

Université de Montréal

Matrices métallo-organiques modifiées pour l'intercalation du C<sub>60</sub>

par  
Maxime Trudel

Département de chimie,  
Faculté des arts et sciences

Mémoire présenté à la Faculté des études supérieures  
en vue de l'obtention du grade de M.Sc en chimie

Août, 2006

© Maxime Trudel



dd

3

USY

2007

V:009

Direction des bibliothèques

## AVIS

L'auteur a autorisé l'Université de Montréal à reproduire et diffuser, en totalité ou en partie, par quelque moyen que ce soit et sur quelque support que ce soit, et exclusivement à des fins non lucratives d'enseignement et de recherche, des copies de ce mémoire ou de cette thèse.

L'auteur et les coauteurs le cas échéant conservent la propriété du droit d'auteur et des droits moraux qui protègent ce document. Ni la thèse ou le mémoire, ni des extraits substantiels de ce document, ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans l'autorisation de l'auteur.

Afin de se conformer à la Loi canadienne sur la protection des renseignements personnels, quelques formulaires secondaires, coordonnées ou signatures intégrées au texte ont pu être enlevés de ce document. Bien que cela ait pu affecter la pagination, il n'y a aucun contenu manquant.

## NOTICE

The author of this thesis or dissertation has granted a nonexclusive license allowing Université de Montréal to reproduce and publish the document, in part or in whole, and in any format, solely for noncommercial educational and research purposes.

The author and co-authors if applicable retain copyright ownership and moral rights in this document. Neither the whole thesis or dissertation, nor substantial extracts from it, may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

In compliance with the Canadian Privacy Act some supporting forms, contact information or signatures may have been removed from the document. While this may affect the document page count, it does not represent any loss of content from the document.

Université de Montréal

Faculté des études supérieures

Ce mémoire intitulé :  
Matrices métallo-organiques modifiées pour l'intercalation du C<sub>60</sub>

Présenté par :  
Maxime Trudel

a été évalué par un jury composé des personnes suivantes :

Matthias Ernzerhof  
président-rapporteur

Richard Martel  
directeur de recherche

Michel Côté  
membre du jury

## SOMMAIRE

La synthèse et la caractérisation de nouvelles structures résultant de l'assemblage du  $C_{60}$  et de matrices métallo-organiques sont présentées. Une série de MOFs (Metallo-Organic Frameworks) de différentes symétries a été synthétisée et caractérisée par des méthodes physiques. Quelques unes de ces structures ont été remplies de  $C_{60}$  dans le but d'atteindre une incorporation optimale. Trois stratégies d'incorporation ont été explorées : (1) l'échange de solvant mère par une solution de fullerène, (2) la synthèse des matrices avec la présence de  $C_{60}$  in situ et (3) l'incorporation physique par sublimation dans un système sous-vide. À ce jour, nous avons synthétisé avec succès plusieurs matrices métallo-organiques dont la caractérisation par analyse élémentaire estime un niveau d'incorporation de  $C_{60}$  de 1 % via la méthode (2). Les résultats préliminaires avec la méthode d'incorporation (3) indiquent une amélioration significative du taux d'incorporation. De plus, les spectroscopies d'absorption, de fluorescence et de Raman sont utilisées pour investiguer ces structures. Ce nouveau matériau hybride devrait, selon des calculs *ab initio*, influencer la température de transition critique de supraconductivité du  $C_{60}$  dopé.

Mots clefs :  $C_{60}$ , fullerène, matrices métallo-organique.

**ABSTRACT**

The synthesis and characterization of C<sub>60</sub> filled metallo-organic frameworks (MOF) are presented. A series of MOF were synthesized with different pore sizes. Some were filled with C<sub>60</sub> inside their structures with an optimum yield. Three incorporation strategies were explored: (1) solvent exchange by a fullerene solution, (2) making the synthesis *in situ* with the C<sub>60</sub> and (3) physical incorporation by high vacuum sublimation. At the present time, a selection of organo-metallic cages was successfully synthesized in which characterization by elementary analysis permits to estimate a level of incorporation of around 1 % C<sub>60</sub> using method (2). Preliminary results using method (3) indicate significant improvement of the yield. Absorbance, fluorescence, and Raman spectroscopy are used to investigate these structures. This new hybrid material is predicted by *ab initio* calculations to affect the optical properties of C<sub>60</sub> solid as well as the superconducting transition temperature of doped C<sub>60</sub>.

Keywords : C<sub>60</sub>, fullerene, Metal-Organic Frameworks.

## REMERCIEMENT

J'aimerais remercier mon directeur de recherche, Richard Martel, pour son soutien scientifique, financier et moral tout au long de ce projet. Je remercie également les membres de mon groupe de recherche ainsi que ceux du groupe de recherche de Michel Côté pour leur support.

## TABLE DES MATIÈRES

<b>CHAPITRE I</b> .....	<b>12</b>
<b>CONTEXTE THÉORIQUE SUR LE C<sub>60</sub></b> .....	<b>12</b>
<b>1.1. INTRODUCTION</b> .....	<b>13</b>
<b>1.2. DESCRIPTION DU C<sub>60</sub></b> .....	<b>14</b>
<b>1.3. STRUCTURE ÉLECTRONIQUE</b> .....	<b>16</b>
1.3.1. AU NIVEAU ATOMIQUE .....	16
1.3.2. AU NIVEAU MOLÉCULAIRE .....	17
1.3.3 AU NIVEAU CRISTALLIN.....	20
<b>1.4. PROPRIÉTÉS OPTIQUES</b> .....	<b>24</b>
<b>1.5. SUPRACONDUCTIVITÉ</b> .....	<b>26</b>
<b>1.6. OBJECTIF</b> .....	<b>28</b>
<b>1.7. PLAN DU TRAVAIL</b> .....	<b>31</b>
 <b>CHAPITRE II :</b> .....	 <b>33</b>
 <b>MATRICES MÉTALLO-ORGANIQUES</b> .....	 <b>33</b>
<b>2.1 INTRODUCTION AUX MATRICES MÉTALLO-ORGANIQUES</b> .....	<b>34</b>
<b>2.2. DESCRIPTION ET PRÉSENTATION MATRICES MÉTALLO-ORGANIQUES</b> .....	<b>36</b>
<b>2.3. PARTIE EXPÉRIIMENTALE</b> .....	<b>43</b>
2.3.2. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE DES MATRICES.....	46
2.3.2.1 PROTOCOLE DE SYNTHÈSE POUR LES MATRICES DE ZN <sub>4</sub> O(LIGANDS – DICARBOXY) <sub>3</sub> .....	46
2.3.2.2. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE POUR LES MATRICES DE ZN <sub>4</sub> O( LIGAND - TRICARBOXY) <sub>3</sub> :.....	47
2.3.2.3. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE POUR LES MATRICES DE ZN <sub>3</sub> (LIGAND-DICARBOXY) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> .....	48
2.3.2.4. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE POUR LES MATRICES DE ZN(LIGAND-DICARBOXY)(DMF)(H <sub>2</sub> O) .....	48
2.3.2.5. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE POUR LES MATRICES DE CU <sub>3</sub> (LIGAND-TRICARBOXY) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> .....	49
2.3.2.6. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE POUR LES MATRICES DE LANTHANIDE LA(BYPY) <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	49
<b>2.4. DISCUSSION SUR LES RÉSULTATS OBTENUS</b> .....	<b>51</b>
2.4.1. RÉSULTATS SUR LES MATRICES DE TYPE ZN <sub>4</sub> O(LIGANDS – DICARBOXY) <sub>3</sub> .....	51
2.4.2. EXPLORATION DES AUTRES STRUCTURES POSSIBLES .....	59
2.4.2.1. RÉSULTATS SUR LES MATRICES DE TYPE ZN <sub>4</sub> O( LIGAND - TRICARBOXY) <sub>3</sub> .....	59
2.4.2.2. RÉSULTATS SUR LES MATRICES DE TYPE ZN <sub>3</sub> (LIGAND-DICARBOXY) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> .....	60
2.4.2.3. RÉSULTATS SUR LES MATRICES DE TYPE ZN(LIGAND-DICARBOXY)(DMF)(H <sub>2</sub> O) .....	61
2.4.2.4. RÉSULTATS SUR LES MATRICES DE TYPE LANTHANIDE LA(BYPY) <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	63
2.4.3. GÉNÉRALITÉS SUR LES RÉSULTATS OBTENUS.....	64
<b>2.5. DISCUSSION SUR LA CHIMIE DES MATRICES MÉTALLO-ORGANIQUE</b> .....	<b>67</b>
2.5.1. COORDINATION DES MÉTAUX DE TRANSITION .....	67
2.5.2. MÉCANISME DE LA RÉACTION .....	69
2.5.3. PARAMÈTRE DE LA RÉACTION .....	70
2.5.4. STRUCTURE DU LIGAND ORGANIQUE.....	74
<b>2.6. CONCLUSION</b> .....	<b>76</b>

