessibilité de ces pores. À l'inverse, une légère diminution de la surface spécifique est observée pour le composé à 80 °C ($S_{BET} = 1014 \text{ m}^2/\text{g}$, $\Delta S_{BET} = -12\%$). Cette diminution indique la présence de défauts dans le composé.

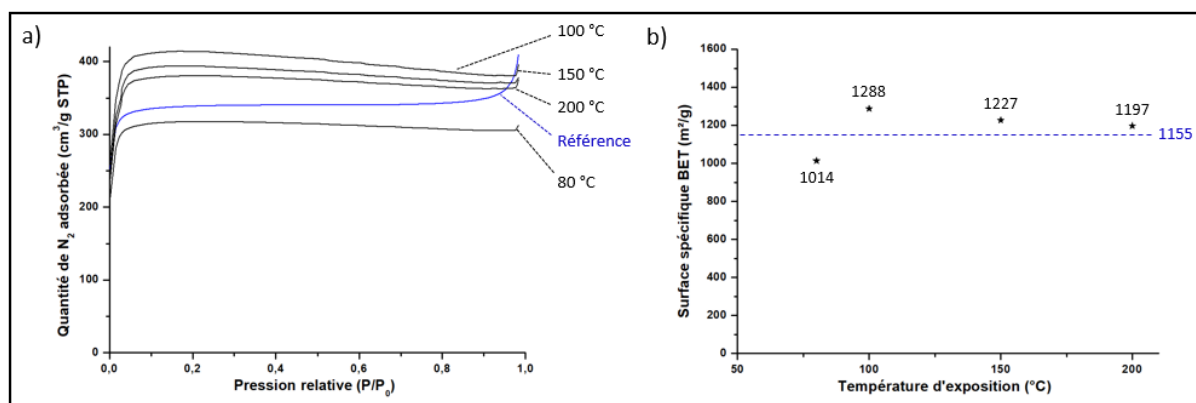


Figure 28 : a) Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K dans l'UiO-66(Zr) de référence et dans les composés traités sous flux de vapeur d'eau pendant 7 jours. b) Évolution des surfaces spécifiques BET en fonction des températures d'exposition pour les composés traités sous flux de vapeur d'eau. La valeur de la surface spécifique pour le composé UiO-66(Zr) de référence avant traitement est représentée par la ligne en pointillés bleue.

5.4 Spectres RMN ¹H et ¹³C

Les spectres RMN ¹H des différents UiO-66(Zr) traités ou non à la vapeur d'eau sont présentés dans la Figure 29 – a. Les signaux des solvants (DMF et éthanol) aux alentours de 0 ppm sont visibles pour les échantillons de référence et ceux à 80 et 100 °C. En revanche, ils disparaissent pour les échantillons traités à 150 et 200 °C. Ces spectres présentent également un signal de l'eau à 4,9 ppm. Les résonances caractéristiques du MOF à 7,9 ppm et 3,0 ppm correspondant respectivement aux protons aromatiques du ligand BDC et aux sites Zr-OH sont conservées pour toutes les températures. Lorsque la température augmente, le pic caractéristique des groupes Zr-OH subit un léger décalage vers les faibles déplacements chimiques ce qui suggère une légère diminution de l'acidité des hydrogènes dans la structure. Nous observons également un affinement de la largeur de raie, qui passe de 569 Hz pour l'échantillon de référence à 125 Hz pour l'échantillon traité à 200 °C. De même, la largeur à mi-hauteur pour les protons aromatiques diminue lorsque la température de la vapeur d'eau augmente, passant de 669 Hz pour l'échantillon de référence à 382 Hz pour l'échantillon traité à 200 °C. Cette diminution de la largeur permet de distinguer deux sites différents pour les ¹H aromatiques. L'affinement des signaux des protons aromatiques et Zr-OH pour des traitements à températures plus élevées indique une diminution des couplages ¹H-¹H, qui peut résulter de l'élimination des molécules de solvant et d'eau dans les pores. Cette diminution de la quantité d'eau dans les pores conduit également à un ralentissement de l'échange entre les protons de l'eau et des fonctions Zr-OH, qui conduit à une diminution du déplacement de ces protons.

Les spectres ¹³C des différents échantillons sont comparés dans la Figure 29 – b et sont similaires à celui de la référence. Les spectres sont enregistrés avec le même nombre de scans (1024 scans), mais le niveau du bruit est plus important pour le spectre enregistré à 80 °C. Ceci peut être dû à la présence d'eau dans les pores, qui augmente les couplages ¹H-¹H et donc diminue le temps de relaxation dans le repère tournant, $T_{1\rho}$, des protons et donc l'efficacité du transfert de polarisation ¹H → ¹³C. Les trois résonances caractéristiques de l'UiO-66(Zr) sont observées à 128,7 ; 136,9 et 171,1 ppm et correspondent respectivement aux groupements C-H, aux carbones quaternaires et aux carbones des pinces carboxyles. Autour de 30 ppm, des signaux traduisant la présence de solvants sont visibles pour

le composé de référence et disparaissent complètement à 150 et 200 °C confirmant l'hypothèse que l'exposition à la vapeur d'eau chaude vient nettoyer les pores du MOF des solvants résiduels. Enfin il est à noter qu'un pic croît à 167,9 ppm à partir de 100 °C et pour des températures supérieures, il s'agit de formates issus de l'hydrolyse du DMF par la vapeur d'eau à température élevée.

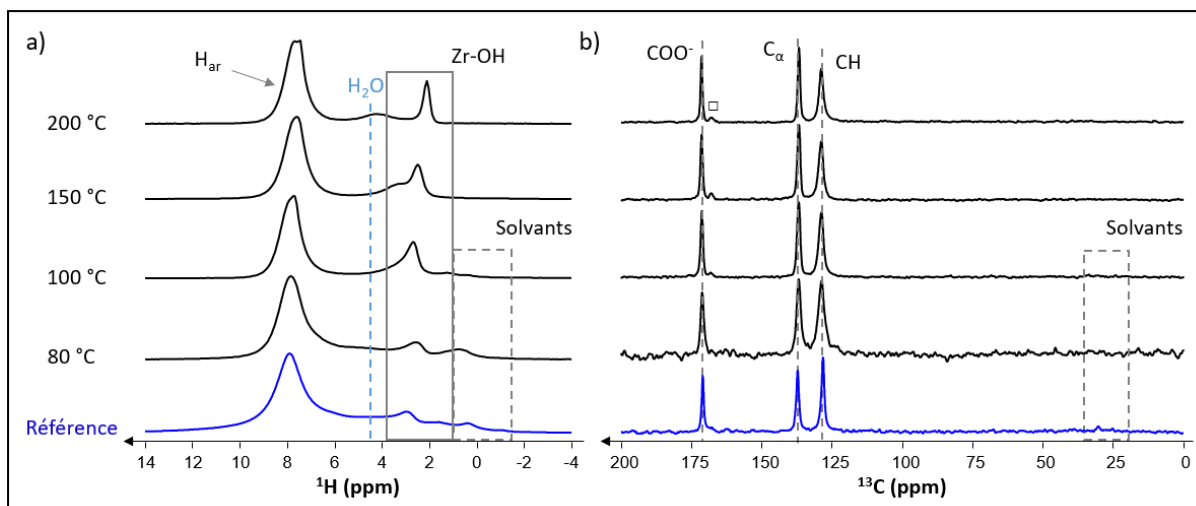


Figure 29 : Comparaison des spectres RMN du composé UiO-66(Zr) de référence et ceux traités sous flux de vapeur d'eau pendant 7 jours à 80, 100, 150 et 200 °C. a) Spectres RMN ^1H DEPTH et b) spectres RMN CPMAS $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$. Le symbole □ indique la présence de formate dans le cluster du composé. Les paramètres RMN sont identiques à ceux de la Figure 24.

5.5 Discussion

Les différentes techniques de caractérisations (DRX, BET, spectroscopies IR et RMN des solides) utilisées dans cette partie ont permis de mettre en évidence la grande stabilité de l'UiO-66(Zr) après une exposition pendant 7 jours à différentes températures (80, 100, 150 et 200 °C) sous vapeur d'eau. La structure reste inchangée à grande distance (DRX) mais également à l'échelle atomique (RMN des solides) après les différents traitements. De plus, le flux de vapeur d'eau chaude permet un nettoyage amélioré des pores du composé, ce qui permet d'augmenter sa surface spécifique (BET) et donc l'accessibilité des pores. En revanche, pour une température d'exposition de 80 °C sous vapeur d'eau, la surface BET diminue de l'ordre de 12 % et le spectre RMN ^{13}C présente un rapport signal/bruit plus faible que les autres. Ces résultats indiquent qu'à cette température, les pores du MOF contiennent davantage d'eau, ce qui limite leur accessibilité.

6 Influence de la vapeur sur l'UiO-67-NH₂(Zr)

6.1 La diffraction des rayons X

Les diffractogrammes sur poudre *ex-situ* ont été enregistrés pour les cinq échantillons (Figure 30) afin de vérifier les possibles changements structuraux à longue distance du matériau exposé à la

vapeur d'eau à différentes températures pendant 24 heures. Le composé exposé à une température de 200 °C est très similaire à la référence et présente les pics caractéristiques de l'UiO-67-NH₂(Zr) à 5,6°, 6,5°, 9,3°, 10,9° et 11,3° (2 θ) suggérant qu'après cette exposition la structure du matériau est conservée. Dans le diffractogramme du matériau mis en contact avec de la vapeur d'eau à 150 °C, il manque une raie de diffraction à 9,3°. Enfin, les solides traités à 80 et 100 °C, les diffractogrammes ne présentent plus ou peu de raies de diffractions suggérant une décomposition importante de la structure cristalline du composé.

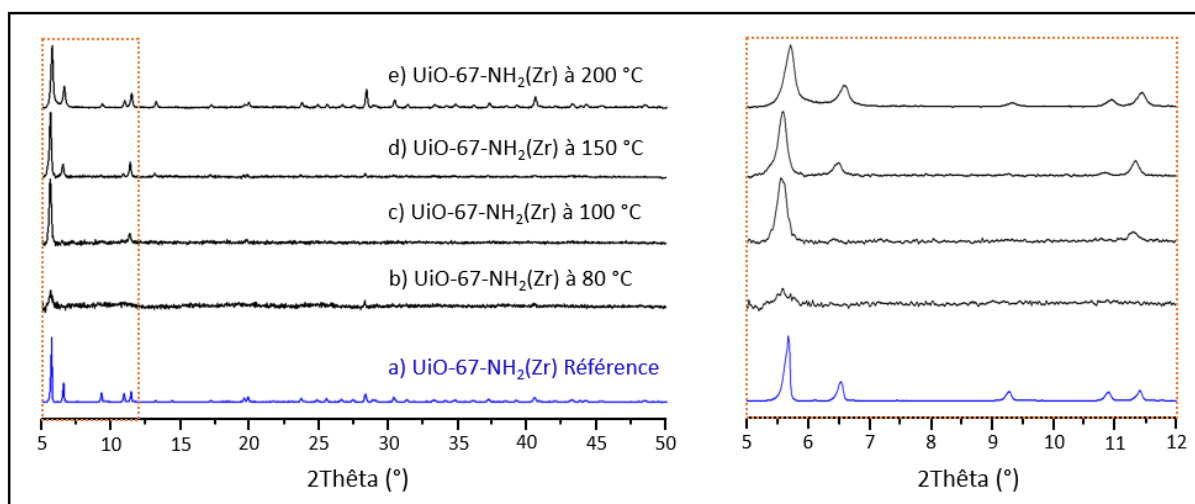


Figure 30 : Comparaison des DRX sur poudre ex-situ du composé UiO-67-NH₂(Zr), a) avant et après traitement sous flux de vapeur d'eau ($x_{vap} = 29\%$) pendant 24 heures à : b) 80, c) 100, d) 150 et e) 200 °C (pas de 0,02°, 19 min, λ_{Cu}). Un agrandissement de la région 5° à 12° (2 θ) est présenté sur la partie droite de la figure.

6.2 Spectroscopie infrarouge

Les différents spectres IR de l'UiO-67-NH₂(Zr) sont comparés sur la Figure 31. Contrairement à la DRX, les spectres infrarouges sont tous similaires quelle que soit la température. Cependant, les vibrations caractéristiques du DMF à 1097 (vibration ν_{C-O}), à 1251 (torsion de la liaison C-H) et à 1657 cm⁻¹ (vibration $\nu_{C=O}$) diminuent en intensité pour des températures de traitement plus élevées. Il y a donc un nettoyage des pores favorisés à 150 et 200 °C et une évacuation du DMF. Comme pour l'UiO-66(Zr), les spectres infrarouges ne permettent pas de conclure quant à une possible dégradation des MOF puisque les spectres sont quasiment identiques. Néanmoins, nous pouvons exclure la formation de nouvelles liaisons chimiques car aucunes nouvelles bandes ne sont détectées.

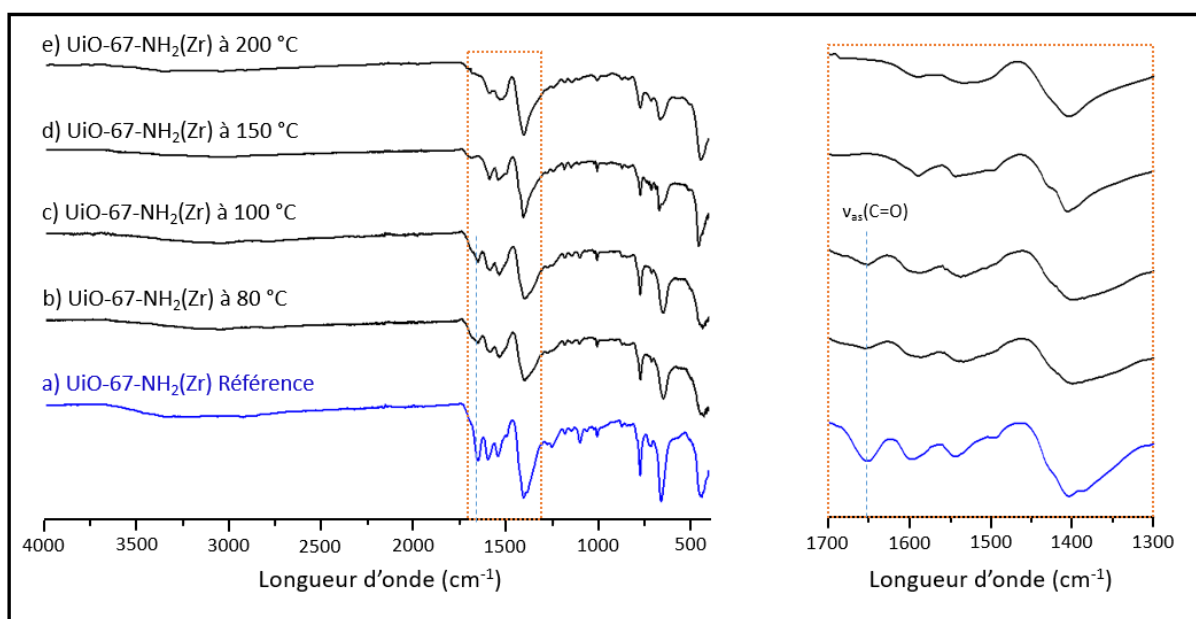


Figure 31 : Comparaison des spectres IR du composé UiO-67-NH₂(Zr), a) avant et après traitement sous flux de vapeur d'eau ($x_{vap} = 29\%$) pendant 24 heures à b) 80, c) 100, d) 150 et c) 200 °C. Les spectres correspondent à la moyenne de 5 scans, enregistrés dans la zone 4000-400 cm⁻¹ avec une résolution de 1 cm⁻¹. Un agrandissement de la région 1700-1300 cm⁻¹ est visible sur la partie droite de la figure.

6.3 Mesures BET

La Figure 32 – a présente les isothermes d'adsorption d'azote à 77 K pour les cinq échantillons étudiés. La Figure 32 – b montre l'évolution de la surface spécifique BET pour les composés UiO-67-NH₂(Zr) traités à différentes températures. L'échantillon traité à 200 °C a une surface spécifique ($S_{BET} = 1150$ m²/g) quasiment identique à celle du matériau de référence (1106 m²/g), ce qui montre qu'à cette température la structure de l'UiO-67-NH₂(Zr) est conservée. En revanche, à 150 °C, la surface BET est diminuée de moitié par rapport au composé de référence ($S_{BET} = 604$ m²/g, $\Delta S_{BET} = -45\%$). Enfin pour des températures de traitement de 80 et 100 °C, les surfaces spécifiques sont très faibles ($S_{BET} = 10$ m²/g pour les deux échantillons) ce qui valide la décomposition quasi-totale de l'UiO-67-NH₂(Zr).

($\Delta S_{\text{BET}} = -99\%$). Ces informations nous permettent de conclure ce MOF est instable en présence de vapeur à ces températures et perd sa structure poreuse.

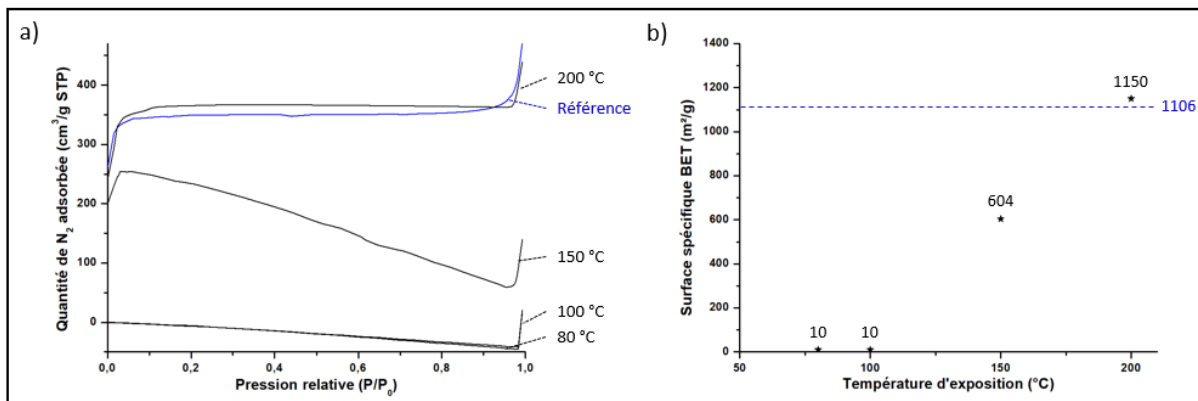


Figure 32 : a) Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K dans l'UiO-67-NH₂(Zr) de référence et dans les composés traités sous flux de vapeur d'eau pendant 24 heures. b) Évolution des surfaces spécifiques BET en fonction des températures d'exposition pour les composés traités sous flux de vapeur d'eau. La valeur de la surface spécifique pour le composé UiO-67-NH₂(Zr) de référence avant traitement est représentée par la ligne en pointillés bleue.

6.4 Microscopie

Les photographies et les clichés obtenus par loupe binoculaire et microscopie électronique à balayage sur les quatre échantillons traités en fonction de la température pendant 24 heures sont présentés sur la Figure 33. L'état des matériaux après traitement à la vapeur d'eau se distingue du composé initial. Sur les photographies des échantillons à 80 et 100 °C (Figure 33 – a et b), on remarque que les octaèdres sont toujours visibles mais de couleurs noires et opaques et non plus transparents ce qui est cohérent avec une décomposition du matériau à ces températures. À l'inverse, les échantillons traités à 150 et 200 °C ne montrent aucun signe de décomposition sur les photos qui présentent des octaèdres transparents. Les clichés MEB montrent la conservation de la forme octaédrique des cristaux qui est caractéristique de l'UiO-67-NH₂(Zr) malgré l'augmentation de la température.

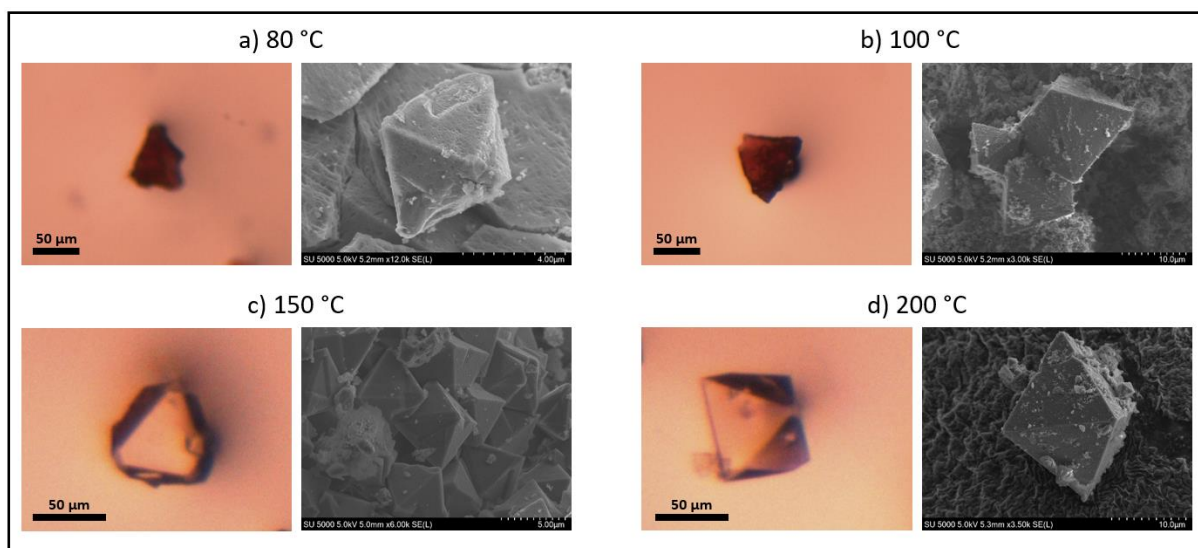


Figure 33 : Photographies et clichés MEB de l'UiO-67-NH₂(Zr) soumis pendant 24 heures à un flux de vapeur d'eau à différentes températures : a) 80, b) 100, c) 150 et d) 200 °C.

6.5 Spectroscopie RMN ¹H et ¹³C

Pour les échantillons traités à 80 et 100 °C sous flux de vapeur d'eau, les spectres ¹H (Figure 34 – a) présentent des signaux très larges autour de 7,5 ppm et 2 ppm. Cette largeur indique une importante distribution d'environnements locaux qui confirme un effondrement de la structure de l'UiO-67-NH₂(Zr). Des résonances fines sont observées pour les échantillons traités à 150 et 200 °C. Cette information concorde avec les résultats des autres techniques de caractérisations (DRX et BET).

Les spectres ¹³C de l'UiO-67-NH₂(Zr) sont comparés sur la Figure 34 – b. Comme pour les spectres protons, les résonances des composés traités à 80 et 100 °C présentent des résonances très larges due à une altération importante de la structure des deux composés. De plus, les signaux caractéristiques du DMF sont visibles pour ces deux MOF montrant la présence de celui-ci dans les pores. À l'inverse, les spectres carbone-13 des composés traités à 150 et 200 °C présentent les mêmes résonances que l'échantillon de référence à la différence près que les signaux du DMF sont absents, ce qui indique que le solvant issu de la synthèse est éliminé des pores à la suite du passage du flux de vapeur. Les signaux RMN ¹³C de l'échantillon traité à 200 °C sont légèrement plus fins que ceux du MOF traité à 150 °C. Ce résultat est cohérent avec les résultats DRX et BET.

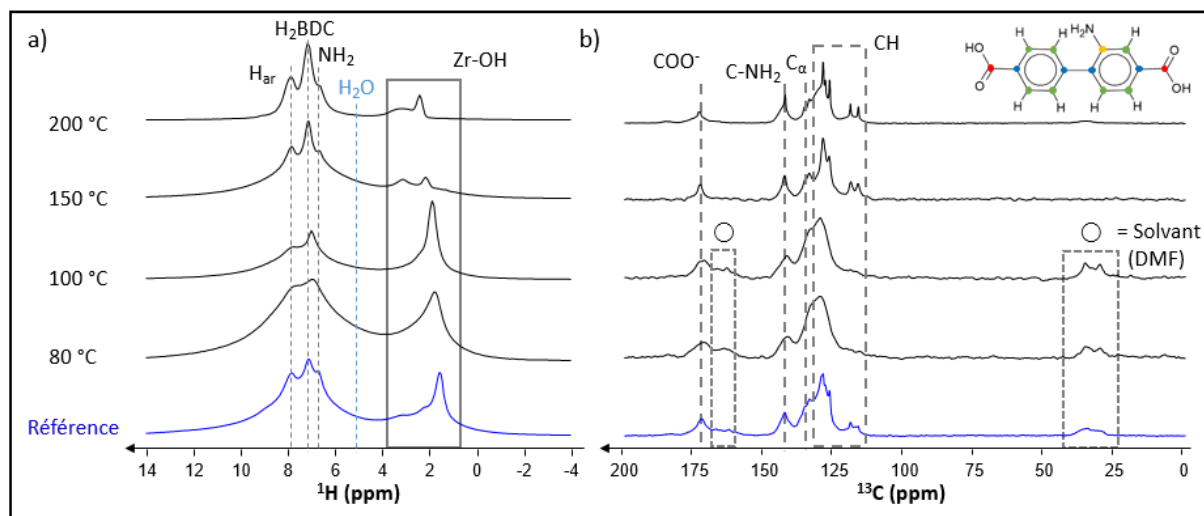


Figure 34 : Comparaison des spectres RMN du composé UiO-67-NH₂(Zr) de référence et ceux traités sous flux de vapeur d'eau pendant 24 heures à 80, 100, 150 et 200 °C a) Spectres RMN ¹H DEPTH et b) Spectres RMN ¹H → ¹³C CPMAS. Les paramètres RMN sont identiques à ceux de la Figure 24.

6.6 Discussion

L'ensemble des informations obtenues grâce aux différentes techniques de caractérisations (DRX sur poudre, mesures BET, microscopie et spectroscopies IR et RMN des solides) indiquent une dégradation très avancée des échantillons traités à 80 et 100 °C pendant 24 h. À cette température, la vapeur d'eau passant au travers du MOF s'adsorbe à l'intérieur des pores et hydrolyse les liaisons de coordination Zr-O. Cette adsorption de molécules d'eau à l'intérieur des pores est favorisée par la présence du groupement -NH₂ hydrophile sur les ligands. À 150 °C, l'agitation thermique limite l'adsorption d'eau dans les pores, ce qui ralentit la réaction d'hydrolyse des liaisons de coordination. Enfin, à 200 °C, la vapeur d'eau ne peut se condenser au sein des pores du fait de la température élevée, il n'y a d'hydrolyse et le MOF est stable en présence de vapeur d'eau.

7 Influence de la vapeur sur l'UiO-67-(NH₂)₂(Zr)

7.1 La diffraction des rayons X

Après avoir exposé les composés d'UiO-67-(NH₂)₂(Zr) à de la vapeur d'eau pendant 24 heures à différentes températures, les DRX sur poudre ont été enregistrés afin de vérifier l'évolution de la structure du matériau. Les diffractogrammes sont regroupés dans la Figure 35. L'exposition à la vapeur d'eau altère fortement la structure de ce MOF puisque les échantillons exposés à 80, 100 et 150 °C ne possèdent plus que le premier pic caractéristique de l'UiO-67-(NH₂)₂(Zr) à 5,8°. De plus, cette raie de diffraction est beaucoup plus large pour ces échantillons que pour la référence indiquant une amorphisation des échantillons à ces températures. Une destruction de la structure à longue distance pour ces trois composés est donc observée. Pour l'échantillon traité par un flux de vapeur d'eau à 200

°C, certaines raies sont visibles à 9,4°, 11,0° et 11,5° et sont similaires à celles du MOF de référence. Certaines distances sont donc conservées par rapport à la structure du composé de départ.

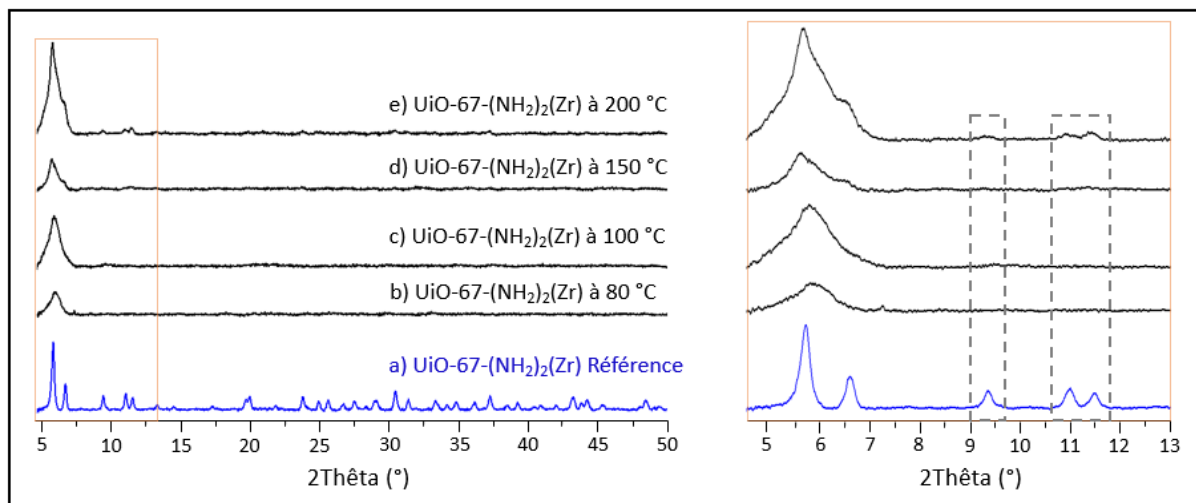


Figure 35 : Comparaison des DRX sur poudre ex-situ du composé UiO-67-(NH₂)₂(Zr), a) avant et après traitement sous flux de vapeur d'eau ($x_{vap} = 29\%$) pendant 24 heures à : b) 80, c) 100, d) 150 et e) 200 °C (pas de 0,02°, 19 min, λ_{Cu}). Un agrandissement de la région 4,5° à 13° (2 θ) est présenté sur la partie droite de la figure.

7.2 Spectroscopie infrarouge

Les spectres IR de l'UiO-67-(NH₂)₂(Zr) de référence et ceux traités à la vapeur d'eau à différentes températures pendant 24 heures sont présentés sur la Figure 36. À nouveau, les spectres infrarouges sont très similaires à celui du matériau de référence, ce qui contraste avec les changements observés par diffraction des rayons X. Cela montre que la destruction du MOF n'engendre pas de nouvelles liaisons covalentes. En revanche, les spectres IR indiquent la disparition progressive de la bande à 1658 cm⁻¹ et donc l'évacuation du DMF de la structure. Là encore, l'infrarouge ne nous permet pas d'observer la dégradation de la structure des MOF.

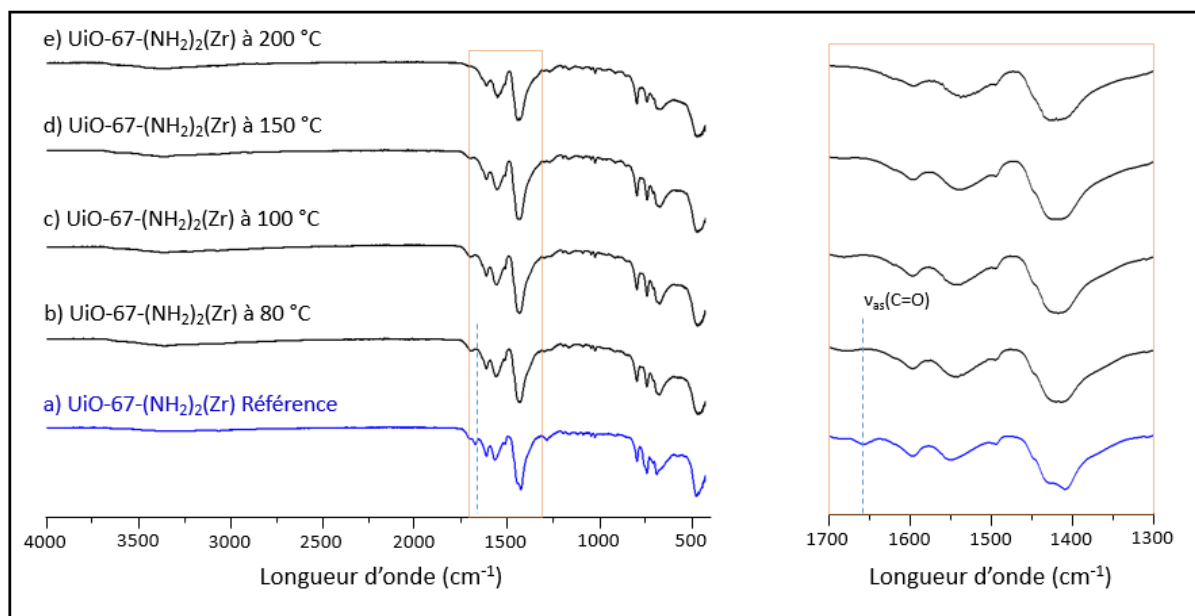


Figure 36 : Comparaison des spectres IR du composé UiO-67-(NH₂)₂(Zr), a) avant et après traitement sous flux de vapeur d'eau ($x_{vap} = 29\%$) pendant 24 h à b) 80, c) 100, d) 150 et e) 200 °C. Les spectres correspondent à la moyenne de 5 scans, enregistrés dans la zone 4000-400 cm⁻¹ avec une résolution de 1 cm⁻¹. Un agrandissement de la région 1700-1300 cm⁻¹ est visible sur la partie droite de la figure.

7.3 Mesures BET

Les isothermes d'adsorption d'azote à 77 K des différents échantillons sont regroupées dans la Figure 37 – a. Les surfaces spécifiques BET pour l'UiO-67-(NH₂)₂(Zr) de référence et ceux traités pendant 24 h à la vapeur d'eau sont présentées dans la Figure 37 – b. Les analyses montrent une très grande diminution de la surface spécifique du composé après son exposition à de la vapeur d'eau. À 80 °C, la surface spécifique est de 16 m²/g soit une diminution de 98 % par rapport à la référence ($S_{BET} = 862$ m²/g). De même, à 100 et 150 °C, la surface spécifique est de 25 m²/g pour les deux composés ce qui traduit une diminution de 97 % de la surface. Pour terminer à 200 °C, la BET est là encore très basse à 87 m²/g ($\Delta S_{BET} = -90\%$). Ces résultats suggèrent la destruction des pores du matériau, en accord avec les données obtenues par diffraction des rayons X.

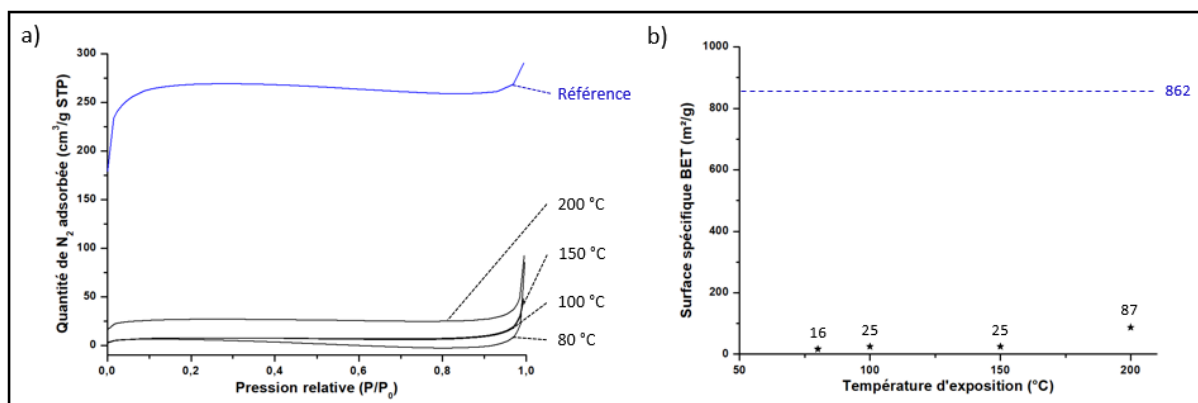


Figure 37 : a) Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K dans l'UiO-67-(NH₂)₂(Zr) de référence et dans les composés traités sous flux de vapeur d'eau pendant 24 heures. b) Évolution des surfaces spécifiques BET en fonction des températures d'exposition pour les composés traités sous flux de vapeur d'eau. La valeur de la surface spécifique pour le composé UiO-67-(NH₂)₂(Zr) de référence avant traitement est représentée par la ligne pointillée bleue.

7.4 Spectroscopie RMN ¹H et ¹³C

Les spectres RMN ¹H de l'UiO-67-(NH₂)₂(Zr) sont comparés sur la Figure 38 – a. Pour les échantillons exposés à 80, 100 et 150 °C, une seule résonance très large est observée pour le signal des protons aromatiques, les résonances caractéristiques du cluster métallique ne sont pas résolues de même que celle des groupements amino. Cette raie large démontre une désorganisation locale du matériau prouvant la destruction de la structure du MOF. L'échantillon traité à 150 °C est également très large en ce qui concerne la résonance des protons aromatiques mais le signal des groupements –NH₂ est très légèrement visible avec un épaulement du pic à 6,6 ppm de même que les deux pics caractéristiques du cluster métallique à 3,2 et 2,3 ppm. Néanmoins, les raies demeurent bien plus larges que pour le matériau de référence, ce qui démontre la dégradation de la structure du MOF. En revanche, le spectre ¹H du MOF traité à 200 °C présente des discontinuités à 7,9, 7,1 et 6,6 ppm attribuées respectivement aux protons aromatiques pour les deux premières et au groupement NH₂. De plus, les signaux à 3,1 et 2,3 ppm de faible intensité est attribué à Zr-OH.

Les spectres ¹³C ont été enregistrés pour les cinq échantillons (Figure 38 – b). Les spectres à 80, 100 et 150 °C sont similaires : les différents sites ¹³C de l'UiO-67-(NH₂)₂(Zr) sont visibles avec le groupement COO⁻ à 173,5 ppm, les carbones liés aux groupements –NH₂ à 143,6 ppm, les carbones quaternaires vers 135,2 ppm et les carbones C-H du cycle benzéniques entre 130,0 et 116,7 ppm. Ces signaux sont légèrement plus larges que pour la référence. Cet élargissement traduit une distribution de déplacements chimiques, liée à une modification de l'environnement local des noyaux ¹³C. Les traces du solvant, visibles sur le spectre ¹³C de la référence, disparaissent en élevant la température démontrant une élimination du solvant entraîné par la vapeur d'eau. Les résonances du spectre carbone-13 du composé traité à 200 °C sont moins larges que celles des autres échantillons traités avec de la vapeur d'eau. Ces résultats sont en adéquation avec ceux obtenus par les autres techniques de caractérisation.

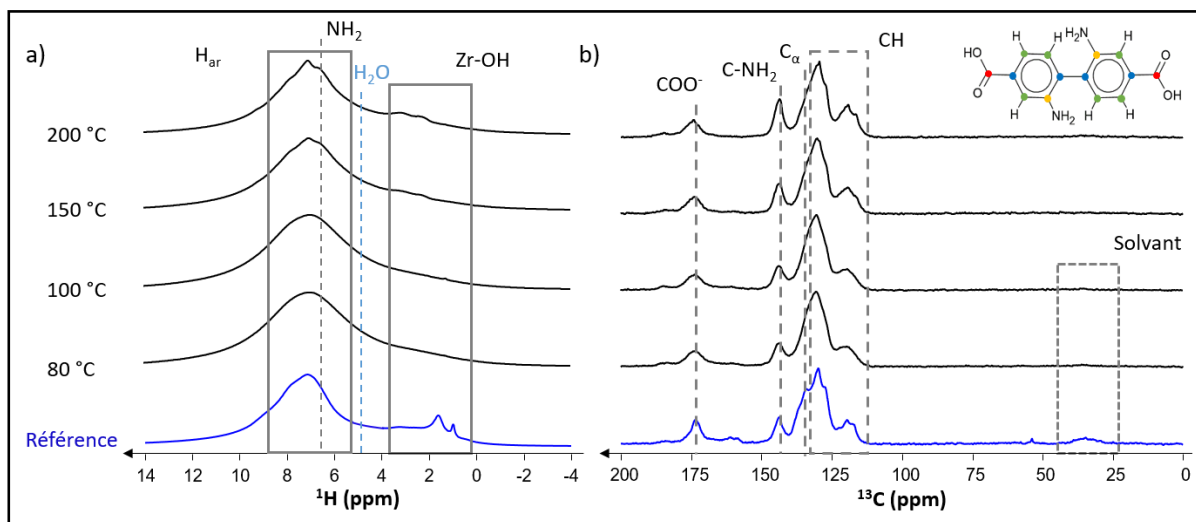


Figure 38 : Comparaison des spectres RMN du composé UiO-67-(NH₂)₂(Zr) de référence et ceux traités sous flux de vapeur d'eau pendant 24 h à 80, 100, 150 et 200 °C. a) Spectres RMN ¹H DEPTH et b) Spectres RMN CPMAS ¹H → ¹³C. Les paramètres RMN sont identiques à ceux de la Figure 24.

7.5 Discussion

Les résultats obtenus pour le composé UiO-67-(NH₂)₂(Zr) traité à la vapeur d'eau à différentes températures indiquent une grande instabilité du matériau. À 80, 100, 150 et 200 °C, le composé se dégrade après 24 h. Ce traitement à la vapeur d'eau modifie la structure à courte et longue distances, et conduit à une perte de porosité du matériau. Ces destructions montrent une affinité particulière de l'eau pour la charpente organique de l'UiO-67(NH₂)₂(Zr) à ces températures.

De même que pour l'UiO-67-NH₂(Zr), la présence de groupements -NH₂ favorise l'adsorption d'eau dans les pores, même à des températures plus élevées. Le nombre de groupements amino étant deux fois plus importants pour l'UiO-67-(NH₂)₂(Zr) que l'UiO-67-NH₂(Zr), l'adsorption d'eau est plus importante dans le premier cas. Cette adsorption conduit à l'hydrolyse des liaisons entre le métal et le ligand et à une destruction du composé.