<b><u>CHAPITRE III :</u></b> .....	77
<b><u>STANDARD DE C<sub>60</sub> &amp; INCORPORATION</u></b> .....	77
<b>3.1. INTRODUCTION À L'INCORPORATION DU C<sub>60</sub> DANS LES MATRICES MÉTALLO-ORGANIQUES</b> .....	78
<b>3.2. PARTIE EXPÉRIMENTALE</b> .....	80
3.2.1. PROTOCOLES D'INCORPORATIONS DU C <sub>60</sub> .....	81
3.2.2. PROTOCOLE DE FABRICATION DE L'ÉCHANTILLON STANDARD DE C <sub>60</sub> .....	86
<b>3.3. DISCUSSION SUR LES RÉSULTATS OBTENUS</b> .....	88
3.3.1. RÉSULTATS SUR L'ÉCHANTILLON STANDARD DE C <sub>60</sub> .....	88
3.3.2. RÉSULTATS DE L'INCORPORATION DU C <sub>60</sub> .....	93
<b><u>CHAPITRE IV</u></b> .....	108
<b><u>CONCLUSION</u></b> .....	108
<b><u>RÉFÉRENCES</u></b> .....	112
<b><u>ANNEXE</u></b> .....	xi
A.1. RÉSULTATS SUR LA MATRICE DE ZN <sub>4</sub> O(2,6-DICARBOXYNAPHTHALÈNE) <sub>3</sub> .....	xii
A.2. RÉSULTATS SUR LA MATRICE DE ZN <sub>4</sub> O(DICARBOXYACÉTYLÈNE) <sub>3</sub> .....	xiii
A.3. RÉSULTATS SUR LA MATRICE DE ZN <sub>4</sub> O( TRICARBOXYBENZÈNE) <sub>3</sub> : .....	xiv
A.4. RÉSULTATS SUR LA MATRICE DE ZN <sub>4</sub> O(BENZÈNETRICARBOXYBENZÈNE) <sub>3</sub> .....	xv
A.5. RÉSULTATS SUR LA MATRICE ZN <sub>3</sub> (BDC) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> .....	xvi
A.6. RÉSULTATS SUR LA MATRICE ZN <sub>3</sub> (NDC) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> .....	xvii
A.7. RÉSULTATS SUR LA MATRICE ZN <sub>2</sub> (BDC)(DMF).....	xviii
A.8. RÉSULTATS SUR LA MATRICE CU <sub>3</sub> (TMA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> .....	xix
A.9. RÉSULTATS SUR LA MATRICE DE LAL <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	xxiii
A.10. RÉSULTATS SUR LA MATRICE DE C <sub>60</sub> @ZN <sub>4</sub> O(BDC) <sub>3</sub> OBTENU VIA LA MÉTHODE 2 .....	xxi

## LISTE DES FIGURES

FIGURE 1 : EXEMPLE DE MOLÉCULES DE CARBONES TIRÉES.....	13
FIGURE 2 : STRUCTURE KÉKULÉ D'UNE MOLÉCULE DE $C_{60}$ .....	15
FIGURE 3 : CRISTAL CUBIQUE À FACE CENTRÉ. ....	15
FIGURE 4 : ZONE BRILLOUIN DU CRISTAL. ....	16
FIGURE 5 : ORBITALES $2p_{x,y,z}$ ET HYBRIDATION $sp^2$ . ....	16
FIGURE 6 : REPRÉSENTATION D'UNE LIAISON $C=C$ .....	17
FIGURE 7 : DIAGRAMME D'ÉNERGIE .....	19
FIGURE 8 : ORIENTATION DU $C_{60}$ DANS SON CRISTAL. ....	22
FIGURE 9 : DIAGRAMME D'ÉNERGIE POUR UN CRISTAL DE $C_{60}$ . ....	23
FIGURE 10 : DIAGRAMME ÉNERGÉTIQUE POUR UNE MOLECULE (GAUCHE), POUR UN CRISTAL (CENTRE) ET UN FOCUS SUR LA BANDE INTERDITE (DROITE). ....	24
FIGURE 11 : SPECTRE UV-VIS DU $C_{60}$ EN PHASE LIQUIDE. ....	25
FIGURE 12 : TRANSITION CRITIQUE DU SUPRACONDUCTEUR $K_3C_{60}$ .....	27
FIGURE 13 : REPRÉSENTATION DU TYPE DE STRUCTURES MOLÉCULAIRES ÉTUDIÉES. ....	29
FIGURE 14 : AUTO-ASSEMBLAGE DU $C_{60}$ DANS LES MATRICES DE $Zn_4O(1,4\text{-DICARBOXYBENZÈNE})_3$ (GAUCHE) ET DANS UNE MATRICE DE $Zn_4O(\text{DICARBOXYACÉTYLÈNE})_3$ .....	30
FIGURE 15 : EXEMPLE DE COMPLEXES MÉTALLIQUES DONNANT NAISSANCE À LA COORDINATION DE LIGANDS DIFFÉRENTS AFIN DE CRÉER DES RÉSEAUX EN UNE, DEUX OU TROIS DIMENSIONS .....	35
FIGURE 16 : EXEMPLE DE LIGANDS ORGANIQUES (A) BIDANTATE, (B) TRIDENDATE ET (C) TÉTRADENDATES. ....	36
FIGURE 17 : SÉRIE DE MOFs CUBIQUES .....	37
FIGURE 18 : CONSTRUCTION DE LA MATRICE TRIGONALE DE ZINC. ....	38
FIGURE 19 : CONSTRUCTION DE LA MATRICE DE ZINC EN FORME DE CANAUX .....	39
FIGURE 20 : CONSTRUCTION DE LA MATRICE DE ZINC EN DEUX DIMENSIONS. ....	39
FIGURE 21 : CONSTRUCTION DE LA MATRICE CUBIQUE DE CUIVRE.....	40
FIGURE 22 : CONSTRUCTION DE LA MATRICE DE LANTHANE. ....	41
FIGURE 23 : CONSTRUCTION DE LA MATRICE CUBIQUE DE ZINC. ....	42
FIGURE 24 : AMPOULE DE VERRE .....	43
FIGURE 25 : PRÉSENTATION DES CONTENANTS DE SYNTHÈSE .....	44
FIGURE 26 : MONTAGE EXPÉRIMENTALE POUR LA SYNTHÈSE PAR DIFFUSION LENTE EN PHASE DE VAPEUR.....	49
FIGURE 27 : SPECTRE RMN SOLIDE DU $Zn_4O(\text{BDC})_3$ SOLVATÉ.....	52
FIGURE 28 : IMAGE PAR MICROSCOPIE OPTIQUE DES CRISTAUX TYPIQUES OBTENUS PAR LA SYNTHÈSE .....	52
FIGURE 29 : MICROSCOPIE À BALAYAGE DE CRISTAUX DE $Zn_4O(\text{BDC})_3$ APRÈS SÈCHAGE. ....	53
FIGURE 30 : IMAGE AFM DE LA SURFACE D'UN CRISTAL SÈCHÉ.....	53
FIGURE 31 : ANALYSE TGA DE LA TEMPÉRATURE DE DÉCOMPOSITION DE LA MATRICE DE ZINC. ....	55
FIGURE 32 : pKa DE DIFFÉRENTS ACIDES DICARBOXYLIQUES .....	56
FIGURE 33 : POSSIBILITÉS DE COORDINATION DE L'OXYGÈNE AU ZINC .....	57
FIGURE 34 : STRUCTURE DU LIGAND $C_6H_4(\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H})_2$ .....	58
FIGURE 35 : SYNTHÈSE EN PASSANT PAR L'INTERMÉDIAIRE $Zn_4O(\text{CARBOXYBENZÈNE})_3$ .....	58
FIGURE 36 : IMAGES PAR MICROSCOPIE OPTIQUE DU $Zn_4O(\text{TMA})_3$ .....	60
FIGURE 37 : IMAGES PAR MICROSCOPIE OPTIQUE DES MATRICES PRISMATIQUES DE ZINC .....	61
FIGURE 38 : EMPILEMENT DES COMPLEXES MÉTALLIQUES DU $Zn(\text{BDC})(\text{DMF})(\text{H}_2\text{O})$ .....	62
FIGURE 39 : IMAGES PAR MICROSCOPIE OPTIQUE DES CRISTAUX OBTENUS AVEC UNE TEMPÉRATURE MAXIMALE DE $110^\circ\text{C}$ EN (A) ET $180^\circ\text{C}$ EN (B). ....	63
FIGURE 40 : ÉLARGISSEMENT DES PICS DE DIFFRACTION DE POUDRE .....	64
FIGURE 41 : ENCHEVÊTREMENT DES MAILLES POUR DES MATRICES CUBIQUE (A) ET TRIGONALE (B).....	65
FIGURE 42 : PHÉNOMÈNES RELIÉS À LA MONTÉE CAPILLAIRE. ....	66
FIGURE 43 : SCHEMA DES FRACTURES POSSIBLES SURVENUES LORS DU SÈCHAGE DE LA MATRICE SOLVATÉE.....	66
FIGURE 44 : HYBRIDATION DU ZINC DANS LES MATRICES CUBIQUES $Zn_4O(\text{L-COO}_2)_3$ .....	68
FIGURE 45 : HYBRIDATION DU CUIVRE DANS LES MATRICES CUBIQUES $Cu_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ .....	69
FIGURE 46 : DÉPROTONATION DES LIGANDS CARBOXYLIQUES.....	72
FIGURE 47 : EFFET DE L'AGITATION SUR LA TAILLE DES CRISTAUX .....	73
FIGURE 48 : REPRÉSENTATION SCHEMATIQUE DE L'ÉTAPE INITIATRICE DE NUCLÉATION .....	74

FIGURE 49 : AGRANDISSEMENT AU NIVEAU ATOMIQUE D'UNE PAROI DE VERRE $\text{SiO}_2$ ET D'UNE PAROI DE POLYTÉTRAFLUOROÉTHYLÈNE ( $-\text{[CF}_2\text{]}_n-$ )	74
FIGURE 50: COORDINATION DU LIGAND ORGANIQUE	75
FIGURE 51 : SCHÉMA DE PRINCIPE POUR LA NANO-CONDENSATION (A) ET LA NANO-EXTRACTION (B)	79
FIGURE 52 : TRIANGLES D’AFFINITÉS DES SOLVANTS POUR LES MÉTHODES DE NANO-CONDENSATION EN (A) ET DE NANO-EXTRACTION EN (B)	79
FIGURE 53 : COMPOSANTES DU FOUR	84
FIGURE 54 : PHOTOS DU FOUR POUR L’INCORPORATION PHYSIQUE DU $\text{C}_{60}$	84
FIGURE 55 : NOUVEAU COMPARTIMENT DE CHAUFFE DU $\text{C}_{60}$ EN (A) ET VIS SUSPENDUE EN (B)	85
FIGURE 56 : MONTAGE EXPÉRIMENTAL POUR L’ÉVAPORATION DU $\text{C}_{60}$	86
FIGURE 57 : IMAGE AFM DU FILME DE $\text{C}_{60}$	88
FIGURE 58 : SPECTRE RAMAN À 783 NM DU FILM DE $\text{C}_{60}$	89
FIGURE 59 : ÉTUDE RAMAN À 488 NM DU FILM DE $\text{C}_{60}$ MONTRANT LA DIMÉRISATION INDUITE PAR LE LASER	90
FIGURE 60 : ÉTUDE RAMAN DE LA DÉCOMPOSITION DU $\text{C}_{60}$	90
FIGURE 61 : SPECTRES UV-VIS D’UN MINCE FILM DE $\text{C}_{60}$ EN (A), DU $\text{C}_{60}$ DANS L’ACÉTONITRILE EN (B) ET DU $\text{C}_{60}$ DANS LE CHLOROBENZÈNE EN (C)	91
FIGURE 62 : SPECTRE DE DIFFRACTION D’UNE POUDRE DE $\text{C}_{60}$	92
FIGURE 63 : ÉTUDE COMBINÉE FT-IR / XDRP DE L’ÉCHANGE DE SOLVANT	95
FIGURE 64 : IMAGES PAR MICROSCOPIE OPTIQUE DU SUIVIE DES MÉTHODES D’ÉCHANGE DE SOLVANT	96
FIGURE 65 : IMAGES PAR MICROSCOPIE OPTIQUE DU $\text{C}_{60}$ @MOF OBTENU VIA UNE INCORPORATION PENDANT LA SYNTHÈSE DU $\text{Zn}_4\text{O(BDC)}_3$	97
FIGURE 66 : SPECTRES DE FLUORESCENCE DU $\text{Zn}_4\text{O(BDC)}_3$ ET DU $\text{C}_{60}$ @ $\text{Zn}_4\text{O(BDC)}_3$	98
FIGURE 67: SCHÉMA DE PRINCIPE DE LA LUMINESCENCE	99
FIGURE 68 : SPECTRES UV-VIS DU $\text{C}_{60}$ @ $\text{Zn}_4\text{O(BDC)}_3$ ET COMPARAISON AVEC LE $\text{Zn}_4\text{O(BDC)}_3$	100
FIGURE 69 : SPECTRES UV-VIS DU $\text{C}_{60}$ @ $\text{Zn}_4\text{O(NDC)}_3$ ET COMPARAISON AVEC LE $\text{Zn}_4\text{O(NDC)}_3$	100
FIGURE 70 : ÉTUDE DU REMPLISSAGE PAR DIFFRACTION DE POUDRE	101
FIGURE 71 : ÉTUDE DE L’INCORPORATION PAR RMN SOLIDE DU CARBONE	102
FIGURE 72 : ÉTUDE DE L’INCORPORATION PAR SPECTROSCOPIE RAMAN	103
FIGURE 73 : ÉTUDE RAMAN DE L’INCORPORATION SUR DES CRISTAUX NETTOYÉS RIGOREUSEMENT	104
FIGURE 74 : IMAGE PAR MICROSCOPIE OPTIQUE DES $\text{C}_{60}$ @MOFs VIA METHODE 3	105
FIGURE 75 : FLUORESCENCE DU $\text{C}_{60}$ @MOF OBTENU VIA METHODE 3	106
FIGURE 76 : ÉTUDE RAMAN DU $\text{C}_{60}$ @MOF OBTENU VIA METHODE 3	106
FIGURE 77 : ANALYSE TGA DU $\text{Zn}_4\text{O(NDC)}_3$	XII
FIGURE 78 : SPECTRE DE DIFFRACTION DE POUDRE SUR LES CRISTAUX DE $\text{Zn}_4\text{O(BDC)}_3$ OBTENUS PAR LA SYNTHÈSE AVEC UNE ÉTAPE INTERMÉDIAIRE	XIV
FIGURE 79 : INDICATION DE L’EMPLACEMENT DES PROTONS	XVI
FIGURE 80 : ANALYSE TGA DU $\text{Zn}_3(\text{BDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	XIX
FIGURE 81 : ANALYSE TGA DU $\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3$	XXII
FIGURE 82 : ANALYSE TGA DU $\text{La}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$	XXIV
FIGURE 83 : ANALYSE TGA DU $\text{C}_{60}$ @ $\text{Zn}_4\text{O(BDC)}_3$	XXV

## LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU I : TRANSITIONS PERMISES DU C <sub>60</sub> MOLÉCULAIRE .....	25
TABLEAU III : DONNÉES DE LA RÉACTION POUR LES MATRICES DE TYPE ZN <sub>4</sub> O(LIGANDS-DICARBOXY) .....	46
TABLEAU IV : DONNÉES DE LA RÉACTION POUR LES MATRICES DE TYPE ZN <sub>4</sub> O( LIGAND - TRICARBOXY) <sub>3</sub> .....	47
TABLEAU V : DONNÉES DE LA RÉACTION POUR LES MATRICES DE TYPE ZN <sub>3</sub> (LIGAND-DICARBOXY) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> .....	48
<b>TABLEAU VI : DONNÉES DE LA RÉACTION POUR LES MATRICES DE TYPE ZN(BDC)(DMF)(H<sub>2</sub>O)</b> .....	<b>48</b>
TABLEAU VII : DONNÉES DE DIFFRACTION DU ZN <sub>4</sub> O(BDC) <sub>3</sub> .....	54
TABLEAU VIII : DONNÉE DE DIFFRACTION DU ZN <sub>4</sub> O(NDC) <sub>3</sub> .....	XII
TABLEAU IX : DONNÉE DE DIFFRACTION DU ZN <sub>4</sub> O(NDC) <sub>3</sub> .....	XV
TABLEAU X : DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES POUR LE ZN <sub>4</sub> O( BENZÉNETRICARBOXYBENZÈNE) <sub>3</sub> .....	XVII
TABLEAU XI : DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES POUR LE ZN <sub>3</sub> (BDC) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> .....	XVIII
TABLEAU XII : DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES POUR LE ZN <sub>3</sub> (NDC) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> .....	XIX
TABLEAU XIII : DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES POUR LE ZN <sub>2</sub> (BDC)(DMF) .....	XX
TABLEAU XIV : DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES POUR LE CU <sub>3</sub> (TMA) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) .....	XXII
TABLEAU XV : DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES POUR LE LAL <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .....	XXIV

**ABRÉVIATIONS UTILISÉES**

**Bypy** : bipyridine

**BDC** : dicarboxybenzène (*benzenedicarboxy*)

**BTB** : Benzènetricarboxybenzène

**DEF** : Diethylformamide

**DMF** : Dimethylformamide

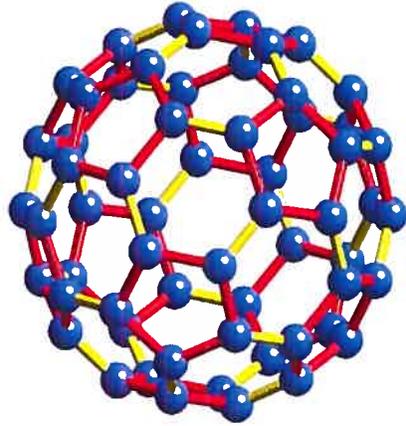
**MOF** : Metal Organic Frameworks

**NDC** : dicarboxynaphthalène (*naphthalenedicarboxy*)

**TMA** : tricarboxybenzène (*trimesic acid*)

# CHAPITRE I

## CONTEXTE THÉORIQUE SUR LE C<sub>60</sub>



## 1.1. INTRODUCTION

Le carbone a la possibilité de prendre de nombreuses formes notamment le graphite et le diamant. Les structures nanométriques du carbone font des petits agrégats de quelques atomes, des molécules de dizaines d'atomes jusqu'à des molécules de centaines de milliers d'atomes comme les nanotubes pouvant atteindre quelques micromètres de longueur.

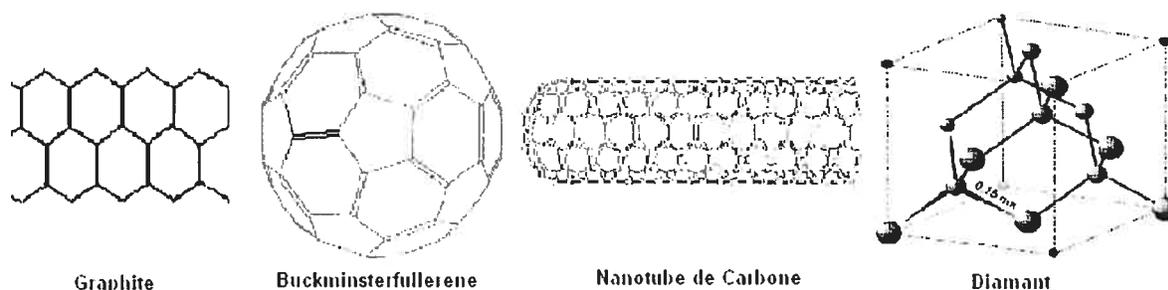


Figure 1 : Exemple de molécules de carbones tirées de [Haddon et al 1986, Poole et Owens 2003]