8 Conclusion

L'une des limitations majeures des composés hybrides poreux est leur faible stabilité en présence d'eau. Cette caractéristique est reconnue dans la littérature dans le cas d'une exposition à une solution aqueuse et il a été montré que cette dégradation est plus importante à haute température^{5,10,30}. Cette dégradation est causée par l'hydrolyse de la liaison entre le cluster métallique et le ligand organique. De ce fait, un résultat similaire était attendu lors de l'emploi de vapeur d'eau. Cependant, des travaux de Giovine et al.¹ avaient précédemment montré que certains MOF ne suivent pas cette tendance, c'est-à-dire que le matériau reste stable en présence de vapeur d'eau à haute température (environ 200 °C).

Dans ce chapitre, l'UiO-66(Zr) ainsi que des composés isoréticulaires ont été étudiés. Il en résulte que l'UiO-66(Zr) est stable lorsqu'on l'expose à de la vapeur d'eau pendant 7 jours avec une légère diminution de l'accessibilité des pores à 80 °C (certainement due à l'adsorption d'eau dans les pores), tout en conservant un ordre local et à longue distance. En ce qui concerne l'UiO-67-NH₂(Zr), les résultats obtenus sont comparables à ceux obtenus pour le HKUST-1(Cu)¹ c'est-à-dire que le composé est stable à 200 °C après une exposition à la vapeur d'eau pendant 24 h tandis qu'à des températures plus basses, la structure du MOF est fortement modifiée. Pour terminer, l'UiO-67-(NH₂)₂(Zr) n'est pas stable en présence de vapeur d'eau dans les conditions dans lesquelles il a été étudié puisqu'à chaque température, sa structure est détruite.

L'étude de ces trois composés, démontre l'influence de la fonctionnalisation d'un groupement fortement hydrophile sur la charpente organique. Le groupement -NH₂, permet d'augmenter l'affinité entre l'eau et le ligand, et favorise ainsi l'adsorption d'eau dans les pores à haute température, ce qui permet l'hydrolyse de la structure à 80, 100 et 150 °C. Lors de l'ajout d'un deuxième groupement -NH₂, la structure est également hydrolysée à 200 °C.

9 Bibliographie

- [1] R. Giovine, F. Pourpoint, S. Duval et *al.*, « The surprising stability of Cu₃(btc)₂ Metal-Organic Framework under steam flow at high temperature », *Cryst. Growth Des.*, vol. 18, n° 11, p. 6681-6693, **2018**.
- [2] I. Fechete, Y. Wang, J. C. Védrine, « The past, present and future of heterogeneous catalysis », *Catal. Today*, vol. 189, n° 1, p. 2-27, **2012**.
- [3] B. Yilmaz, N. Trukhan, U. Müller, « Industrial outlook on zeolites and Metal Organic Frameworks », *Chinese J. Catal.*, vol. 33, n° 1, p. 3-10, **2012**.
- [4] H. Marsh, F. Rodriguez-Reinoso, *Activated Carbon*. Elsevier, **2006**.
- [5] J. Canivet, A. Fateeva, Y. Guo, « Water adsorption in MOFs: Fundamentals and applications », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 43, n° 16, p. 5594-5617, **2014**.
- [6] E. T. C. Vogt, B. M. Weckhuysen, « Fluid catalytic cracking: Recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, n° 20, p. 7342-7370, **2015**.
- [7] C. Heavy, K. M. Patil, B. H. Wilson et *al.*, « The thermal stability of Metal-Organic Frameworks », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 419, p. 213388, **2020**.
- [8] J. H. Cavka, S. Jakobsen, U. Olsbye et *al.*, « A new zirconium inorganic building brick forming Metal Organic Frameworks with exceptional stability », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 130, n° 42, p. 13850-13851, **2008**.
- [9] B. S. Gelfand, G. K. H. Shimizu, « Parameterizing and grading hydrolytic stability in Metal-Organic Frameworks », *Dalton Trans.*, vol. 45, n° 9, p. 3668-3678, **2016**.
- [10] N. C. Burtch, H. Jasuja, K. S. Walton, « Water stability and adsorption in Metal-Organic Frameworks », *Chem. Rev.*, vol. 114, n° 20, p. 10575-10612, **2014**.
- [11] Y. Jiang, J. Huang, W. Kleist et *al.*, « Effect of dehydration on the local structure of framework aluminum atoms in mixed linker MIL-53(Al) materials studied by Solid-State NMR spectroscopy », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 1, n° 19, p. 2886-2890, **2010**.
- [12] M. Haouas, C. Volkringer, T. Loiseau et *al.*, « Monitoring the activation process of the giant pore MIL-100(Al) by Solid State NMR », *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, n° 36, p. 17934-17944, **2011**.
- [13] J. Xu, V. Tersikh, Y. Huang, « ²⁵Mg Solid-State NMR: A sensitive probe of adsorbing guest molecules on a metal center Metal-Organic Framework CPO-27-Mg », *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 4, n° 1, p. 7-11, **2013**.
- [14] F. Gul-E-Noor, B. Jee, A. Pöpl et *al.*, « Effects of varying water adsorption on a Cu₃(BTC)₂ Metal-Organic Framework (MOF) as studied by ¹H and ¹³C Solid-State NMR spectroscopy », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 13, p. 7783-7788, **2011**.
- [15] I. Goodenough, V. S. D. Devulapalli, W. Xu et *al.*, « Interplay between intrinsic thermal stability and expansion properties of functionalized UiO-67 Metal-Organic Frameworks », *Chem. Mater.*, vol. 33, n° 3, p. 910-920, **2021**.

- [16] K. Wang, Q. Wang, X. Wang et al., « Intramolecular hydrogen bond-induced high chemical stability of Metal-Organic Frameworks », *Inorg. Chem. Front.*, vol. 7, p. 3548-3554, **2020**.
- [17] J. B. DeCoste, G. W. Peterson, B. J. Schindler et al., « The effect of water adsorption on the structure of the carboxylate containing Metal-Organic Frameworks Cu-BTC, Mg-MOF-74, and UiO-66 », *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, p. 11922-11932, **2013**.
- [18] D. Ma, G. Han, S. B. Peh et al., « Water-stable Metal-Organic Framework UiO-66 for performance enhancement of forward osmosis membranes », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, n° 44, p. 12773-12782, **2017**.
- [19] X. Liu, N. K. Demir, Z. Wu et al., « Highly water-stable zirconium Metal-Organic Framework UiO-66 membranes supported on alumina hollow fibers for desalination », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 137, n° 22, p. 6999-7002, **2015**.
- [20] M. C. Lawrence, C. Schneider, M. J. Katz, « Determining the structural stability of UiO-67 with respect to time: a solid-state NMR investigation », *Chem. Commun.*, vol. 52, p. 4971-4974, **2016**.
- [21] D. R. Lide, *Handbook of chemistry and physics*, CRC Press., vol. 84th ed. **2004**.
- [22] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, « Adsorption of gases in multimolecular layers », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, n° 2, p. 309-319, **1938**.
- [23] Y. Jiao, Y. Liu, G. Zhu et al., « Heat-treatment of defective UiO-66 from modulated synthesis: Adsorption and stability studies », *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, n° 42, p. 23471-23479, **2017**.
- [24] H. Wu, Y. S. Chua, V. Krungleviciute et al., « Unusual and highly tunable missing-linker defects in zirconium Metal-Organic Framework UiO-66 and their important effects on gas adsorption », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, n° 28, p. 10525-10532, **2013**.
- [25] M. J. Katz, Z. J. Brown, Y. J. Colon et al., « A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives », *Chem. Commun.*, vol. 49, p. 9449-9451, **2013**.
- [26] L. Valenzano, B. Civalleri, S. Chavan et al., « Disclosing the complex structure of UiO-66 Metal-Organic Framework: A synergic combination of experiment and theory », *Chem. Mater.*, vol. 23, n° 7, p. 1700-1718, **2011**.
- [27] D. G. Cory, W. M. Ritchey, « Suppression of signals from the probe in bloch decay spectra », *J. Magn. Reson.*, vol. 80, n° 1, p. 128-132, **1988**.
- [28] S. Devautour-Vinot, G. Maurin, C. Serre et al., « Structure and dynamics of the functionalized MOF type UiO-66(Zr): NMR and dielectric relaxation spectroscopies coupled with DFT calculations », *Chem. Mater.*, vol. 24, n° 11, p. 2168-2177, **2012**.
- [29] B. Li, W. Wu, T. Zhang et al., « Ferrocene particles incorporated into Zr-based Metal-Organic Frameworks for selective phenol hydroxylation to dihydroxybenzenes », *RSC Adv.*, vol. 7, p. 38691-38698, **2017**.
- [30] C. Wang, X. Liu, N. K. Demir et al., « Applications of water stable Metal-Organic Frameworks », *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, n° 18, p. 5107-5134, **2016**.

Chapitre III

Apport de la RMN ^{17}O à l'étude de la
stabilité et de la réactivité des MOF

Chapitre III – Apport de la RMN ^{17}O à l'étude de la stabilité et de la réactivité des MOF

Ce chapitre présente les résultats obtenus au cours de cette thèse sur la caractérisation de la stabilité en présence d'eau et de la réactivité d'un composé hybride poreux par spectroscopie RMN des noyaux ^{17}O . Cet isotope permet d'obtenir des informations inédites sur l'association entre la charpente organique et le cluster inorganique du MOF. Néanmoins, sa très faible abondance naturelle (0,037 %) ne permet pas une caractérisation aisée par RMN. Un enrichissement isotopique est très souvent nécessaire afin de pouvoir enregistrer des spectres dans un temps raisonnable. Cet enrichissement représente souvent un coût important. Néanmoins, la mise au point récente de techniques d'enrichissement ouvre de nouvelles possibilités pour la caractérisation des MOF par RMN des noyaux ^{17}O . Dans ce chapitre, nous comparons plusieurs méthodes d'enrichissement isotopiques du composé UiO-66(Zr) conduisant à un enrichissement sélectif des sites ^{17}O de ce MOF.

1 Introduction : L'enrichissement isotopique en oxygène-17

1.1 Les différents moyens d'enrichir en ^{17}O des matériaux microporeux

Bien que la spectroscopie RMN soit largement utilisée pour étudier les solides microporeux¹⁻⁵, l'observation RMN des noyaux ^{17}O reste largement inexploitée. Cependant, cet isotope est à même de fournir des informations uniques sur la structure des MOF, puisque les atomes d'oxygène assurent la liaison entre les clusters métalliques et les ligands organiques. Le noyau ^{17}O ayant un spin nucléaire $I = 5/2$, il est soumis à l'interaction quadripolaire. En particulier, l'interaction quadripolaire au deuxième ordre n'est pas complètement moyennée à zéro par la rotation à l'angle magique et elle élargit la transition centrale entre les niveaux $m_I = +1/2$ et $m_I = -1/2$. Mais, le principal défi réside dans son abondance naturelle qui n'est que de 0,037 %, et un enrichissement isotopique s'avère souvent indispensable pour enregistrer les spectres dans de bonnes conditions, même si récemment, des spectres RMN ^{17}O de MOF (MIP-206) ont pu être enregistrés en abondance naturelle grâce au gain en sensibilité offert par la DNP⁶. Les techniques⁷ d'enrichissement en oxygène-17 des matériaux microporeux peuvent être séparées en deux catégories : les techniques d'enrichissement pendant la synthèse et celles se déroulant après la synthèse (sur un composé déjà existant).

a) Enrichissement pendant la synthèse

L'enrichissement sous conditions hydrothermales consiste en une synthèse conventionnelle de MOF utilisant de l'eau enrichie en ^{17}O (Figure 39 – b). Plusieurs MOF, tels que l'UiO-66(Zr), le CPO-27-Mg⁸ et $\alpha\text{-Mg}_3(\text{HCOO})_6$ ⁹, ont été synthétisés par cette méthode. Cet enrichissement a permis d'identifier les sites oxygènes non-équivalents par RMN ^{17}O et de suivre leur évolution au cours de transitions de phase. Cependant, cette approche nécessite une quantité importante de H_2^{17}O , ce qui représente un coût important.

Néanmoins, la quantité d'eau enrichie peut être réduite par conversion du gel sec (*Dry Gel Conversion*, DGC, en anglais). Cette technique permet de réduire le volume de solvant nécessaire à la synthèse et d'éliminer les déchets liquides en séparant le gel amorphe ou la phase solide de la phase liquide (Figure 39 – a). Cette méthode a permis d'enrichir le MIL-53(Al) ainsi que le MIL-53(Ga) avec un

taux d'enrichissement en oxygène-17 compris entre 11 et 21 %⁹⁻¹¹ ainsi qu'un composé mixte (Al-Ga)-MIL-53¹². Notons que l'enrichissement couplé à l'utilisation de champ magnétique très élevé à 35,2 T dans le cas du MIL-53(Al)⁹ ont permis de distinguer différents sites jusqu'alors indissociables. L'inconvénient majeur de cette méthode d'enrichissement est la formation possible de MOF alternatifs à plus petit pores comme le $\text{Sc}_2(\text{BDC})_3$ à la place du MIL-53(Sc) (avec des diamètres de pore de 3 Å pour le premier contre 7 Å pour le deuxième). De plus, un risque d'échange isotopique inverse pour le produit final peut survenir et réduire le taux d'enrichissement.

Enfin, une autre voie est la synthèse ionothermale qui permet de diminuer significativement la quantité d'eau utilisée lors de la synthèse. Le principe est similaire à la synthèse hydrothermale mais les réactifs sont mélangés avec un liquide ionique, par exemple, un imidazolium bromé ou chloré, et une petite quantité de H_2^{17}O (de l'ordre du μL) pour former le composé voulu après chauffage¹³ (Figure 39 – c). Cette technique a été utilisée dans le cadre de l'enrichissement de la zéolite SIZ-4 avec l'utilisation du chlorure de 1-éthyl-3-méthylimidazolium comme liquide ionique¹³ mais il n'existe pas de publication sur l'enrichissement de composé de type MOF avec cette méthode. L'inconvénient de cette technique est le faible pourcentage d'enrichissement obtenu après la synthèse.

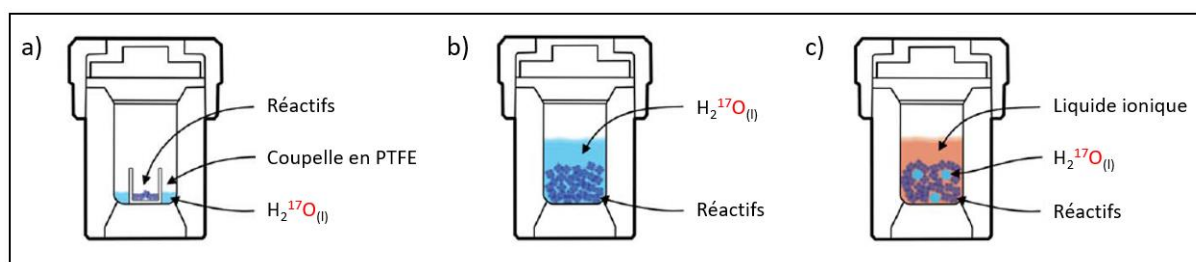


Figure 39 : Représentation de différents modes d'enrichissement ^{17}O pendant la synthèse du MOF : a) Approche DGC ; b) synthèse hydrothermale et c) synthèse ionothermale. Schémas issus des travaux d'Ashbrook et al.⁷.

b) Enrichissement post-synthèse

La première possibilité consiste à faire réagir le matériau avec du dioxygène gazeux enrichi en ^{17}O (Figure 40 – a). Cette approche nécessite un chauffage à haute température (habituellement $> 500\text{ }^\circ\text{C}$) du tube contenant le composé ainsi que le gaz. Elle a été démontrée pour la première fois en 1989 par Yang et al.¹⁴ sur la zéolithe Na-ZSM-5 et a pu conduire à l'obtention de spectres RMN avec un rapport signal/bruit correct après seulement une heure d'accumulation. Mais, le chauffage à haute température empêche l'utilisation de cette méthode d'enrichissement dans le cadre des MOF, puisque le ligand organique ne supporterait pas des températures aussi élevées.

La deuxième technique consiste à mettre en contact le solide microporeux avec de l'eau enrichie en très faible quantité, ce qui permet un enrichissement moins coûteux que ceux pendant la synthèse puisque cet enrichissement post-synthèse ne nécessite que quelques centaines de microlitres d'eau enrichie en ^{17}O . Une limitation de cette approche est la faible stabilité des MOF en présence d'eau, qui peut entraîner l'hydrolyse des liaisons ligand – métal comme nous l'avons vu dans le chapitre II. Par conséquent, cette technique ne peut pas être utilisée pour une très grande majorité de MOF. Pugh et al.¹⁵ ont appliqué cette technique pour un enrichissement isotopique de zéolites de type mordenite ou ferrierite directement dans le rotor RMN (Figure 40 – b). Il est alors possible de suivre *in-situ* les

échanges entre les oxygènes. Aucune publication d'enrichissement de matériaux de type MOF par cette méthode n'a été publiée à notre connaissance à ce jour.

L'échange sous conditions hydrothermales consiste à mettre en présence une quantité d'eau H_2^{17}O connue en présence d'un matériau poreux déjà synthétisé. Le mélange est placé dans une bombe hydrothermale et chauffé à des températures inférieures à 220°C . Cette méthode a souvent été utilisée pour l'enrichissement des zéolites¹⁶⁻¹⁸ et certains MOF¹⁰ (Figure 40 – c). Par exemple, un taux d'enrichissement en ^{17}O d'environ 25 % a pu être obtenu pour le MOF MIL-53(Sc) par cette technique, sans altération notable de la structure. Là encore cette technique permet de limiter le coût de l'enrichissement, puisque l'enrichissement du MOF a pu être réalisé avec seulement 130 μL de $^{17}\text{OH}_2$ a été utilisé.

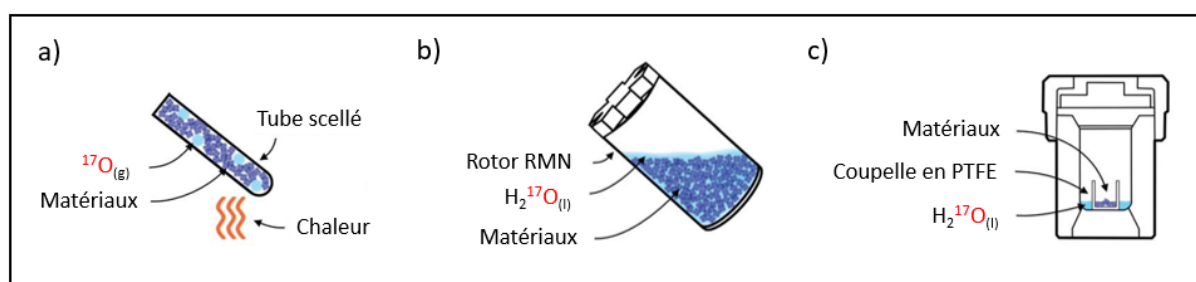


Figure 40 : Représentation de différents modes d'enrichissement ^{17}O après la synthèse du MOF : a) Enrichissement par gaz enrichi $^{17}\text{O}_{2(\text{g})}$; b) imprégnation dans le rotor RMN et c) échange hydrothermale avec H_2^{17}O . Schémas issus des travaux d'Ashbrook et al.⁷.

c) Mécanosynthèse

Les méthodes utilisant de l'eau enrichie sont limitées du fait de son coût important puisque 1 g d'eau enrichie en ^{17}O à 90 % coûte environ 2500 € (prix Cortecnet, 2021). Les approches vues précédemment sont donc onéreuses. Ce constat a encouragé la recherche de nouvelles méthodes d'enrichissement en ^{17}O . En particulier, la mécanosynthèse a été employée avec succès pour enrichir des composés organiques et inorganiques, tels que l'ibuprofène, certains ligands utilisés dans la formation des MOF¹⁹ (acide téréphtalique et acide trimésique), LiCoO_2 ²⁰ et différents hydroxydes de calcium, de magnésium ou d'aluminium¹⁹. Outre la possibilité d'enrichir les composés, cette technique a également permis de synthétiser de nouvelles zéolites, par exemple les sous-produits d'hydrolyse connus de l'UTL²¹ (zéolite de type germanosilicate). Cette méthode a l'avantage d'être rapide, efficace et économique (quelques microlitres de H_2^{17}O suffisent pour enrichir les matériaux) et elle est donc très intéressante pour l'étude des MOF. Au cours de cette thèse, une collaboration avec l'équipe de Danielle Laurencin de l'ICG de Montpellier a été initiée et a permis un enrichissement en oxygène-17 des groupements carboxyles de l'acide téréphtalique (Figure 41). La synthèse s'effectue à l'aide d'un broyeur à billes (*ball-mill* en anglais). La première étape est l'activation du groupement carboxylique à l'aide de CDI (1,1'-carbonyl-diimidazole). Puis l'intermédiaire est hydrolysé avec de l'eau enrichie à 41 % en oxygène-17 en très faible quantité (environ 17 μL). Cette méthode permet d'obtenir des composés enrichis en oxygène-17 à très faible coût (environ 15 € d'eau enrichie utilisée pour la synthèse) et avec un bon rendement. Pour l'acide téréphtalique, à la suite d'une mise en contact avec

17 μL d'eau enrichie à 41 %, l'enrichissement du ligand organique est de 38,7 % (soit un rendement d'enrichissement de 94 %).

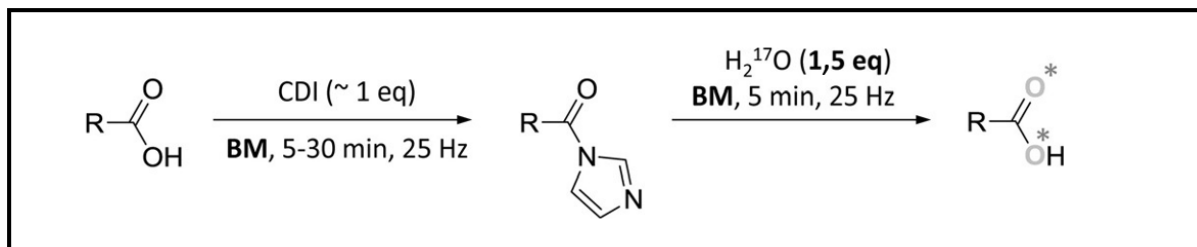


Figure 41 : Schéma de l'élaboration de composés enrichis en oxygène-17 par mécanosynthèse tiré des travaux de Métro et al.¹⁹. Au cours de cette thèse, cette méthode a été utilisée pour l'enrichissement des groupements carboxyliques de l'acide téréphthalique.

1.2 Les travaux portant sur la RMN ^{17}O de l'UiO-66(Zr)

Les travaux d'He et al.⁸ en 2013 ont mis en évidence la possibilité d'enrichir en oxygène-17 le composé UiO-66(Zr) (Figure 42 – a) lors de sa synthèse par voie hydrothermale en ajoutant 0,25 mL d'eau enrichie à 41,8 %. La structure de ce MOF présentée sur la Figure 42 – b possède 3 sites oxygène non-équivalents, les oxygènes du groupement carboxyliques notés COO^- , les anions $\mu_3\text{-O}^{2-}$ portés alternativement sur quatre des huit faces triangulaires de l'octaèdre du cluster métallique et enfin quatre oxygènes notés $\mu_3\text{-OH}$ portés sur les faces triangulaires restantes. Sur le spectre RMN ^{17}O de la Figure 42 – c (bleu) de l'UiO-66(Zr), les signaux de ces trois sites ^{17}O sont résolus. Le site COO^- est facilement identifiable autour de 270 ppm sur la base des déplacements chimiques reportés dans la littérature^{22,23}. La résonance à 65 ppm est attribuée au $\mu_3\text{-OH}$. Cette attribution a été confirmée par l'enregistrement du spectre 1D CPMAS $^1\text{H} \rightarrow ^{17}\text{O}$ avec un faible temps de contact (spectre rouge). Enfin le site à 386 ppm correspond à l'espèce restante qui est le $\mu_3\text{-O}^{2-}$.

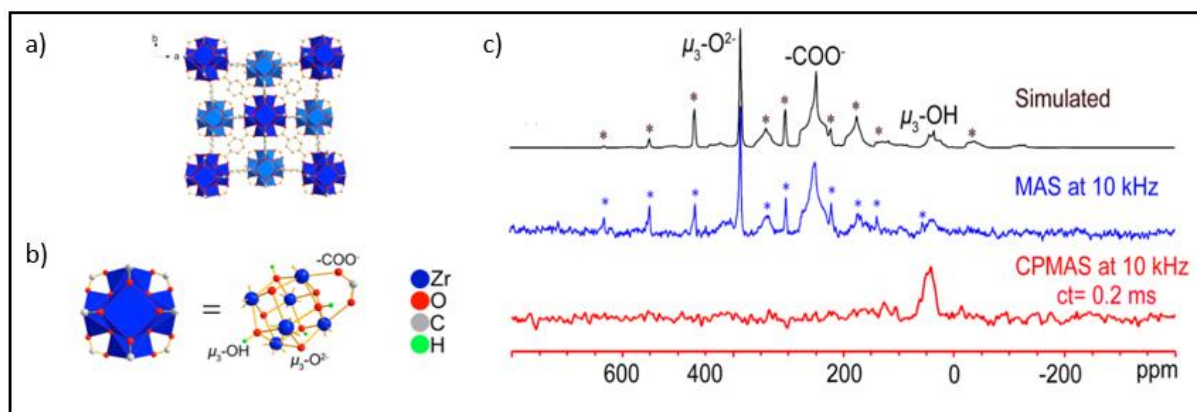


Figure 42 : a) Structure du MOF UiO-66(Zr) ; b) schéma du cluster métallique et la représentation des 3 sites oxygènes différents et c) spectres RMN ^{17}O de l'UiO-66(Zr). Figure adaptée de la publication d'He et al.⁸.

À la suite de cette publication, le but de nos travaux sur l'UiO-66(Zr) par RMN ^{17}O est :

- d'étudier la stabilité du MOF en présence d'eau ;
- d'enrichir sélectivement certains sites ^{17}O du composé ;
- d'observer d'éventuels échanges, et d'en déduire la labilité éventuelle des liaisons chimiques.

2 Préparation des composés UiO-66(Zr)

2.1 Synthèse et enrichissement des composés

Les éventuelles modifications structurales de l'UiO-66(Zr) seront évaluées par différentes techniques :

- la diffraction des rayons X (DRX) pour vérifier la bonne cristallinité du composé, et l'éventuelle formation de nouvelles phases ;
- la spectroscopie infrarouge (IR) pour obtenir des informations sur le contenu des pores ;
- la spectroscopie RMN ^{17}O , afin de déterminer les évolutions structurales à l'échelle locale.

Pour ce projet, trois étapes sont effectuées pour chaque échantillon (Figure 43) :

- L'étape 1 : la synthèse du composé par voie hydrothermale (les différentes synthèses sont décrites en annexe 1)
- L'étape 2 : la diffusion de l'eau au sein du matériau (hydratation). Cette étape est réalisée dans un pilulier de 20 mL dans lequel sont placés deux autres piluliers de 4 mL ouverts. Dans l'un, est placé le rotor RMN contenant le MOF issu de la première étape, tandis que le deuxième contient 1 mL d'eau. Le pilulier de 20 mL est ensuite fermé et placé dans un four à 50 °C pendant 48 h permettant la diffusion de l'eau au sein du MOF. À l'issue des 48 h de diffusion, le rotor récupéré est immédiatement refermé. L'eau enrichie est conservée et peut être réutilisée ultérieurement.
- L'étape 3 : la déshydratation du composé afin de supprimer toute trace d'eau présente dans le MOF via un chauffage à 150 °C pendant 5 h du composé contenu dans le rotor ouvert.

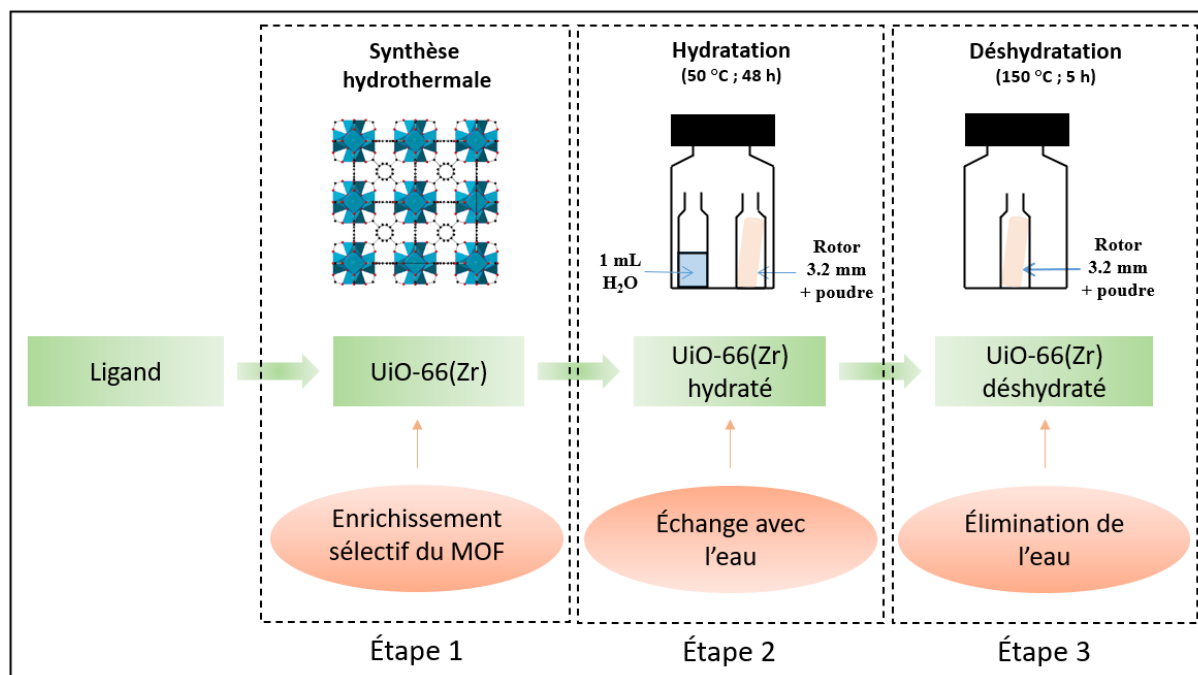


Figure 43 : Schéma explicatif des différentes étapes d'enrichissement de l'UiO-66(Zr).

La Figure 44 résume les différents échantillons préparés. Les réactifs enrichis en ^{17}O sont repérés par le symbole *.

Pour les composés A1 et B1, le ligand utilisé pour la synthèse était enrichi en ^{17}O . Ce ligand enrichi a été préalablement synthétisé par mécanosynthèse en collaboration avec l'équipe de D. Laurencin (ICG, Montpellier). Puis, le MOF a été mis en contact avec de l'eau en abondance naturelle (A2) ou avec de l'eau enrichie à 41 % (B2).

Le composé C1 a été synthétisé dans les mêmes conditions que A1 et B1, mais avec de l'acide téréphtalique commercial. L'eau utilisée pour l'étape 2 était enrichie en ^{17}O à 41 % (C2).

Les échantillons A1, B1, C1 et C'1 ont été synthétisés dans les mêmes conditions de synthèse en diminuant les quantités afin d'utiliser le moins possible d'eau enrichie. Dans le but de voir l'influence de cette diminution de quantité sur la réactivité du MOF, l'échantillon C'1 a été synthétisé dans des proportions plus grandes, avec une synthèse connue (et utilisée dans le chapitre II). C'1 n'est donc pas enrichi en ^{17}O . Lors de la deuxième étape, le composé est mis en contact avec 1 mL d'eau enrichie à 41 % comme les composés précédents (C'2).

Il est également intéressant de voir l'influence de la mécanosynthèse sur la réactivité du composé. C'est pour cela que le composé C'1 a été synthétisé avec l'acide téréphtalique issu de la mécanosynthèse mais en abondance naturelle. Le composé C'2 est enrichi en ^{17}O par diffusion d'eau enrichie lors de la seconde étape.

La dernière étape de déshydratation est identique pour tous les composés (A3, B3, C3, C'3 et C''3).

Il est bien connu que le composé UiO-66(Zr) présente souvent des défauts, et plusieurs synthèses ont été publiées dans la littérature^{24,25} (avec ou sans modulateur, par exemple). La diminution des

quantités de réactifs dans le cas de la mécanosynthèse peut exacerber ce problème. L'étude par RMN ^{17}O permet de mettre en avant ces défauts et d'étudier les stabilités des différents sites oxygène.

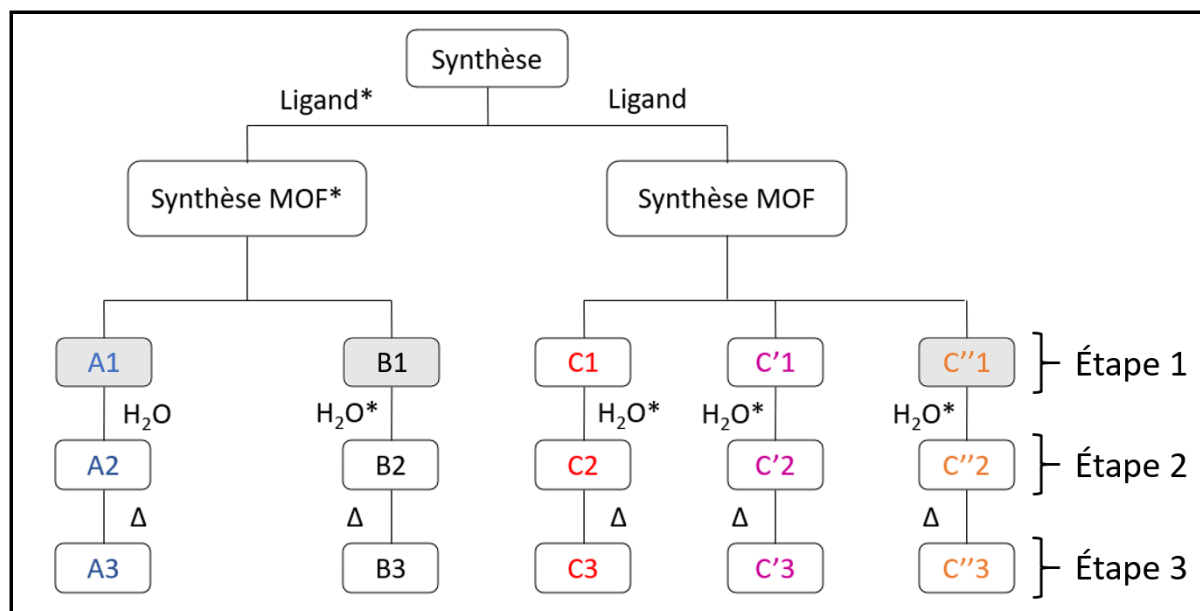


Figure 44 : Arborescence des différentes étapes d'enrichissement en fonction des composés UiO-66(Zr). Les cases grisées correspondent aux synthèses faites à partir d'un ligand obtenu par mécanosynthèse. * correspond à une étape d'enrichissement en ^{17}O .

Afin de vérifier la bonne cristallisation de nos composés de départ (A1, B1, C1, C'1, et C''1), ils ont été caractérisés par DRX (Figure 45 – a) et comparés à un diffractogramme calculé en vert. Les différents pics caractéristiques de l'UiO-66(Zr) sont retrouvés pour chacun des échantillons et concordent avec les données obtenues dans le chapitre II. À noter que les composés issus d'une synthèse avec des quantités plus faibles (échantillons A1, B1, C1 et C'1) ont des pics un peu plus larges que pour l'échantillon C'1. Un élargissement un peu plus important est observé dans les composés A, B et C'' causé par l'utilisation de la mécanosynthèse, amenant à des tailles de particules plus petites. En outre, les spectres infrarouges des différents composés ont été enregistrés et comparés au spectre calculé en vert sur la Figure 45 – b. Les spectres sont tous similaires et confirment la présence de DMF autour de 1660 cm^{-1} dans les pores du matériau.

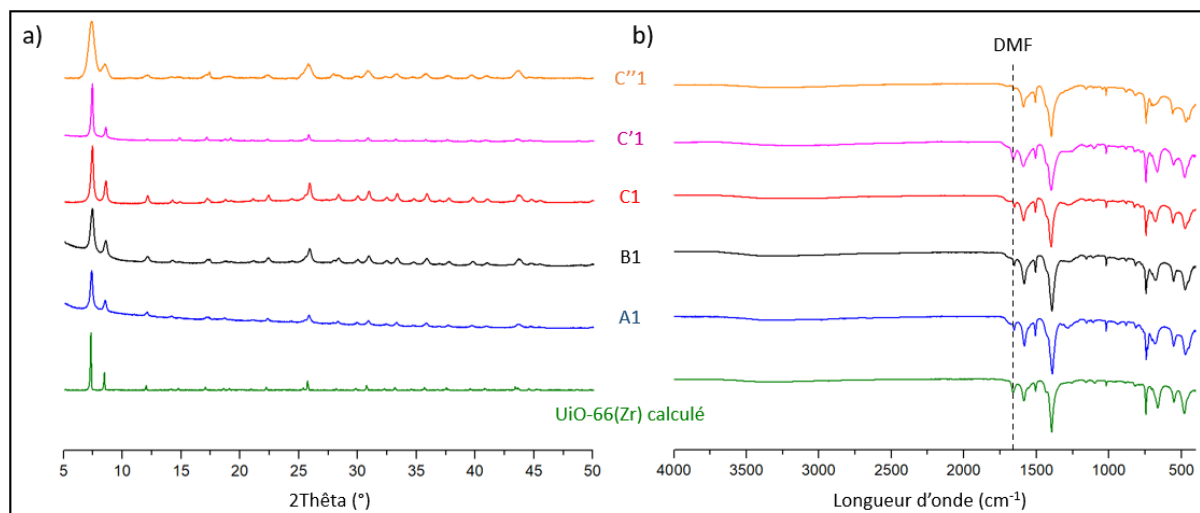


Figure 45 : a) Diffractogrammes des différents composés UiO-66(Zr) A1, B1, C1, C'1 et C''1. En vert le diffractogramme calculé (pas de $0,02^\circ$, λ_{Cu}) ; b) Spectres IR des différents échantillons avec en vert le spectre calculé. Un spectre correspond à la moyenne de 5 scans enregistrés dans la zone $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ avec une résolution de 1 cm^{-1} .

2.2 RMN ^{13}C

Avant d'étudier ces MOF enrichis par RMN ^{17}O , ils ont été caractérisés par RMN ^{13}C , afin de vérifier le bon état de la charpente des composés (Figure 46 – a). Les trois signaux caractéristiques de l'acide téréphtalique sont bien visibles avec à $129,9\text{ ppm}$ le site des CH, à $137,2\text{ ppm}$ le site correspondant aux carbones quaternaires et enfin à $171,1\text{ ppm}$ le signal correspondant aux carbones de la pince carboxylate. En outre, nous observons des résonances peu intenses attribuées au DMF à $30,7$, $35,9$ et $163,6\text{ ppm}$, qui confirme le piégeage de DMF dans les pores lors de la synthèse.

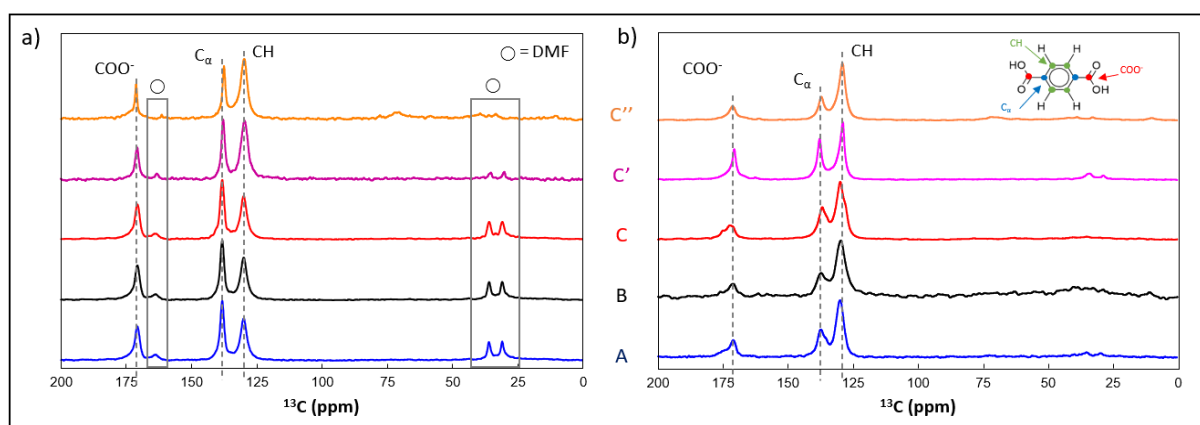


Figure 46 : Spectres RMN CPMAS $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ des différents échantillons de l'UiO-66(Zr) avec en a) les composés issus de la synthèse (après la première étape) et en b) les composés issus de la déshydratation (après la troisième synthèse). Un découplage ^1H SPINAL-64 a été employé pendant l'acquisition. Les autres paramètres pour l'enregistrement de ces spectres RMN étaient $NS = 1024$, $\tau_{\text{RD}} = 2\text{ s}$, $\tau_{\text{CP}} = 2\text{ ms}$, $B_0 = 9,4\text{ T}$, $\nu_R = 20\text{ kHz}$.