Le présent travail porte exclusivement sur le Buckminsterfullerène  $C_{60}$ . Cette molécule a été découverte en 1985 à travers une collaboration entre Harold W. Kroto de l'Université de Sussex en Angleterre et Robert F. Curl et Richard E. Smalley de l'Université Rice au Texas. Harold W. Kroto utilisait la spectroscopie micro-onde pour analyser la composition des étoiles riches en carbone tandis que Robert F. Curl et Richard E. Smalley étudiaient, par la même technique de caractérisation, les clusters de métaux. Ils ont réuni leurs efforts à l'Université de Rice qui avait les facilités permettant de travailler avec des lasers à haute énergie. Ce groupe a fait l'expérience de vaporiser du graphite par ablation laser et d'analyser les fragments de carbones, transportés par un flux d'hélium, par spectrométrie de masse atomique. En variant la pression d'hélium, ils ont pu détecter différentes molécules constituées de quelques à une centaine d'atomes de carbones, dont le  $C_{60}$ . [Kroto et al (1985), <http://scifun.chem.wisc.edu/chemweek/buckball/buckball.html>]

Depuis cette découverte, les  $C_{60}$  n'ont pas vraiment trouvé d'applications technologiques fabuleuses comme spéculées dans l'engouement suivant leur découverte. Toutefois, ils restent un sujet fort intéressant pour approfondir les connaissances fondamentales surtout dans le domaine

de la supraconductivité. Ils sont encore un sujet de recherche populaire dans des champs variés tel la biopharmacie, l'optique non-linéaire et l'électronique organique. En effet, les  $C_{60}$  sont de la grosseur typique des enzymes et il est possible de leur greffer un nombre impressionnant de groupements fonctionnels, c'est pour cette raison que leur capacité dans le transport des médicaments et leurs effets à long terme sur les systèmes biologiques sont étudiés. À ce qui a trait à leur application en optique, ils sont utilisés comme limiteurs pour protéger les matériaux des dommages causés par une irradiation intense étant donné leur absorption non-linéaire qui sature ainsi la lumière incidente lorsque l'exposition est allongée ou intensifiée. Le  $C_{60}$  trouve une place dans diverses applications électroniques pour optimiser des dispositifs déjà étudiés comme les transistors et les photodiodes. Sous sa forme solide, c'est un semi-conducteur comme la plupart des composants dans ce champ technologique. Il possède plusieurs qualités pour la micro-fabrication dont une affinité pour les surfaces de silicium et la possibilité d'utiliser les films comme résine négative en lithographie. Il améliore aussi la mobilité des porteurs positifs de certains polymères par sa présence en certaine quantité. [Dresselhaus et al. 1996, Gunnarsson 2004]

Dans un premier temps, une description détaillée du  $C_{60}$  au niveau des structures électroniques moléculaires et cristallines est faite dans le but de comprendre ses propriétés optoélectroniques. En second lieu, l'intérêt soulevé par les cristaux de fullerènes dans le domaine de la supraconductivité moléculaire est détaillé et servira de base à l'étude entreprise dans ce mémoire.

## 1.2. DESCRIPTION DU $C_{60}$

### 1.2.1. STRUCTURE MOLÉCULAIRE ET CRISTALLINE

La molécule de  $C_{60}$ , comme le nom l'indique, est composée de 60 carbones. Tous ces atomes sont identiques et sont situés à l'intersection entre un sommet d'un des douze pentagones et deux sommets de deux des vingt hexagones comme le montre la structure Kekulé de la figure 2. Le nom Kékulé provient du premier chercheur à avoir identifié la structure conjuguée du benzène.



Figure 2 : Structure Kékulé d'une molécule de  $C_{60}$ . [ R.C Haddon et al 1986]

Ces soixante atomes forment 90 liaisons conjuguées dont 30 sont partagées entre deux cycles à six membres avec une distance de 1,405 Å entre deux carbones et 60 sont partagées entre un cycle à cinq carbones et un cycle à six carbones et ont une longueur de 1,426 Å [ R.C Haddon et al 1986]. Le groupe de symétrie représentant la structure moléculaire en forme d'icosaèdre est  $I_h$ . Les molécules s'assemblent, à température ambiante, en un réseau cubique à face centrée de type  $Fm\bar{3}m$  comme le montre la figure 3. Le paramètre de maille est de 14,17 Å et la plus petite distance entre deux centres est de 10,02 Å. À une température sous la barre des 261 degrés Kelvin, il y a une transition de phase passant à cubique simple. [ Dresselhaus et al. 1996]

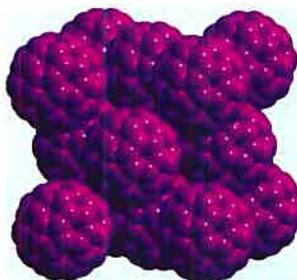


Figure 3 : Cristal cubique à face centrée. [ <http://www.godunov.com/Bucky/fullerene.html> ]

Pour le traitement de la structure électronique, l'espace réciproque est utilisé. Cet espace réciproque est défini en fonction du vecteur d'onde  $\vec{k}$ . La première zone de Brillouin est une représentation réduite de la zone étendue où les énergies orbitales du réseau sont fonctions de toutes les valeurs permises du vecteur d'onde. Les points de symétrie importants,  $\Gamma$  (le centre de zone), X, W et L, de la première zone de Brillouin pour un réseau fcc servent de repère dans l'espace réciproque. La figure 4 montre la relation spatiale entre ces points de repère (partie gauche) et l'espace réel (partie droite). Les indices de Miller (100), (010) et (001) sont les axes  $k_x$ ,  $k_y$  et  $k_z$  respectivement.

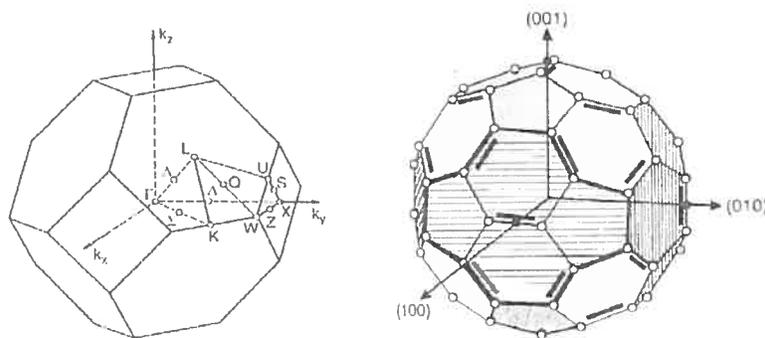


Figure 4 : Zone Brillouin du cristal. [ Poole et Owens 2003, Dresselhaus et al. 1996]

### 1.3. STRUCTURE ÉLECTRONIQUE

Cette partie montre le cheminement pour passer d'un atome de carbone à une molécule de  $C_{60}$  par les méthodes approximatives LCAO-OM (combinaison linéaire d'orbitales atomiques pour former des orbitales moléculaires) et la théorie d'Hückel. Avec ce premier modèle, il est possible de faire une description satisfaisante des propriétés du  $C_{60}$  en solution pour l'optique et les réactions d'oxydoréduction. Une fois la structure électronique moléculaire décrite, une application du modèle des liaisons fortes permet de sortir le diagramme des bandes d'énergie du réseau cristallin. Ce deuxième modèle est utilisé pour discuter des propriétés conductrices du  $C_{60}$ .

#### 1.3.1. AU NIVEAU ATOMIQUE

Le carbone a un numéro atomique de  $Z=6$ , donc il possède six électrons avec la configuration électronique  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Généralement, cette configuration est plutôt  $1s^2 2s^1 2p^3$ , où un électron de l'orbitale  $2s$  est promu dans une orbitale  $p$ .

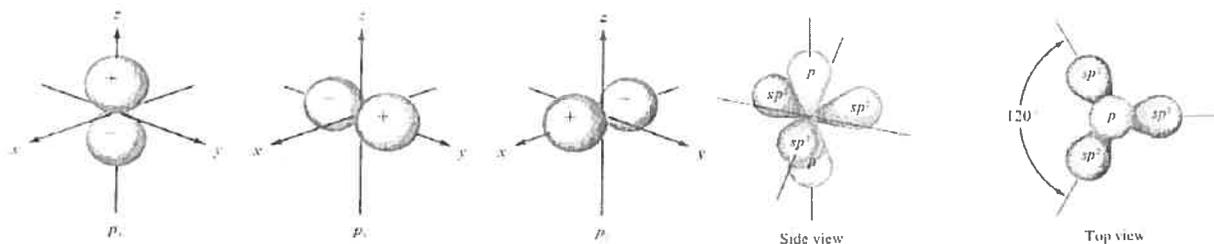


Figure 5 : Orbitales  $2p_{x,y,z}$  et hybridation  $sp^2$ . [McQuarrie, 1983]

Lorsqu'il y a double liaison entre deux carbones, le cas des systèmes conjugués comme celui de la figure 6, les orbitales  $2s$ ,  $2p_x$  et  $2p_y$  forment trois liaisons hybrides du type  $sp^2$ . Il peut ensuite y avoir un recouvrement de type  $\pi$ , provenant des orbitales  $p_z$  des atomes, menant à la délocalisation des électrons. Cette délocalisation stabilise le système en énergie comme le démontre la théorie des orbitales moléculaires d'Hückel. Cette théorie décrit, par des fonctions d'onde, les électrons  $\pi$  libres de mouvement dans un système de potentiel électrostatique fixe de liaisons  $\sigma$  entre les atomes. Ceci a permis, dans un premier temps, de modéliser et d'expliquer la stabilisation des énergies observées dans le cas des molécules de butadiène et de benzène. [McQuarrie, 1983]

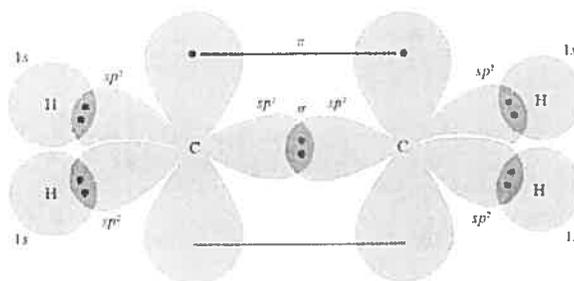


Figure 6 : Représentation d'une liaison C=C. [McQuarrie, 1983]

En remplaçant les atomes d'hydrogènes par des atomes de carbones sur la figure 6, le recouvrement des orbitales d'une hybridation  $sp^2$  ainsi que celui des orbitales  $p_z$  est représenté entre un carbone et ses trois voisins. Cependant, les angles impliqués sont légèrement différents étant donné la structure sphérique du fullerène.

### 1.3.2. AU NIVEAU MOLÉCULAIRE

Dans la molécule de  $C_{60}$ , il y a soixante atomes qui, chacun, possèdent quatre électrons de valence dont trois forment des liaisons  $\sigma(2s, 2p_x, 2p_y)$  et un électron ( $p_z$ ) forme la liaison  $\pi$ . Pour le reste du cheminement moléculaire et cristallin, la structure moléculaire et les liaisons  $\sigma$ , comme dans la méthode d'Hückel, sont fixes. Le focus est fait seulement sur les  $2p_z$  qui ont une intégrale de recouvrement négligeable avec les autres orbitales entre carbones voisins.

L'approximation CLOA-OM permet d'additionner chaque orbitale atomique ( $\psi_i$ ) des soixante carbones pour construire la structure électronique moléculaire ( $\Psi$ ).<sup>[McQuarrie, 1983, Atkins 2000]</sup>

$$\Psi = \sum_i C_i \psi_i \quad (1)$$

Ensuite, le principe variationnel est appliqué. Cette méthode utilise une fonction d'onde arbitraire d'essai pour calculer une énergie légèrement supérieure correspondant à la construction moléculaire.

$$E = \frac{\int \Psi^* H \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau} \quad (2)$$

La résolution de cette équation se fait à l'aide d'un déterminant séculaire. Ce déterminant comprend l'intégrale de coulomb ( $\alpha$ ), l'intégrale de résonance ( $\beta$ ) et l'intégrale de recouvrement (S) entre les orbitales atomiques. Ces intégrales représentent les différents paramètres qui influencent les énergies propres aux orbitales moléculaires. Les solutions de ce déterminant sont les énergies des orbitales moléculaires liantes et antiliantes provenant des orbitales atomiques  $p_z$  des soixante carbones.

Certaines approximations sont utiles pour résoudre plus simplement le déterminant séculaire. Les trois approximations, dites de Hückel, négligent les intégrales de recouvrement (S) et les intégrales de résonance entre atomes non-voisins, et posent que les autres intégrales de résonances égales au paramètre  $\beta$ .

La théorie d'Hückel s'applique généralement bien aux systèmes planaires, mais comporte des difficultés pour les systèmes à géométries différentes. Cependant, il est possible de faire une correction, en tenant compte des angles de l'icosaèdre, par l'approximation POAV ( $\pi$  orbital axis vector). Ce facteur de correction ( $\rho$ ) s'applique à l'intégrale de résonance ( $\beta$ ) par une multiplication ( $\rho\beta$ ). La figure 7 montre le diagramme des énergies résultantes de l'application de la théorie d'Hückel en trois dimensions en tenant compte de la correction angulaire avec un facteur  $\rho=0,877$ . Ce facteur un peu inférieur à l'unité diminue l'intégrale de résonance et montre

que la théorie d'Hückel, dans sa forme simple, appliquée à un système planaire donne quand même une idée représentative du diagramme d'énergie.

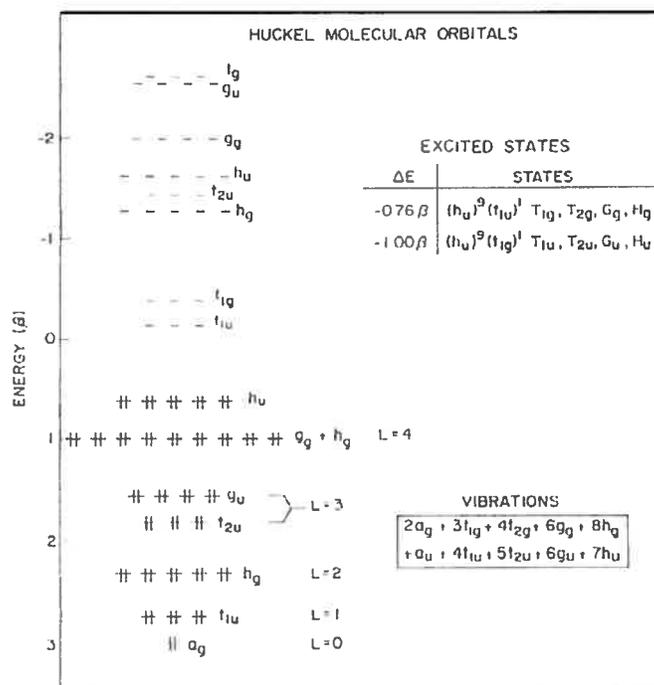


Figure 7 : Diagramme d'énergie déterminé par [Haddon et al. 1986].