À la suite des trois étapes d'enrichissement, les matériaux ont à nouveau été étudiés par la RMN ^{13}C , dans le but d'identifier des changements structuraux (Figure 46 – b). Nous observons une diminution des résonances caractéristiques du DMF, indiquant que les étapes de diffusion d'eau (étape 2) et de déshydratation (étape 3) ont permis de nettoyer les pores des MOF et d'éliminer une partie du DMF adsorbé. Les trois signaux ^{13}C du ligand sont également observés mais ils sont plus larges que les signaux obtenus après la synthèse (étape 1) excepté pour l'échantillon C'3. Comme ce dernier n'a pas été synthétisé avec les mêmes quantités de réactifs, il présente moins de défauts structuraux, ce qui le rend plus stable que les autres composés. L'élargissement des raies observé pour A3, B3, C3 et C'3 provient d'une distribution des déplacements chimiques isotropes, qui traduit une augmentation du désordre à l'échelle microscopique. La baisse en intensité des signaux des groupements COO^- et C_α résulte de la diminution de la quantité de DMF et d'eau dans l'échantillon à l'issue de la déshydratation, ce qui réduit l'efficacité de la polarisation croisée. On remarque que le composé C3 présente un dédoublement des trois raies principales, attribué à la présence d'acide téréphtalique libre dans l'échantillon.

3 RMN ^{17}O

Dans toute cette partie, les spectres ^{17}O de l'UiO-66(Zr) ont été enregistrés à 18,8 T avec une sonde 3,2 mm et une vitesse de rotation de 20 kHz. Des rotors en zircone sont utilisés ayant un déplacement chimique $\delta(^{17}\text{O}) = 376$ ppm. Dans la suite du manuscrit, les signaux résonants autour de 390 ppm sont donc attribués à l'échantillon et non au rotor. Les spectres ^{17}O des échantillons C1, C'1 et C''1 n'ont pas été enregistrés car les composés étaient en abondance naturelle. Les données pour les échantillons C commencent donc à partir de la deuxième étape.

3.1 Comparaison des spectres RMN 1D ^{17}O

3.1.1 Après la synthèse de l'UiO-66(Zr) (1^{ère} étape)

Les synthèses des composés A1 et B1 sont identiques (voir Figure 44) et le spectre RMN ^{17}O 1D de ce composé est présenté sur la Figure 47. Le spectre est dominé, comme attendu, par un signal intense à un déplacement chimique $\delta_{\text{iso}} = 275$ ppm qui présente les paramètres quadripolaires $C_Q = 7,2$ MHz et $\eta_Q = 0,75$. Ce signal est attribué à la pince carboxylate⁸. L'enrichissement ^{17}O préalable des groupements COOH du ligand permet un enrichissement sélectif des sites COO^- du MOF. Il est intéressant de noter également la présence de deux pics de faible intensité à 389 ppm (correspondant aux sites $\mu_3\text{-O}^{2-}$), et à 61 ppm (correspondant aux sites $\mu_3\text{-OH}$). La présence de ces signaux prouve que ces sites sont partiellement enrichis en oxygène-17. Le rapport d'intensité des sites oxygènes a été déterminé pour ce composé et on trouve des valeurs de 1, 96 et 3 % respectivement pour les signaux $\mu_3\text{-O}^{2-}$, COO^- et $\mu_3\text{-OH}$. Cela démontre pour la première fois l'échange entre les sites COO^- d'une part et les sites $\mu_3\text{-OH}$ et les $\mu_3\text{-O}^{2-}$ d'autre part.

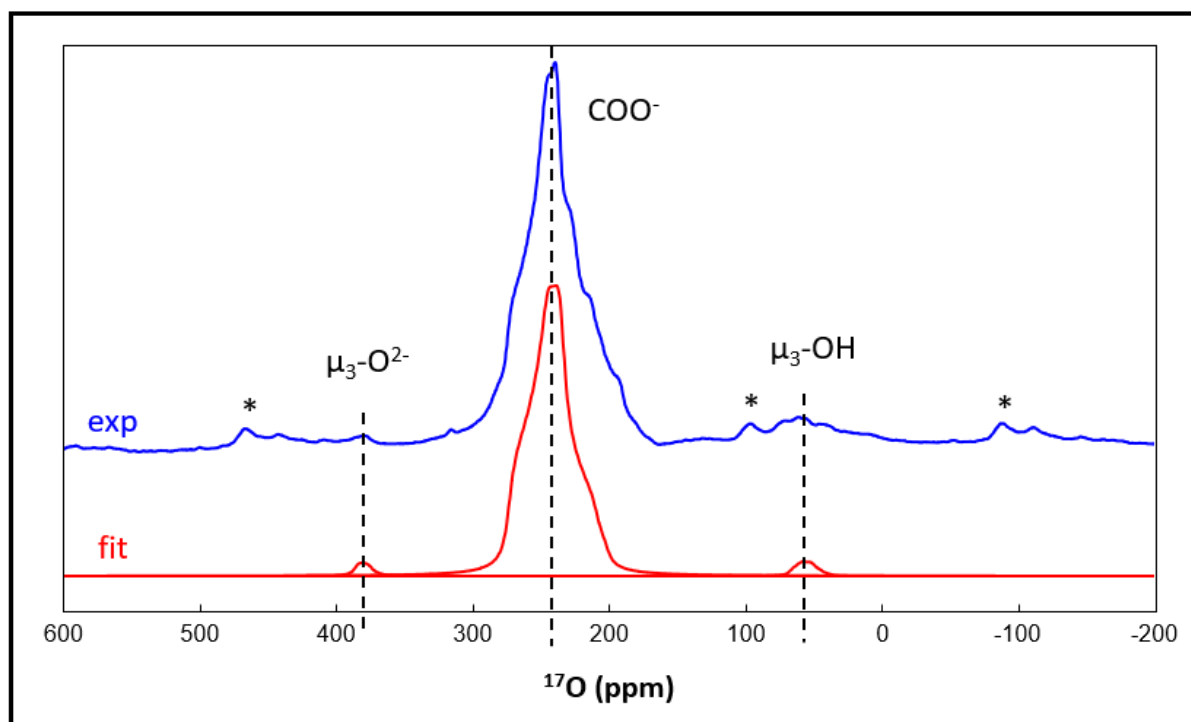


Figure 47 : Spectres RMN ^{17}O de l'UiO-66(Zr) après la première étape de synthèse avec un ligand BDC enrichi par mécanosynthèse (NS = 15000 scans ; $\tau_{\text{RD}} = 1$ s). Le spectre correspond à l'échantillon A1 (notons que le spectre de l'échantillon B1 est identique). En bleu, il s'agit du spectre expérimental, en rouge il s'agit d'un spectre simulé grâce au logiciel DMfit²⁶. Les paramètres quadripolaires obtenus sont listés dans le Tableau 5.

3.1.2 Après la diffusion d'eau (2^{ème} étape)

Les spectres RMN 1D ^{17}O des différents composés A2, B2, C2, C'2 et C''2 sont présentés sur la Figure 48. Les spectres sont dominés par la résonance de l'eau à 0 ppm. Ce pic est nettement moins intense pour le composé A1 puisque l'eau utilisée était en abondance naturelle. Pour le spectre B2, l'intensité du signal de l'eau paraît moins importante que pour les échantillons C2, C'2 et C''2. Mais, comme les sites ^{17}O du MOF étaient partiellement enrichis lors de la première étape (voir Figure 47), leur intensité relative est plus élevée par rapport à celle du signal H_2O .

Le site correspondant aux $\mu_3\text{-OH}$ est entièrement masqué par la résonance de l'eau pour les échantillons C2, C'2 et C''2. Il n'est donc pas possible d'estimer l'enrichissement en ^{17}O de ce site pour ces échantillons. En revanche, ce site est détecté pour les échantillons A2 et B2, pour lesquels l'intensité relative du signal de l'eau est plus faible. À environ 260 ppm, le signal des COO^- est très intense pour les échantillons A2 et B2, ce qui indique un enrichissement sélectif de ces sites. En revanche, les signaux sont très peu intenses pour les échantillons C2, C'2 et C''2.

Les signaux correspondants au groupement $\mu_3\text{-O}^{2-}$ (à 390 ppm) sont nettement visibles sur tous les spectres, avec une intensité accrue pour le matériau B2. Ce résultat indique que la diffusion d'eau enrichie permet d'enrichir sélectivement en ^{17}O les sites $\mu_3\text{-O}^{2-}$ par rapport aux sites COO^- . En outre, l'intensité relative des signaux $\mu_3\text{-O}^{2-}$ est plus élevée pour l'échantillon A2 que l'échantillon A1, ce qui indique que la présence d'eau favorise l'échange d'atomes d'oxygène entre les sites $\mu_3\text{-O}^{2-}$ et COO^- .

Les paramètres de déplacement chimique isotrope (δ_{iso}), de constante de couplage quadripolaire (C_Q) et d'anisotropie du gradient de champ électrique (η_Q) sont listés dans le Tableau 5. Certaines des différences observées entre les échantillons A1/B1 et les échantillons obtenus à l'issue de la deuxième étape peuvent être dues à la présence d'eau dans les pores. Le signal résonnant à 324 ppm est attribué au DMF²⁷⁻²⁸. En effet, il a été montré que l'eau enrichie peut enrichir l'oxygène du groupe acyle du DMF.

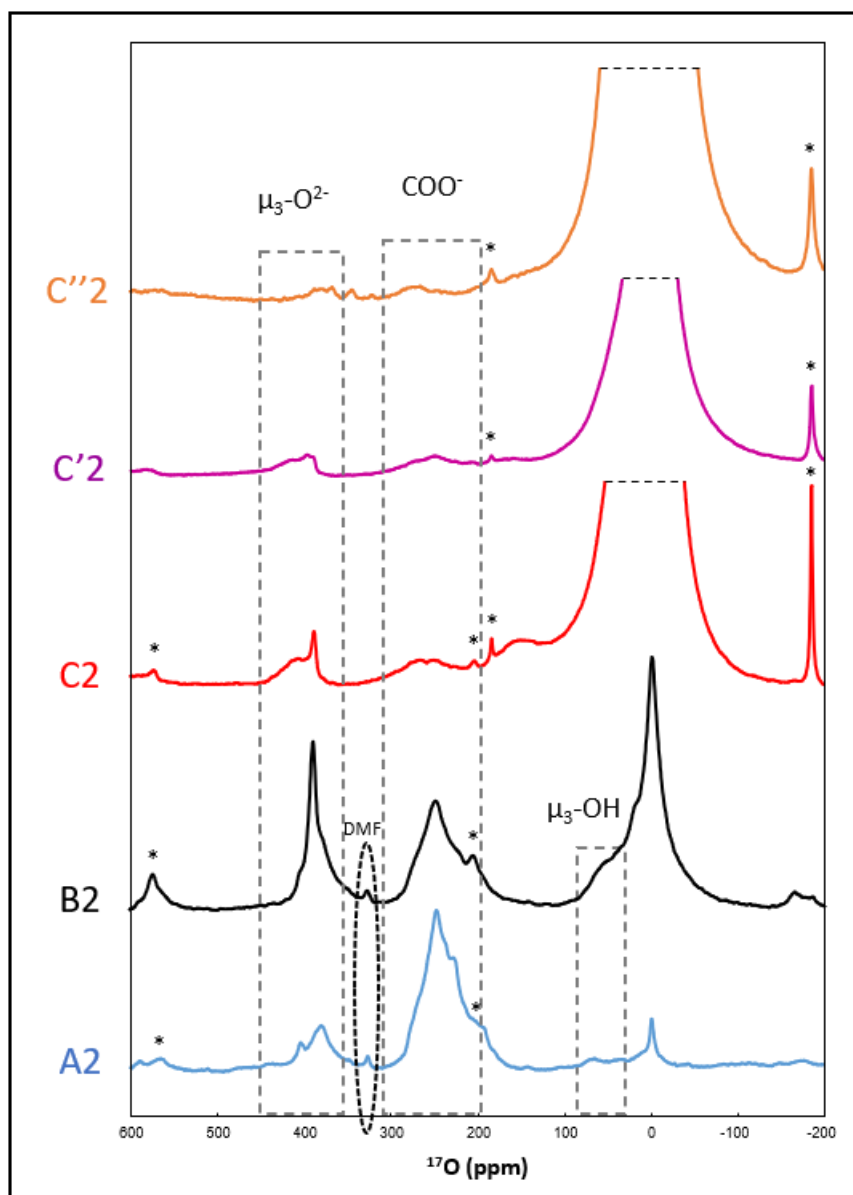


Figure 48 : Comparaison des spectres RMN ^{17}O 1D après diffusion d'eau (étape 2) pour les 5 échantillons. Les spectres sont enregistrés à $B_0 = 18,8 \text{ T}$ et $\nu_R = 20 \text{ kHz}$, $NS = 7500$ et $\tau_{RD} = 1 \text{ s}$. * correspond aux bandes de rotation.

Les paramètres RMN pour les échantillons C2, C'2 et C''2 n'ont pas été calculés pour le signal $\mu_3\text{-OH}$ car il n'est pas possible de le différencier par rapport au signal de l'eau qui est très largement

majoritaire. Les rapports d'intensité des sites oxygènes ont été déterminés pour les matériaux A2 et B2 et sont reportés dans le Tableau 4. La diffusion d'eau conduit à un enrichissement des sites $\mu_3\text{-O}^{2-}$ au détriment de la pince carboxyle. Pour l'échantillon A2, la présence d'eau non enrichie favorise le transfert d'atomes d'oxygène-17 des sites COO^- vers les sites $\mu_3\text{-O}^{2-}$. En outre, pour l'échantillon A3, H_2^{17}O permet l'enrichissement des sites $\mu_3\text{-O}^{2-}$. Le troisième signal reste quant à lui inchangé en termes de rapport d'intensité par rapport à la première étape.

Tableau 4 : Intensités relatives des trois sites oxygènes présents dans l'UiO-66(Zr) pour les échantillons A2 et B2.

	$\mu_3\text{-O}^{2-}$	COO^-	$\mu_3\text{-OH}$
A2	14 %	83 %	3 %
B2	24 %	72 %	4 %

3.1.3 Après la déshydratation (3^{ème} étape)

Les spectres RMN 1D ^{17}O des échantillons A3, B3, C3, C'3 et C''3 sont présentés sur la Figure 49. La déshydratation des échantillons lors de l'étape 3 permet théoriquement d'éliminer l'eau et le DMF contenus dans les pores. La résonance à 0 ppm est bien éliminée, mais malgré le chauffage, le signal du DMF est toujours présent en faible quantité pour les échantillons A3 et B3 à 324 ppm. Comme attendu, les signaux des groupements $\mu_3\text{-O}^{2-}$ et COO^- sont proches de ceux observés pour les échantillons à l'issue de deuxième étape (Figure 48). Néanmoins, l'intensité relative du signal COO^- est accrue par la déshydratation. Le Tableau 5 liste les paramètres RMN pour chacune des résonances caractéristiques en oxygène de l'UiO-66(Zr). Ces paramètres sont comparables pour les différents échantillons et sont similaires à ceux des échantillons obtenus à l'issue de la deuxième étape.

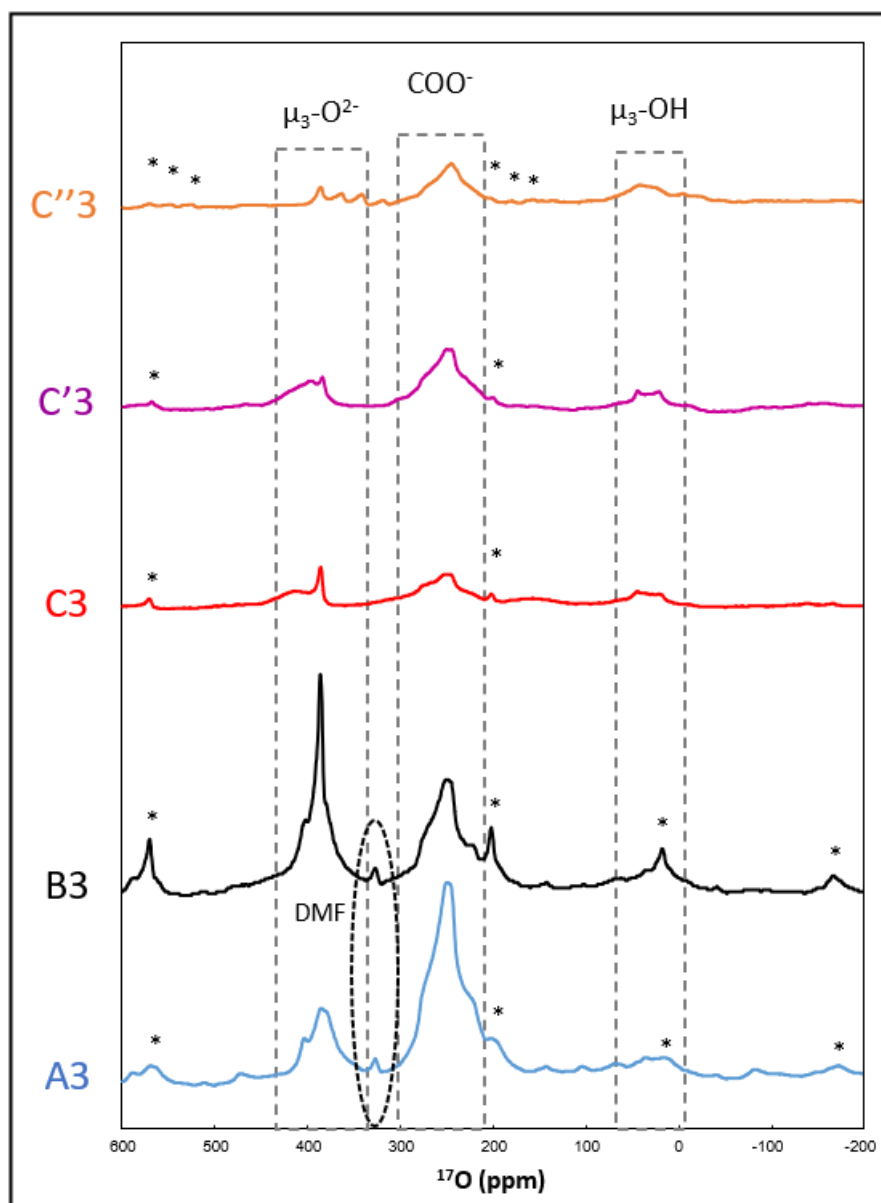


Figure 49 : Comparaison des spectres RMN ^{17}O 1D après déshydratation (étape 3) pour les 5 échantillons. Les spectres sont enregistrés à $B_0 = 18,8 \text{ T}$ et $\nu_R = 20 \text{ kHz}$, $NS = 7500$ et $\tau_{RD} = 1 \text{ s}$. Le symbole * indique la position des bandes de rotation.

Tableau 5 : Paramètres RMN δ_{iso} , C_Q et η_Q utilisés pour simuler grâce au logiciel DMFit²⁶ les spectres RMN ^{17}O expérimentaux des différents échantillons étudiés.

	$\mu_3\text{-O}^{2-}$			COO^-			$\mu_3\text{-OH}$		
	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η_Q	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η_Q	δ_{iso} (ppm)	C_Q (MHz)	η_Q
A1	389	4,1	0,76	275	7,2	0,75	61	5,4	0,64
B1	389	4,1	0,76	275	7,2	0,75	61	5,4	0,64
A2	393	4,5	0,75	278	7,1	0,79	47	4,7	0,53
B2	395	3,4	0,69	280	7,2	0,76	46	5,7	0,70
C2	388	2,1	0,63	286	8,3	0,76			
C'2	400	3,7	0,64	281	8,3	0,76			
C''2	374	3,5	0,65	298	7,2	0,80			
A3	394	4,3	0,71	282	7,2	0,78	47	4,5	0,56
B3	392	3,2	0,72	283	7,2	0,75	49	5,3	0,68
C3	389	2,1	0,60	290	7,9	0,78	52	5,7	0,70
C'3	390	3,3	0,65	284	7,6	0,78	51	6,3	0,61
C''3	391	2,8	0,62	281	7,3	0,77	52	5,8	0,69

Contrairement à la deuxième étape, l'étude des rapports d'intensité des sites oxygènes a pu être réalisée sur la totalité des spectres (voir Tableau 6). Comme pour les échantillons de la deuxième étape, l'intensité du signal des $\mu_3\text{-O}^{2-}$ est augmentée pour les échantillons A et B, car la diffusion d'eau transfère une partie des atomes ^{17}O des sites COO^- vers les sites $\mu_3\text{-O}^{2-}$. En revanche, l'intensité du signal des $\mu_3\text{-OH}$ n'est pas augmentée. À l'inverse pour les échantillons C, l'intensité relative des sites $\mu_3\text{-OH}$ est plus élevée que celle des sites $\mu_3\text{-O}^{2-}$ car ces derniers ne sont pas enrichis par l'échange avec les sites COO^- .

Tableau 6 : Intensités relatives des trois sites oxygènes présents dans l'UiO-66(Zr) pour chacun des échantillons à l'issue de la troisième étape.

	$\mu_3\text{-O}^{2-}$	COO^-	$\mu_3\text{-OH}$
A3	20 %	76 %	4 %
B3	30 %	66 %	4 %
C3	9 %	68 %	23 %
C'3	8 %	76 %	16 %
C''3	5 %	75 %	20 %

Par la suite, des expériences RMN ^{17}O à deux dimensions ont également été enregistrées : MQMAS et D-RINEPT permettant respectivement d'obtenir un spectre ^{17}O haute résolution et de sonder les proximités entre les sites ^{17}O et les protons au sein des l'UiO-66(Zr).

3.1.4 Bilan

Les spectres RMN ^{17}O 1D de l'UiO-66(Zr) amènent à plusieurs informations quant à la réactivité des sites oxygène dans ce matériau :

- les trois sites ^{17}O peuvent être enrichis (même faiblement) par diffusion d'eau enrichie ;
- un MOF sélectivement enrichi au niveau des sites COO^- peut être préparé en utilisant un ligand enrichi en ^{17}O ;
- la diffusion d'eau dans un MOF enrichi au niveau des sites COO^- favorise le transfert des atomes d'oxygène des sites COO^- vers les sites $\mu_3\text{-O}^{2-}$;
- Lorsque l'échantillon est synthétisé en plus grande quantité, l'enrichissement semble meilleur (C3 et C'3). Nous verrons par la suite (paragraphe III.2.4.) que la présence d'impureté dans l'échantillon C'3 peut en être la cause.

3.2 Spectres ^{17}O en deux dimensions

3.2.1 Échantillon A

Les expériences 2D ^{17}O MQMAS (décrite dans le chapitre I, paragraphe II.3.2.) réalisées en deux jours sont similaires pour les 3 échantillons (Figure 50 – a, c, e, pour A1, A2 et A3 respectivement) et ne donnent qu'un seul signal correspondant aux groupements COO^- (paramètres RMN : $\delta_{\text{iso}} = 274$ ppm ; $C_Q = 6,4\text{--}7,0$ MHz et $\eta_Q = 0,77$). Cependant, la constante C_Q augmente entre les échantillons A1, A2 et A3 ($C_Q = 6,4$ MHz pour A1, 6,6 MHz pour A2 et 7,0 MHz pour A3). Cette variation peut être due à une modification des molécules piégées dans les pores. Les sites $\mu_3\text{-O}^{2-}$ et $\mu_3\text{-OH}$ ne sont pas détectés en raison de leur plus faible intensité (voir Figure 47 à Figure 49).

En revanche, les expériences 2D $^1\text{H}\{-^{17}\text{O}\}$ D-RINEPT (décrite dans le chapitre I, paragraphe II.3.2.) sont différentes pour les trois échantillons et sont présentées sur les Figure 50 – b, d et f pour les échantillons A1, A2 et A3 respectivement. Pour l'échantillon A1, deux pics de corrélations sont présents : (i) un pic majoritaire ($\delta_{1\text{H}} = 8,1$ ppm et $\delta_{17\text{O}} = 272$ ppm) qui démontre une proximité entre les groupements COO^- et les protons aromatiques du ligand et (ii) un deuxième site ($\delta_{1\text{H}} = 2,8$ ppm et $\delta_{17\text{O}} = 272$ ppm) prouvant une proximité entre les sites COO^- et le DMF, qui confirme la présence de DMF proches des pinces carboxylates. Cette proximité peut éventuellement augmenter la distribution d'environnement local des sites ^{17}O , comme observé précédemment pour le composé $\alpha\text{-Mg}_3(\text{HCOO})_6$ ⁹. Nous remarquons également sur le spectre une absence de signal pour le site $\mu_3\text{-OH}$ malgré la grande proximité des noyaux ^{17}O et ^1H . Ce résultat est attribué à la mobilité des protons des sites $\mu_3\text{-OH}$ qui diminue le couplage dipolaire $^1\text{H}\text{-}^{17}\text{O}$.

Après 12 heures d'expérience, il n'a pas été possible d'observer de signal sur le spectre 2D $^1\text{H}\{-^{17}\text{O}\}$ D-RINEPT pour le composé A2 (Figure 50 – d). Cela peut être expliqué par une forte diminution du $T_2(^1\text{H})$ due à la présence en grande quantité d'eau dans l'échantillon. L'élimination de l'eau contenue dans les pores pour le composé A3 permet un allongement des temps de cohérence en diminuant les couplages homonucléaires $^1\text{H}/^1\text{H}$ ainsi que la mobilité. L'enregistrement du spectre de corrélations $^1\text{H}\text{-}^{17}\text{O}$ est alors de nouveau possible. Une seule tâche de corrélation ($\delta_{1\text{H}} = 8,0$ ppm et $\delta_{17\text{O}} = 272$ ppm, entre les groupements COO^- et les ^1H aromatiques) est observée sur le spectre 2D $^1\text{H}\{-^{17}\text{O}\}$ D-RINEPT pour l'échantillon A3 (Figure 50 – f). Le pic de corrélation impliquant le DMF est absent. Cette

observation est cohérente avec les spectres RMN 1D ^{17}O et ^{13}C (Figure 46 et Figure 49), qui indique une diminution de la quantité de DMF dans l'échantillon.

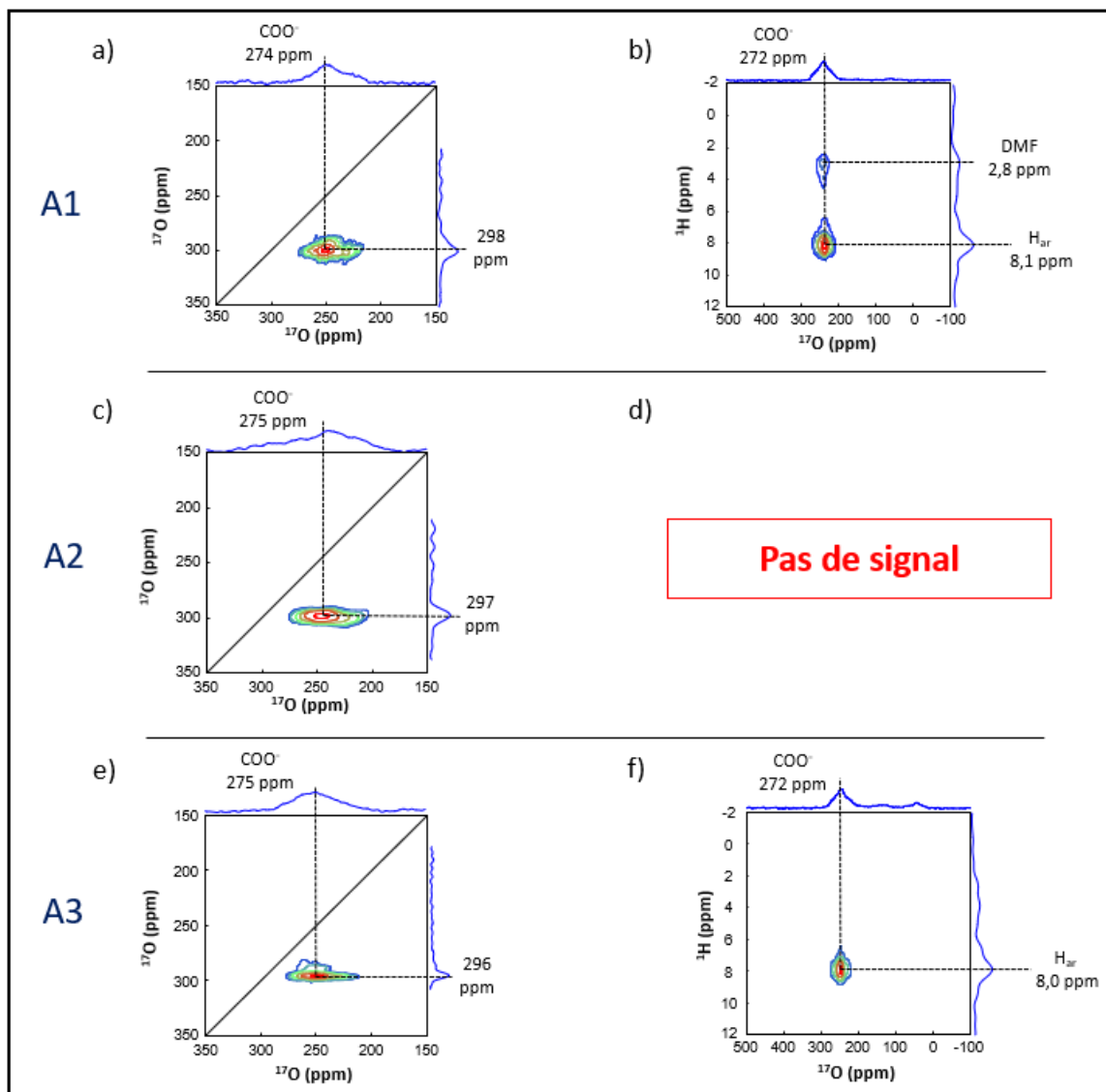


Figure 50 : Spectres RMN 2D de l'échantillon A après les différentes étapes, a) et b) échantillon A1 ; c) et d) échantillon A2 ; e) et f) échantillon A3. Les spectres a), c) et e) sont des spectres 2D MQMAS ^{17}O et les spectres b), d) et f) sont des spectres 2D D-RINEPT ^1H - $\{^{17}\text{O}\}$. Les paramètres d'acquisition sont donnés en annexe pour les deux expériences.

3.2.2 Échantillon B

La différence entre les échantillons A et B concerne la présence ou non d' H_2^{17}O lors de la deuxième étape (Figure 51). Les différences entre les deux groupes de composés s'observent notamment dans les spectres 1D ^{17}O . En revanche, les spectres 2D ^{17}O MQMAS et ^1H - ^{17}O D-RINEPT sont très similaires pour les deux échantillons.

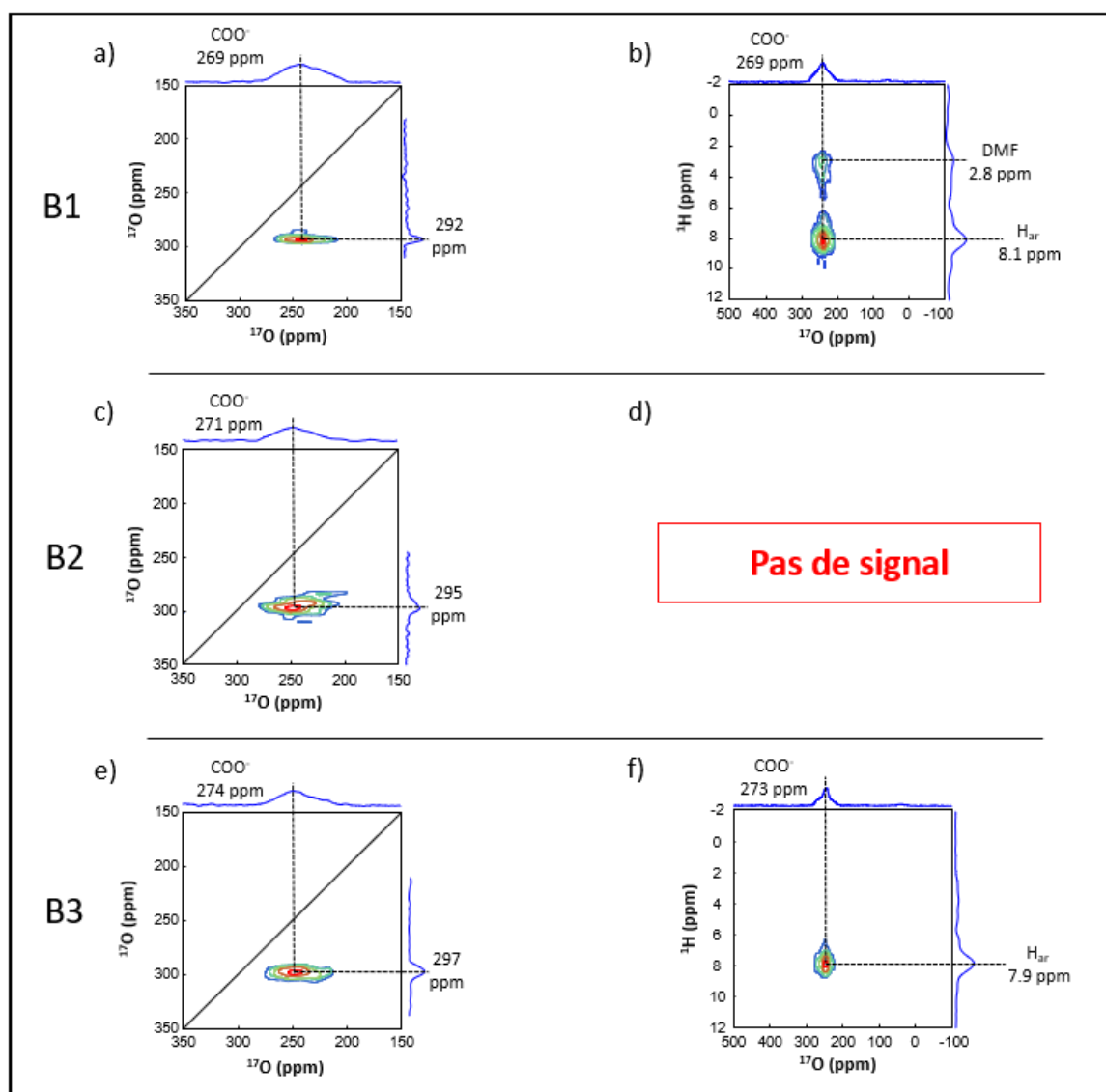


Figure 51 : Spectres RMN 2D de l'échantillon B après les différentes étapes, a) et b) échantillon B1 ; c) et d) échantillon B2 ; e) et f) échantillon B3. Les spectres a), c) et e) sont des spectres 2D ^{17}O MQMAS et les spectres b), d) et f) sont des spectres 2D D-RINEPT $^1\text{H}\{-^{17}\text{O}\}$. Les paramètres d'acquisition sont donnés en annexe pour les deux expériences.

3.2.3 Échantillon C

Le composé noté C est enrichi uniquement par diffusion de H_2^{17}O lors de la deuxième étape. Les spectres RMN ^{17}O n'ont donc pas été enregistrés pour C1. Pour les composés C2 et C3, les spectres RMN MQMAS et $^1\text{H}\text{-}^{17}\text{O}$ D-RINEPT enregistrés dans les mêmes conditions que pour les échantillons A2 et B2 sont présentés sur la Figure 52. Sur le spectre RMN 2D ^{17}O MQMAS (Figure 52 – a), deux pics correspondant aux oxygènes du cluster métallique $\mu_3\text{-O}^{2-}$ et $\mu_3\text{-OH}$ avec un rapport signal / bruit assez faible sont détectés. Le site des COO^- n'est pas visible sur le spectre. Ces données sont en accord avec le spectre RMN ^{17}O 1D de l'échantillon (Figure 48) démontrant un enrichissement privilégié des sites $\mu_3\text{-O}^{2-}$ comparé aux sites COO^- . L'expérience MQMAS permet d'observer le site $\mu_3\text{-OH}$, qui est masqué par le signal de l'eau sur le spectre 1D, et de confirmer son enrichissement. En outre, pour les sites $\mu_3\text{-}$

O^{2-} , la MQMAS indique la présence d'une distribution de déplacements chimiques avec des C_Q relativement faibles (pics sur la diagonale), contrairement aux sites $\mu_3\text{-OH}$ possédant des C_Q plus élevés avec peu de distribution. Après l'élimination de l'eau (Figure 52 – c), le spectre 2D ^{17}O MQMAS du composé C3 présente les trois sites oxygène. L'apparition du signal COO^- est cohérente avec l'augmentation de son signal sur le spectre 1D. Les décalages de déplacements chimiques entre les matériaux C2 et C3 peut être liée à la modification du contenu des pores.

Les spectres 2D $^1\text{H}\{-^{17}\text{O}\}$ D-RINEPT pour les composés C2 et C3 sont présentés sur les Figure 52 – b et d respectivement. Etonnement, le spectre de l'échantillon C2 présentent des tâches de corrélation, alors qu'elles ne sont pas visibles sur les spectres D-RINEPT des échantillons A2 et B2. Ceci peut être dû à la présence d'acide téréphtalique libre dans les pores (voir Figure 46) et qui limite la présence d'eau et allonge les temps de relaxation $T_2'(^1\text{H})$. Le premier pic de corrélation de faible intensité entre les déplacements $\delta_{1\text{H}} = 8,2$ ppm et $\delta_{17\text{O}} = 265$ ppm indique une proximité entre les oxygènes du groupement COO^- et les protons aromatiques. Néanmoins, l'enrichissement du site COO^- est trop faible pour qu'il puisse être observé sur le spectre 2D MQMAS. La deuxième tâche de corrélation entre les déplacements $\delta_{1\text{H}} = 6,2$ ppm et $\delta_{17\text{O}} = 51$ ppm indique une proximité entre les sites $\mu_3\text{-OH}$ et les protons de l'acide libre contenu dans les pores²⁹. Cette corrélation confirme la présence d'acide libre au sein des pores. La dernière corrélation entre les déplacements $\delta_{1\text{H}} = 6,1$ ppm et $\delta_{17\text{O}} = 154,3$ ppm est plus inattendue. Le signal $\delta_{17\text{O}} = 154,3$ ppm est effectivement observable sur le spectre RMN 1D ^{17}O (Figure 48). Il s'agit d'une impureté enrichie en ^{17}O qui n'est ni visible en RMN ^{13}C , ni en DRX. Il pourrait s'agir d'un hydroxyde de zirconium amorphe du type $\text{Zr}(\text{OH})_4$. Ainsi, cet échantillon contient, à la fois, de l'acide libre dans les pores et du $\text{Zr}(\text{OH})_4$.

Ces trois signaux de corrélation sont également visibles sur le spectre 2D D-RINEPT $^1\text{H}\{-^{17}\text{O}\}$ du composé C3 (Figure 52 – d). Les intensités plus importantes des différents sites sont en accord avec le spectre 2D MQMAS. En outre, une nouvelle corrélation entre les déplacements $\delta_{1\text{H}} = 2,2$ ppm et $\delta_{17\text{O}} = 62$ ppm provient du transfert d'aimantation entre ^1H et ^{17}O dans les groupements Zr-OH . L'observation de cette corrélation est due à la diminution de l'évacuation de l'eau et à la diminution de l'échange entre les protons des sites Zr-OH et de l'eau. Nous observons également une diminution de l'intensité de la corrélation entre les protons aromatiques $\delta_{1\text{H}} = 7,9$ ppm et les oxygènes de $\mu_3\text{-O}^{2-}$ à $\delta_{17\text{O}} = 62$ ppm. Ces données sont en accord avec diminution de l'acide libre dans les pores lors du chauffage.

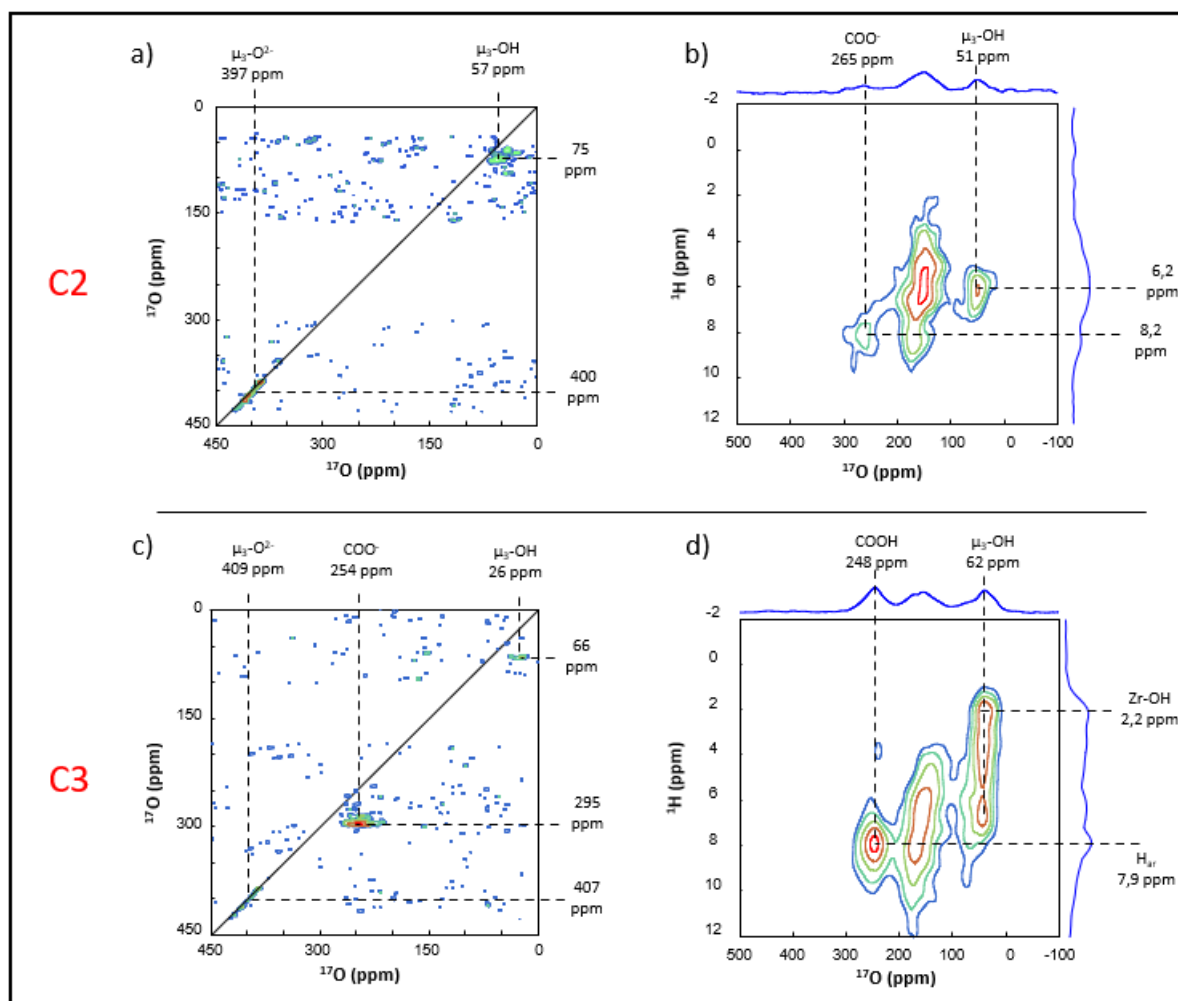


Figure 52 : Spectres RMN 2D de l'échantillon C après les différentes étapes, a) et b) échantillon C2 ; c) et d) échantillon C3. Les spectres a) et c) sont des spectres 2D MQMAS ^{17}O et les spectres b) et d) sont des spectres 2D D-RINEPT $^1\text{H}\{-^{17}\text{O}\}$. Les paramètres d'acquisition sont donnés en annexe pour les deux expériences.