Haddon et al. ont appliqué la méthode d'Hückel pour calculer l'énergie des orbitales du  $C_{60}$ , ceci est présenté à la figure 7. L'échelle d'énergie est relative et proportionnelle au paramètre  $\beta$ . Il est possible de trouver une valeur pour  $\beta$  soit par un calcul plus complexe, par une méthode semi-empirique en utilisant des valeurs tirées de l'expérimentation ou en prenant une valeur de  $\beta$  d'un autre système conjugué (peut-être le graphite dans ce cas). [McQuarrie, 1983]

Par ailleurs, Manousaki et al. [Manousakis et al. 1991] ont utilisé, d'une façon similaire, la méthode des liaisons fortes (Tight-Binding Approximation) pour calculer plus précisément l'énergie de la bande interdite. Les mêmes approximations, à peu de chose près, sont utilisées en ce qui a trait à la négligence des orbitales formants les liaisons  $\sigma$ . De plus, l'axe de symétrie 5 est utilisé pour simplifier le calcul géométrique. Le diagramme d'énergie trouvé a la même allure (ordre énergétique et dégénérescence des orbitales moléculaires) que celui donné par la théorie

d'Hückel à la figure 7. L'échelle est aussi donnée en unité arbitraire dans un premier temps. La valeur de l'énergie entre la dernière orbitale moléculaire occupée (HOMO) et la première vacante est calculée à l'aide de la différence énergétique des formes  $C_{60}$  et  $C_{60}^-$ . Cette dernière est égale à  $\Delta E=1,89$  eV.

La méthode approximative DFT-LDA (Density Functional Theory - Local Density Approximation), à l'instar de la méthode TBA, donne une valeur du  $\Delta E$  égale à 1,9 eV [Saito, Oshiyama, 1991]. Cette méthode utilise la densité d'états électroniques en posant la fonction d'onde au carré, ce qui permet l'obtention d'une solution en principe exacte pour l'état fondamental. L'avantage d'utiliser la densité d'états électroniques est que le calcul est plus rapide, car il faut tenir en compte que trois variables spatiales (x, y et z), au lieu des degrés de liberté. L'énergie totale est décomposée en trois parties étant les énergies cinétiques, coulombienne et d'échange et corrélation. L'approximation LDA se fait sur la résolution de l'énergie d'échange et corrélation et suppose que tous les électrons ont la même densité d'état électronique sur tout l'espace. L'énergie d'échange et corrélation devient l'intégrale sur les contributions volumiques qui dépendent des densités locales des électrons. [<http://www.accelrys.com/technology/qm/enrich/dft.htm>]

### 1.3.3 AU NIVEAU CRISTALLIN

Pour faire la description des bandes d'énergie d'un cristal de maille cubique de  $C_{60}$ , il faut utiliser le modèle développé dans les sections précédentes. Les orbitales  $p_z$ , contenant un électron par atome de carbone, forment les liaisons  $\pi$  conjuguées de la molécule avec un diagramme d'énergie donnant l'étiquette  $h_u$  à l'orbitale occupée de plus haute énergie et  $t_{1u}$  et  $t_{1g}$ , respectivement, aux orbitales vides de plus haute énergie (figure 7). Les orbitales liantes de plus basse énergie ainsi que les anti-liantes d'énergie supérieure sont également négligées. De plus, la plus petite distance intermoléculaire est de 10,02 Å, ce qui est grandement supérieure à la distance typique d'une liaison carbone ( $C-C \rightarrow 1,54$  Å et  $C=C \rightarrow 1,34$  Å [P.W Atkins 2000]). La force de cohésion calculée entre deux molécules dans le cristal est de 1,6 eV, tandis que l'énergie entre deux carbones est plus grande que 3 eV [Saito, Oshiyama, 1991]. Ceci permet d'affirmer que l'intégrale de transfert électronique entre deux molécules est au moins d'un ordre de grandeur inférieur à celle entre deux carbones voisins [Laouini et al, 1995].

Ce paragraphe montre le raisonnement derrière l'application de la méthode des liaisons fortes au réseau de fullerène. Ce modèle prend en compte l'interaction forte de l'électron de valence à son atome et une faible interaction avec les autres molécules du réseau. Il faut poser l'équation de Schrödinger pour l'électron qui subit un potentiel effectif de son atome.

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + V(\vec{r}) \right] \Phi(\vec{r}) = E^o \Phi(\vec{r}) \quad (3)$$

Les orbitales moléculaires  $h_u$ ,  $t_{1u}$  et  $t_{1g}$  sont utilisées comme orbitales atomiques. Elles sont traitées séparément pour faciliter le calcul et superposées sur le même diagramme d'énergie par la suite. Ensuite, le potentiel périodique cristallin est exprimé comme une combinaison linéaire des potentiels moléculaires.

$$U(\vec{r}) = \sum_j V(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad (4)$$

En combinant les potentiels atomique, moléculaire et cristallin, l'équation de Schrödinger des électrons dans l'état cristallin est posée.

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \Delta}{2m} + U(\vec{r}) \right] \Psi(\vec{r}) = E^o \Psi(\vec{r}) \quad (5)$$

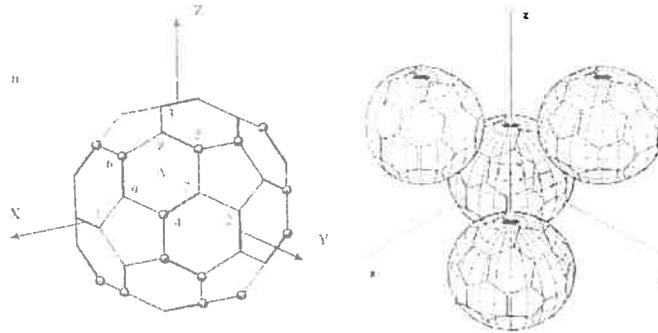
Dans cette équation, la fonction d'onde est construite par combinaisons linéaires des orbitales moléculaires. La condition de Bloch ( $\Psi(\vec{x}+\vec{a}) = e^{i\vec{k}\vec{a}} \Psi(\vec{x})$ ) et la normalisation imposent la forme exponentielle aux coefficients où  $\vec{k}$  est le vecteur d'onde permis aux conditions de limites périodiques.

$$C_n = \frac{1}{\sqrt{N}} e^{i\vec{k}\vec{n}\vec{a}} \quad (6)$$

Finalement, l'énergie de l'électron dans l'état cristallin est donnée par la résolution de la matrice des sommes de Bloch.<sup>[Diep, 2003]</sup>

$$E_{\vec{k}} = E_0 + \sum_j e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}_j} \int_{\text{maille}} \Phi^*(\vec{r} + \vec{R}_j) [U(\vec{r}) - V(\vec{r})] \Phi(\vec{r}) d\vec{r} \quad (7)$$

Maintenant, la réalité est plus complexe, la description du système implique des considérations complexes de type géométrique. L'orientation des molécules selon les différents axes a un impact significatif sur le recouvrement entre les orbitales. Les atomes des molécules de  $C_{60}$  ne sont pas équivalents et changent d'environnement dépendamment de l'empilement des autres molécules. La figure 8 montre que certains atomes sont plus affectés par les interactions avec les molécules voisines, ils sont montrés par des petites sphères.