3.2.4 Échantillon C'

L'échantillon C' est différent du composé précédent puisque les quantités de réactifs sont identiques aux synthèses réalisées dans le chapitre II (voir également paragraphe II.1. du chapitre 3). Ce type de synthèse est mieux maîtrisée mais conduit à des défauts structuraux³⁰. Le composé C'1 étant en abondance naturelle, ses spectres RMN ^{17}O n'ont pas été enregistrés. Les spectres 2D MQMAS ^{17}O et D-RINEPT $^1\text{H}\{-^{17}\text{O}\}$ des échantillons C'2 et C'3 sont présentés sur la Figure 53. Le spectre MQMAS ^{17}O du composé C'2 présente trois sites ^{17}O . Nous observons un site autour de 0 ppm correspondant à l'eau enrichie. Ce signal n'était pas observé pour les composés A2, B2, et C2. Ce signal ayant un C_Q nul (signal sur la diagonale) empêche l'observation du site $\mu_3\text{-OH}$ qu'il recouvre partiellement. Le rapport signal sur bruit de cet échantillon est du même ordre de grandeur que pour C2. Contrairement au composé C2, le site COO^- est observé.

Comme pour les matériaux A2 et B2, la présence d'eau dans les pores augmente la mobilité du système, diminue les temps $T_2(^1\text{H})$ et ne permet pas d'enregistrer de signal en $^1\text{H}\{-^{17}\text{O}\}$ D-RINEPT. Après l'élimination de l'eau (composé C'3), le spectre 2D MQMAS ^{17}O du composé C'3 (Figure 53 – c) ne

présente plus de signal pour l'eau mais le signal du site $\mu_3\text{-OH}$. Le spectre RMN $^1\text{H}\{-^{17}\text{O}\}$ D-RINEPT du composé C'3 est très différent des précédents spectres (Figure 53 – d). Il montre une unique tâche corrélant le site des $\mu_3\text{-OH}$ et les protons du cluster métallique. L'observation de ce signal de corrélation est liée au plus grand enrichissement des sites $\mu_3\text{-OH}$ (voir Tableau 6). La quantité d'enrichissement des groupements COO^- est trop faible pour permettre d'observer une corrélation hétéronucléaire.

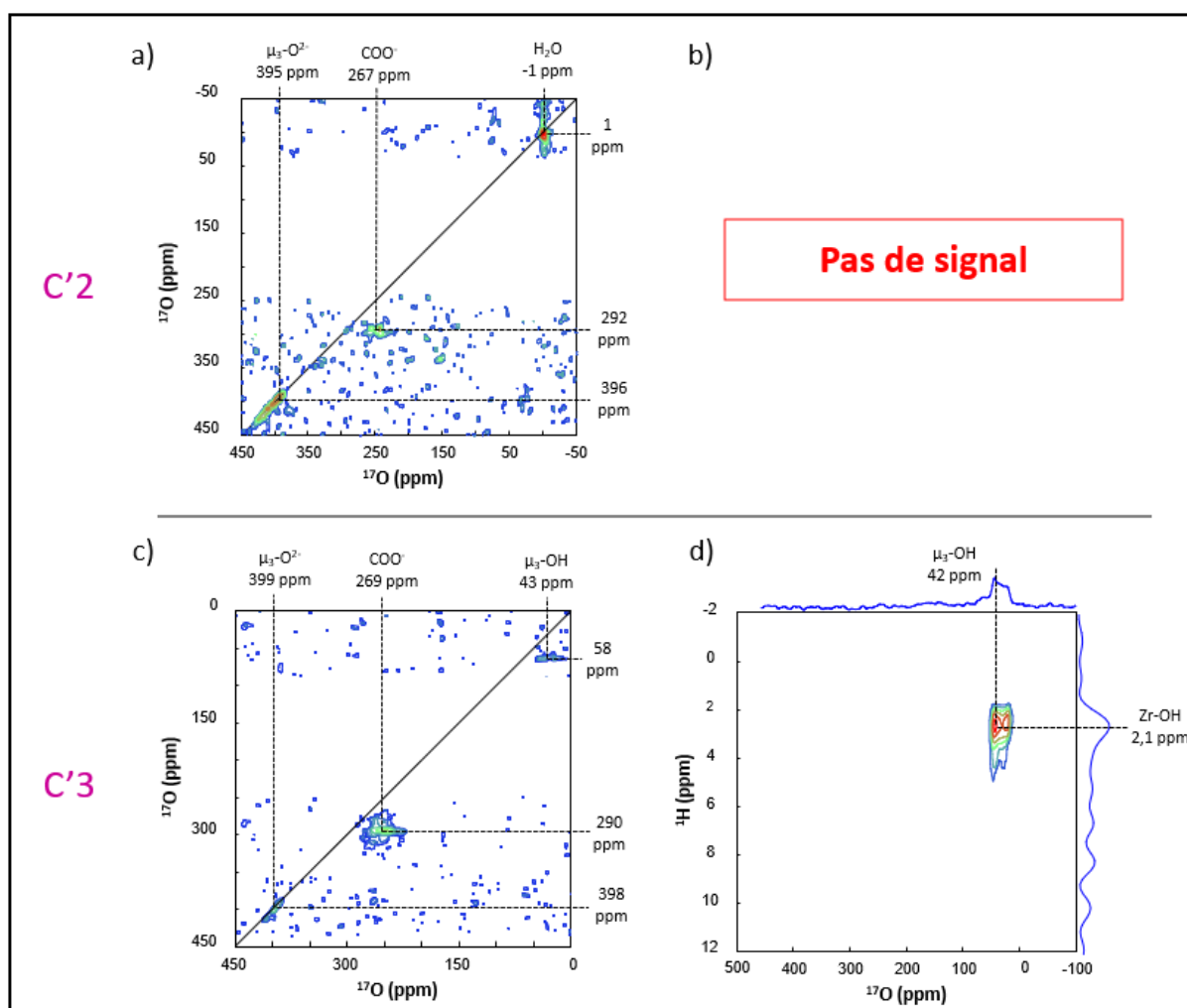


Figure 53 : Spectres RMN 2D de l'échantillon C' après les différentes étapes, a) et b) échantillon C'2 ; c) et d) échantillon C'3. Les spectres a) et c) sont des spectres 2D MQMAS ^{17}O et les expériences b) et d) sont des spectres 2D D-RINEPT $^1\text{H}\{-^{17}\text{O}\}$. Les paramètres d'acquisition sont donnés en annexe pour les deux expériences.

3.2.5 Échantillon C''

Après l'étape de diffusion d'eau, nous observons sur le spectre 2D MQMAS ^{17}O (Figure 54 – a) deux sites résolus correspondant à l'eau autour de 0 ppm, qui est très intense, mais également aux $\mu_3\text{-OH}$ à 43 ppm, les deux autres sites oxygènes sont trop peu enrichis pour pouvoir être observé sur le spectre. Cette expérience montre des échanges importants entre les sites $\mu_3\text{-OH}$ et H_2^{17}O , mais peu

d'échange avec les sites $\mu_3\text{-O}^{2-}$ car ils ne sont pas ou peu enrichis. Le chauffage lors de la troisième étape (matériau C''3) permet l'échange entre les différents sites $\mu_3\text{-OH}$, $\mu_3\text{-O}^{2-}$ et COO^- , aboutissant à un spectre ^{17}O MQMAS (Figure 54 – c) présentant des signaux pour ces trois sites. Les expériences de corrélations RMN $^1\text{H}\{-^{17}\text{O}\}$ -D-RINEPT (Figure 54 – b et d pour les échantillons C''2 et C''3 respectivement) montrent une tâche de corrélation très large correspondant aux sites $\mu_3\text{-OH}$ corrélant très certainement avec de l'eau. L'observation de ce pic de corrélation pour l'échantillon C''2, alors qu'il n'est pas observé pour l'échantillon C'2, est cohérent avec la plus grande quantité relative de $\mu_3\text{-OH}$ (voir Tableau 6).

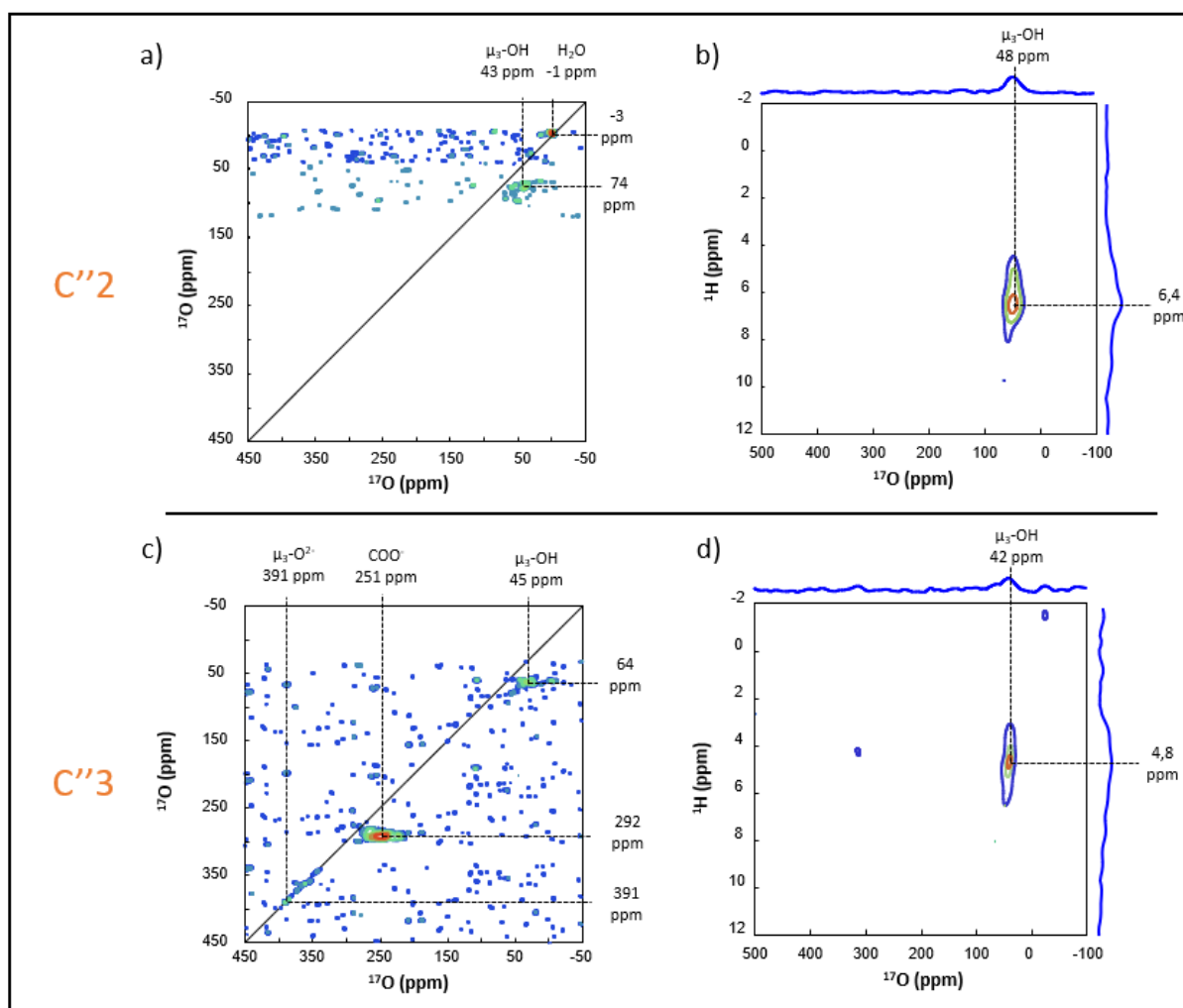


Figure 54 : Spectres RMN 2D de l'échantillon C'' après les différentes étapes, a) et b) échantillon C''2 ; c) et d) échantillon C''3. Les spectres a) et c) sont des spectres 2D MQMAS ^{17}O et les spectres b) et d) sont des spectres 2D D-RINEPT $^1\text{H}\{-^{17}\text{O}\}$. Les paramètres d'acquisition sont donnés en annexe pour les deux expériences.

4 Discussion

Ce chapitre a permis de mettre en évidence la possibilité d'enrichir en oxygène-17 l'UiO-66 de différentes manières. La stabilité de la structure à longue distance de l'UiO-66(Zr) en présence d'une atmosphère H_2O est confirmée.

Des différences dans les réactivités des sites sont démontrées, impliquant des enrichissements sélectifs en fonction de la synthèse. Ainsi le choix du mode de synthèse n'est pas anodin lors de l'enrichissement. Une diminution de la quantité de réactifs amène à la formation d'impuretés amorphes, alors qu'une synthèse en plus grande quantité semble amener à un enrichissement assez efficace, mais plus onéreux.

De plus, en partant d'un ligand en abondance naturelle, il est possible d'enrichir en ^{17}O les trois sites oxygène du matériau lors d'une exposition dans une enceinte fermée à 50°C en présence de H_2^{17}O pendant 2 jours. Cela implique en particulier des ruptures de liaisons Zr-O lors de cette exposition. Sans rupture de cette liaison, il serait impossible d'enrichir le groupement carboxylate. Nous mettons donc en avant la « labilité » de ces sites, tout en conservant la structure à grande échelle du matériau comme le montre les diffractogrammes des échantillons de la Figure 55. Ce résultat ouvre la voie à une nouvelle étude car ces sites seraient alors susceptibles de réagir avec d'autres composés, et ainsi conduire à la destruction du MOF ?

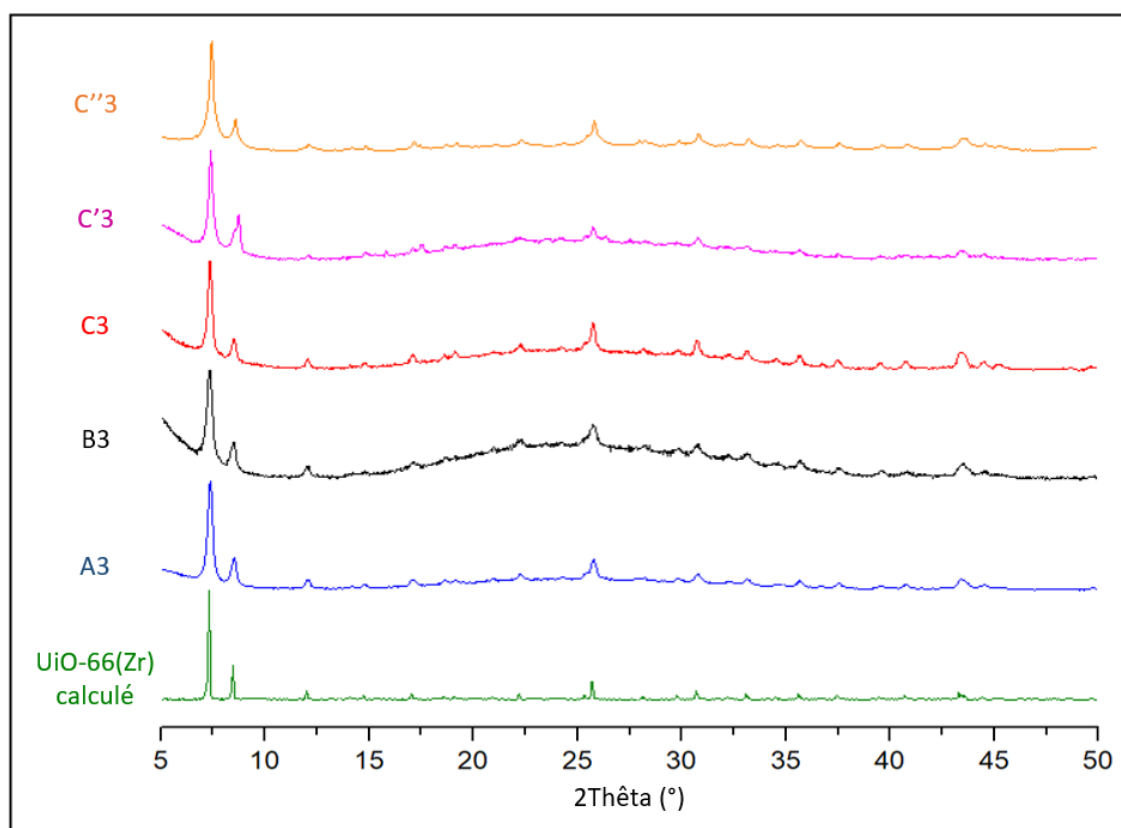


Figure 55 : Diffractogrammes des différents composés UiO-66(Zr) après la troisième étape de déshydratation A3, B3, C3, C'3 et C''3. En vert le diffractogramme calculé (pas de $0,02^\circ$, λ_{Cu}).

De nombreux échanges entre les sites oxygènes $\mu_3\text{-OH}$, $\mu_3\text{-O}^{2-}$ et COO^- sont identifiés notamment grâce aux expériences MQMAS ^{17}O et *D*-RINEPT $^1\text{H}\{-^{17}\text{O}\}$. Ainsi, la proportion des différents sites ^{17}O est comparable pour les échantillons A et B, alors qu'1 mL de H_2^{17}O à 41 % a été utilisé pour le composé B, contrairement au composé A qui a été uniquement enrichi grâce au ligand. Ce résultat démontre l'intérêt de la mécanochimie pour enrichir les ligands en ^{17}O et finalement, les MOF. Cette approche permet une diminution significative du coût.

Ce chapitre démontre la pertinence de l'utilisation de la RMN ^{17}O pour accéder à des informations assez fines sur le MOF, qui ne sont pas accessibles par d'autres techniques telles que la stabilité face à l'humidité, la réactivité relative des différents sites et la possibilité de transfert d'oxygène entre les différents sites.

5 Bibliographie

- [1] S. Li, O. Lafon, W. Wang et *al.*, « Recent advances of Solid-State NMR spectroscopy for microporous materials », *Adv. Mater.*, vol. 32, n° 44, p. 2002879, **2020**.
- [2] H. Nagashima, C. Martineau-Corcus, G. Tricot et *al.*, « Chapter four - Recent developments in NMR studies of aluminophosphates », *Annu. Rep. NMR Spectrosc.*, vol. 94, p. 113-185, **2018**.
- [3] S. E. Ashbrook, D. M. Dawson, V. R. Seymour, « Recent developments in Solid-State NMR spectroscopy of crystalline microporous materials », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 16, p. 8223-8242, **2014**.
- [4] B. E. G. Lucier, S. Chen, Y. Huang, « Characterization of Metal-Organic Frameworks: Unlocking the potential of Solid-State NMR », *Acc. Chem. Res.*, vol. 51, n° 2, p. 319-330, **2018**.
- [5] E. Brunner, M. Rauche, « Solid-State NMR spectroscopy: An advancing tool to analyse the structure and properties of Metal-Organic Frameworks », *Chem. Sci.*, vol. 11, p. 4297-4304, **2020**.
- [6] D. Carnevale, G. Mouchaham, S. Wang et *al.*, « Natural abundance oxygen-17 Solid-State NMR of Metal-Organic Frameworks enhanced by Dynamic Nuclear Polarization », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 23, n° 3, p. 2245-2251, **2021**.
- [7] S. E. Ashbrook, Z. H. Davis, R. E. Morris et *al.*, « ^{17}O NMR spectroscopy of crystalline microporous materials », *Chem. Sci.*, vol. 12, p. 5016-5036, **2021**.
- [8] P. He, J. Xu, V. V. Tersikh et *al.*, « Identification of nonequivalent framework oxygen species in Metal-Organic Frameworks by ^{17}O Solid-State NMR », *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, n° 33, p. 16953-16960, **2013**.
- [9] V. Martins, J. Xu, X. Wang et *al.*, « Higher magnetic field, finer MOF structural information: ^{17}O Solid-State NMR at 35.2 T », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 142, n° 35, p. 14877-14889, **2020**.
- [10] G. P. M. Bignami, Z. H. Davis, D. M. Dawson et *al.*, « Cost-effective ^{17}O enrichment and NMR spectroscopy of mixed-metal terephthalate Metal-Organic Frameworks », *Chem. Sci.*, vol. 9, p. 850-859, **2018**.
- [11] V. Martins, J. Xu, I. Hung et *al.*, « ^{17}O Solid-State NMR at ultrahigh magnetic field of 35.2 T: Resolution of inequivalent oxygen sites in different phases of MOF MIL-53(Al) », *Magn. Reson. Chem.*, p. 1-11, **2021**.
- [12] C. M. Rice, H. D. Zachary, D. McKay et *al.*, « Following the unusual breathing behaviour of ^{17}O -enriched mixed-metal (Al, Ga)-MIL-53 using NMR crystallography », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 22, p. 14514, **2020**.
- [13] J. M. Griffin, L. Clark, V. R. Seymour et *al.*, « Ionothermal ^{17}O enrichment of oxides using microlitre quantities of labelled water », *Chem. Sci.*, vol. 3, p. 2293-2300, **2012**.
- [14] S. Yang, K. D. Park, E. Oldfield, « Oxygen-17 labeling of oxides and zeolites », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 111, n° 18, p. 7278-7279, **1989**.

- [15] S. M. Pugh, P. A. Wright, D. J. Law et *al.*, « Facile, room-temperature ^{17}O enrichment of zeolite frameworks revealed by Solid-State NMR spectroscopy », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 142, n° 2, p. 900-906, **2020**.
- [16] H. K. C. Timken, G. L. Turner, E. Oldfield et *al.*, « Solid-State oxygen-17 Nuclear Magnetic Resonance spectroscopic studies of zeolites and related systems », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 108, n° 23, p. 7231-7235, **1986**.
- [17] Z. Xu, J. F. Stebbins, « Oxygen site exchange kinetics observed with Solid-State NMR in a natural zeolite », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 62, n° 10, p. 1803-1809, **1998**.
- [18] P. S. Neuhoff, P. Zhao, J. F. Stebbins, « Effect of extraframework species on ^{17}O NMR chemical shifts in zeolite A », *Micropor. Mesopor. Mat.*, vol. 55, n° 3, p. 239-251, **2002**.
- [19] T.-X. Métro, C. Gervais, A. Martinez et *al.*, « Unleashing the potential of ^{17}O NMR spectroscopy using mechanochemistry », *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 56, n° 24, p. 6803-6807, **2017**.
- [20] F. Geng, M. Shen, B. Hu et *al.*, « Monitoring the evolution of local oxygen environments during LiCoO_2 charging via ex situ ^{17}O NMR », *Chem. Commun.*, vol. 55, p. 7550-7553, **2019**.
- [21] D. N. Rainer, C. M. Rice, S. J. Warrender et *al.*, « Mechanochemically assisted hydrolysis in the ADOR process », *Chem. Sci.*, vol. 11, p. 7060-7069, **2020**.
- [22] I. P. Gerothanassis, « Oxygen-17 NMR spectroscopy: Basic principles and applications », *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, vol. 56, n° 2, p. 95-197, **2010**.
- [23] G. Wu, « Solid-State ^{17}O NMR studies of organics and biological molecules », vol. 52, n° 2-3, p. 118-169, **2008**.
- [24] R. S. Forgan, « Modulated self-assembly of Metal-Organic Frameworks », *Chem. Sci.*, vol. 11, p. 4546-4562, **2020**.
- [25] G. C. Shearer, S. Chavan, S. Bordiga et *al.*, « Defect engineering: Tuning the porosity and composition of the Metal-Organic Framework UiO-66 via modulated synthesis », *Chem. Mater.*, vol. 28, n° 11, p. 3749-3761, **2016**.
- [26] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron et *al.*, « Modelling one- and two-dimensional Solid-State NMR spectra », *Magn. Reson. Chem.*, vol. 40, n° 1, p. 70-76, **2002**.
- [27] M. I. Burgar, T. E. Amour, D. Fiat, « Oxygen-17 and nitrogen-14 NMR studies of amide systems », *J. Phys. Chem.*, vol. 85, n° 5, p. 502-510, **1981**.
- [28] I. P. Gerothanassis, C. Vakka, « ^{17}O NMR chemical shifts as a tool to study specific hydration sites of amides and peptides: Correlation with the IR amide I stretching vibration », *J. Org. Chem.*, vol. 59, n° 9, p. 2341-2348, **1994**.
- [29] S. Devautour-Vinot, G. Maurin, C. Serre et *al.*, « Structure and dynamics of the functionalized MOF type UiO-66(Zr): NMR and dielectric relaxation spectroscopies coupled with DFT calculations », *Chem. Mater.*, vol. 24, n° 11, p. 2168-2177, **2012**.
- [30] P. Chamminkwan, G. Y. Shangkm, L. T. T. Mai et *al.*, « Modulator-free approach towards missing-cluster defect formation in Zr-based UiO-66 », *RSC Adv.*, vol. 10, n° 47, p. 28180-28185, **2020**.

Chapitre IV

Étude par RMN ^{91}Zr des MOF de type
UiO à base de Zr

Chapitre IV – Étude par RMN ^{91}Zr des MOF de type UiO à base de Zr

Dans le chapitre 2, nous avons étudié l'influence de l'exposition à la vapeur d'eau sur les MOF de type UiO à base de Zr. Cependant, les études RMN étaient limitées à l'observation des noyaux ^1H et ^{13}C , qui permettent uniquement d'observer la charpente organique de ces matériaux. Au cours de ma thèse, nous avons également observé par RMN un autre isotope dans ces MOF : le zirconium-91, et étudié l'influence de la vapeur d'eau sur les spectres RMN de cet isotope. L'objectif était de mettre en évidence des défauts structuraux locaux produit par l'eau au niveau métallique de ces MOF.

1 La RMN du zirconium-91

1.1 Généralités

Le zirconium-91 est un noyau quadripolaire possédant un spin $I = 5/2$. Cet isotope a une abondance naturelle de 11,22% et un rapport gyromagnétique faible ($\gamma(^{91}\text{Zr})/\gamma(^1\text{H}) = 9,3\%$). Le premier spectre RMN ^{91}Zr en solide a été enregistré sur un composé de structure cubique présentant une interaction quadripolaire nulle, ZrZn_2^1 . Néanmoins, la présence de couplages quadripolaires très élevés dans la plupart des solides conduit à des spectres RMN ^{91}Zr extrêmement larges, pour lesquels la transition centrale peut atteindre plusieurs centaines de kilohertz²⁻⁴. Cet élargissement diminue l'intensité des signaux RMN, et donc la sensibilité. L'utilisation des très hauts champs magnétiques est alors indispensable afin de réduire l'élargissement dû à l'interaction quadripolaire au second ordre^{5,6}. Cependant, même à hauts champs, la largeur des signaux RMN ^{91}Zr dépasse généralement la gamme d'excitation des impulsions radiofréquence (RF), voire la bande passante de la sonde. En outre, le faible rapport gyromagnétique de cet isotope limite les champs RF accessibles. Pour résoudre ce problème, plusieurs approches ont été développées. La première consiste à enregistrer plusieurs spectres avec différentes fréquences pour la porteuse et à les sommer. L'utilisation d'impulsions adiabatiques permet également d'accroître la gamme d'excitation de la séquence RMN. En outre, il est possible d'améliorer la sensibilité en enregistrant un train d'échos grâce à des séries d'impulsions qui seront décrites dans les paragraphes suivants.

1.2. Les séquences RMN adaptées au ^{91}Zr

1.2.1. Acquisition du signal par QCPMG

Initialement, la séquence CPMG (*Carr-Purcell-Meiboom-Gill*) a été développée dans les années 1950 pour mesurer la décroissance de l'aimantation transverse nucléaire en refocalisant les inhomogénéités de champ B_0 ⁷. Cette expérience a été utilisée pour enregistrer les signaux de spectres RMN larges de noyaux quadripolaires dans les années 1990⁸. Cette séquence QCPMG (*Quadrupolar CPMG*) utilise un train d'impulsions π sélectives de la transition centrale des noyaux quadripolaires. L'acquisition de plusieurs échos successifs permet d'augmenter la sensibilité du signal pour les noyaux possédant des spectres RMN larges et des constantes de temps de relaxation transversale non refocalisée par un écho (T'_2) suffisamment longues. La première impulsion $\pi/2$ de longueur P_1 est suivie par un train d'impulsions π de longueur P_2 séparées par des périodes d'acquisition. Les différentes impulsions sont sélectives de la transition centrale. Cette séquence permet donc de collecter une série

d'échos de Hahn (décrits dans le chapitre bibliographique). Le nombre d'impulsions π est limité par le délai $5T_2'$. La Figure 56 montre la séquence habituellement utilisée pour des noyaux à spin demi-entier et celle utilisée pour les noyaux quadripolaires.

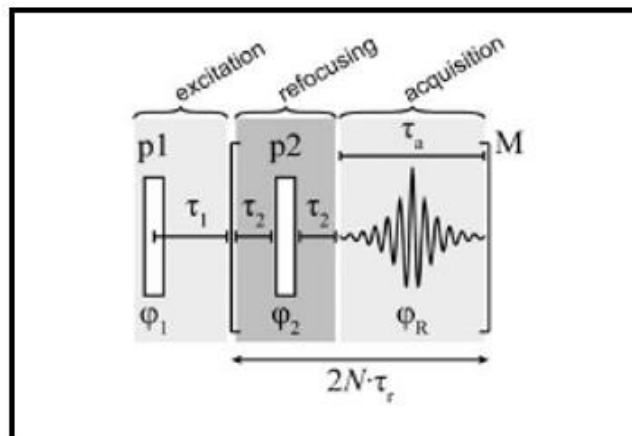


Figure 56 : Représentation de la séquence d'impulsions CPMG issue de la publication de Hung et al.⁹

Après transformée de Fourier, le spectre obtenu se présente sous la forme d'une série de raies (*spikelets*) séparées en fréquence par l'inverse du délai séparant deux échos successifs. L'enveloppe de ces raies est déterminée par le spectre RMN dans les conditions statiques. Aujourd'hui, cette séquence est très souvent utilisée pour l'étude des matériaux¹⁰⁻¹². La séquence QCPMG a notamment été utilisée pour l'enregistrement de spectres RMN ^{91}Zr de solides³.

1.2.2. La séquence VOCS

Lorsque la largeur d'un spectre RMN est supérieure à la gamme d'excitation des impulsions, une solution consiste à l'enregistrer par morceau, c'est-à-dire à enregistrer une série de spectres RMN en faisant varier la fréquence de la porteuse (ce qui correspond à différents écarts en fréquence, *offsets*, en anglais) (Figure 57). Les sous-spectres individuels sont ensuite additionnés pour obtenir le spectre complet. Le nombre de pas dépend de la largeur du spectre complet et de la gamme d'excitation de la séquence utilisée. Cette méthode est aujourd'hui couramment employée pour la RMN des matériaux paramagnétiques et des noyaux quadripolaires. Cette stratégie est dénommée « *variable-offset cumulative spectroscopy* » (VOCS), ou plus simplement « *frequency stepping* ». Cette technique a été introduite par Massiot et al. pour l'enregistrement de spectres RMN ^{69}Ga et ^{71}Ga très larges¹³. Elle a depuis été appliquée pour un grand nombre de noyaux quadripolaires tels que le ^{59}Co ¹⁴, ^{67}Zn ¹⁵, ^{27}Al ¹⁶ et ^{87}Sr ¹⁷. La séquence VOCS a également été utilisée pour l'isotope zirconium-91, notamment pour l'étude de composés d'halogénures de zirconium et de fluorozirconates¹⁸ et de composés organométalliques¹⁹. Dans ce dernier cas, le spectre RMN ^{91}Zr du dichlorure de zirconocène (Figure 58 – b) a été obtenu en enregistrant, puis sommant huit sous-spectres avec différentes fréquences de porteuse (Figure 58 – a).

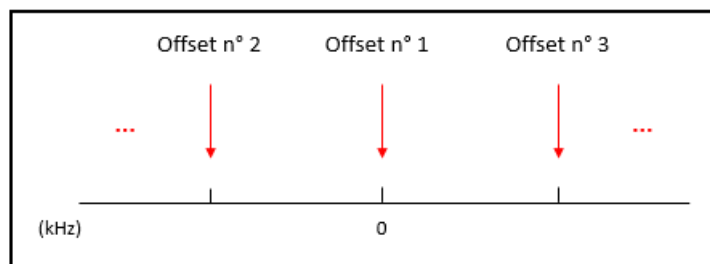


Figure 57 : Schématisation de l'expérience VOCS.

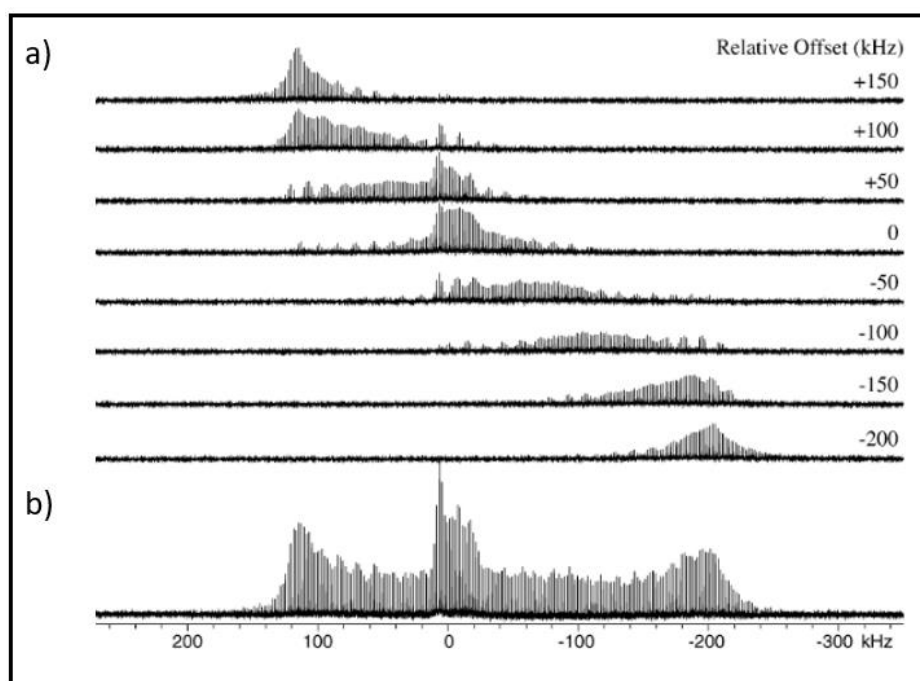


Figure 58 : Spectres RMN 1D ^{91}Zr obtenus pour le composé Cp_2ZrCl_2 à 9,4 T par la technique VOCS, en a) les sous-spectres avec la position de l'offset sur la droite et en b) la somme des sous-spectres donnant le spectre final du composé. Figure provenant de la référence¹⁹.

1.2.3. La séquence WURST-QCPMG

Grâce aux développements électroniques des consoles RMN, il est aujourd'hui possible de modifier la fréquence et la phase du champ radiofréquence dans des délais très courts. Ces avancées facilitent notamment l'utilisation d'impulsions appelées adiabatiques, dont l'amplitude ω_1 du champ RF est modulée entre 0 et ω_1^{max} et la pulsation est modulée de $-\Delta\omega_1^{\text{max}}$ à $+\Delta\omega_1^{\text{max}}$. Les impulsions adiabatiques de type WURST (*Wideband Uniform-Rate Smooth Truncation*) ont été développées pour le découplage hétéronucléaire pour des expériences RMN en solution par Kupce et Freeman²⁰. Plus récemment, elles ont été utilisées par Bhattacharyya et Frydman pour l'enregistrement d'échos de Hahn pour des noyaux quadripolaires dans des solides²¹. Enfin, O'Dell et Schurko ont employé ces impulsions adiabatiques dans des séquences QCPMG²². Les séquences CPMG et QCPMG utilisant des impulsions WURST ont été employées pour enregistrer des spectres RMN larges pour les noyaux à spin $\frac{1}{2}$ et les noyaux quadripolaires²³⁻²⁵.

La séquence WURST-QCPMG (Figure 59) est constituée d'une première impulsion WURST adiabatique d'excitation d'une durée P_1 , suivie d'un train d'impulsion WURST d'une durée P_2 . Un écho complet est enregistré entre deux impulsions successives de refocalisation. Le bloc refocalisation-écho est répété N fois.

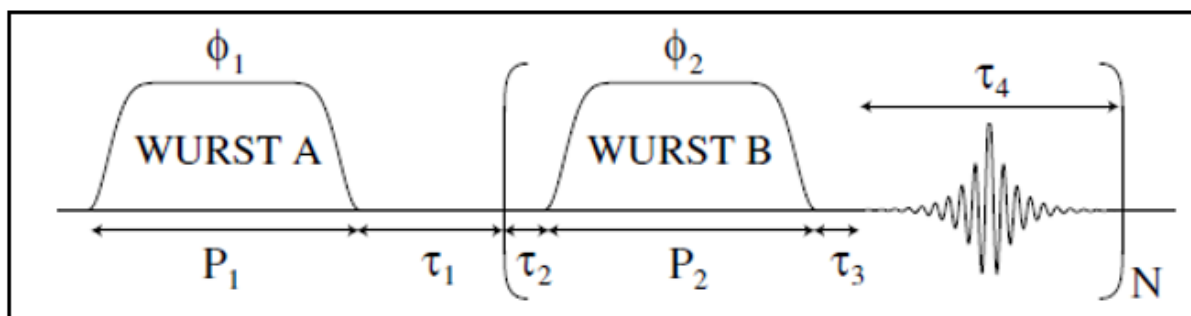


Figure 59 : Représentation de la séquence d'impulsions WURST-QCPMG qui diffère de la séquence QCPMG par l'introduction de deux pulses adiabatiques notés WURST A et WURST B. Figure issue de la publication de O'Dell et al.²².

La séquence WURST-QCPMG a notamment été appliquée pour enregistrer le spectre RMN ^{91}Zr de précurseurs de catalyseurs de la polymérisation des oléfines²⁶. Cette étude a permis d'étudier la variation des paramètres quadripolaires et des déplacements chimiques des noyaux de ^{91}Zr en fonction des différents groupements présents dans le matériau. La Figure 60 montre les spectres pour deux précurseurs différents obtenus en modifiant uniquement un des groupements. La simulation du spectre de la Figure 60 – a du précurseur $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$ indique que les paramètres RMN du noyau ^{91}Zr dans ce composé sont $C_Q = 27,9 \text{ MHz}$, $\eta_Q = 0,41$ et $\delta_{\text{iso}} = 475 \text{ ppm}$ tandis que pour le précurseur $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$, dont le spectre est représenté sur la Figure 60 – b, les paramètres RMN sont $C_Q = 39,0 \text{ MHz}$, $\eta_Q = 0,76$ et $\delta_{\text{iso}} = 350 \text{ ppm}$. Ainsi, la substitution d'un ligand par un autre modifie fortement les paramètres RMN du noyau ^{91}Zr .

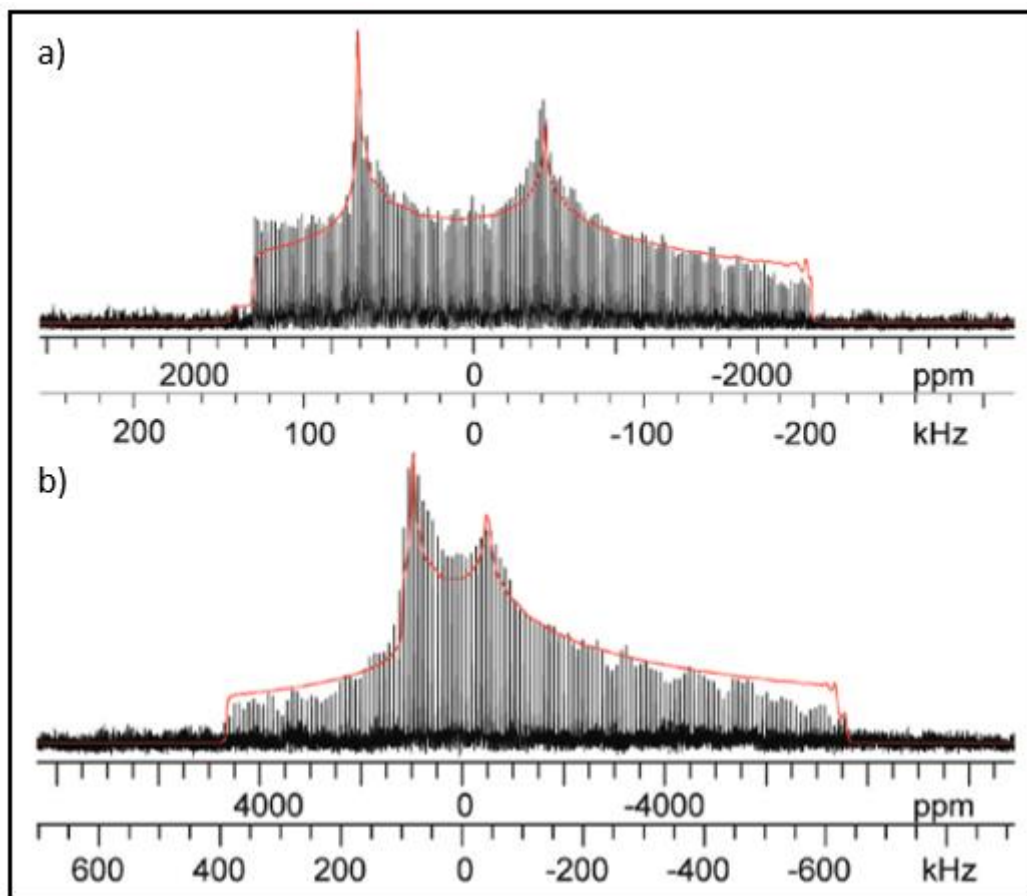


Figure 60 : Spectres RMN 1D ^{91}Zr WURST-QCPMG enregistré dans les conditions statiques à 21,1 T a) du composé $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$ avec en rouge la simulation du spectre et b) du composé $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]$ avec en rouge la simulation de l'expérience. Figure issue des travaux de Schurko et al.²⁶.

1.2.4. Applications aux Metal-Organic Frameworks

À notre connaissance, un seul spectre RMN ^{91}Zr de MOF a été publié à ce jour, celui du MIL-140A^{27,28}. Ce MOF est constitué par des clusters de zirconium, se trouvant sous la forme de ZrO_7 , liés entre eux par l'acide téréphtalique (H_2BDC). Ce spectre a été enregistré dans les conditions statiques à 21,1 T (Figure 61 – a) en utilisant la séquence WURST-QCPMG. La simulation de ce spectre (Figure 61 – b) indique une constante $C_Q = 35,0$ MHz en accord avec le gradient de champ électrique calculé par DFT (Figure 61 – c et d) en optimisant la structure obtenue par diffractions des rayons X²⁹.

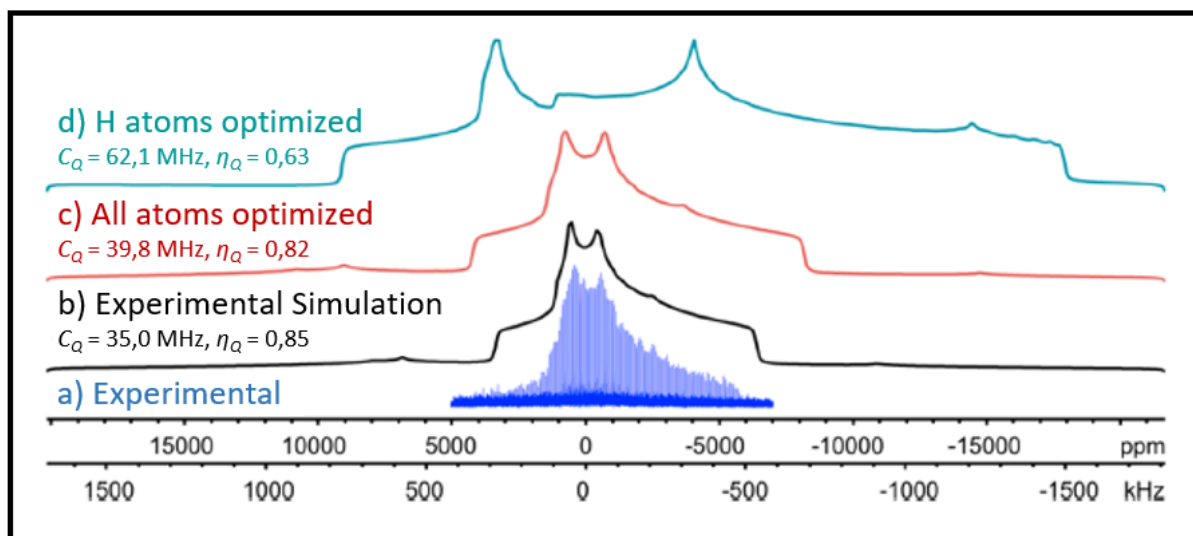


Figure 61 : a) Spectre RMN 1D ^{91}Zr WURST-QCPMG statique enregistré à 21,1 T du MIL-140A issu de la publication de He et al.²⁷, b) simulation du spectre expérimental, c) et d) les spectres calculés (DFT) en optimisant la structure soit tous les atomes soit uniquement les protons respectivement.

En revanche, il n'existe pas, à notre connaissance, de spectre RMN ^{91}Zr pour les MOF UiO(Zr), que nous avons étudiés au cours de ma thèse.

1.3. La mise en place expérimentale

Les premiers essais d'enregistrement de spectres RMN 1D ^{91}Zr WURST-QCPMG sur le MOF UiO-66(Zr), ont été effectués à haut champ magnétique (18,8 T) et à température ambiante dans les conditions statiques. La sonde « Phoenix » utilisée (Figure 62 – a) est une sonde statique large bande pouvant être accordée à la fréquence de Larmor de l'isotope ^{91}Zr (74,4 MHz à 18,8 T) en rajoutant des capacités adaptées (tube n°7 et capacité de 510 pF). Un découplage hétéronucléaire était appliqué sur le canal ^1H . Cependant, le signal détecté était faible, même après plusieurs jours d'accumulation. Ce faible signal résultait, sans doute, de la mobilité élevée dans ce MOF, qui conduit à des temps de relaxation T_2' courts, empêchant l'enregistrement de plusieurs échos. Des expériences QCPMG ont été réalisées à une température de 120 K, qui est la température minimale atteignable avec cette sonde, afin de diminuer la mobilité dans ce MOF et d'allonger les délais T_2' . Ces conditions ont conduit à une forte augmentation du signal (Figure 62 – b). La température réelle dans l'échantillon a été calibrée avec un échantillon de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

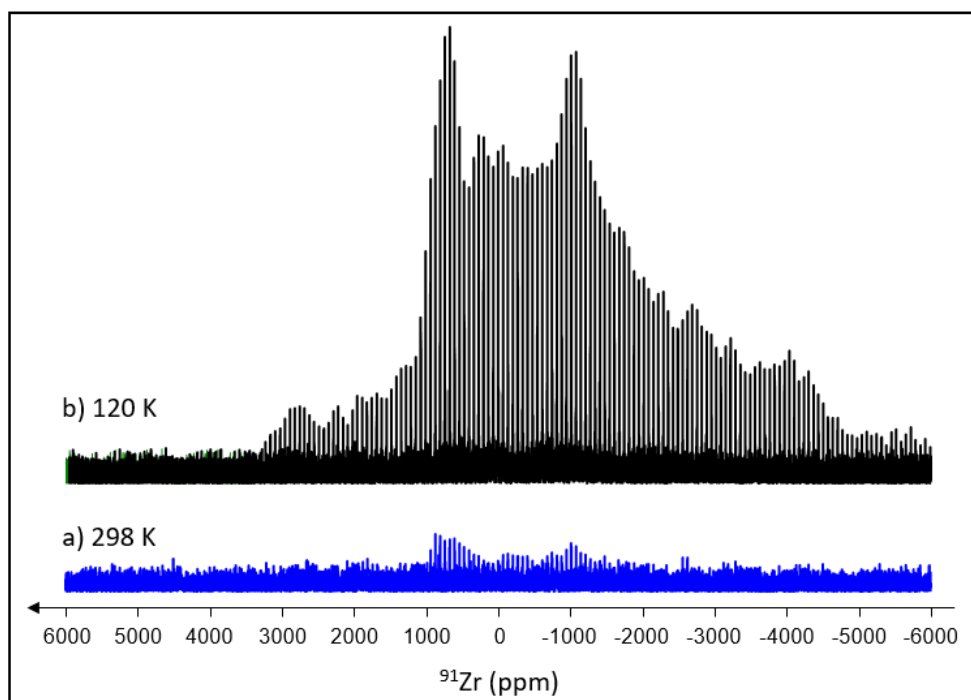


Figure 62 : Spectres RMN 1D ^{91}Zr WURST-QCPMG de l'UiO-66(Zr) après exposition à 150 °C à la vapeur d'eau enregistré à 18,8 T, dans les conditions statiques à une température de a) 298 K (en bleu) et b) 120 K (en noir). Le temps d'acquisition des spectres est de 21 heures.

Le refroidissement de l'échantillon situé dans la sonde est assuré par un montage en basse température (Figure 63 - b). Un évaporateur est plongé dans un réservoir de 60 L de diazote liquide amenant du diazote gaz vers la sonde. Le débit de diazote est contrôlé manuellement, grâce à une résistance placée à l'entrée du réservoir. Lors de nos expériences à 120 K (-153 °C), le débit en azote gaz était de 800 normolitres par heure. La température est stabilisée par un régulateur thermique au sein de la sonde. Ce montage permet d'obtenir un froid constant de 120 K pendant une durée d'environ 20 h. Cette durée est également limitée par la température du canon de shims qui doit rester supérieure à 0 °C. Si un canon de shims descend en dessous de cette température, une alerte se met en route et le spectromètre se met en sécurité et les shims cessent de fonctionner. De plus, une température basse du canon de shims peut créer des contractions au niveau des joints du dewar, entraînant une perte de vide du dewar et donc un « quench ». Pour éviter cette situation il existe trois systèmes de prévention :

- Un flux d'air à température ambiante appelé « lift » peut être directement envoyé au niveau du canon de shims. Ce flux d'air sert habituellement à l'insertion d'échantillon lorsque le spectromètre est utilisé pour la RMN des liquides. Lors de nos expériences en RMN des solides à basse température, nous l'avons utilisé pour réchauffer le canon de shims ;
- Lorsque la température du canon de shims atteint des températures proches de 15 °C (étant habituellement à température ambiante soit 25 °C), un chauffage paramétré à 40 °C peut être mis en route pour réchauffer cet élément ;

- Enfin, si malgré les deux premiers systèmes, la température des canons de shims tend vers 0 °C, il est possible d'augmenter la valeur des shims d'ordres élevés (z^6 , xz^4 , yz^4 , xyz^3 , $(x^2-y^2)z^3$, $(x^2-y^2)z^2$, $(x^2-y^2)z$, x^3z , y^3z , ...), qui n'influent pas sur la résolution des spectres RMN ^{91}Zr .

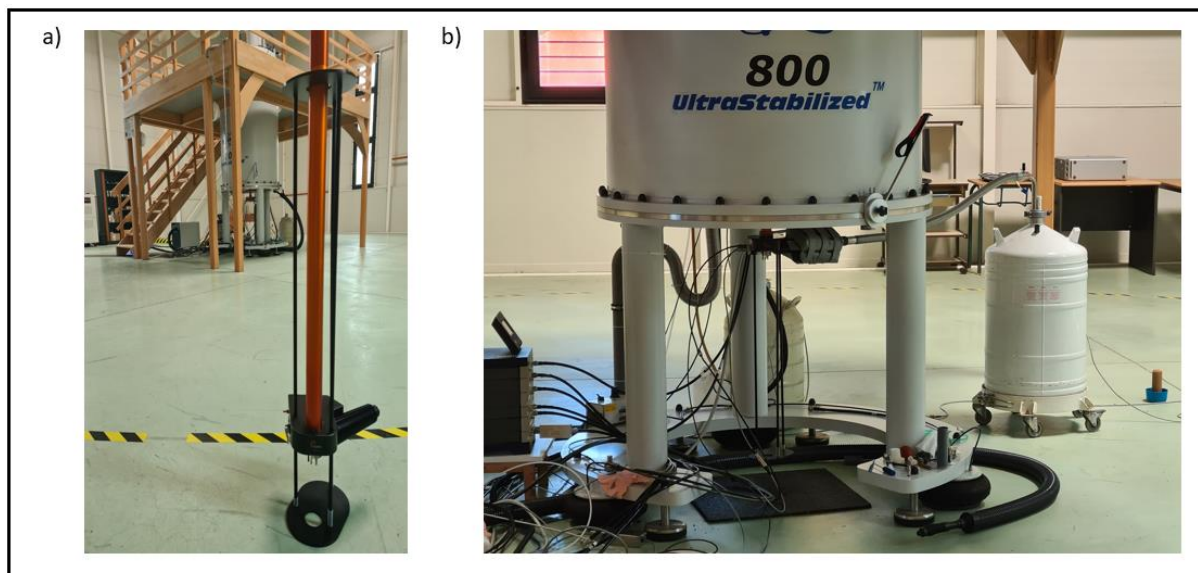


Figure 63 : Photographies du montage expérimental pour l'acquisition de spectres RMN 1D ^{91}Zr à basse température : a) photographie de la sonde Phoenix, b) connexion entre le réservoir de 60 L d'azote liquide muni d'un évaporateur et la sonde.

En outre, pour enregistrer les spectres RMN ^{91}Zr , nous n'avons pas utilisé de rotor en zircon, car le signal du rotor pourrait se superposer au signal de l'échantillon sur le spectre RMN ^{91}Zr . Afin de pallier ce problème, des rotors de 4 mm en plastique ont été utilisés. La séquence WURST-QCPMG a été optimisée sur un échantillon de référence qui est le dichlorure de zirconocène (ZrCP_2Cl_2) qui est couramment utilisé pour la RMN du zirconium-91¹⁹. La fenêtre d'excitation de la séquence est de 1 MHz, permettant d'irradier la totalité du spectre. Les paramètres expérimentaux de la séquence WURST-QCPMG utilisés sont donnés dans l'annexe 3.

2. Étude par RMN ^{91}Zr du cluster métallique dans les UiO(Zr)

2.1. Calculs DFT des paramètres RMN

Les composés de la famille des UiO(Zr) sont formés, pour leur partie inorganique, d'hexamères de zirconium très symétriques de formule $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{O}_2\text{C})_{12}$. Le zirconium se trouve dans un seul site cristallographique (Figure 64 – a et b). Les structures des deux composés étudiés, qui sont l'UiO-66(Zr) et l'UiO-67-NH₂(Zr), dans ce chapitre sont représentées sur la Figure 64 – c et d respectivement et sont décrites de façon plus détaillée dans le chapitre II.

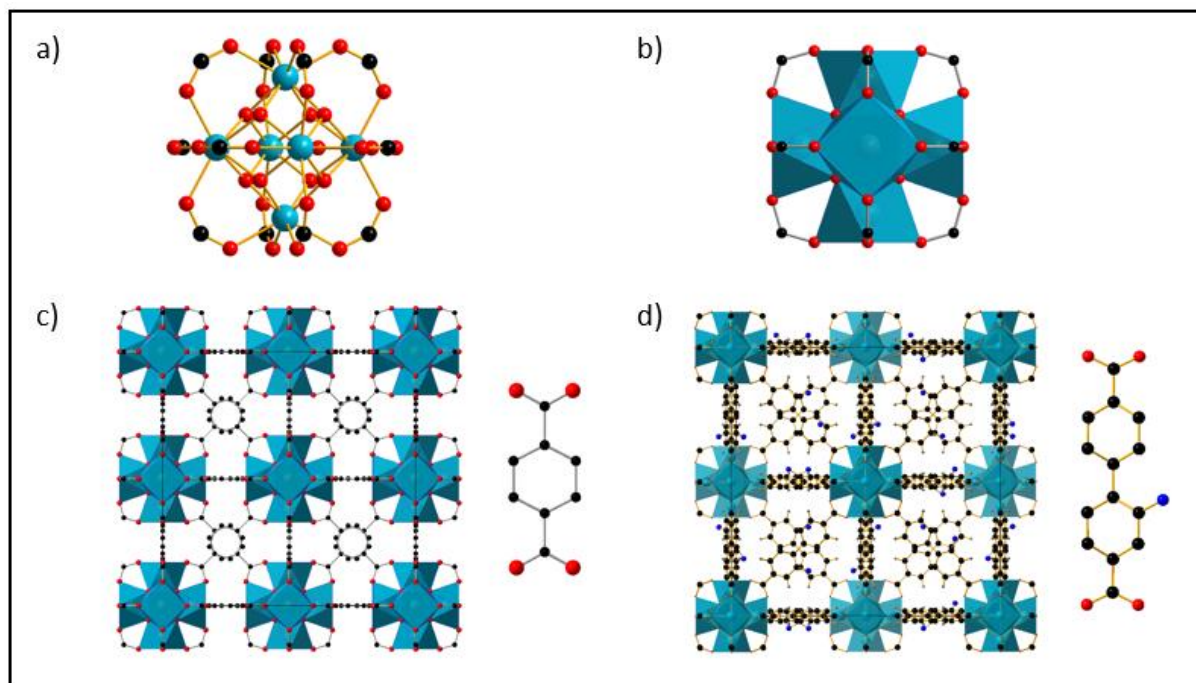


Figure 64 : Schéma représentant a) les atomes du cluster métallique $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{O}_2\text{C})_{12}$ des MOF UiO(Zr), b) représentation de ce cluster sous forme de polyèdre, c) la structure de l'UiO-66(Zr) avec son ligand et d) la structure de l'UiO-67-NH₂(Zr) avec son ligand.

Comme décrit précédemment, malgré les avancées remarquables en RMN des solides (et en particulier les très hauts champs), l'interaction quadripolaire du noyau ^{91}Zr aboutit généralement à des spectres larges difficile à interpréter. Dans ce contexte, l'utilisation des calculs de premiers principes pour la prédiction des paramètres RMN est très utile. En prévision des expériences sur les composés de la famille des UiO(Zr), des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (*Density Functional Theory*, DFT) ont alors été réalisés grâce au logiciel VASP, sur une structure idéale incluant la relaxation de maille ainsi que les positions atomiques, en collaboration avec Christel Gervais, professeur à l'Université de la Sorbonne et membre du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris. Ces calculs nous ont permis de prédire les paramètres RMN attendus pour les sites ^{91}Zr de l'UiO-66(Zr). Ces paramètres sont donnés dans le Tableau 7 et le spectre simulé avec ces paramètres est représenté sur la Figure 65.

Tableau 7 : Paramètres quadripolaires de l'UiO-66(Zr) obtenus par des calculs théoriques DFT

Composé	δ_{iso} /ppm	C_Q /MHz	η_Q
UiO-66(Zr)	-422,3	25,81	0,67

La largeur de raie attendue est très importante (environ 750 kHz) et la rotation à l'angle magique ne permettra pas d'améliorer la résolution du spectre. C'est la raison pour laquelle l'expérience WURST-QCPMG a été choisie (voir la section précédente).

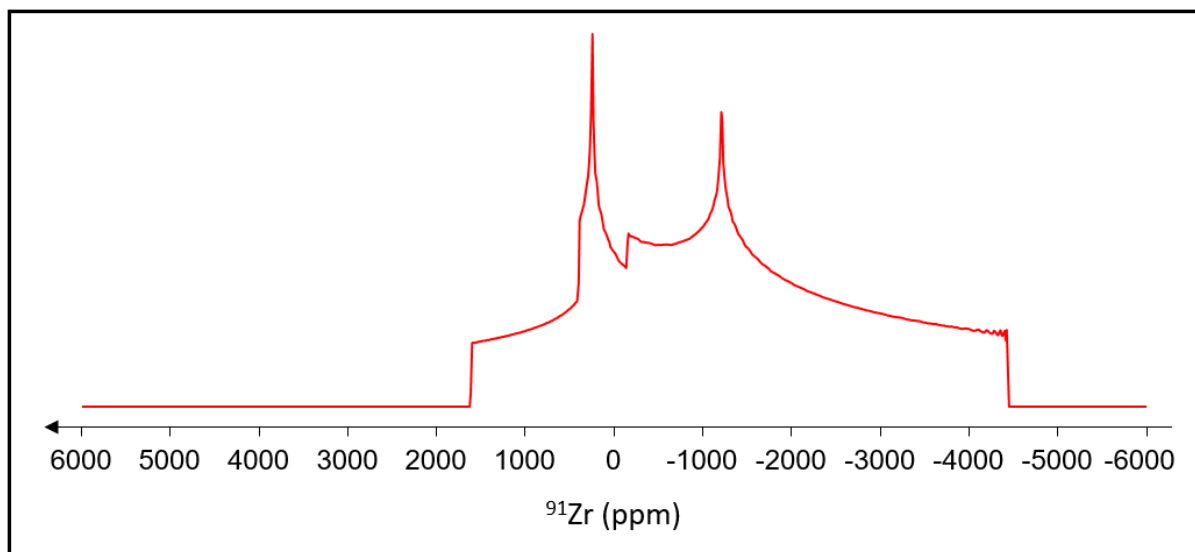


Figure 65 : Spectre RMN 1D ^{91}Zr simulé de l'UiO-66(Zr) à 18,8 T et dans les conditions statiques à partir des paramètres quadripolaires obtenus par des calculs théoriques DFT.

2.2. Étude de l'UiO-66(Zr)

Le composé UiO-66(Zr) a été exposé à un flux de vapeur d'eau à différentes températures (80, 100, 150 et 200 °C) grâce à un générateur de vapeur d'eau pendant 7 jours selon les conditions exposées au chapitre 2, où sont également détaillées les caractérisations par DRX, BET et IR de ces échantillons. Après ce traitement, les composés sont stockés en boîte à gants jusqu'à être caractérisés, afin de limiter une exposition supplémentaire à l'eau. La Figure 66 montre les différents spectres RMN 1D ^{91}Zr obtenus (en bleu) ainsi que les spectres RMN 1D simulés grâce au logiciel DMFIT (en rouge). Il est à noter que les simulations ont uniquement été effectuées avec les paramètres quadripolaires (C_Q , η_Q et δ_{iso}). Les paramètres de CSA n'ont pas été simulés par des calculs théoriques DFT et n'ont donc pas été simulés ici. La meilleure simulation du spectre RMN expérimental de référence est obtenue avec les paramètres suivant $\delta_{iso} = -26$ ppm, $C_Q = 16,8$ MHz et $\eta_Q = 0,65$ (Figure 66 – a, Tableau 8). La constante de couplage quadripolaire mesurée expérimentalement est significativement plus faible que celle obtenue par DFT. Cela peut être expliqué par la présence de solvant dans les pores du MOF à l'issue de la synthèse, qui diminue le gradient de champ électrique à la position des noyaux ^{91}Zr (voir la Figure 24 dans le chapitre II). En effet, une augmentation significative de la largeur de raie est observée à l'issue du traitement sous vapeur d'eau à 80 °C (Figure 66 – b, Tableau 8). Ce traitement élimine une partie des molécules de solvants, puisqu'à l'issue de ce traitement, (i) l'intensité du pic correspondant au groupement C=O du DMF, $\nu(\text{C=O})$, vers 1660 cm^{-1} diminue dans le spectre IR et (ii) de même que les signaux RMN ^{13}C du DMF à 29,7 et 34,9 ppm (voir paragraphe IV – 4 du chapitre II). À l'issue du traitement, les paramètres quadripolaires sont comparables à ceux calculés par DFT (Tableau 7). En revanche, le déplacement chimique isotrope expérimental reste plus faible que celui calculé. Cet écart peut être expliqué par la largeur de raie du spectre RMN ^{91}Zr . En outre, la forme de raie indique une distribution de déplacements chimiques mettant en avant de légers défauts structuraux, par exemple :

- une distribution des angles $\text{Zr} - \widehat{\text{O}} - \text{Zr}$ et/ou

- des longueurs de liaisons Zr-O en fonction de la présence ou non de protons (provenant du solvant).

De plus, ces défauts pourraient être liés à la rupture de liaisons Zr-O, les clusters possédant ces liaisons hydrolysées ne sont peut-être pas visibles. En revanche, la présence de ces défauts pourrait modifier légèrement les paramètres RMN des clusters voisins. Pour vérifier cette hypothèse, d'autres calculs DFT sont nécessaires.

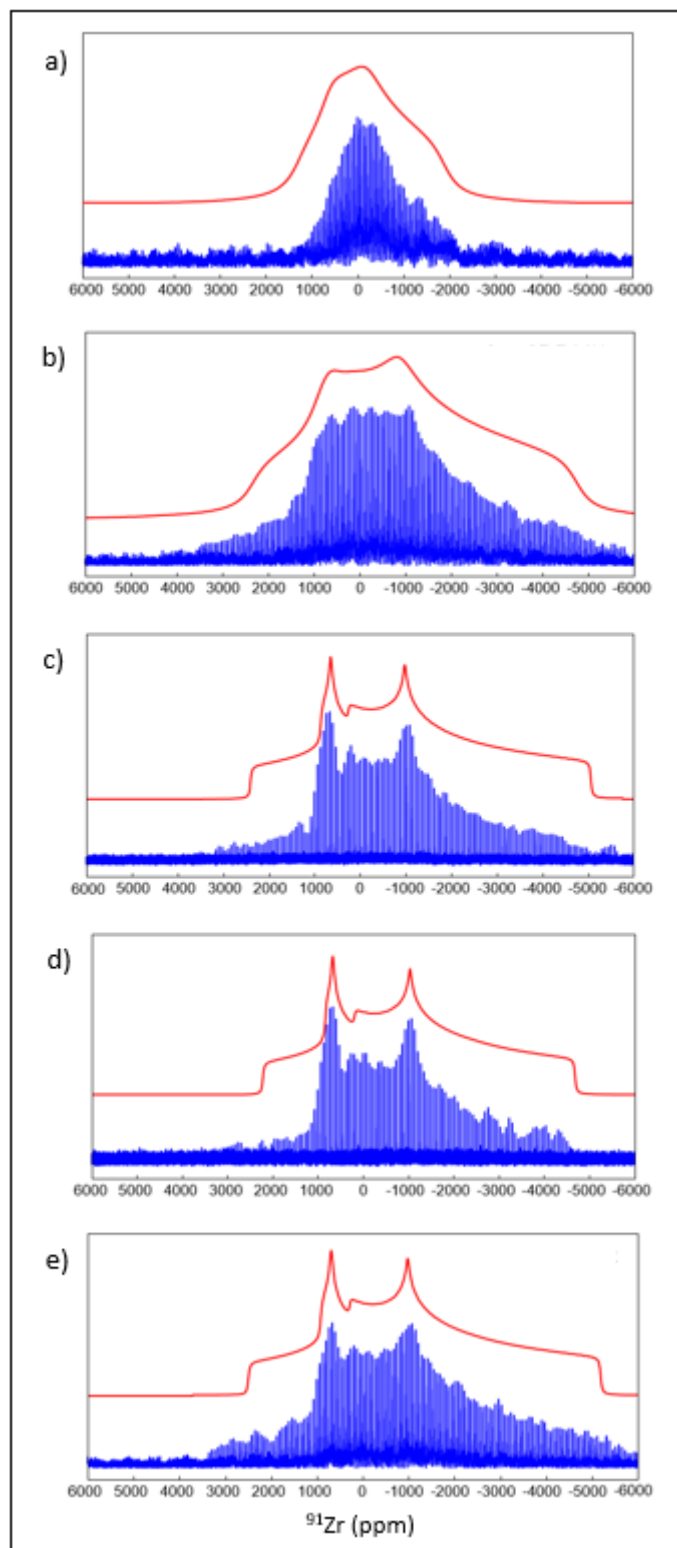


Figure 66 : Spectres RMN 1D ^{91}Zr WURST-QCPMG de l'UiO-66(Zr) enregistrés à 120 K (a) avant et (b) après traitement par la vapeur d'eau à différentes températures : (b) 80 °C (c) 100 °C, (d) 150 °C, et (e) 200 °C. Les spectres expérimentaux sont en bleu et l'enveloppe des spectres simulés avec le logiciel DMFIT sont en rouges. Les spectres sont accumulés pendant 20 heures (NS = 70 000, RD = 1 s)

Tableau 8 : Paramètres RMN des différents échantillons d'UiO-66(Zr) avant et après traitement à la vapeur d'eau à 80, 100, 150 et 200 °C.

Composé	δ_{iso} /ppm	C_Q /MHz	η_Q
UiO-66(Zr) de référence	- 26	16,8	0,65
UiO-66(Zr) à 80 °C	-93	27,7	0,70
UiO-66(Zr) à 100 °C	-115	28,4	0,70
UiO-66(Zr) à 150 °C	- 104	27,6	0,66
UiO-66(Zr) à 200 °C	- 93	28,8	0,68

Les spectres RMN ⁹¹Zr des composés exposés à la vapeur d'eau à 100 °C, 150 °C et 200 °C, sont représentés sur les Figure 66 – c, d et e respectivement. Contrairement aux spectres du MOF avant traitement et du composé traité à 80 °C, des formes de raies quadripolaires caractéristiques sont observées avec l'apparition de discontinuités prononcées. Ainsi, ces derniers échantillons présentent moins de défauts que l'UiO-66(Zr) traité à 80 °C. Pour ces trois échantillons, les paramètres RMN expérimentaux sont proches de ceux prédits par des calculs DFT (Tableau 8). La constante de couplage quadripolaire mesurée est, cependant, supérieure de 2 à 3 MHz à celle calculée. De plus, les déplacements chimiques isotropes expérimentaux sont supérieurs à ceux calculés.

En conclusion, la RMN ⁹¹Zr nous permet de confirmer la présence de solvant pour le composé UiO-66(Zr) non traité, que la vapeur d'eau nous a permis d'éliminer le solvant encore présent dans les pores du MOF et que les traitements réalisés à 80 °C induisent des défauts au niveau de la partie métallique que l'on ne retrouve pas pour les autres températures.

2.3. Étude de l'UiO-67-NH₂(Zr)

L'UiO-67-NH₂(Zr) a une topologie similaire à celle de l'UiO-66(Zr), le cluster métallique est formé par 6 atomes de zirconium et d'oxygènes (Figure 64 – a et b). La différence se situe au niveau du ligand organique qui est l'acide 4'-amino-biphényle-4-dicarboxylique dans le cas de l'UiO-67-NH₂(Zr) (Figure 64 – d). Ce ligand est constitué de deux cycles benzéniques portant à leurs extrémités des fonctions carboxyles mais également un groupement –NH₂ sur un des deux cycles. La présence de ce groupement hydrophile devrait exercer une influence sur l'affinité du composé vis-à-vis de l'eau.

Le protocole expérimental est identique à celui utilisé pour l'UiO-66(Zr) (paragraphe 2.3 du Chapitre II). La Figure 67 montre les spectres RMN ⁹¹Zr enregistrés à l'issue du traitement à la vapeur d'eau à différentes températures pendant 24 h. Il est à noter que les conditions expérimentales pour l'acquisition de ces spectres sont strictement identiques à celles utilisées pour l'acquisition des spectres de l'UiO-66(Zr) : même nombre de scans (75 000), même temps de recyclage (1 s) et même température (120 K). Mais, le rapport signal sur bruit est beaucoup plus faible pour l'UiO-67-NH₂(Zr) que pour l'UiO-66(Zr), même pour l'UiO-67-NH₂(Zr) non traité. Cela peut s'expliquer par :

- Une plus faible quantité de zirconium pour le composé UiO-67-NH₂(Zr). La partie organique étant plus grande sur ce composé, les clusters métalliques sont plus espacés et donc une quantité de zirconium plus faible pour un volume donné que pour l'UiO-66(Zr) ;
- Une plus grande mobilité au sein de ce composé au niveau des cycles (notamment des rotations), ce qui réduit le temps de relaxation T'_2 et donc le nombre d'échos enregistrés grâce à la séquence QCPMG ;
- La présence du groupement amino qui :
 - Diminue le temps de relaxation T'_2 , et donc diminue l'efficacité du QCPMG ;
 - Augmente l'attractivité de la charpente organique pour l'eau et le solvant (DMF). Or, comme pour le composé UiO-66(Zr), nous supposons que la présence de solvant dans les pores du MOF, modifie légèrement la structure locale du zirconium.

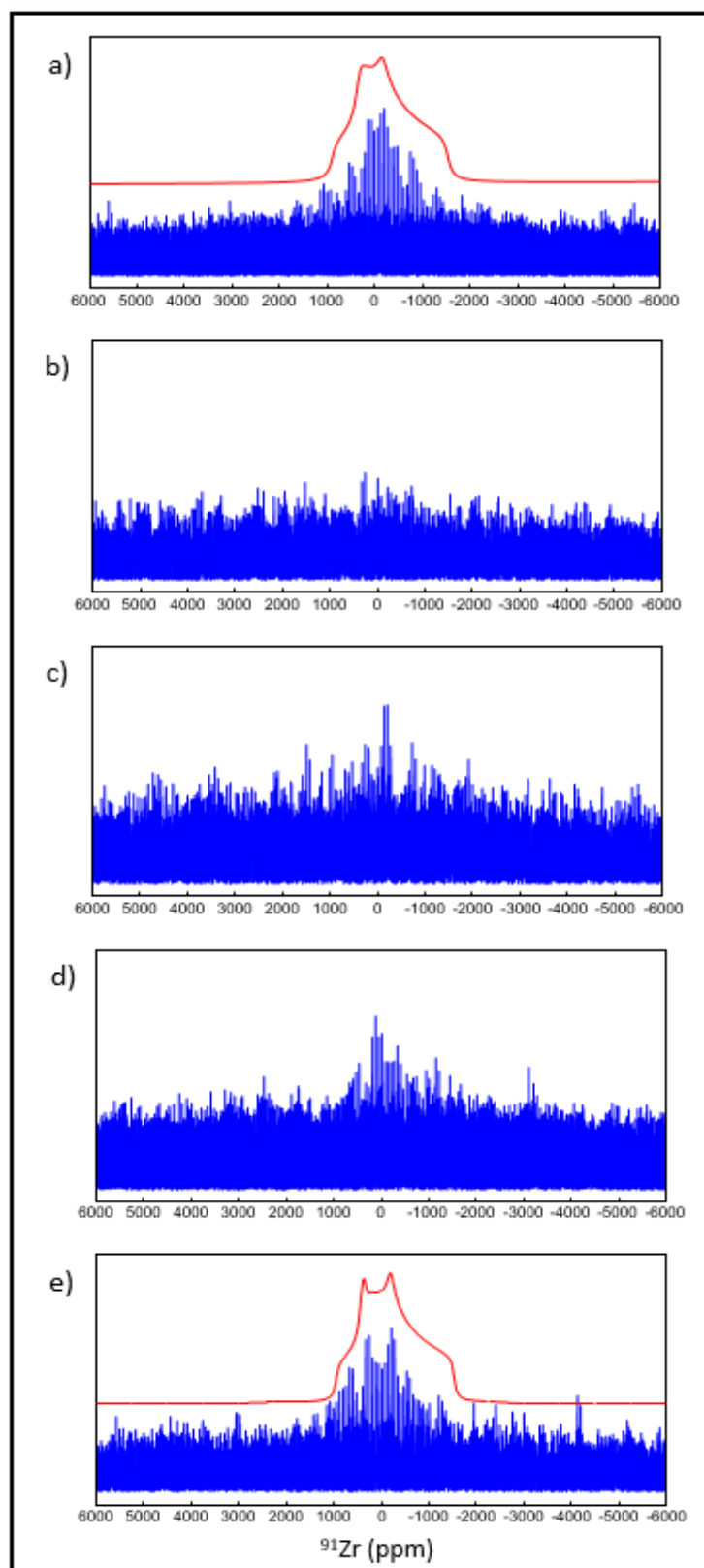


Figure 67 : Spectres RMN 1D ^{91}Zr WURST-QCPMG de l'UiO-67- $\text{NH}_2(\text{Zr})$ enregistrés à 120 K (a) avant et (b) après traitement à la vapeur d'eau à différentes températures (b) 80 °C (c) 100 °C, (d) 150 °C, et (e) 200 °C. Les spectres expérimentaux sont en bleu et l'enveloppe des spectres simulés avec le logiciel DMFIT sont en rouges. Les spectres sont accumulés pendant 20 heures ($NS = 70\,000$, $RD = 1s$).

Tableau 9 : Paramètres quadripolaires des différents échantillons d'UiO-67-NH₂(Zr) avant et après traitement à la vapeur d'eau à 80, 100, 150 et 200 °C.

Composé	δ_{iso} /ppm	C_Q /MHz	η_Q
UiO-67-NH ₂ (Zr) de référence	- 48	17,1	0,74
UiO-67-NH ₂ (Zr) à 80 °C	--	--	--
UiO-67-NH ₂ (Zr) à 100 °C	--	--	--
UiO-67-NH ₂ (Zr) à 150 °C	--	--	--
UiO-67-NH ₂ (Zr) à 200 °C	- 69	17,3	0,71

Le spectre RMN ^{91}Zr du composé non traité (de référence, Figure 67 – a) possède une constante de couplage quadripolaire relativement faible ($C_Q = 17,1$ MHz) et une forme de raie semblable à celle du composé précédent de référence. Comme pour l'UiO-66(Zr), cela peut être expliqué par la présence de solvant au sein des pores (ce qui est vérifié par infrarouge dans le chapitre II), qui diminue le gradient de champ électrique au niveau des noyaux ^{91}Zr . Pour les composés chauffés à 80 °C, 100 °C et 150 °C, le signal RMN est extrêmement faible en raison de la destruction du cluster métallique à la suite du traitement à la vapeur d'eau pendant 24 h et les valeurs des paramètres quadripolaires n'ont donc pas pu être déterminés. Ce résultat est cohérent avec les autres données expérimentales présentées dans le chapitre II, qui indique également une destruction de la structure du MOF après traitement à la vapeur d'eau avec des températures allant de 80 à 150 °C. En revanche, le spectre RMN ^{91}Zr du composé traité à 200 °C présente un signal comparable au MOF non traité avec une forme quadripolaire plus marquée (Tableau 9). Ce résultat indique que le cluster métallique n'est pas détruit à cette température. Ce résultat est confirmé par la DRX (Figure 68).

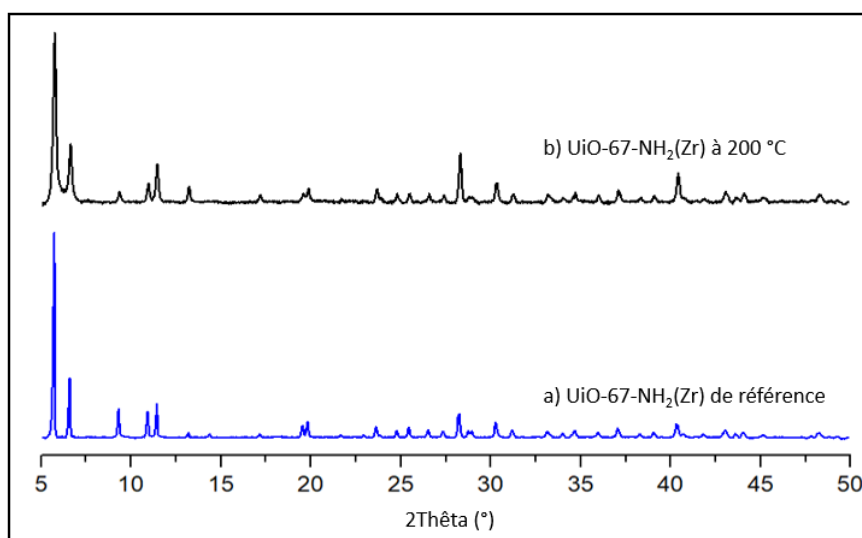


Figure 68 : Comparaison des spectres DRX sur poudre du composé UiO-67-NH₂(Zr), en a) de référence (en bleu) et en b) après traitement à la vapeur d'eau à 200 °C (en noir, pas de 0,02°, 19 minutes, λ_{Cu}).

3. Conclusion

Dans ce chapitre, des spectres RMN 1D ^{91}Zr ont été enregistrés dans les conditions statiques par la séquence WURST-QCPMG afin de sonder les modifications de l'environnement local des atomes de Zr lors de leur exposition à de la vapeur d'eau à des températures allant de 80°C jusqu'à 200°C. Pour ce faire, un montage particulier a été mis en place afin de pouvoir travailler à basse température ce qui nous a permis de diminuer la mobilité dans ces matériaux et d'augmenter l'efficacité de la séquence QCPMG en allongeant le temps T'_2 .

Ainsi, cette étude RMN ^{91}Zr a permis de confirmer la stabilité de la brique hexamérique de l'UiO-66(Zr) lors du traitement à la vapeur d'eau à différentes températures. Nous avons démontré en outre pour la première fois, que la présence du solvant pouvait diminuer le T'_2 du zirconium et ainsi compliquer l'observation de cet isotope par RMN. De légers défauts locaux ont été mis en avant dans le cas du composé chauffé à 80 °C, impliquant une distribution de déplacements chimiques. Néanmoins la structure à longue distance est conservée (DRX). Lors du chauffage à plus haute température, le solvant est éliminé et une forme de raie quadripolaire est bien observée, avec des paramètres quadripolaires similaires aux calculs DFT.

En outre, nous avons démontré par RMN ^{91}Zr que le cluster métallique du composé UiO-67-NH₂(Zr) est partiellement détruit en présence de vapeur d'eau chauffée à 80 °C, 100 °C, et 150 °C. Étonnamment, à 200 °C la structure de la brique est conservée, ce résultat est en accord avec une précédente étude sur le composé HKUST-1³⁰ et peut être expliqué étant donné que l'eau réside moins longtemps au sein du MOF à l'état gazeux plutôt qu'à l'état liquide. Ainsi, la présence du groupement hydrophile amino sur la charpente organique du MOF influence la stabilité de la brique métallique en présence d'eau.

4. Bibliographie

- [1] T. Yamadaya, M. Asanuma, « Nuclear Magnetic Resonance of ^{91}Zr in ZrZn_2 », *Phys. Rev. Lett.*, vol. 15, n° 17, p. 695-696, **1965**.
- [2] T. J. Bastow, M. E. Smith, S. N. Stuart, « Observation of ^{91}Zr NMR in zirconium-based metals and oxides », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 191, n° 1-2, p. 125-129, **1992**.
- [3] A. F. R. Kilpatrick, N. H. Rees, Z. R. Turner *et al.*, « Physicochemical surface-structure studies of highly active zirconocene polymerisation catalysts on solid polymethylaluminoxane activating supports », *Mater. Chem. Front.*, vol. 4, n° 11, p. 3226-3233, **2020**.
- [4] B. E. G. Lucier, Y. Huang, « A review of ^{91}Zr Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy », in *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, Elsevier., vol. 84, **2015**, p. 233-289.
- [5] C. P. Romao, F. A. Perras, U. Werner-Zwanziger *et al.*, « Zero thermal expansion in $\text{ZrMgMo}_3\text{O}_{12}$: NMR crystallography reveals origins of thermoelastic properties », *Chem. Mater.*, vol. 27, n° 7, p. 2633-2646, **2015**.
- [6] Z. Yan, C. W. Kirby, Y. Huang, « Directly probing the metal center environment in layered zirconium phosphates by Solid-State ^{91}Zr NMR », *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, n° 23, p. 8575-8586, **2008**.
- [7] S. Meiboom, D. Gill, « Modified Spin-Echo method for measuring nuclear relaxation times », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 29, n° 8, p. 688-691, **1958**.
- [8] F. H. Larsen, H. J. Jakobsen, P. D. Ellis *et al.*, « Sensitivity-enhanced quadrupolar-echo NMR of half-integer quadrupolar nuclei. Magnitudes and relative orientation of chemical shielding and quadrupolar coupling tensors », *J. Phys. Chem. A*, vol. 101, n° 46, p. 8597-8606, **1997**.
- [9] I. Hung, Z. Gan, « On the practical aspects of recording wideline QCPMG NMR spectra », *J. Magn. Res.*, vol. 204, n° 2, p. 256-265, **2010**.
- [10] K. Yamada, T. Yamaguchi, R. Ohashi *et al.*, « Field-stepwise-swept QCPMG solid-state ^{115}In NMR of indium oxide », *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 109, p. 101688, **2020**.
- [11] X. Zhao, J. Xu, Y. Chu *et al.*, « Multiple methane activation pathways on Ga-modified ZSM-5 zeolites revealed by solid-state NMR spectroscopy », *Chem. Cat. Chem.*, vol. 12, n° 15, p. 3880-3889, **2020**.
- [12] R. Siegel, T. T. Nakashima, R. E. Wasylshen, « Signal-to-noise enhancement of NMR spectra of solids using multiple-pulse spin-echo experiments », *Concepts Magn. Reson. Part A*, vol. 26A, n° 2, p. 62-77, **2005**.
- [13] D. Massiot, I. Farnan, N. Gautier *et al.*, « ^{71}Ga and ^{69}Ga nuclear magnetic resonance study of $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$: resolution of four- and six-fold coordinated Ga sites in static conditions », *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 4, n° 4, p. 241-248, **1995**.
- [14] A. Medek, V. Frydman, L. Frydman, « Central transition nuclear magnetic resonance in the presence of large quadrupole couplings: Cobalt-59 nuclear magnetic resonance of cobaltophthalocyanines », *J. Phys. Chem. A*, vol. 103, n° 25, p. 4830-4835, **1999**.

- [15] A. S. Lipton, M. D. Smith, R. D. Adams et *al.*, « ^{67}Zn solid-state and single-crystal NMR spectroscopy and X-ray crystal structure of zinc formate dihydrate », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, n° 3, p. 410-414, **2002**.
- [16] J. A. Tang, J. D. Masuda, T. J. Boyle et *al.*, « Ultra-wideline ^{27}Al NMR investigation of three- and five-coordinate aluminium environments », *Chem. Phys. Chem.*, vol. 7, n° 1, p. 117-130, **2006**.
- [17] C. Bonhomme, C. Gervais, N. Folliet et *al.*, « ^{87}Sr Solid-State NMR as a structurally sensitive tool for the investigation of materials: Antiosteoporotic pharmaceuticals and bioactive glasses », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, n° 30, p. 12611-12628, **2012**.
- [18] O. Pauvert, F. Fayon, A. Rakhmatullin et *al.*, « ^{91}Zr Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of solid zirconium halides at high magnetic field », *Inorg. Chem.*, vol. 48, n° 18, p. 8709-8717, **2009**.
- [19] I. Hung, R. W. Schurko, « Solid-State ^{91}Zr NMR of Bis(cyclopentadienyl)dichlorozirconium(IV) », *J. Phys. Chem. B*, vol. 108, n° 26, p. 9060-9069, **2004**.
- [20] E. Kupce, R. Freeman, « Adiabatic pulses for wideband inversion and broadband decoupling », *J. Magn. Reson., Ser. A*, vol. 115, n° 2, p. 273-276, **1995**.
- [21] R. Bhattacharyya, L. Frydman, « Quadrupolar nuclear magnetic resonance spectroscopy in solids using frequency-swept echoing pulses », *J. Chem. Phys.*, vol. 127, n° 19, p. 194503, **2007**.
- [22] L. A. O'Dell, R. W. Schurko, « QCPMG using adiabatic pulses for faster acquisition of ultra-wideline NMR spectra », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 464, n° 1-3, p. 97-102, **2008**.
- [23] R. W. Schurko, « Acquisition of Wideline Solid-State NMR Spectra of Quadrupolar Nuclei », *eMagRes*, **2011**.
- [24] L. A. O'Dell, J. Rossini, R. W. Schurko, « Acquisition of ultra-wideline NMR spectra from quadrupolar nuclei by frequency stepped WURST-QCPMG », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 468, n° 4-6, p. 330-335, **2009**.
- [25] L. A. O'Dell, « The WURST kind of pulses in Solid-State NMR », *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, vol. 55-56, p. 28-41, **2013**.
- [26] A. J. Rossini, I. Hung, S. A. Johnson et *al.*, « Solid-State ^{91}Zr NMR Spectroscopy studies of zirconocene olefin polymerization catalyst precursors », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, n° 51, p. 18301-18317, **2010**.
- [27] P. He, B. Lucier, V. Tersikh et *al.*, « Spies within Metal-Organic Frameworks: Investigating metal centers using solid-state NMR », *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, n° 41, p. 23728-23744, **2014**.
- [28] B. Lucier, S. Chen, Y. Huang, « Characterization of Metal-Organic Frameworks: Unlocking the potential of solid-state NMR », *Acc. Chem. Res.*, vol. 51, n° 2, p. 319-330, **2018**.
- [29] V. Guillerm, F. Ragon, M. Dan-Hardi et *al.*, « A series of isorecticular, highly stable, porous zirconium oxide based Metal-Organic Frameworks », *Angew. Chem. Int. Ed.*, vol. 51, p. 9267-9271, **2012**.
- [30] R. Giovine, F. Pourpoint, S. Duval et *al.*, « The surprising stability of $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$ Metal-Organic Framework under steam flow at high temperature », *Cryst. Growth Des.*, vol. 18, n° 11, p. 6681-6693, **2018**.

Conclusion générale & Perspectives

Conclusion générale

Au cours de ma thèse, différents composés de la famille des UiO(Zr) ont été étudiés, afin de déterminer leurs modifications structurales locales en présence de vapeur d'eau. Nous avons notamment montré la labilité de la liaison Zr–O en présence d'eau et également les conditions favorisant l'adsorption d'eau dans les pores (basse température, présence de groupements hydrophiles sur les ligands) diminuent la stabilité de ces MOF en présence d'eau.

Ces résultats ont été obtenus en combinant plusieurs techniques de caractérisation : diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge, microscopie électronique, porosimétrie et spectroscopie RMN des solides de plusieurs isotopes ^1H , ^{13}C , ^{17}O et ^{91}Zr . En tant que méthode de caractérisation dotée d'une résolution atomique, la spectroscopie RMN est particulièrement adaptée pour l'observation des défauts créés par le contact avec l'eau.

La RMN ^1H et ^{13}C a été d'une grande aide pour caractériser la partie organique des composés de la famille des UiO(Zr). L'étude de la stabilité en présence de vapeur d'eau de ces matériaux a été possible grâce à un banc expérimental permettant de contrôler la fraction de vapeur d'eau dans un flux de gaz à une température donnée. Dans cette partie, trois MOF à base de Zr (l'UiO-66(Zr), l'UiO-67- NH_2 (Zr) et l'UiO-67- $(\text{NH}_2)_2$ (Zr)) ont été synthétisés. Les ligands fonctionnalisés ont été préparés en collaboration avec Maëva Leloire et Christophe Volkringer (UCCS). Cette étude a montré que le premier MOF est stable en présence de vapeur d'eau, même si nous observons une légère diminution de l'accessibilité des pores à 80 °C après 7 jours d'exposition à la vapeur d'eau. Le composé UiO-67- NH_2 (Zr) est quant à lui stable uniquement à 200 °C après une exposition à la vapeur d'eau pendant une durée de 24 heures. Ce résultat contre-intuitif démontre que la décomposition des MOF en présence de vapeur d'eau n'est pas favorisée par des températures élevées. Au contraire, des températures de l'ordre 200 °C en diminuant l'adsorption d'eau dans les pores augmentent la stabilité des MOF en présence de vapeur d'eau. Enfin le troisième composé, l'UiO-67- $(\text{NH}_2)_2$ (Zr) n'est pas stable puisque sa structure est détruite en présence de vapeur d'eau dans les conditions utilisées. Cette étude démontre que la fonctionnalisation par deux groupements fortement hydrophiles ($-\text{NH}_2$) augmente l'affinité entre l'eau et le ligand et favorise l'adsorption d'eau dans les pores et donc l'hydrolyse de ces matériaux.

L'étude des MOF par RMN des noyaux ^{17}O a impliqué le développement de nouvelles méthodes d'enrichissement isotopique. Grâce à notre collaboration avec Danielle Laurencin de l'ICG de Montpellier, nous avons reçu le ligand acide téréphtalique enrichi en ^{17}O par mécanochimie ce qui nous a permis de synthétiser le matériau UiO-66(Zr) sélectivement enrichi au niveau des fonctions carboxylates. Si ce MOF est stable en présence d'eau, nous avons montré que la diffusion d'eau conduit à un échange d'atomes d'oxygène entre les sites carboxylate et $\mu_3\text{-O}^{2-}$. En outre, nous avons montré que la diffusion d'eau enrichie en oxygène-17 permet d'enrichir les trois sites oxygène. Mais le taux d'enrichissement de ces trois sites diffère selon si le MOF de départ est enrichi ou pas au niveau des fonctions carboxylate. Ces résultats démontrent une « labilité » des liaisons Zr–O et C–O en présence d'eau, même si la structure à longue distance du MOF est conservée. Une des difficultés rencontrées pour cette étude est la formation d'impuretés amorphes pour des synthèses avec des quantités faibles de réactifs, qui sont nécessaires pour des MOF enrichis.

Nous avons également démontré au cours de cette thèse la possibilité d'observer directement le cluster métallique des MOF UiO-66(Zr) et UiO-67-NH₂(Zr) par spectroscopie RMN des solides. Ce résultat a été rendu possible par l'enregistrement de spectres RMN à très hauts champs et à basse température, afin d'augmenter la sensibilité en diminuant l'élargissement quadripolaire au second ordre et en ralentissant la relaxation transverse pour pouvoir enregistrer un maximum d'échos grâce à la séquence QCPMG. Ces mesures RMN ⁹¹Zr ont été réalisées pour les MOF UiO-66(Zr) et UiO-67-NH₂(Zr) exposés à la vapeur d'eau. Ces études permettent de confirmer la stabilité de la brique hexamérique de l'UiO-66(Zr) en présence de vapeur d'eau. En effet, les paramètres RMN mesurés pour les noyaux ⁹¹Zr pour les échantillons traités correspondent bien à ceux calculés par DFT pour la structure obtenue par diffraction des rayons X. En revanche, la présence de molécules de solvant dans les pores modifie les paramètres RMN ⁹¹Zr. Après des expositions à la vapeur d'eau à différentes températures, les spectres RMN ⁹¹Zr du MOF UiO-67-NH₂(Zr) indiquent que ce MOF est partiellement détruit à 80, 100 et 150 °C, tandis qu'il conserve sa structure à 200 °C ce qui corrobore les données obtenues dans le deuxième chapitre. La présence de groupement amino sur les ligands favorise l'adsorption d'eau et donc l'hydrolyse des liaisons de coordination entre le cluster et les ligands. Des températures élevées sont nécessaires pour éviter cette adsorption et empêcher l'hydrolyse du MOF.

Référence

[1] R. Giovine, F. Pourpoint, S. Duval et *al.*, « The surprising stability of Cu₃(btc)₂ Metal-Organic Framework under steam flow at high temperature », *Cryst. Growth Des.*, vol. 18, n° 11, p. 6681-6693, **2018**.

Perspectives

Les travaux menés dans le cadre de cette thèse sur la stabilité et la réactivité des MOF à base de Zr en présence d'eau pourraient être étendus à d'autres matériaux de ce type. Nous avons montré que la présence de groupements amino favorise l'adsorption d'eau dans les pores et de ce fait, diminue la stabilité de ces matériaux. Il serait notamment intéressant d'étudier l'influence d'autres groupements fonctionnels (halogénoalcanes, alcools, groupements nitro...) sur les interactions avec l'eau et la stabilité en présence d'eau. Il serait également intéressant de déterminer l'effet de la taille des pores sur la stabilité des MOF en comparant les stabilités en présence de vapeur d'eau des MOF UiO-66(Zr) et UiO-67(Zr).

En outre, l'enrichissement sélectif des groupements carboxylate du MOF UiO-66(Zr) a permis de montrer un échange entre les atomes d'oxygène des groupements carboxylate et ceux des sites $\mu_3\text{-O}^{2-}$ en présence d'eau. Il serait utile de déterminer la cinétique et le mécanisme exact de cet échange. En outre, la préparation de MOF enrichis sélectivement en oxygène-17 au niveau des groupements carboxylate par enrichissement des ligands par mécanochimie offre de nouvelles perspectives pour la caractérisation des MOF et l'étude de leur stabilité.

Il serait également intéressant d'enregistrer les spectres RMN ^{91}Zr d'autres MOF à base de zirconium, tels que l'UiO-67(Zr) et l'UiO-67(NH₂)₂(Zr). D'un point de vue instrumental, le dewar en verre de la sonde utilisée était en verre et les cycles de température l'ont endommagé, ce qui empêche d'atteindre des basses températures. Ce problème devrait pouvoir être résolu par le remplacement du dewar en verre par un dewar en titane.

Pour mieux comprendre la réactivité des MOF avec l'eau, il est également utile d'étudier l'échange d'atomes d'hydrogène entre l'eau et le MOF. En particulier, la spectroscopie RMN des protons à l'état solide est susceptible d'apporter des informations uniques à ce sujet. La Figure 69 – a présente le spectre RMN ^1H de l'UiO-66(Zr) enregistré dans les conditions MAS à différentes températures. Outre le signal des protons aromatiques du ligand à 7,9 ppm, ce spectre présente un signal du ligand libre à 6,8 ppm, de l'eau à 4,9 ppm et des sites Zr–OH à 2,1 et 1,4 ppm, qui sont respectivement attribués aux sites Zr–OH formant ou non des liaisons hydrogènes. La plupart des signaux s'affine à plus haute température. Ce résultat est cohérent avec le fait que l'agitation thermique diminue les couplages dipolaires $^1\text{H}\text{--}^1\text{H}$. À l'inverse, nous observons un élargissement du signal de l'eau entre 300 et 330 K. Cet élargissement pourrait être attribué à un phénomène de coalescence dû à un phénomène d'échange. Néanmoins, nous n'observons d'autres élargissements sur le spectre à ces températures. Le spectre 2D EXSY de l'UiO-66(Zr) de la Figure 69 – b présente des corrélations entre les deux sites Zr–OH, qui suggèrent également un échange entre ces sites. Néanmoins, d'autres études complémentaires sont nécessaires pour mieux identifier les phénomènes d'échange d'hydrogène dans ce MOF. Pour cela, nous avons préparé un MOF avec un ligand deutéré et nous avons également diffusé de l'eau deutérée dans un MOF préparé avec un ligand non deutéré. Cette étude devra être poursuivie à l'issue de ces travaux de thèse.

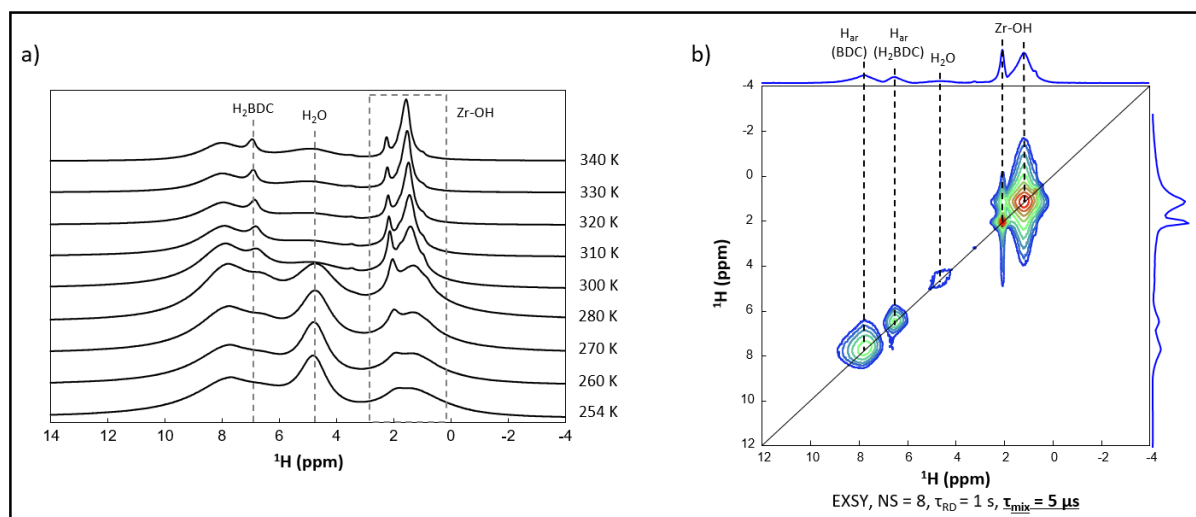


Figure 69 : a) Spectres 1D RMN MAS ^1H de l'UiO-66(Zr) entre 254 et 340 K de l'UiO-66(Zr) et b) spectre 2D RMN EXSY ^1H de l'UiO-66(Zr) avec un temps de mélange très court ($\tau_{\text{mix}} = 5 \mu\text{s}$) à 300 K.

Au cours de cette thèse, nous avons également initié des travaux sur l'élaboration de films minces de MOF de la famille des MIL(Al) car la synthèse de ces MOF massifs est bien maîtrisée par notre laboratoire. Pour cela, la première étape a été de déposer par ALD à l'IEMN une couche de plusieurs centaines de nanomètre d' Al_2O_3 (300 nm), puis nous avons mis en place un montage expérimental afin de réaliser la CVD au sein de l'UCCS. Grâce à cela nous avons pu faire un grand nombre d'essai de dépôt en faisant varier plusieurs paramètres, tels que :

- La quantité de ligand utilisé pour réaliser la CVD,
- Le solvant de la solution de ligand organique,
- La température de chauffe du four dans lequel était placé la couche mince,
- Le temps d'expérience de la CVD.

Les différents essais ne nous ont pas permis, pour le moment, d'obtenir une couche mince de MOF satisfaisante. Une des difficultés est la stabilité de l'alumine. D'autres études seront nécessaires pour optimiser les conditions de l'étape CVD.

Outre les essais réalisés par CVD, nous avons exploré d'autres voies pour la réalisation de couches minces de MOF. Nous avons notamment testé le dépôt du MOF UiO-66- NH_2 (Zr) par voie hydrothermale, l'objectif étant ensuite d'utiliser ces couches minces comme capteurs de molécules gazeuses, telles que le diiode, par exemple. La diffraction des rayons X a permis de démontrer que la couche mince formée contient la phase UiO-66- NH_2 (Zr) mais également un excès de ligand (Figure 70). Il est donc nécessaire d'optimiser la synthèse et le traitement de ces couches minces pour obtenir uniquement le MOF désiré. Cette couche mince pourra alors être caractérisée par spectroscopie RMN des solides pour étudier la présence de défauts ou de molécules dans les pores. Une fois une couche mince satisfaisante obtenue et caractérisée, des tests de captation de diiode pourront être réalisés.

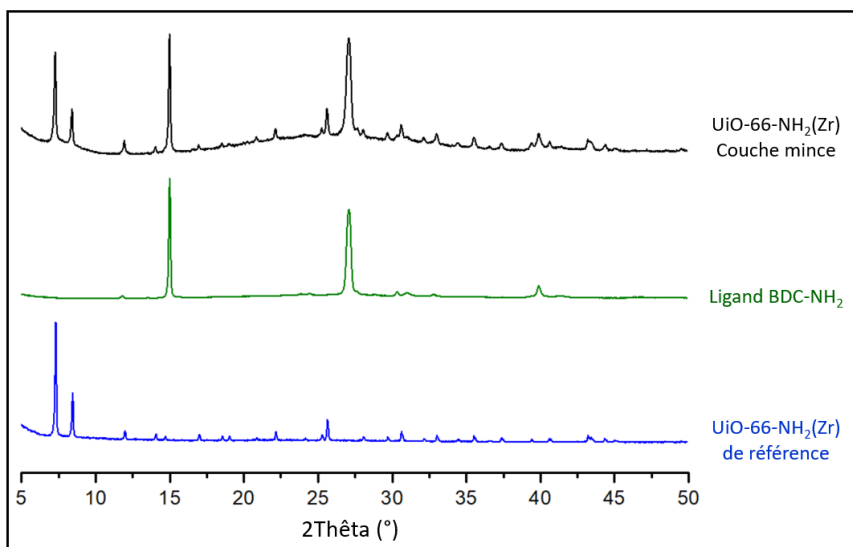


Figure 70 : Diffractogrammes RX sur poudre des composés UiO-66-NH₂(Zr) de référence (en bleu) et du ligand BDC-NH₂ (en vert) et diffractogramme RX sur couche mince de l'UiO-66-NH₂(Zr) issu d'une élaboration par voie hydrothermale (en noir).

Ainsi, ces travaux de thèse ouvrent de nouvelles perspectives pour comprendre la stabilité et la réactivité des MOF en présence d'eau, mais également pour la préparation des couches minces de MOF, qui sont des matériaux prometteurs pour de nombreuses applications dans les domaines des capteurs ou de l'énergie.

ANNEXES

Annexes

1. Synthèses

1.1 Synthèse de l'UiO-66(Zr) (Chapitre II)

La synthèse du matériau UiO-66(Zr) a été conçue en augmentant l'échelle (*upscale* en anglais) du protocole proposé par Cavka et al.¹ Les quantités ont été ajustées pour un volume réactionnel de 1 litre permettant d'avoir assez de composés pour réaliser les 4 expériences en températures en plus de la référence. Ainsi, 8 g de chlorure de zirconium (IV) (Sigma-Aldrich 99 %) et 11,2 g de H₂BDC (Acide téréphthalique, Sigma-Aldrich, 98 %) sont dissous dans 650 mL de N,N'-diméthylformamide (DMF, C₃H₇NO). Le réacteur est ensuite chauffé à 120 °C pendant 24 h (avec un temps de montée de 1 h) et laissé refroidir jusqu'à température ambiante dans l'étuve. Le MOF synthétisé est récupéré par centrifugation, puis lavé successivement deux fois par du DMF et deux fois par de l'éthanol. Enfin le composé est activé après un chauffage à 150 °C pendant 12 h, puis transféré rapidement à chaud en atmosphère sèche (boîte à gants).

1.2. Synthèse de l'UiO-66(Zr) enrichi par mécanosynthèse (Chapitre III)

La synthèse du matériau UiO-66(Zr) enrichie en oxygène-17 par mécanosynthèse, correspondant aux échantillons A et B dans le chapitre III, a été conçue en diminuant l'échelle (*downscale* en anglais) du protocole proposé par Cavka et al.¹ dont les quantités ont été ajustées pour un volume réactionnel de 8 mL. Ainsi, 14,1 mg de chlorure de zirconium (IV) (Sigma-Aldrich 99 %) et 19,6 mg d'acide téréphthalique (H₂BDC, fournit par l'équipe de Danielle Laurencin après enrichissement par mécanosynthèse) sont dissous dans 1,4 mL de N,N'-diméthylformamide (DMF). Le réacteur est chauffé à 120 °C pendant 24 heures avec une montée en température d'une heure, puis laissé à refroidir à température ambiante dans l'étuve. Le MOF est ensuite centrifugé, puis lavé trois fois au chloroforme, pour ne pas utiliser de solvant possédant des oxygènes, et séché à 150 °C pendant 12 h, avant d'être transféré rapidement à chaud en boîte à gants.

1.3. Synthèse de l'UiO-66(Zr) non enrichi (Chapitre III)

Les composés en abondance naturelle de l'UiO-66(Zr), correspondant aux échantillons C et C'' dans le chapitre III, sont synthétisés dans le paragraphe 1.2, mais avec un ligand commercial pour l'échantillon C (Acide téréphthalique, Sigma-Aldrich, 98 %) ou synthétisé par mécanochimie pour l'échantillon C''. Les étapes de chauffage et de lavage sont exactement les mêmes que pour les autres composés de ce chapitre.

1.4. Synthèse de l'UiO-66(Zr) non enrichi fait en grande quantité (Chapitre III)

L'UiO-66(Zr) non enrichi fait en grande quantité, correspondant à l'échantillon C' dans le chapitre III, est synthétisé de la même façon que l'UiO-66(Zr) du chapitre II. La seule différence entre les deux synthèses provient des lavages qui sont fait avec du chloroforme comme pour toutes les synthèses du chapitre III.

2.Fonctionnement du CEM

Le montage expérimental mis en place pour étudier le comportement des MOF sous vapeur d'eau (chapitre II) est basé sur un générateur de vapeur commercialisé par la société Bronkhorst sous la dénomination commerciale VDM (*Vapor Delivery Module*). Ce produit intègre différents composants afin de permettre la génération d'un flux de vapeur dans des proportions contrôlées. Le VDM repose sur un élément principal qui est le CEM (*Controlled Evaporator Mixer*). Celui-ci permet, tout d'abord, de mélanger un flux d'eau liquide avec un gaz vecteur, puis de chauffer le mélange afin de vaporiser l'eau et d'obtenir un flux avec une fraction de vapeur contrôlée. L'apport en eau liquide du CEM est contrôlé à l'aide d'un débitmètre liquide de type Coriolis et emploie un réservoir d'eau pressurisée à 2,5 bar (pression absolue). Le débit de gaz vecteur, qui est l'argon, est quant à lui, contrôlé par un régulateur de débit massique et l'approvisionnement est assuré sous 2,5 bar. Dans ce banc, aucune dilution supplémentaire n'a été employée pour le flux que ce soit en amont ou en aval du CEM.

Le flux de vapeur généré par le VDM est ensuite acheminé jusqu'à une cellule d'échantillonnage en verre contenant 100 mg de la poudre à tester. Cette quantité est suffisante afin de permettre une caractérisation complète de l'échantillon par les différentes techniques utilisées (DRX, IR, RMN, MEB, mesure de porosité). Ce circuit permettant le transport de la vapeur est calorifugé à 100 °C, afin d'empêcher la condensation de cette dernière pendant son transport. La poudre à étudier est retenue dans la cellule par un disque en verre fritté dont le diamètre intérieur est de 10 mm. La cellule d'échantillonnage est également chauffée (entre 80 et 200 °C). La température est mesurée au centre de la cellule à l'aide d'un thermocouple.

Condition d'échantillonnage des composés de la famille des UiO(Zr) :

Les conditions d'échantillonnages des composés issus de la famille des UiO(Zr) sont détaillées ci-dessous :

- Purge du circuit d'eau liquide pour éviter la présence de bulles d'air,
- Préchauffage à 100 °C de la ligne d'approvisionnement en vapeur,
- Montée en température du CEM à 85 °C et purge du circuit de vapeur à l'argon sec ($D_v(\text{Ar}) = 15 \text{ L}_n \cdot \text{h}^{-1}$),
- Remplissage de la cellule avec 100 mg de MOF à T_{amb} sous air,
- Connexion de la cellule contenant le MOF au circuit de vapeur sous flux d'argon sec ($D_v(\text{Ar}) = 15 \text{ L}_n \cdot \text{h}^{-1}$),
- Montée en température du four (rampe de $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) et donc de la cellule contenant l'échantillon à la température de l'essai sous flux d'argon sec ($D_v(\text{Ar}) = 15 \text{ L}_n \cdot \text{h}^{-1}$),
- Lorsque le MOF est à la température souhaitée, le flux de vapeur est généré par l'ouverture du débit d'eau liquide ($D_m(\text{H}_2\text{O}) = 5 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$),
- En fin de traitement, le MOF est immédiatement récupéré à chaud (même température que celle utilisée pour l'expérience) dans un pilulier en verre, puis fermé et transféré en boîte à gants sous argon afin d'éviter les effets de l'humidité ambiante.

3. Paramètres des principales expériences RMN

Les principaux paramètres employés pour les principales expériences RMN sont donnés ci-dessous.

- *Chapitre II :*

Les spectres ont été enregistrés à $B_0 = 9,4$ T et $\nu_R = 20$ kHz.

DEPTH ^1H : nombre d'acquisitions (*number of scans*) $NS = 64$, délai de relaxation (*relaxation delay*) $\tau_{RD} = 1$ s, durée de l'expérience $t_{exp} = 1$ min.

CP-MAS $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$: Pendant le temps de contact, $\tau_{CP} = 1,5$ ms, le champ radiofréquence sur le canal ^1H est augmenté linéairement de 0,9 à 1,0 fois sa valeur maximale égale à 82 kHz. Un découplage dipolaire hétéronucléaire de type SPINAL-64¹ est appliqué pendant l'acquisition du signal. Les spectres sont enregistrés avec $\tau_{RD} = 2$ s, $NS = 7500$, et $t_{exp} = 4$ h 10 min.

- *Chapitre III :*

Les spectres ont été enregistrés à $B_0 = 18,8$ T et $\nu_R = 20$ kHz.

Décroissance de Bloch ^{17}O : $NS = 15000$, $\tau_{RD} = 1$ s, $t_{exp} = 4$ h 10 min.

MQMAS: $NS = 4608$, nombre d'incrément t_1 , $N_1 = 40$, $\tau_{RD} = 1$ s, $t_{exp} = 51$ h 12 min.

D-RINEPT: $NS = 1056$, $N_1 = 40$, $\tau_{RD} = 1$ s, $t_{exp} = 11$ h 44 min.

- *Chapitre IV :*

Les spectres ont été enregistrés à $B_0 = 18,8$ T et $\nu_R = 20$ kHz.

WURST-QCPMG: $NS = 70000$, $\tau_{RD} = 1$ s, $t_{exp} = 19$ h 26 min.

Référence

[1] B. M. Fung, A. K. Khitrin, K. Ermolaev, « An improved broadband decoupling sequence for liquid crystals and solids », *J. Magn. reson.*, vol. 142, n° 1, p. 97-101, **2000**.

4. Publications

Probing ^{29}Si - ^{17}O connectivities and proximities by solid-state NMR

Frédérique Pourpoint^{*a}, Florian Venel^a, Raynald Giovine^a, Julien Trébosc^a, Tom Vancompernelle^a, Mostafa Taoufik^b, Vincent Sarou-Kanian^c, Régis M. Gauvin^d, Olivier Lafon^{a, e}

a. Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181–UCCS– Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France.

b. Université Lyon 1, Institut de Chimie de Lyon; CPE Lyon; CNRS, UMR 5265 C2P2, LCOMS; Bâtiment 308 F 43 Blvd du 11 Novembre 1918 F-69616, Villeurbanne Cedex, France.

c. CEMHTI, CNRS, UPR 3079, 1D avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex 2, France

d. PSL Research University, Chimie ParisTech - CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, 75005, Paris, France

e. Institut Universitaire de France

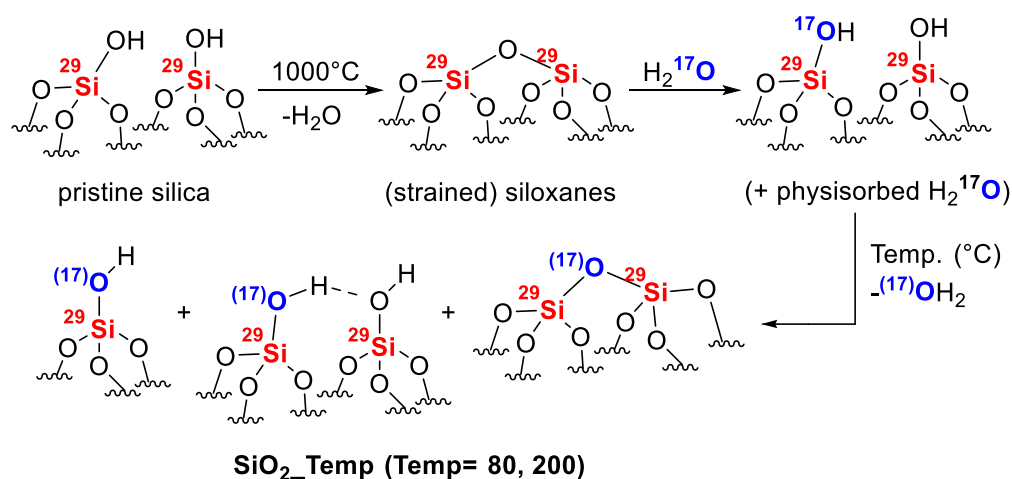
Corresponding author: frederique.pourpoint@centralelille.fr

Abstract:

The measurement of dipolar and J - couplings between ^{29}Si and ^{17}O isotopes is challenging owing to (i) the low abundance of both isotopes and (ii) their close Larmor frequencies, which only differ by 19%. These issues are circumvented here by the use of isotopic enrichment and dedicated triple-resonance magic-angle spinning NMR probe. The surface of ^{29}Si -enriched silica was labelled with ^{17}O isotope and heated at 80 and 200 °C. ^{29}Si - ^{17}O connectivities and proximities were probed using two-dimensional (2D) through-bond and through-space heteronuclear multiple-quantum coherences (J - and D -HMQC) experiments between ^{17}O and ^{29}Si nuclei. The simulation of the build-up of the J - and D -HMQC signals allowed the first experimental measurement of J - and dipolar coupling constants between ^{17}O and ^{29}Si nuclei. These HMQC experiments allow distinguishing two distinct siloxane (SiOSi) oxygen sites: (i) those covalently bonded to Q^3 and Q^4 groups, having a hydroxyl group as a second neighbour and (ii) those covalently bonded to two Q^4 groups. The measured J - and dipolar coupling constants of siloxane ^{17}O nucleus with Q^4 ^{29}Si nuclei differ from those with Q^3 ^{29}Si nuclei. These results indicate that the ^{29}Si - ^{17}O one-bond J -coupling and Si-O bond length depend on the second neighbours of the Si atoms.

Introduction:

The design and understanding of catalytic materials critically depend on efficient spectroscopic methods, in order to determine structure-activity relationships. Among the available characterisation techniques, solid-state NMR holds a prominent position, as it provides structural information down to the molecular level, even for sites lacking long-range positional order¹⁻³. Solid-state NMR spectroscopy allows probing the local environment of a nucleus, not only by measuring its chemical shift and its quadrupolar coupling, but also by observing connectivities and proximities through J - and dipolar couplings^{4, 5}. When relating this to catalytic materials, this powerful approach allows to draw a reliable picture on the nature and topology of the sites relevant to specific reactivity. More specifically, in the case of silica, a class of material that is used on a huge scale both as catalyst or as catalytic support, NMR techniques have been proved to be essential for the precise characterization of their surface and of the active sites within SiO_2 -supported catalysts^{1, 6, 7}. Moreover, the silica exhibits different local surface environments, as a result from water elimination stemming from silanol condensation (Scheme 1). Whereas ^1H , ^{29}Si and ^{17}O NMR and first-principles calculations are commonly used to probe the local structure of the silica⁸⁻¹³, ^{17}O - ^{29}Si heteronuclear correlation and the measurement of J - and dipolar couplings between these isotopes remain a great challenge. The interest in its overcoming is substantial: such correlation would provide bond and/or distance information mandatory for the precise description of the silica structure, which would be a first step for the refined understanding of silica-supported catalysts.



Scheme 1: Synthesis of doubly labelled silica.

J -couplings provide unique information about the chemical bonds. They are widely used for the structural characterization of molecules in liquids^{14, 15}, since the splitting due this interaction is often directly observed on the 1D spectra. The J -coupling splitting can also be directly observed on the spectra of highly mobile solids, such as plastic crystals^{16, 17}. Conversely, in rigid solids, the J -coupling splittings are often masked by anisotropic interactions, such as dipolar interactions, chemical shift anisotropy or

quadrupolar interaction for nuclear spin $I \geq 1$, as well as the distribution of isotropic chemical shifts due to atomic-level disorders. Nevertheless, two-dimensional (2D) NMR experiments have been developed to observe and measure J -coupling in solids, including:

- (i) homonuclear J -coupling between spin-1/2 nuclei (^{31}P - ^{31}P ¹⁸, ^{29}Si - ^{29}Si ¹⁹, ^{13}C - ^{13}C ²⁰ and ^{15}N - ^{15}N ²¹) or between quadrupolar nuclei (^{11}B - ^{11}B ²² and ^{71}Ga - ^{71}Ga ²³),
- (ii) heteronuclear J -couplings between spin-1/2 nuclei (^{31}P - ^{29}Si ²⁴, ^{31}P - ^{113}Cd ²⁴, ^{31}P - ^{77}Se ²⁴, ^1H - ^{13}C ²⁵) or between spin-1/2 and half-integer quadrupolar isotopes (^{27}Al - ^{31}P ²⁶, ^{27}Al - ^{29}Si ²⁶, ^{31}P - ^{71}Ga ²⁷, ^{77}Se - ^{71}Ga ²⁸, ^{13}C - ^{17}O ¹⁵, ^{15}N - ^{17}O ²⁹, ^1H - ^{17}O ³⁰, ^{27}Al - ^{17}O ³¹).

Nevertheless, to the best of our knowledge, ^{17}O - ^{29}Si J - and dipolar couplings have never been measured. One-bond ^{17}O - ^{29}Si 1J -coupling constants have so far only been calculated using density functional theory (DFT) in SiP_2O_7 polymorphs³². The only example of 2D ^{17}O - ^{29}Si correlation spectrum reported in the literature is a 2D ^{17}O -detected through-space heteronuclear multiple-quantum correlation (D -HMQC) spectrum of doubly ^{17}O and ^{29}Si -enriched germanosilicate zeolites, for which coherence transfer relies on ^{17}O - ^{29}Si dipolar coupling³³. The main limitation to measure ^{17}O - ^{29}Si couplings is the low natural abundance (NA) of these isotopes: $\text{NA}(^{29}\text{Si}) = 4.68\%$, and $\text{NA}(^{17}\text{O}) = 0.037\%$. Furthermore, as the ^{17}O and ^{29}Si Larmor frequencies only differ by 19%, a specific triple-resonance magic-angle spinning (MAS) NMR probe is required, for which the X and Y channels can be tuned to these close resonance frequencies.

We show here how the connectivities and proximities between ^{17}O and ^{29}Si nuclei can be probed by measuring ^{17}O - ^{29}Si J - and dipolar couplings. We also report the first 2D ^{17}O - ^{29}Si through-bond HMQC (J -HMQC) spectrum. The experimental data are obtained on a ^{29}Si -enriched silica with surface enriched in ^{17}O .

Experimental Section

Sample preparation.

The samples were prepared in an argon-filled glove box, and materials were handled under inert atmosphere using standard Schlenk techniques. Samples of ^{29}Si -labelled silica (with ^{29}Si enrichment level of 100%) and ^{17}O -enriched water (with ^{17}O enrichment level of 70%) were purchased from Cortecnet. The ^{29}Si -labelled (0.5 g) silica was treated at 1000 °C under high vacuum (10^{-5} Torr) for 15 h, using a quartz tube reactor inserted in a tube furnace while connected to a high vacuum line. ^{17}O -enriched water (0.1 g, ^{17}O content 70%) was introduced in the reactor and left to react at room temperature for 8 h³⁴. The material was then submitted to heat treatment under high vacuum for 15 h at the desired temperature (80 or 200°C), using the same experimental setup as for the first annealing step. The corresponding samples are denoted SiO_{2-80} and SiO_{2-200} hereafter.

NMR experiments

1D Hahn echo and 2D MQ-MAS NMR experiments were recorded at 18.8 T using a double-resonance (HX) 3.2 mm MAS NMR probe, spinning at 20 kHz at the NMR facility of the Advanced Characterization

Platform of the Chevreul Institute located in Lille. Other NMR experiments were recorded at 20 T using a triple-resonance (HXY) 3.2 mm MAS NMR probe, spinning at 20 kHz at CEMHTI located in Orléans. The 1D ^1H , ^{17}O and ^{29}Si NMR spectra of Figs. 1 were acquired using Hahn-echo experiments for ^1H and ^{17}O isotopes and one-pulse experiment for ^{29}Si nucleus. The radiofrequency (RF) nutation frequencies were equal to 90 and 45 kHz for ^1H and ^{29}Si respectively. We used a central transition (CT)-selective pulse lasting 10 μs and a RF amplitude of 8 kHz for the ^{17}O NMR experiment. The 1D ^1H , ^{29}Si and ^{17}O NMR spectra of Figs. 1 result from averaging 32, 368 and 1024 transients, respectively, with recycle delays of 1, 5 and 0.5 s. 2D ^{17}O triple-quantum (3Q)-MAS NMR spectrum of SiO_{2-200} was acquired using the three-pulse z-filter pulse sequence³⁵. The 2D 3QMAS spectrum was sheared with the xfshear program included in the TOPSPIN software. We used excitation and reconversion pulses lasting $t_p = 3.9$ and 1.3 μs , respectively, with $\nu_1 = 64$ kHz and a CT selective $\pi/2$ last pulse lasting 15.2 μs with $\nu_1 = 5$ kHz. The T_2' time constant for the ^{17}O transverse losses, which cannot be refocused by a π pulse, was measured using Hahn echo experiment, in which the CT-selective π pulse with $\nu_1 = 8$ kHz was bracketed by two rotor-synchronized delays. The Hahn echo spectra result from averaging 2560 transients with a recycle delay $\tau_{\text{RD}} = 0.5$ s. We recorded $^{17}\text{O}\{^{29}\text{Si}\}$ J and D -HMQC experiments enhanced by double-frequency sweep (DFS³⁶) and quadrupolar Carr-Purcell Meiboom-Gill (QCPMG)³⁷ as well as 2D double-quantum (2Q)-filtered DFS- D -HMQC-QCPMG spectra. For those experiments, we used equal defocusing and refocusing delays. Before the acquisition of J -HMQC data, the magic angle was carefully adjusted by maximizing the intensity of the spinning sidebands in the ^2H spectrum of deuterated hexamethylbenzene (HMB) in order to minimize the residual ^{29}Si - ^{17}O dipolar couplings. This leads to an estimated accuracy of the magic angle of 0.01° ^{30, 38}. The DFS pulse lasted 2 ms and used $\nu_1 = 8$ kHz. During the DFS pulse, the frequencies of the RF spikelets were linearly swept in a symmetric manner from 800 to 100 kHz with respect to the CT. The RF field strength of the central transition selective pulses on ^{17}O channel is 8 kHz, while the RF nutation frequency of the ^{29}Si $\pi/2$ pulse is 48 kHz. A continuous wave ^1H decoupling with $\nu_1 = 100$ kHz was applied during the whole pulse sequence. For D -HMQC experiment, SR4_1^2 recoupling with $\nu_1 = 40$ kHz was applied on the ^{29}Si channel. During QCPMG acquisition, the delay between successive CT-selective π pulses was 1.4 ms and 50 echoes were acquired in every transient. Note that no enhancement of $\text{Si-}^{17}\text{OH}$ signal was detected when applying ^1H decoupling during the QCPMG scheme, indicating that the T_2' constant is not limited by the ^1H - ^{17}O dipolar couplings but is governed by the modulation of the ^{17}O quadrupolar interaction due to librational motion of the silanol groups³⁹. We also acquired 1D $^1\text{H} \rightarrow ^{17}\text{O}$ through-space refocused INEPT (D -RINEPT) spectrum of SiO_{2-200} at $\nu_R = 18$ kHz. For this experiment, the RF-field of the pulses, which do not belong to the recoupling scheme, was equal to 100 kHz on ^1H channel and 8 kHz on ^{17}O channel. The ^1H - ^{17}O dipolar couplings were reintroduced by applying SR4_1^2 recoupling with $\nu_1 = 36$ kHz on ^1H channel. ^1H and ^{29}Si isotropic chemical shifts were referenced to the resonance of neat tetramethylsilane (TMS) at $\delta_{\text{iso}} = 0$ ppm, whereas the ^{17}O isotropic chemical shifts were referenced to water at $\delta_{\text{iso}} = 0$ ppm. Additional experimental details are given in the figure captions.

Numerical simulations

Simulations were performed with SIMPSON software⁴⁰. The powder average was calculated using 1512 different orientations between the molecular and rotor frames: $168 \{\alpha_{MR}, \beta_{MR}\} \times 9 \gamma_{MR}$ angles. The $\{\alpha_{MR}, \beta_{MR}\}$ Euler angles were selected according to the REPULSION algorithm⁴¹, while the γ_{MR} angle was equally stepped from 0 to 360°. The simulations were carried out for an isolated ^{29}Si - ^{17}O spin system. The ^{17}O quadrupolar coupling constant and the asymmetry parameter of the electric field gradient were fixed to 5.4 MHz and 0.32, respectively, which correspond the best-fit NMR parameters to simulate ^{17}O signal of siloxane group in MQMAS spectrum (Fig. S1). A ^{17}O CSA of 50 ppm^{42, 43}, J anisotropy and ^{29}Si - ^{29}Si J - and dipolar coupling were considered. The two ^{29}Si nuclei were located in the XZ plane of the principal axis system of the ^{17}O electric field gradient (efg) tensor. As explained below, the Si-O-Si angle and the Si-O distances were varied. We simulated the $^{17}\text{O}\{^{29}\text{Si}\}$ D -HMQC experiments. All pulses were applied on resonance. Other simulation parameters were identical to the reported experimental values.

Results and discussion

Building on our previous experience with selectively surface-enriched silica,³⁴ this sample was synthesized, using commercial ^{29}Si -labelled SiO_2 and ^{17}O -enriched H_2O (see experimental section). In a first stage, the heating of the silica under vacuum at 1000 °C during 15 h provided a highly hygroscopic material, which was then reacted with ^{17}O -labelled water, yielding Si-O-Si and Si-OH centres. Further treatment of the resulting material at 80 or 200 °C temperature leads to the samples of interest SiO_{2-80} and SiO_{2-200} , respectively (Scheme 1), which are enriched in ^{29}Si in the whole particle volume and in ^{17}O near or on the surface. These treatment temperatures were chosen 1) to avoid extensive dehydroxylation, which would deplete ^{17}O content and 2) to limit the extent of ^{17}O oxygen migration into the bulk of the material so that only surface sites are enriched with ^{17}O .³⁴ Furthermore, these intermediate temperatures allow the removal of (most of) physisorbed H_2O , while avoiding a complete condensation of silanols (Si-OH) into siloxane moieties (Si-O-Si).

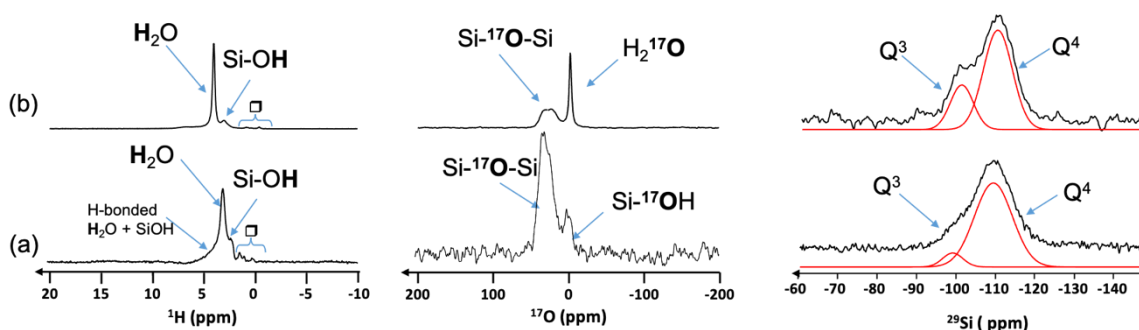


Figure 1. 1D ^1H , ^{17}O and ^{29}Si NMR spectra recorded at 18.8 T with a MAS frequency $\nu_R = 20$ kHz of (a) SiO_{2-200} and of (b) SiO_{2-80} . The $\square$ denotes an impurity. The red spectra are the simulations obtained with DMFit software⁴⁴.

The 1D ^1H , ^{17}O and ^{29}Si NMR spectra of SiO_{2-200} are displayed in Fig. 1a. The ^1H NMR spectrum exhibits characteristic signals at 3.5 and 2.1 ppm, assigned to physisorbed water and isolated Si-OH groups, respectively as well as a deshielded shoulder ascribed to hydrogen-bonded SiOH^{45, 46}. The ^{29}Si spectrum consists of two overlapping signals of $\text{Si}(\text{OSi})_n(\text{OH})_{4-n}$ with $n = 3$ and 4 (denoted Q^3 and Q^4)⁴⁷. The relative amount obtained with the deconvolution of these sites is 15% for the Q^3 and 85% for the Q^4 . The ^{17}O spectrum displays a broad signal centered at 28 ppm corresponding to Si- ^{17}O -Si moieties as well as a lower intensity peak at 0 ppm ascribed to Si- ^{17}OH ^{34, 48}. We also recorded 2D ^{17}O 3Q-MAS spectrum (see Fig. S1) where two signals are clearly separated. The signal with $\delta_{\text{iso}} = 40$ ppm, $C_Q = 5.4$ MHz and $\eta_Q = 0.32$ is assigned to siloxane Si- ^{17}O -Si environment, while the signal resonating at 25 ppm is attributed to an impurity. However, its relative amount is approximately equal to 5%. The lack of silanol Si- ^{17}O -H environment in the 2D 3Q-MAS spectrum stems most probably from its small C_Q value⁴⁹ and low relative amount compared to the Si- ^{17}O -Si site³⁴. The 1D ^1H , ^{17}O and ^{29}Si NMR spectra of SiO_{2-80} are displayed in Fig. 1b. The ^1H and ^{17}O NMR spectra of this sample exhibit a more intense signal of physisorbed water, in agreement with the lower temperature of the thermal treatment, whereas its ^{29}Si NMR spectrum is similar to that of SiO_{2-200} , with a greater relative amount of Q^3 (26% of Q^3 and 74% of Q^4).

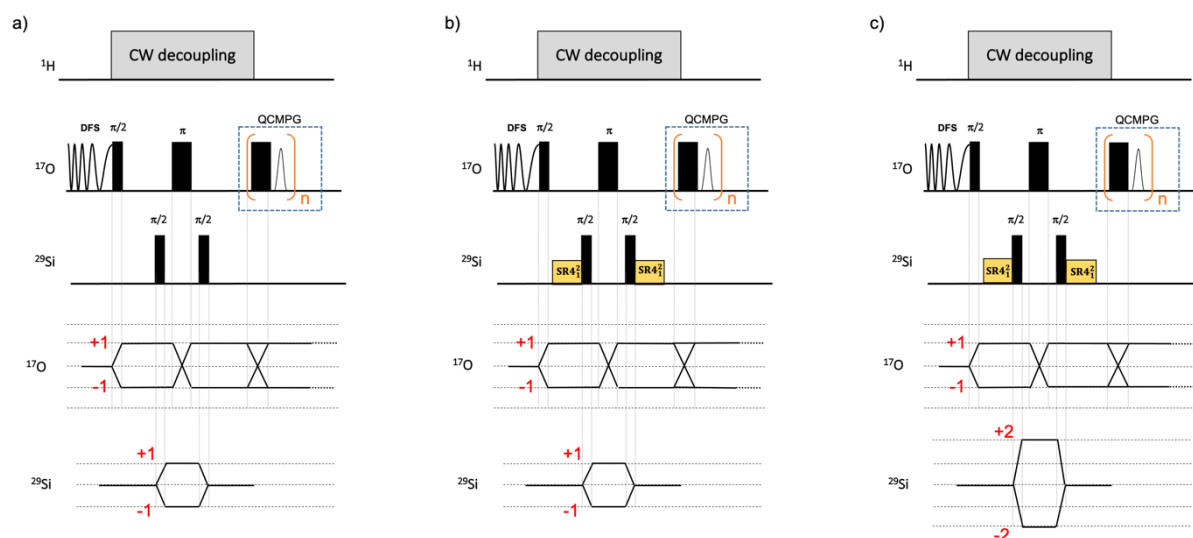


Figure 2. ^{17}O - $\{^{29}\text{Si}\}$ DFS-HMQC-QCPMG pulse sequences using coherence transfers via ^{17}O - ^{29}Si (a) J - or (b,c) dipolar coupling. The coherence transfer pathways for ^{17}O and ^{29}Si channels are shown at the bottom of the figure. For the D -HMQC sequences, we selected via phase cycling either (b) single-quantum (SQ) and (c) 2Q ^{29}Si coherences during the indirect evolution period, t_1 . The pulse programs of pulse sequences (b) and (c) are given in the Appendix 2 of the Supporting Information.

To gain further insights into the connectivities and proximities between ^{17}O and ^{29}Si isotopes, we recorded 2D ^{17}O - ^{29}Si heteronuclear correlation. ^{17}O excitation was employed since it is more sensitive than ^{29}Si excitation because ^{17}O longitudinal relaxation times are much shorter than those of ^{29}Si nuclei

$T_1(^{17}\text{O}) \ll T_1(^{29}\text{Si})^{50-52}$. Besides, ^{17}O detection was preferred since in the investigated sample, only the surface sites are enriched in ^{17}O and a significant fraction of ^{29}Si nuclei are not bonded to ^{17}O and can produce t_1 -noise in 2D ^{17}O - ^{29}Si heteronuclear correlation spectra using ^{29}Si detection. Therefore, ^{17}O and ^{29}Si signals were correlated using J and D -HMQC spectra with ^{17}O excitation and the indirect detection of ^{29}Si nuclei ($^{17}\text{O}\{^{29}\text{Si}\}$). Furthermore, the signal was enhanced using the DFS³⁶, which increases the polarization of the CT by manipulating the population of the satellite transitions (ST). In addition, the T_2' time constant is equal to 65 ms for siloxane ^{17}O nuclei. Hence, their signal was enhanced by using the QCPMG detection, which allowed the acquisition of 50 echoes in every transient. The corresponding sequence is displayed in Fig. 2. 2D $^{17}\text{O}\{^{29}\text{Si}\}$ DFS- J and D -HMQC-QCPMG spectra of SiO_{2-200} are shown in Figs. 3. The D -HMQC-QCPMG spectrum exhibits two cross peaks in the Si-O-Si region attributed to the ^{17}O nuclei close to $^{29}\text{Si}(\text{Q}^3)$ and $^{29}\text{Si}(\text{Q}^4)$ environments.⁴⁷ The lack of Si- ^{17}OH signal stems from (1) the small amount of Si- ^{17}OH as compared to the Si- ^{17}O -Si groups and (2) their short T_2' time constant equal to 9 ms, which reduces the efficiency of the coherence transfer and the signal enhancement by QCPMG scheme.

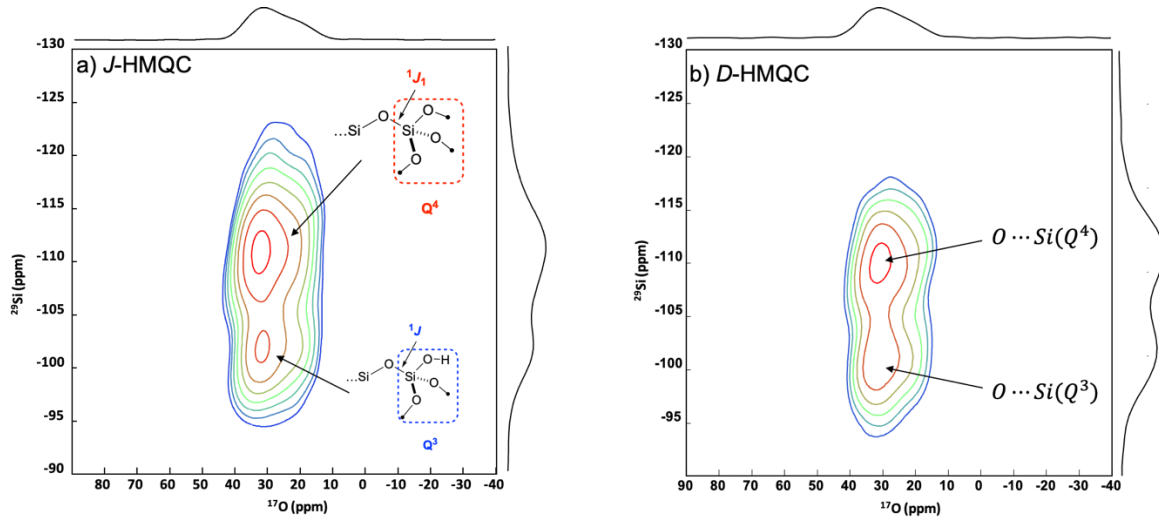


Figure 3. 2D $^{17}\text{O}\{^{29}\text{Si}\}$ DFS-(a) J - and (b) D -HMQC-QCPMG NMR spectrum of SiO_{2-200} recorded at 20 T with $\nu_R = 20$ kHz (a) The J -HMQC spectrum was recorded with $\tau = 10$ ms, 14848 transients for each of 24 t_2 increments with a recycle delay $\tau_{RD} = 0.5$ s, leading to an experimental time of 50 h (b) The D -HMQC spectrum was recorded with $\tau = 3$ ms (recoupling time), 5120 transients for each of 22 t_2 increments with a recycle delay $\tau_{RD} = 0.5$ s, leading to an experimental time of 16 h The projections along ^{29}Si and ^{17}O dimensions are also shown.

The $^{17}\text{O}\{^{29}\text{Si}\}$ J -HMQC-QCPMG spectrum shown in Fig. 3a exhibits the same cross peaks as the D -HMQC spectrum (Fig. 3b). These cross-peaks represent the first experimental observation of ^{17}O - ^{29}Si J -couplings. For the sake of comparison, $^{17}\text{O}\{^{29}\text{Si}\}$ J - and D -HMQC spectra of SiO_{2-80} were also recorded (see Fig. S3) and also display O-Si(Q^3) and O-Si(Q^4) cross-peaks, and no cross-peak for Si-OH. The lack of cross-peak at $\delta(^{17}\text{O}) = 0$ ppm is consistent with its assignment to water (Fig. 1b).

In order to measure ^{17}O - ^{29}Si J -couplings, we recorded 1D $^{17}\text{O}\{^{29}\text{Si}\}$ DFS- J -HMQC-QCPMG spectra with various defocusing and refocusing delays, τ (see Fig. S2). During these delays, the single-quantum coherences associated to the ^{17}O CT evolve under the ^{17}O - ^{29}Si J -couplings. However, these delays are not

affected by the dipolar-quadrupolar cross-term since the Hamiltonian of this term is proportional to $[3I_z^2 - I(I+1)\mathbf{1}_I]S_z$,^{53 54} which commutes with the operators associated to the ^{17}O CT. In the expression of the above product of spin operators, $I = 5/2$ is the spin value of ^{17}O , I_z and S_z denote the operators associated to the z-component of the spin angular momentum of ^{17}O and ^{29}Si nuclei, respectively, and $\mathbf{1}_I$ is the identity matrix of size $2I+1$. Furthermore, the magic angle was adjusted with an accuracy better than 0.05° , which results in residual ^{17}O - ^{29}Si dipolar couplings smaller than ± 1 Hz.

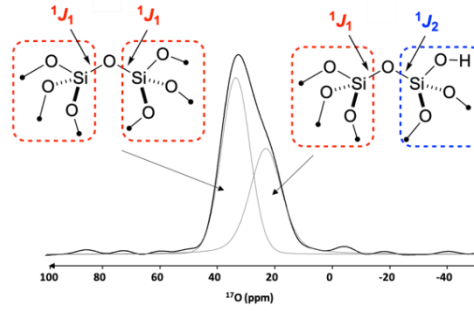


Fig. 4. 1D ^{17}O - $\{^{29}\text{Si}\}$ DFS-J-HMQC-QCPMG NMR spectra of SiO_{2-200} recorded with $\tau = 9$ ms. Experimental parameters are given in the caption of the Figure 5.

As seen in Figs. **S2** and **4**, 1D $^{17}\text{O}\{^{29}\text{Si}\}$ DFS-J-HMQC-QCPMG spectra exhibit a peak at 34 ppm as well as a shoulder at 22 ppm. These two signals are barely resolved in the 3Q-MAS spectrum of Fig. **S1**. However, the build-up curves at these two shifts differ, as seen in Fig. **5b** and **c**. The maximal intensity is reached at $\tau = 7$ ms for the deshielded site, instead of 9 ms for the shielded signal. These distinct build-up curves suggest the presence of at least two distinct ^{17}O sites subject to different ^{17}O - ^{29}Si J -couplings. Furthermore, the intensity of the deshielded signal is always higher than that of the shielded one (Fig. **S2**). Based on this difference in intensity, the deshielded and shielded sites were assigned to symmetrical ($\text{Si}(\text{Q}^4)\text{-O-Si}(\text{Q}^4)$) and asymmetrical ($\text{Si}(\text{Q}^3)\text{-O-Si}(\text{Q}^4)$) siloxane environments, respectively (see Fig. **5a**), since the amount of Q^3 sites near the silica surface is known to be lower than that of Q^4 sites. Given the amount of hydroxyl groups near the surface of SiO_{2-200} , the contribution of $\text{Si}(\text{Q}^3)\text{-O-Si}(\text{Q}^3)$ sites to the J -HMQC build-up curves has been neglected. For the symmetrical environment (scheme **A** in Fig. **5a**), one-bond ^{17}O - ^{29}Si J -couplings were assumed to be equal and the transfer efficiency of ^{17}O - $\{^{29}\text{Si}\}$ J -HMQC experiment is proportional to

$$2A[\sin^2(\pi J_1 \tau) \cos^2(\pi J_1 \tau)] \left[\exp\left(-\frac{2\tau}{T_2'}\right) \right] \quad (\text{eq. 1}).$$

where J_1 denotes the 1J -coupling constant of the symmetrical ^{17}O site bonded to two $^{29}\text{Si}(\text{Q}^4)$ nuclei and A is a pre-factor related to the signal amplitude. For the asymmetrical siloxane (scheme **B** in Fig. **5a**), the transfer efficiency of $^{17}\text{O}\{^{29}\text{Si}\}$ J -HMQC experiment is proportional to

$$A[\sin^2(\pi J_1 \tau) \cos^2(\pi J_2 \tau) + \sin^2(\pi J_2 \tau) \cos^2(\pi J_1 \tau)] \left[\exp\left(-\frac{2\tau}{T_2'}\right) \right] \quad (\text{eq. 2}).$$

where J_1 and J_2 denote the 1J -coupling constants of the asymmetrical ^{17}O site with $^{29}\text{Si}(\text{Q}^4)$ and $^{29}\text{Si}(\text{Q}^3)$ nuclei, respectively. In order to constrain the simulation of the build-up curves for the asymmetrical ^{17}O

site, the 1J -coupling constants between ^{17}O site and $^{29}\text{Si}(\text{Q}^4)$ nuclei were assumed to be equal in both symmetrical and asymmetrical sites. Furthermore, for the build-up curves simulation of both symmetrical and asymmetrical siloxane ^{17}O sites, we used $T_2' = 65$ ms, measured using Hahn-echo experiment.

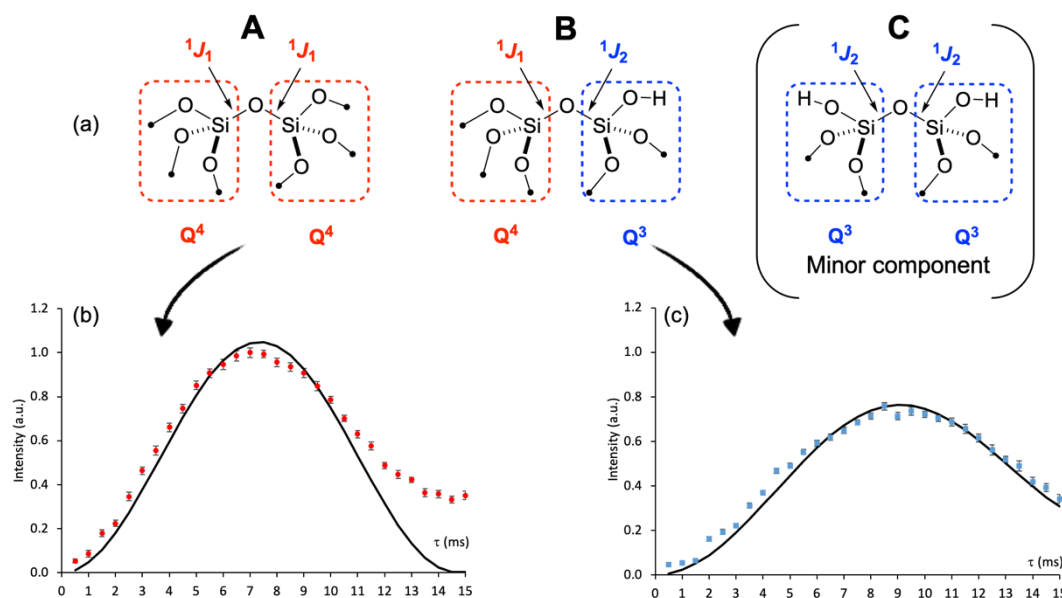


Figure 5 (a) Structure of local siloxane environments. (b,c) Build-up curves of $^{17}\text{O}\{^{29}\text{Si}\}$ DFS- J -HMQC-QCPMG signals at (b) 34 and (c) 22 ppm assigned to siloxane sites. The red points and the blue squares correspond to the experimental data, whereas the black lines are the simulated curves. The build-up curves were obtained by averaging 10624 transients for each of 30 t_1 increments with a recycle delay $\tau_{\text{RD}} = 0.5$ s, leading to an experimental time of 45 h. The red and the blue points correspond to the experimental data, whereas the black lines are the simulated curves. The errors bars in the experimental curves subsume the contributions of the noise standard deviation and the error due to the nonlinear fit with DMFIT⁴⁶.

The experimental J -HMQC build-up curve shown in Fig. 5b was fitted to Eq. 1. The best-fit was obtained for $J_1 = ^1J_{(\text{O-Si}(\text{Q}^4))} = 34$ Hz. Using this J_1 value, the experimental J -HMQC build-up curve in Fig. 5c was fitted to Eq. 2 and the best-fit $J_2 = ^1J_{(\text{O-Si}(\text{Q}^3))}$ parameter was 23 Hz, which is lower than $^1J_{(\text{O-Si}(\text{Q}^4))} = 34$ Hz (Table 1). The significant difference between 1J -coupling constants with Q^3 and Q^4 sites shows the influence of the second neighbours of ^{29}Si nuclei on the strength of the 1J -coupling with siloxane ^{17}O nuclei. This effect might result from difference between $\text{Si}(\text{Q}^4)\text{-O-Si}(\text{Q}^4)$ and $\text{Si}(\text{Q}^3)\text{-O-Si}(\text{Q}^4)$ angles. The deviation between experimental data points and the simulated curves in Fig. 5b for long τ delay probably stems from a distribution of the J -coupling constant owing to the amorphous nature of the investigated silica. Note that the best-fit ^{17}O - ^{29}Si 1J -coupling constants are comparable to the ^{13}C - ^{17}O 1J -coupling constants measured using heteronuclear spin-echo²⁹ or a J -resolved experiment⁵⁵, which ranges from 21 to 37 Hz.

Table 1. Best-fit ^{17}O - ^{29}Si 1J -coupling constants in Hz and A pre-factor determined from the fit of experimental build-curves shown in Fig. 5b and c to Eqs. 1 and 2, respectively.

	Symmetrical O	Asymmetrical O
$^1J_{(O-Si(Q4))}$	$J_1 = 34 \pm 2$ Hz	$J_1 = 34 \pm 2$ Hz
$^1J_{(O-Si(Q3))}$		$J_2 = 23 \pm 2$ Hz
A	2.1 ± 0.2	1.4 ± 0.2

Similarly, we recorded the build-up curves of 1D $^{17}\text{O}\{-^{29}\text{Si}\}$ DFS-*D*-HMQC-QCPMG experiment. The corresponding build-up curves for symmetrical and asymmetrical siloxane sites resonating at 34 and 22 ppm are displayed in Fig. S5. In order to analyse these build-up curves, we simulated using SIMPSON software⁴⁰ the build-up curve of $^{17}\text{O}\{-^{29}\text{Si}\}$ *D*-HMQC-QCPMG scheme for $\{^{29}\text{Si}\}-^{17}\text{O}\{-^{29}\text{Si}\}$ spin systems. The two Si...O distances were assumed to be equal for the symmetrical ^{17}O site but to differ for the asymmetrical ^{17}O site. For the symmetrical ^{17}O site, the Si...O distances were varied from 1.562 to 1.628 Å (corresponding to a dipolar coupling constant of -750 and -850 Hz respectively), whereas $\text{Si}-\widehat{\text{O}}-\text{Si}$ was varied from 130° to 170° (Fig. S6 and S7). The best agreement between the simulated and experimental build-up curves was obtained for $d_{\text{O}...\text{Si}(Q4)} = 1.628$ Å and $140^\circ < \text{Si}-\widehat{\text{O}}-\text{Si} < 150^\circ$. Such value is in line with published data⁵⁶. For the asymmetrical siloxane environment, one distance was fixed to $d_{\text{O}...\text{Si}(Q4)} = 1.628$ Å. The best agreement was found for an angle of $\text{Si}-\widehat{\text{O}}-\text{Si} = 144^\circ$ and a distance $d_{\text{O}...\text{Si}(Q3)} = 1.562$ Å which is significantly shorter than the $d_{\text{O}...\text{Si}(Q4)}$ distance, measured here or reported in the literature^{56, 57}. The small deviations between experimental and simulated build-up curves might stem from (i) a slight distribution of $^{17}\text{O}\text{-}^{29}\text{Si}$ dipolar constant owing to the amorphous nature of the investigated silica, but also (ii) the dipolar coupling of ^{17}O nucleus with nearby non-covalently bonded ^{29}Si nuclei which is approximately equal to 75 Hz or the effect of $^{29}\text{Si}\text{-}^{29}\text{Si}$ - or dipolar coupling constants, which are approximately equal to 12 and 150 Hz^{58, 59}.

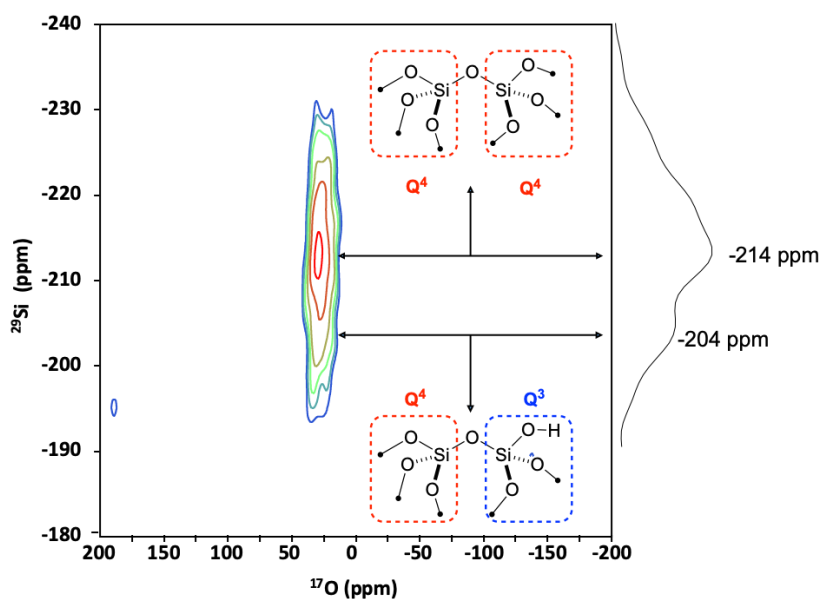


Figure 6. 2D $^{17}\text{O}\{^{29}\text{Si}\}$ 2Q-filtered DFS-*D*-HMQC-QCPMG NMR spectrum of SiO_{2-200} recorded at 20 T with $\nu_R = 20$ kHz. The projection along ^{29}Si 2Q dimension is also shown. The spectrum results from averaging 8192 and the recycle delay is 0.5 s. The recoupling time is 2 ms leading to an experimental time of 25 h.

We also carried out 2D $^{17}\text{O}\{^{29}\text{Si}\}$ DFS-*D*-HMQC-QCPMG experiment of SiO_{2-200} , for which the double-quantum (2Q) coherences of ^{29}Si nuclei were selected during the indirect evolution period, t_1 , using phase cycling (see Fig. 2c). Such experiment allows selecting the signal of ^{17}O nuclei near two ^{29}Si nuclei⁶⁰. As seen in Fig. 6, ^{17}O signal correlate with 2Q ^{29}Si shifts of coherences at -214 and -204 ppm, ascribed to $^{29}\text{Si}(\text{Q}^4)\text{-}^{17}\text{O}\text{-}^{29}\text{Si}(\text{Q}^4)$ and $^{29}\text{Si}(\text{Q}^4)\text{-}^{17}\text{O}\text{-}^{29}\text{Si}(\text{Q}^3)$ moieties, respectively. This result confirms the presence of these two environments near the silica surface as well as the negligible amount of $^{29}\text{Si}(\text{Q}^3)\text{-}^{17}\text{O}\text{-}^{29}\text{Si}(\text{Q}^3)$ sites, which would resonate near -194 ppm.

Conclusion

We have probed connectivities and proximities between ^{29}Si and ^{17}O nuclei in silica sample enriched in ^{29}Si and ^{17}O isotopes near the surface using $^{17}\text{O}\{^{29}\text{Si}\}$ *J*- and *D*-HMQC experiments at high-magnetic field. These experiments have allowed the observation of two distinct siloxane oxygen atoms, those linking two Q^4 sites and those linking Q^3 and Q^4 sites. However, the signal of silanol groups has not been detected because of their short T'_2 time constant. Furthermore, we have measured for the first time $^{17}\text{O}\text{-}^{29}\text{Si}$ 1J -coupling constants for siloxane groups. We have found that the $^{17}\text{O}\text{-}^{29}\text{Si}$ 1J -coupling constants are smaller for Q^4 sites than Q^3 ones and hence, that the second neighbour of ^{29}Si nuclei, H or Si atoms, affects the amplitude of $^{17}\text{O}\text{-}^{29}\text{Si}$ 1J -coupling for siloxane ^{17}O nuclei. We have also shown that the simulation of the build-up of $^{17}\text{O}\{^{29}\text{Si}\}$ *D*-HMQC signals allows estimating $^{29}\text{Si}\text{-}^{17}\text{O}$ bond length and $\text{Si}\text{-}\widehat{\text{O}}\text{-Si}$ angle. The access to these elusive coupling constants opens new prospects for the characterization of silica surfaces, silica-supported catalysts and silicate-containing materials.

Acknowledgements

The Chevreul Institute is thanked for its help in the development of this work through the ARCHI-CM project supported by the “Ministère de l’Enseignement Supérieur de la Recherche et de l’Innovation”, the region “Hauts-de-France”, the ERDF program of the European Union and the “Métropole Européenne de Lille”. IR-RMN and the I-Site ULNE Project OPE-2019-43 (5400 MOFFin) are acknowledged for supporting and funding partially this work. We thank Franck Fayon for his help and for insightful suggestions.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Electronic Supplementary Information

^{17}O - $\{^{29}\text{Si}\}$ DFS-HMQC-CPMG *J* and *D*-mediated NMR spectra of SiO_{2-80} , 1D experiments on SiO_{2-200} , SIMPSON input program, details of the pulse sequences.

Notes and references

1. D. Grekov, T. Vancompernelle, M. Taoufik, L. Delevoye and R. M. Gauvin, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**, 2572-2590.
2. H. Nagashima, C. Martineau-Corcos, G. Tricot, J. Trebosc, F. Pourpoint, J. P. Amoureux and O. Lafon, *Ann. Rep. NMR Spectrosc.*, Vol 94, 2018, **94**, 113-185.
3. C. Coperet, W. C. Liao, C. P. Gordon and T. C. Ong, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 10588-10596.
4. S. E. Ashbrook, J. M. Griffin and K. E. Johnston, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, Vol 11, 2018, **11**, 485-508.
5. C. Bonhomme, C. Gervais and D. Laurencin, *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, 2014, **77**, 1-48.
6. D. Grekov, Y. Bouhoute, I. Del Rosal, L. Maron, M. Taoufik, R. M. Gauvin and L. Delevoye, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 28157-28163.
7. J. Pelletier, J. Espinas, N. Vu, S. Norsic, A. Baudouin, L. Delevoye, J. Trébosc, E. Le Roux, C. Santini, J. M. Basset, R. M. Gauvin and M. Taoufik, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 2979-2981.
8. A. Jystad and M. Caricato, *Chem. Mater.*, 2018, **30**, 7813-7822.
9. F. A. Perras, K. C. Boteju, Slowing, II, A. D. Sadow and M. Pruski, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 3472-3475.
10. F. Mauri, A. Pasquarello, B. G. Pfrommer, Y. G. Yoon and S. G. Louie, *Phys. Rev. B*, 2000, **62**, R4786-R4789.
11. T. Charpentier, P. Kroll and F. Mauri, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 7917-7929.
12. N. M. Trease, T. M. Clark, P. J. Grandinetti, J. F. Stebbins and S. Sen, *J. Chem. Phys.*, 2017, **146**.
13. D. J. Srivastava, J. H. Baltisberger, I. Florian, F. Fayon, R. A. Shakhovoy, M. Deschamps, N. Sadiki and P. J. Grandinetti, *Phys. Rev. B*, 2018, **98**.
14. J. Keeler, *Understanding NMR Spectroscopy*, 2nd Edition, Wiley, 2010.
15. S. Berger, S. Braun and H. O. Kalinowski, *NMR Spectroscopy of the Non-Metallic Elements*, Wiley, 1997.
16. T. Terao, H. Miura and A. Saika, *J. Chem. Phys.*, 1981, **75**, 1573-1574.
17. K. W. Zilm and D. M. Grant, *J. Magn. Reson.*, 1982, **48**, 524-526.
18. T. Allman, *J. Magn. Reson.*, 1989, **83**, 637-642.
19. C. A. Fyfe, H. Gies and Y. Feng, *J. Chem. Soc.-Chem. Commun.*, 1989, 1240-1242.
20. A. Lesage, C. Auger, S. Caldarelli and L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 7867-7868.
21. S. P. Brown, M. Perez-Torralba, D. Sanz, R. M. Claramunt and L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 1152-1153.
22. F. A. Perras and D. L. Bryce, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 12596-12599.
23. F. A. Perras and D. L. Bryce, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**, 4049-4054.

24. D. Franke, C. Hudalla and H. Eckert, *Solid State Nucl Magn Reson*, 1992, **1**, 33-40.
25. A. Lesage, D. Sakellariou, S. Steuernagel and L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1998, **120**, 13194-13201.
26. C. A. Fyfe, K. C. Wongmoon, Y. Huang and H. Grondey, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 10397-10398.
27. M. Deschamps, F. Fayon, V. Montouillout and D. Massiot, *Chem. Commun.*, 2006, 1924-1925.
28. H. Nagashima, J. Trebosc, L. Calvez, F. Pourpoint, F. Mear, O. Lafon and J. P. Amoureux, *J. Magn. Reson.*, 2017, **282**, 71-82.
29. I. Hung, A. C. Uldry, J. Becker-Baldus, A. L. Webber, A. Wong, M. E. Smith, S. A. Joyce, J. R. Yates, C. J. Pickard, R. Dupree and S. P. Brown, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 1820-1834.
30. S. L. Carnahan, B. J. Lampkin, P. Naik, M. P. Hanrahan, Slowing, II, B. VanVeller, G. Wu and A. J. Rossini, *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, **141**, 441-450.
31. D. Iuga, C. Morais, Z. H. Gan, D. R. Neuville, L. Cormier and D. Massiot, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 11540-11541.
32. C. Bonhomme, C. Gervais, C. Coelho, F. Pourpoint, T. Azais, L. Bonhomme-Courty, F. Babonneau, G. Jacob, M. Ferrari, D. Canet, J. R. Yates, C. J. Pickard, S. A. Joyce, F. Mauri and D. Massiot, *Magn. Reson. Chem.*, 2010, **48**, S86-S102.
33. G. P. M. Bignami, D. M. Dawson, V. R. Seymour, P. S. Wheatley, R. E. Morris and S. E. Ashbrook, *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, **139**, 5140-5148.
34. N. Merle, J. Trébosc, A. Baudouin, I. Del Rosal, L. Maron, K. Szeto, M. Genelot, A. Mortreux, M. Taoufik, L. Delevoye and R. M. Gauvin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2012, **134**, 9263-9275.
35. J. P. Amoureux, C. Fernandez and S. Steuernagel, *J. Magn. Reson.*, 1996, **123**, 116-118.
36. D. Iuga and A. P. M. Kentgens, *J. Magn. Reson.*, 2002, **158**, 65-72.
37. F. H. Larsen, H. J. Jakobsen, P. D. Ellis and N. C. Nielsen, *J. Phys. Chem. A*, 1997, **101**, 8597-8606.
38. S. Antonijevic and G. Bodenhausen, *Angew. Chem.-Int. Ed*, 2005, **44**, 2935-2938.
39. T. Kobayashi, J. A. DiVerdi and G. E. Maciel, *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**, 4315-4326.
40. M. Bak, J. T. Rasmussen and N. C. Nielsen, *J. Magn. Reson.*, 2000, **147**, 296-330.
41. M. Bak and N. C. Nielsen, *J. Magn. Reson.*, 1997, **125**, 132-139.
42. T. Charpentier, S. Ispas, M. Profeta, F. Mauri and C. J. Pickard, *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**, 4147-4161.
43. F. H. Larsen and I. Farnan, *Chem. Phys. Lett.*, 2002, **357**, 403-408.
44. D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calve, B. Alonso, J. O. Durand, B. Bujoli, Z. H. Gan and G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.*, 2002, **40**, 70-76.
45. H. N. Kim and S. K. Lee, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2013, **120**, 39-64.
46. C. E. Bronnimann, R. C. Zeigler and G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 2023-2026.
47. E. Lippmaa, M. Magi, A. Samoson, G. Engelhardt and A. R. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, **102**, 4889-4893.
48. T. H. Walter, G. L. Turner and E. Oldfield, *J. Magn. Reson.*, 1988, **76**, 106-120.
49. C. Fernandez, J. P. Amoureux, J. M. Chezeau, L. Delmotte and H. Kessler, *Microporous Mater.*, 1996, **6**, 331-340.

- 50. J. Trébosc, B. Hu, J. P. Amoureux and Z. Gan, *J. Magn. Reson.*, 2007, **186**, 220-227.
- 51. G. Tricot, O. Lafon, J. Trebosc, L. Delevoye, F. Mear, L. Montagne and J. P. Amoureux, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 16786-16794.
- 52. G. Tricot, J. Trébosc, F. Pourpoint, R. Gauvin and L. Delevoye, in *Ann. Rep. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc., Vol 81*, ed. G. A. Webb, 2014, vol. 81, pp. 145-184.
- 53. S. Wi and L. Frydman, *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**, 3248-3261.
- 54. F. A. Perras and D. L. Bryce, *J. Magn. Reson.*, 2014, **242**, 23-32.
- 55. G. J. Rees, S. P. Day, K. E. Barnsley, D. Iuga, J. R. Yates, J. D. Wallis and J. V. Hanna, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, **22**, 3400-3413.
- 56. T. M. Clark and P. J. Grandinetti, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2003, **15**, S2387-S2395.
- 57. T. M. Clark and P. J. Grandinetti, *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, **265**, 75-82.
- 58. R. Challoner and C. A. McDowell, *J. Magn. Reson.*, 1992, **98**, 123-133.
- 59. D. J. Srivastava, P. Florian, J. H. Baltisberger and P. J. Grandinetti, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 562-571.
- 60. C. Martineau, F. Fayon, C. Legein, J. Y. Buzare, G. Silly and D. Massiot, *Chem. Commun.*, 2007, 2720-2722.

Characterization of functional groups in estuarine dissolved organic matter by DNP-enhanced ^{15}N and ^{13}C solid-state NMR

Florian Venel^a, Hiroki Nagashima^{a,e}, Andrew G.M. Rankin^{a,f}, Christelle Anquetil^b, Vytautas Klimavicius^{c,g}, Torsten Gutmann^c, Gerd Buntkowsky^c, Sylvie Derenne^b, Olivier Lafon^{a,d*},
Arnaud Huguet^b and Frédérique Pourpoint^{a*}

*a. F. Venel, Dr. H. Nagashima, Dr. A. G. M. Rankin, Prof. O. Lafon, Dr. F. Pourpoint
Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 – UCCS – Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille,
France*

Email : olivier.lafon@univ-lille.fr, frederique.pourpoint@centralelille.fr

*b. C. Anquetil, Dr. S. Derenne, Dr. A. Huguet
Sorbonne Univ, UMR 7619 Metis, CNRS, EPHE, PSL, 4 Place Jussieu, F-75252 Paris 05, France.*

*c. Dr. V. Klimavicius, Dr. T. Gutmann, Prof. G. Buntkowsky
Institute of Physical Chemistry, Technical University Darmstadt, Alarich-Weiss-Straße 8, D-64287 Darmstadt, Germany
d. , Prof. O. Lafon,*

Institut Universitaire de France, 1 rue Descartes, 75231 Paris, France.

e. , Dr. H. Nagashima

*Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry, National Institute of Advanced Industrial Science and
Technology (AIST), 1-1-1 Higashi, Tsukuba,*

Ibaraki 305-8565, Japan

*f. Dr. A. G. M. Rankin
Sorbonne Univ., LCMCP UMR 7475, CNRS, CdF, 4 place Jussieu, F-75252 Paris 05, France*

*g. Dr. V. Klimavicius
Institute of Chemical Physics, Vilnius University, Sauletekio av. 3, LT-10257 Vilnius, Lithuania*

Electronic Supplementary Information (ESI) available: [conventional ^1H → ^{13}C CPMAS NMR spectra].

Abstract:

Estuaries are key ecosystems with unique biodiversity and high economic importance. Along the estuaries, variations in environmental parameters, such as salinity and light penetration, can modify the characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM). Nevertheless, there is still limited information about the atomic-level transformations of DOM in this ecosystem. Solid-state NMR spectroscopy provides unique insights into the nature of functional groups in DOM. A major limitation of this technique is its lack of sensitivity, which results in experimental time of tens of hours for the acquisition of ^{13}C NMR spectra and generally precludes the observation of ^{15}N nuclei for DOM. We show here how the sensitivity of solid-state NMR experiments on DOM of Seine estuary can be enhanced using dynamic nuclear polarization under magic-angle spinning. This technique allows the acquisition of ^{13}C NMR spectra of these samples in a few minutes, instead of a few hours for conventional solid-state NMR. Both conventional and DNP-enhanced ^{13}C NMR spectra indicate that the ^{13}C local environments in DOM are not strongly modified along the Seine estuary. Furthermore, the sensitivity gain provided by the DNP allows the detection of ^{15}N NMR signal of DOM, in spite of the low content in nitrogen. These spectra reveal that the majority of nitrogen is in the amide form in these DOM samples and show an increased disorder around these amide groups near the mouth of the Seine.

Introduction

Dissolved organic matter (DOM) is one of the most mobile carbon pools at Earth's surface and is an important component of the global carbon cycle. Changes in the chemical or structural composition of DOM can drastically influence the aquatic ecosystem[1]. For example, DOM is a major source of energy and nutrients for bacteria in sea water. In this context, estuaries play a pivotal role in the transfer of DOM from the continents to the oceans. However, the transformations of DOM in estuaries are not yet well understood. [2-4]

The characterization of DOM is challenging owing to its structural complexity and heterogeneity. [5] It has been shown that solid-state nuclear magnetic resonance (ssNMR) spectroscopy can provide unique information on the atomic-level structure of DOM as well as the spatial and temporal changes in DOM composition. [6-8] Most ssNMR studies of DOM rely on the observation of ^{13}C nuclei, since ^{13}C ssNMR spectra of these samples exhibit good resolution and can be acquired within a day. Nevertheless, it has been shown that ^{15}N ssNMR of DOM can allow the identification of several nitrogen-containing functional groups, including amine, amide, and heterocyclic moieties, such as pyrrole and indole groups[9, 10]. However, ^{15}N isotope suffers from a low natural abundance (0.37%) and a low gyromagnetic ratio ($\gamma(^{15}\text{N})/\gamma(^1\text{H}) \approx 10.1\%$). Furthermore, atomic N/C ratios commonly range between 10^{-1} and 10^{-2} in DOM[11]. Consequently, conventional ssNMR detection of ^{15}N nuclei lacks sensitivity and requires acquisition times of several days, which often preclude the use of this technique.

Dynamic nuclear polarization (DNP) under magic-angle spinning (MAS), which is based on the microwave-driven transfer of polarization from unpaired electrons to the nuclear spins, can enhance the sensitivity of ssNMR[12, 13]. We have recently shown that DNP improves the sensitivity for the detection of ^{13}C nuclei in DOM by a factor of 4 with respect to conventional ssNMR, i.e. an acceleration of 16 in acquisition times. [14] The sensitivity gain provided by DNP has been leveraged to detect NMR signals of ^{15}N nuclei in organic, hybrid and inorganic materials[15-20]. However, to the best of our knowledge, it has never been applied to record ^{15}N NMR spectra of DOM.

DNP-enhanced NMR is applied herein to probe the local ^{13}C and ^{15}N environments as well as the functional groups in DOM of the Seine estuary.

Experimental session

Samples

Four water samples (100 liters each) were collected in April 2015 at mid-depth along the three parts of the Seine estuary: upstream (Caudebec), in the maximum of turbidity zone (Tancarville and Fatouville) and downstream (Honfleur) (Fig. 1). [4] All samples were filtered at 0.7 μm using glass fiber filters, concentrated to a few liters and desalted using reverse osmosis and electrodialysis before being concentrated further and freeze-dried, as described in ref. [4]

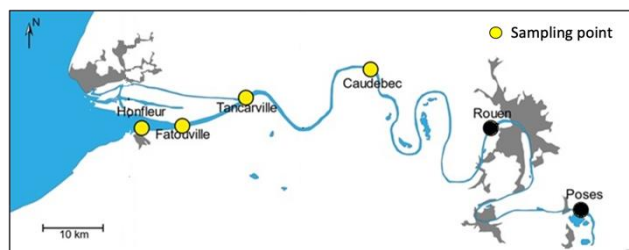


Figure 1. Map of the Seine estuary in France with the location of the sampling sites (yellow dots).

Scanning electron microscopy

The SEM images were recorded on an Itachi S-3400N equipped with a tungsten filament operating at an acceleration voltage of 15.0 kV. The powder is sprinkled on a double-sided carbon tape and then a carbon deposit is made to avoid charge effects.

DNP-enhanced NMR

For DNP-NMR experiments, the DOM samples were impregnated in the air with 10 mM AMUPol solution in $[\text{D}_8]\text{-glycerol}/[\text{D}_2]\text{O}$ (60/40 v/v) or $[\text{D}_6]\text{-dimethylsulfoxide (DMSO)}/[\text{D}_2]\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ (78/14/8 w/w/w). The mass of DOM and the volume of AMUPol solution are given in Table S1. The investigated samples were packed into a 3.2 mm sapphire rotor closed with zirconia caps.

DNP experiments were performed at 9.4 T using a Bruker BioSpin Avance III DNP NMR spectrometer equipped with a triple-resonance $^1\text{H}/\text{X}/\text{Y}$ 3.2 mm low-temperature MAS probe and a gyrotron generating a continuous 263 GHz microwave irradiation[21]. The microwave irradiation was transmitted through a corrugated waveguide to the NMR MAS probe, and its power delivered to the sample was ca. 6 W. For all experiments, the B_0 field was 9.4 T, which corresponds to ^1H , ^{13}C and ^{15}N Larmor frequencies of 400.0, 100.6 and 40.6 MHz, respectively. The samples were spun at a MAS frequency of $\nu_R = 8$ kHz. The DNP-NMR spectra were acquired at a temperature of ca. 110 K, which was stabilized using a Bruker BioSpin MAS cooling system.

The $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CPMAS spectra were recorded with and without microwave (μW). The DNP enhancements, $\epsilon_{\text{on/off}}$, of the NMR signals were measured as the ratios between the NMR signals intensities with and without microwave irradiations under the same experimental conditions. The ^1H $\pi/2$ pulse duration was equal to 3 μs , while the cross-polarization (CP) contact times were equal to 50 μs in Fig. 5 and 3.5 ms in Figs. 2 and 4. During the CP transfer, the radio-frequency (RF) nutation frequency on the ^{13}C channel was constant and equal to 62.5 kHz, whereas the ^1H RF nutation frequency was linearly ramped from 50

to 100 kHz. SPINAL-64 decoupling with a ^1H nutation frequency equal to 47 kHz was applied during the acquisition of the ^{13}C free induction decay (FID).[22] The $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CPMAS spectra result from averaging 512 transients with a recovery delay of 0.73 s, i.e. an experimental time of 7 min. The ^{13}C isotropic chemical shifts were referenced to tetramethylsilane (TMS) using the O=C group at 176.5 ppm of 30% ^{15}N - ^{13}C labeled glycine sample in 20 mM TOTAPol in glycerol- d_8 /D $_2$ O/H $_2$ O (6/3/1, w/w/w) as a secondary reference.

The $^1\text{H} \rightarrow ^{15}\text{N}$ CPMAS spectra were recorded with microwave irradiation. For $^1\text{H} \rightarrow ^{15}\text{N}$ CPMAS transfer, the ^1H $\pi/2$ pulse duration and the contact time were 2.75 μs and 3 ms, respectively. During the CP transfer, the ^1H RF nutation frequency was linearly ramped from 50 to 100 kHz, whereas the ^{15}N RF field amplitude was constant and equal to 45 kHz. SPINAL-64 ^1H decoupling was applied during the acquisition of ^{15}N spectra with an RF amplitude of 60 kHz. The $^1\text{H} \rightarrow ^{15}\text{N}$ CPMAS spectra were acquired with a recycle delay of 0.73 s. The number of transients and experimental times for the various samples are given in Table S2. The ^{15}N isotropic chemical shifts were referenced to nitromethane using the resonance of ^{15}N -labeled γ -glycine (−347.6 ppm) as a secondary reference[23, 24]. The $^1\text{H} \rightarrow ^{15}\text{N}$ CPMAS spectra were simulated using the DMfit software[25].

Results and discussion

The conventional $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CPMAS spectra of DOM shown in Fig. S1 were recorded in experimental times ranging from 15 to 23 h. They show resonances typical of riverine DOM[8, 26-28], including a broad peak ranging from 0 to 60 ppm assigned to aliphatic carbon sites, an intense signal at 72 ppm with a shoulder at 107 ppm produced by O-alkyl and anomeric groups in carbohydrates, a broad resonance with maximum at 130 ppm corresponding to aromatic and phenolic C sites and a carboxyl/amide signal at 175 ppm. The relative intensities of the various functional groups only weakly vary between the different samples. Hence, the local environments of ^{13}C nuclei remain mostly unchanged along the Seine estuary.

Nevertheless, a limitation of these conventional $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CPMAS experiments is the duration of these experiments. MAS DNP was used to circumvent this issue. For that purpose, these samples were impregnated with solutions of AMUPol[29] nitroxide biradicals, which is currently one of the most efficient polarizing agent for DNP-NMR experiments at 9.4 T and 100 K. We tested two different 10 mM AMUPol solutions, using either [$^2\text{H}_8$]-glycerol/[$^2\text{H}_2$]O (60/40 v/v) or [$^2\text{H}_6$]-dimethylsulfoxide (DMSO)/[$^2\text{H}_2$]O/H $_2$ O (78/14/8 w/w/w) mixtures as solvents. These solvents form glasses at 100 K and are partially or fully deuterated. Using a glass-forming deuterated solvent has been shown to be an efficient approach to improve the DNP enhancement[13, 30].

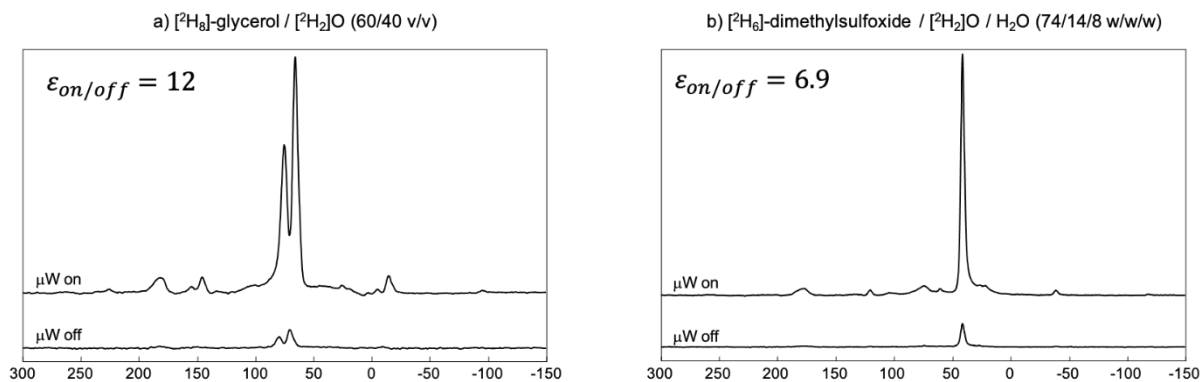


Figure 2. $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CPMAS NMR spectra with and without μW irradiation of DOM from Caudebec impregnated with 10 mM AMUPol solutions in (a) $[\text{H}_8]-\text{glycerol}/[\text{H}_2]\text{O}$ and (b) $[\text{H}_6]-\text{DMSO}/[\text{H}_2]\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ mixtures at 9.4 T and 110 K with a MAS frequency $\nu_r = 8$ kHz, CP contact time of 3.5 ms

Table 1. ^{13}C DNP-enhancement for the four samples impregnated with either AMUPol solutions in glycerol/water or DMSO/water. Enhancements $\epsilon_{\text{on/off}}$ are calculated by a comparison of the signal intensity with and without the microwaves on the peak resonating at 180 ppm on the ^{13}C spectrum for a spinning speed of 8 kHz.

	Caudebec	Tancarville	Fatouville	Honfleur
$\epsilon_{\text{on/off}}^{^{13}\text{C} (180 \text{ ppm})}$ glycerol/water	12	4	4.5	4
$\epsilon_{\text{on/off}}^{^{13}\text{C} (180 \text{ ppm})}$ DMSO/water	6.9	N/A	1.8	3.4

Fig. 2 shows the $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CPMAS spectra of DOM from Caudebec impregnated with AMUPol solutions. DNP enhances the ^{13}C NMR signals of DOM and the solvent by transferring the polarization of unpaired electrons to protons. This DNP-enhanced ^1H polarization is subsequently transferred to ^{13}C nuclei by CPMAS. For instance, DNP enhances the ^{13}C signal at 180 ppm assigned to carboxyl and amide sites by a factor $\epsilon_{\text{on/off}} = 12$, i.e., an acceleration factor of 144 in acquisition time, for the DOM from Caudebec impregnated with AMUPol solution in glycerol/water (Fig. 2a). In practice, the DNP-enhanced $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CPMAS spectrum of DOM from Caudebec was acquired in 7 min, instead of 22 h for the conventional spectrum of Fig. S1a. Table 1 reports DNP enhancements of this signal for the other samples. These enhancements are lower than 6 for the DOM collected downstream of Caudebec for both samples impregnated with glycerol/water and DMSO/water mixtures. The DNP enhancement has been reported to decrease when the size of the particles increases[31]. The size of the DOM material resulting from the isolation and desalting by reverse osmosis/electrodialysis was investigated by SEM and we noted an increase in the particle size downward the estuary (Fig. 3), which may be responsible for the decrease in DNP efficiency. These $\epsilon_{\text{on/off}}$ values measured for Seine DOM samples are comparable to those previously measured for DOM of Siberian rivers (5 to 10) with DMSO/water solutions of AMUPOL[14]. Furthermore, both the $\epsilon_{\text{on/off}}$ factors and the mass sensitivity, defined as the signal-to-noise ratio per square root of unit of time for a constant mass of sample, were higher for glycerol/water than DMSO/water. For instance, for DNP-enhanced $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CPMAS experiments on DOM from Caudebec, the mass sensitivity was equal to 90 and 40 $\text{s}^{-1/2} \cdot \text{g}^{-1}$ when the sample was impregnated with glycerol/water and DMSO/water, respectively. Due to a very low amount of DOM from Tancarville (Table S1), this

sample could only be impregnated with one AMUPol solution. The glycerol/water solution was chosen as it yielded higher sensitivity for DOM from Caudebec.

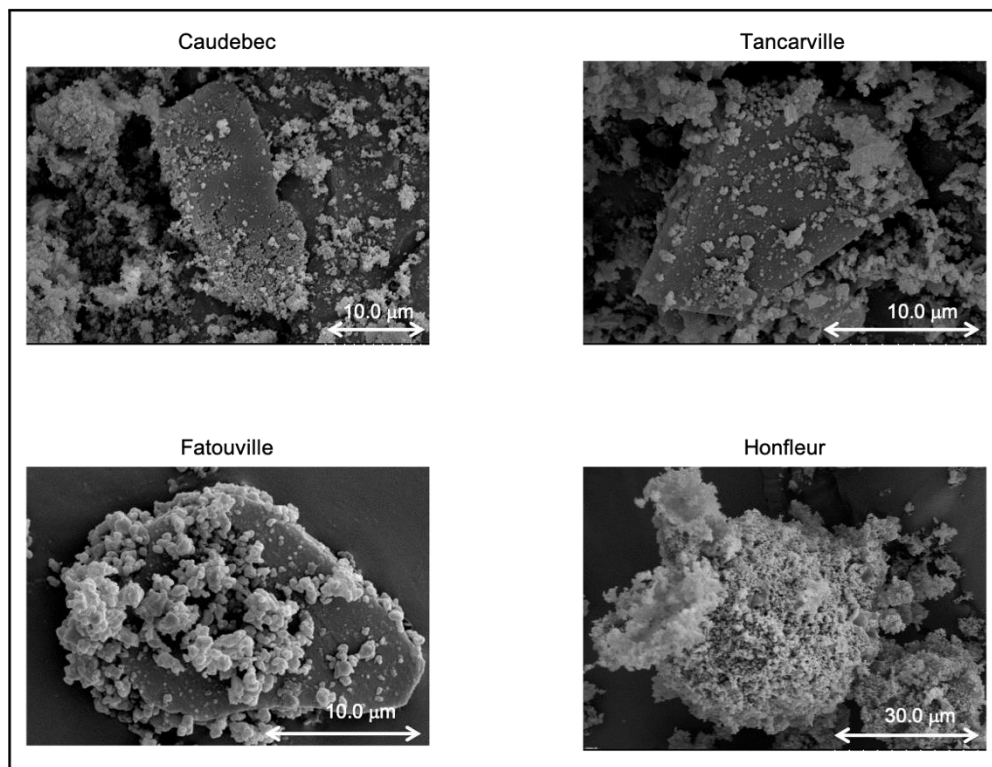


Figure 3. SEM images of DOM from Caudebec, Tancarville, Fatouville and Honfleur. The magnification are x3000 for Caudebec, x5000 for Tancarville and Fatouville x5000 and x1500 for Honfleur.

Table 2. Average size and standard deviation for each compound calculated by averaging the sizes of 20 particles

	Average size (μm^2)	Standard deviation (μm^2)
Caudebec	230	10
Tancarville	150	6
Fatouville	425	14
Honfleur	2,500	27

Fig. 4 shows the DNP-enhanced $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CPMAS spectra with a contact time of 3.5 ms of DOM impregnated with AMUPol solutions. Despite the use of deuterated solvents, limiting the ^1H - ^{13}C polarization transfer, the spectra are dominated by the ^{13}C NMR signals of the solvent, overlapping the DOM signals. However, the regions of the DOM spectrum masked by the solvent signal depend on the solvent. For the samples impregnated with glycerol/water mixture, the ^{13}C signals at 75 and 62 ppm assigned to the 2-C and 1,2-C sites of glycerol overlap with those of O-alkyl signals of DOM, whereas for the samples impregnated with DMSO/water mixture, the ^{13}C signal of DMSO at 41 ppm is superimposed on that of the aliphatic groups. Nevertheless, the ^{13}C signals of carboxyl/amide, anomeric and aliphatic functionalities can be observed for both solvents, whereas the ^{13}C signal of the O-alkyl group is clearly resolved for the samples impregnated with DMSO/water mixture. As shown in Fig. 5, the ^{13}C signal of deuterated glycerol and DMSO can be reduced by using short contact time in CPMAS in order to selectively transfer the DNP-enhanced ^1H polarization to the protonated ^{13}C sites of the DOM, but not to the deuterated ^{13}C nuclei of the

solvent[32, 33]. Nevertheless, this approach prevents the observation of the carboxyl and amide sites, which are also not protonated.

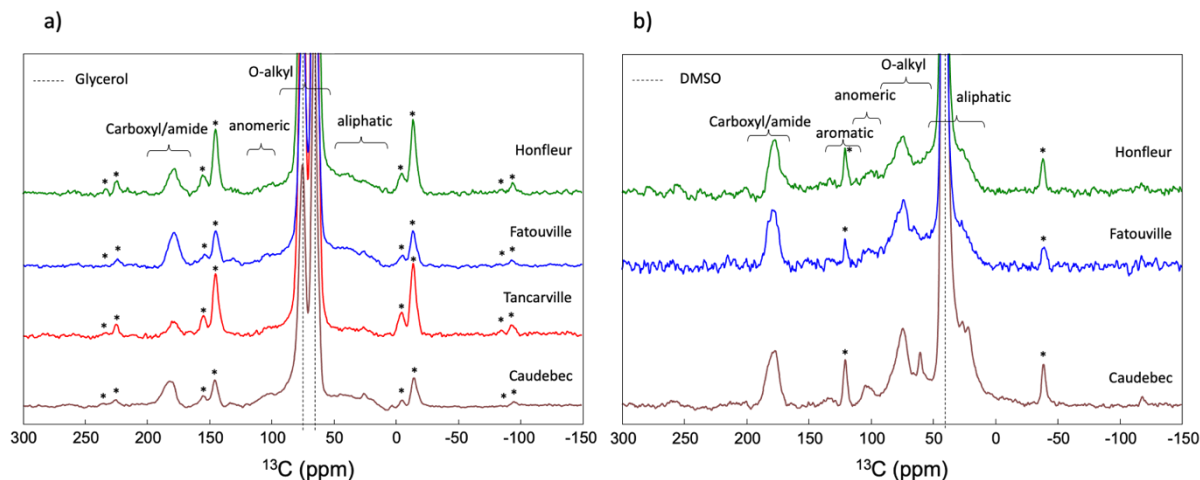


Figure 4. 1D $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CPMAS DNP NMR spectra of DOM from Caudebec (brown), Tancarville (red), Fatouville (blue) and Honfleur (green) impregnated with 10 mM AMUPol solutions in (a) $[\text{D}_8]\text{-glycerol}/[\text{D}_2]\text{O}$ and (b) $[\text{D}_6]\text{-DMSO}/[\text{D}_2]\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ mixtures at 9.4 T and 110 K with a MAS frequency $\nu_r = 8$ kHz, CP contact time of 3.5 ms and microwave irradiation. Asterisks denote the spinning sidebands. It should be noticed that a spinning speed of 10 kHz was also tested [not shown] in order to check that the spinning sidebands of the carbonyl group do not overlap with the aliphatic resonances.

The relative intensities of the different ^{13}C sites in Figs. 4 and 5 are similar for the different DOM samples. This observation is consistent with the conventional $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CPMAS spectra of Fig. S1 and confirms that the local environment of ^{13}C nuclei in DOM is mostly unchanged along the Seine estuary. This agreement between conventional and DNP-enhanced NMR spectra indicates notably that the impregnation with AMUPol solution does not alter the atomic-level structure of DOM. Although DNP-enhanced and conventional $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CPMAS spectra provide similar information, DNP accelerates the acquisition of the ^{13}C signals by two orders of magnitude with respect to conventional NMR.

After having optimized and validated the use of DNP for the observation of ^{13}C nuclei in estuarine DOM, we investigated how the sensitivity gain provided by DNP can facilitate the detection of ^{15}N NMR signals of these samples. The NMR detection of this isotope is challenging owing to (i) the low natural abundance of ^{15}N isotope (0.37%), (ii) to the low nitrogen content in the DOM (< 1%) and (iii) the low amount of sample (Table S2). To the best of our knowledge, DNP has never been applied to accelerate the acquisition of ^{15}N NMR spectra of DOM. In DNP-enhanced $^1\text{H} \rightarrow ^{15}\text{N}$ CPMAS spectra, the cross-polarization transfers the DNP-enhanced ^1H polarization to the nearby ^{15}N nuclei and hence, the DNP enhancements for $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ and $^1\text{H} \rightarrow ^{15}\text{N}$ CPMAS experiments are expected to be similar. Given the higher DNP enhancement and mass sensitivity for the glycerol/water mixture in the case of $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CPMAS spectra, $^1\text{H} \rightarrow ^{15}\text{N}$ CPMAS spectra were only acquired for DOM samples impregnated with glycerol/water mixture (see Fig. 6).

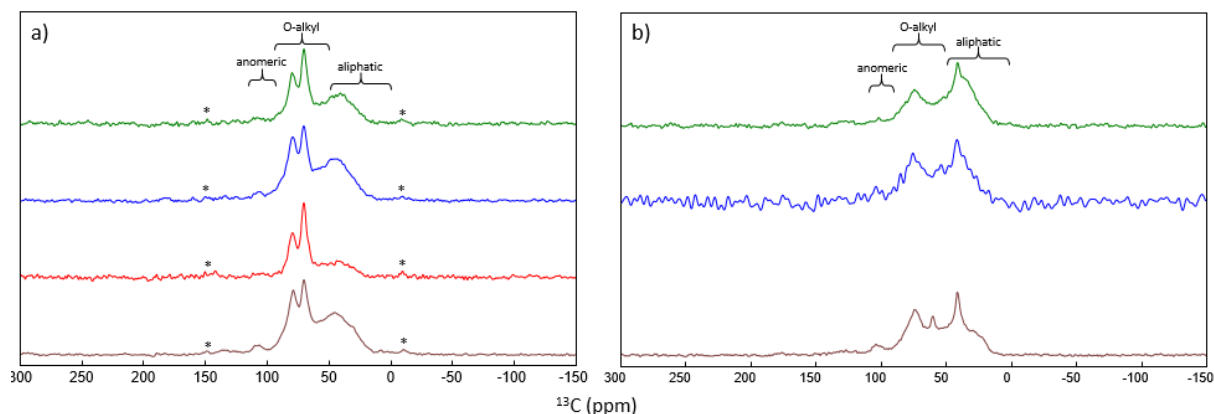


Figure 5. 1D DNP-enhanced $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CPMAS NMR spectra of DOM from Caudebec (brown), Tancarville (red), Fatouville (blue) and Honfleur (green) impregnated with 10 mM AMUPol solutions in (a) $[\text{D}_8]\text{-glycerol}/[\text{D}_2]\text{O}$ and (b) $[\text{D}_6]\text{-DMSO}/[\text{D}_2]\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ mixtures at 9.4 T and 110 K with a MAS frequency $\nu_r = 8$ kHz, CP contact time of 50 μs and microwave irradiation. Asterisks denote the spinning sidebands.

Sensitivity enhancement provided by DNP allows the detection of ^{15}N signals of these isotopically unmodified DOM within a reasonable experimental time (≤ 64 h), in spite of the low N/C atomic ratios (Tables 3 and S2, the organic and nitrogen contents of investigated DOM samples were determined by elemental analysis). Assuming similar sensitivity enhancements due to DNP for $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ and $^1\text{H} \rightarrow ^{15}\text{N}$ CPMAS experiments, the latter would require more than a year without DNP. To the best of our knowledge, these spectra are the first DNP-enhanced ^{15}N NMR spectra of DOM reported so far. The $^1\text{H} \rightarrow ^{15}\text{N}$ CPMAS spectra are dominated by a peak resonating at ^{15}N isotropic chemical shift $\delta_{\text{iso}} \approx -259$ ppm assigned to amide group[24]. As seen in Table 4 and in Fig. 6, the broadening of this peak for the DOM from Fatouville and Honfleur indicates a larger distribution of local environments for the amide groups near the mouth of the Seine, where a decrease of the riverine vs. marine fraction of DOM occurs⁴. Furthermore, the ^{15}N spectrum of DOM from Caudebec exhibits a broad shoulder centred at -216 ppm, which could subsume the contributions of substituted pyrrole and pyrrole functional groups[24]. Nevertheless, as the signal-to-noise ratio of this broad shoulder is low, its absence for the DOM sampled at other sites may result from the lower DNP enhancements. It is noted that even though amide functional groups are dominant in soil, sediment or dissolved organic matter, pyrrole groups can also be observed. In riverine DOM, the relative abundance of pyrrolic vs. amide groups was shown to be dependent on the river[24]. The relative abundance of pyrrole groups in DOM was suggested to be dependent on diagenetic (i.e. degradation) processes. The DNP-enhanced $^1\text{H} \rightarrow ^{15}\text{N}$ CPMAS spectra provide information on the presence of amide group and their local environment, which cannot be obtained by $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CPMAS spectra since the ^{13}C signals of carboxyl and amide groups overlap.

Table 3. N/C ratio for the four samples determined by elemental analysis^[4].

	Caudebec	Tancarville	Fatouville	Honfleur
N/C ratio	0.0923	0.0927	0.0931	0.0814

Table 4. ^{15}N isotropic chemical shift and FWHM (full width at half maximum) used to simulate the 1D $^1\text{H} \rightarrow ^{15}\text{N}$ CPMAS spectra of Fig. 5 (see the simulated spectra shown in Fig. 6).

	Caudebec	Tancarville	Fatouville	Honfleur
δ_{iso} (ppm)	-216/-257	-261	-259	-257
FWHM (Hz)	2043/631	600	973	1100

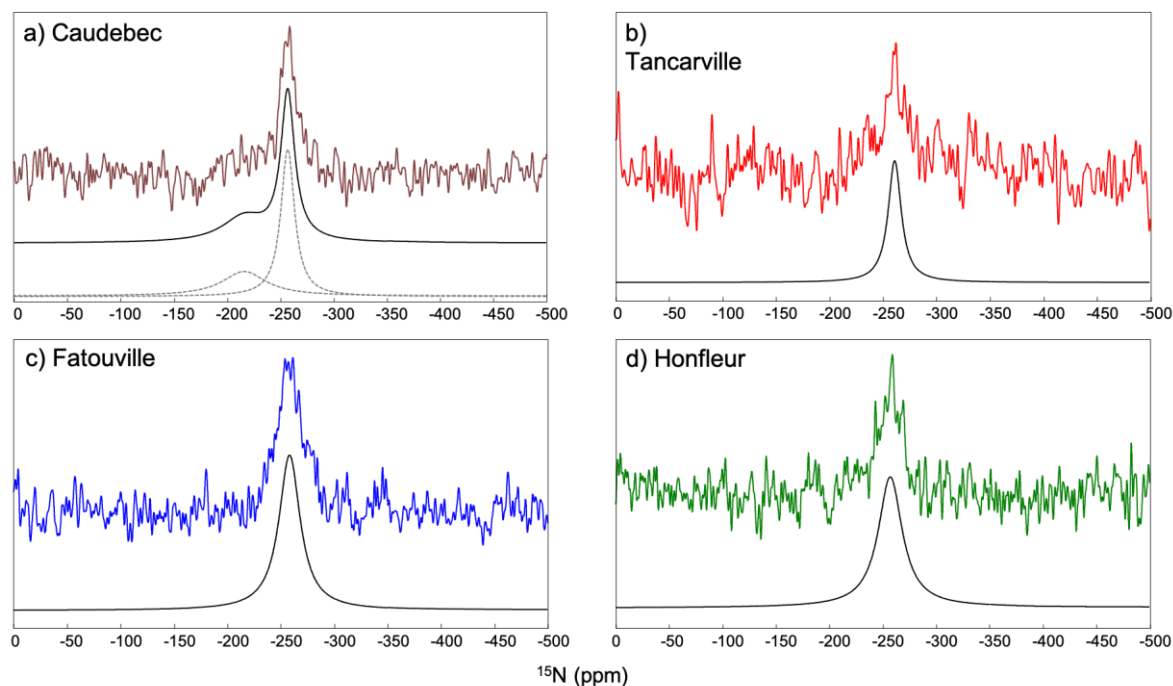


Figure 6. Experimental (blue) and simulated (red) DNP-enhanced $^1\text{H} \rightarrow ^{15}\text{N}$ CPMAS spectra of DOM from (a) Caudebec, (b) Tancarville, (c) Fatouville and (d) Honfleur impregnated with 10 mM AMUPol solution in $[\text{}^2\text{H}_8]\text{-glycerol}/[\text{}^2\text{H}_2]\text{O}$ mixture and with microwave irradiation. The spectra b, c and d were simulated with one component, whereas the spectrum a was simulated with one component. The NMR parameters of the simulated spectra are reported in Table 4. The full lines correspond to the DMFit simulation of the spectrum, while the dashed lines for the Caudebec spectrum represent the two components.

Conclusion

We applied DNP-enhanced ^{13}C and ^{15}N NMR spectroscopy to probe the functional groups in DOM collected along the three parts of the Seine estuary (the upstream zone, the maximum of turbidity zone and the downstream zone). DNP experiments were optimized and validated on $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ CPMAS experiments. These DNP-enhanced ^{13}C NMR spectra indicate in agreement with conventional ^{13}C NMR spectra that the nature and the proportion of the different functional groups in DOM are unmodified in the different zones of the Seine estuary. Furthermore, we demonstrated for the first time the possibility using DNP under MAS to detect ^{15}N NMR signals of DOM samples, which contain low fraction of nitrogen atoms and are not amenable to ^{15}N isotopic enrichment. These NMR spectra show that most of nitrogen atoms in DOM are in the amide form. In addition, these NMR data indicate a broader distribution in the local environment of nitrogen atoms in DOM collected near the mouth of the Seine. The structural insights provided by DNP-enhanced ^{15}N NMR cannot be retrieved from the ^{13}C NMR spectra because of the overlap between ^{13}C carboxyl and amide NMR signals.

Acknowledgments

The Chevreul Institute (FR 2638), Ministère de l'Enseignement Supérieur, de la Recherche et de l'Innovation, Hauts-de-France Region, and FEDER are acknowledged for supporting and funding partially this work. Financial support from the contract Isite ULNE : MOFFIN-OPE-2019-43-5400 is gratefully acknowledged. We thank the GIP Seine-Aval through the funding of the MOSAIC project (2014-2017) during which the Seine estuary samples were collected. Alexandre Thibault, Edith Parlanti and Mahaut Sourzac are thanked for the collection and preparation of the DOM samples. V.K. acknowledges financial support by the AvH society.

Keywords

^{13}C , ^{15}N , DNP, DOM, Seine estuary

References

- [1] J. J. Middelburg, P. M. J. Herman *Mar. Chem.* **2007**, *106*, 127-147.
- [2] H. A. N. Abdulla, E. C. Minor, R. F. Dias, P. G. Hatcher *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2013**, *118*, 231-246.
- [3] H. A. N. Abdulla, E. C. Minor, R. F. Dias, P. G. Hatcher *Geochim. Cosmochim. Acta.* **2010**, *74*, 3815-3838.
- [4] A. Thibault, S. Derenne, E. Parlanti, C. Anquetil, M. Sourzac, H. Budzinski, L. Fuster, A. Laverman, C. Roose-Amsaleg, E. Viollier, A. Huguet *Mari. Chem.* **2019**, *212*, 108-119.
- [5] J. E. Bauer, T. S. Bianchi *Treatise on Estuarine and Coastal Science, Vol 5: Biogeochemistry.* **2011**, 7-67.
- [6] H. Knicker *Org. Geochem.* **2011**, *42*, 867-890.
- [7] A. J. Simpson, D. J. McNally, M. J. Simpson *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2011**, *58*, 97-175.
- [8] J. D. Mao, X. Y. Cao, D. C. Olk, W. Y. Chu, K. Schmidt-Rohr *Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **2017**, *100*, 17-51.
- [9] M. McCarthy, T. Pratum, J. Hedges, R. Benner *Nature.* **1997**, *390*, 150-154.
- [10] L. I. Aluwihare, D. J. Repeta, S. Pantoja, C. G. Johnson *Science.* **2005**, *308*, 1007-1010.
- [11] K. A. Thorn, L. G. Cox *Org. Geochem.* **2009**, *40*, 484-499.
- [12] D. A. Hall, D. C. Maus, G. J. Gerfen, S. J. Inati, L. R. Becerra, F. W. Dahlquist, R. G. Griffin *Science.* **1997**, *276*, 930-932.
- [13] A. G. M. Rankin, J. Trebosc, F. Pourpoint, J. P. Amoureux, O. Lafon *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2019**, *101*, 116-143.
- [14] F. Pourpoint, J. Templier, C. Anquetil, H. Vezin, J. Trébosc, X. Trivelli, F. Chabaux, O. S. Pokrovsky, A. S. Prokushkin, J. P. Amoureux, O. Lafon, S. Derenne *Chem. Geol.* **2017**, *452*, 1-8.
- [15] A. J. Rossini, A. Zagdoun, M. Lelli, J. Canivet, S. Aguado, O. Ouari, P. Tordo, M. Rosay, W. E. Maas, C. Coperet, D. Farrusseng, L. Emsley, A. Lesage *Angew. Chem-Int. Ed.* **2012**, *51*, 123-127.
- [16] A. J. Rossini, C. M. Widdifield, A. Zagdoun, M. Lelli, M. Schwarzwaelder, C. Coperet, A. Lesage, L. Emsley *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2324-2334.

- [17] T. Gutmann, J. Q. Liu, N. Rothermel, Y. P. Xu, E. Jaumann, M. Werner, H. Breitzke, S. T. Sigurdsson, G. Buntkowsky *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3798-3805.
- [18] A. S. L. Thankamony, C. Lion, F. Pourpoint, B. Singh, A. J. P. Linde, D. Carnevale, G. Bodenhausen, H. Vezin, O. Lafon, V. Polshettiwar *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2015**, *54*, 2190-2193.
- [19] S. Gratz, M. de Olivera, T. Gutmann, L. Borchardt *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 23307-23314.
- [20] F. Blanc, S. Y. Chong, T. O. McDonald, D. J. Adams, S. Pawsey, M. A. Caporini, A. I. Cooper *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15290-15293.
- [21] M. Rosay, L. Tometich, S. Pawsey, R. Bader, R. Schauwecker, M. Blank, P. M. Borchard, S. R. Cauffman, K. L. Felch, R. T. Weber, R. J. Temkin, R. G. Griffin, W. E. Maas *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 5850-5860.
- [22] B. M. Fung, A. K. Khitrin, K. Ermolaev *J. Magn. Reson.* **2000**, *142*, 97-101.
- [23] P. Bertani, J. Raya, B. Bechinger *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2014**, *61-62*, 15-18.
- [24] J. Templier, F. Miserque, N. Barre, F. Mercier, J. P. Croue, S. Derenne *J. Anal. Appl. Pyrol.* **2012**, *97*, 62-72.
- [25] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calve, B. Alonso, J. O. Durand, B. Bujoli, Z. H. Gan, G. Hoatson *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 70-76.
- [26] E. Kaiser, A. J. Simpson, K. J. Dria, B. Sulzberger, P. G. Hatcher *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 2929-2935.
- [27] J. Templier, S. Derenne, J. P. Croue, C. Largeau *Org. Geochem.* **2005**, *36*, 1418-1442.
- [28] P. Conte, C. Abbate, A. Baglieri, M. Negre, C. De Pasquale, G. Alonzo, M. Gennari *Org. Geochem.* **2011**, *42*, 972-977.
- [29] C. Sauvée, M. Rosay, G. Casano, F. Aussenac, R. T. Weber, O. Ouari, P. Tordo *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2013**, *52*, 10858-10861.
- [30] M. M. Rosay, **2001**, Sensitivity-enhanced Nuclear Magnetic Resonance of biological solids, Thesis, Massachusetts Institute of Technology.
<http://dspace.mit.edu/handle/1721.1/119613>
- [31] A. C. Pinon, J. Schlagnitweit, P. Berruyer, A. J. Rossini, M. Lelli, E. Socie, M. X. Tang, T. Pham, A. Lesage, S. Schantz, L. Emsley *J. Phys. Chem. C.* **2017**, *121*, 15993-16005.
- [32] D. Lee, S. R. Chaudhari, G. De Paepe *J. Magn. Reson.* **2017**, *278*, 60-66.
- [33] J. R. Yarava, S. R. Chaudhari, A. J. Rossini, A. Lesage, L. Emsley *J. Magn. Reson.* **2017**, *277*, 149-153.