**Figure 8 : Orientation du  $C_{60}$  dans son cristal.** <sup>[Laouini et al, 1995, Dresselhaus et al. 1996]</sup>

Les différences entre les atomes d'environnement distincts sont traduites par les intégrales de transferts. Les vecteurs de la fonction de Bloch, utilisés pour résoudre la matrice donnant l'énergie du système, dépendent de ces intégrales et par conséquent, décrivent l'environnement relatif aux atomes. Pour ce faire, les vecteurs de Bloch sont décomposés en coefficients  $C_{xy}^i, C_{yz}^i, C_{zx}^i$  et  $S_{xy}^i, S_{yz}^i, S_{zx}^i$  qui décrivent les relations de transfert entre une orbitale moléculaire de  $C_{60}$  et ses voisins dans les plans  $xy, yz$  et  $zx$ . Il ne reste plus qu'à résoudre l'équation de l'énergie pour  $h_u, t_{1u}^*$  et  $t_{1g}$  en tenant compte des paramètres ajoutés pour trouver le diagramme de l'énergie pour un cristal en fonction du vecteur d'onde. <sup>[Laouini et al, 1995]</sup>

La méthode de calcul présentée peut se faire en utilisant des mailles élémentaires différentes du cristal dépendamment du cas à l'étude. La plus simple représentation est celle

d'une molécule par maille pour un cristal fcc de  $C_{60}$  non-dopé à température ambiante en négligeant la rotation de ce dernier. Pour décrire le système  $C_{60}$  dopé aux alcalins (K, Rb, Cs), il faut utiliser la méthode bidirectionnelle où deux molécules par maille sont nécessaires. Ceci est dû au fait que les molécules voisines s'orientent de façon antiferromagnétique. Donc, une molécule possède des voisins de deux orientations différentes. De plus, le cristal passe à la phase cubique simple à basse température ou lorsqu'il est dopé au sodium. Dans ce cas, il faut utiliser un cheminement quadridirectionnel avec quatre molécules par maille élémentaire. [Laouini et al. 1995, Dresselhaus et al. 1996]

Le réseau du  $C_{60}$  est aussi décrit par l'approximation LDA dans la méthode DFT [Saito, Oshiyama, 1991]. Le travail de Saito et Oshiyama a permis de générer des données numériques intéressantes du cristal, dont la valeur de la bande d'énergie interdite de 1,5 eV au point de symétrie X de la zone de Brillouin comme présenté sur la figure 9. Ce qui en fait un semi-conducteur à intervalle direct (direct-gap).

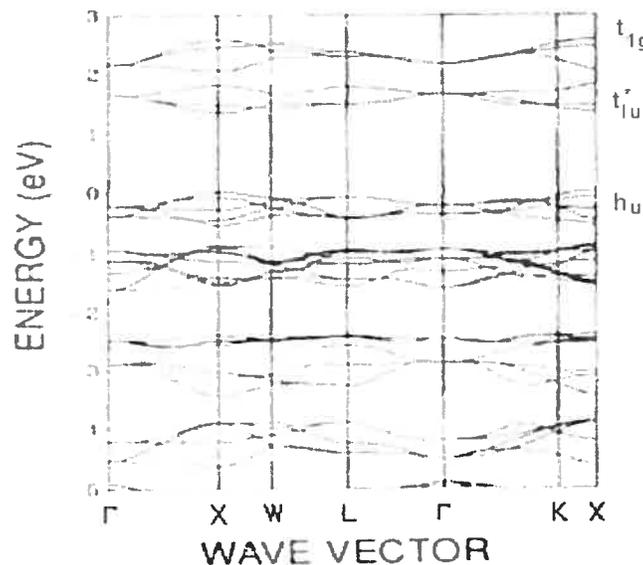


Figure 9 : Diagramme d'énergie pour un cristal de  $C_{60}$ . [Laouini et al. 1995, Dresselhaus et al. 1996]

Ce diagramme d'énergie sert de référence pour expliquer les propriétés des fullerènes en réseau cristallin.

## 1.4. PROPRIÉTÉS OPTIQUES

Les diagrammes d'énergie de la molécule et du cristal permettent de prédire les transitions spectroscopiques observables expérimentalement. Les paragraphes suivants vérifient les concordances du modèle développé avec la pratique, ainsi que la comparaison des propriétés optiques de la molécule et du cristal. La figure 10 fait la synthèse des prédictions apportées par le modèle théorique. Les transitions optiques permises pour une molécule dans la partie gauche et les états du solide correspondant aux orbitales moléculaires sont montrés.

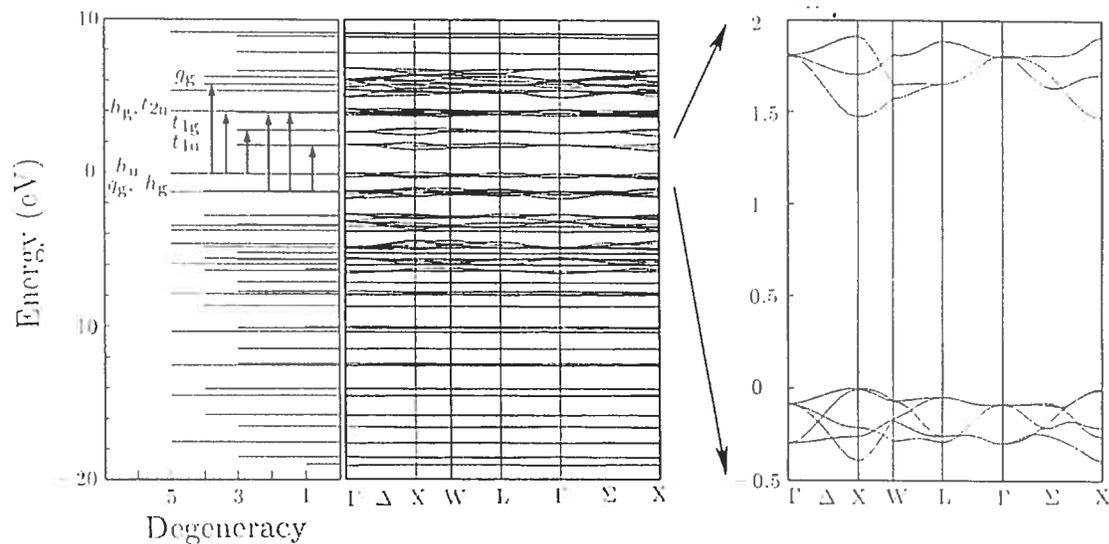


Figure 10 : Diagramme énergétique pour une molécule (gauche), pour un cristal (centre) et un focus sur la bande interdite (droite). La figure est prise de <sup>[Bethune et al. 1992]</sup>.

Les propriétés des molécules individuelles sont étudiées en utilisant des échantillons de  $C_{60}$  dispersés en solution ou dans la phase gazeuse. La figure 11 et le tableau 2 donnent les valeurs des transitions permises du  $C_{60}$  montrées dans la partie gauche de la figure.

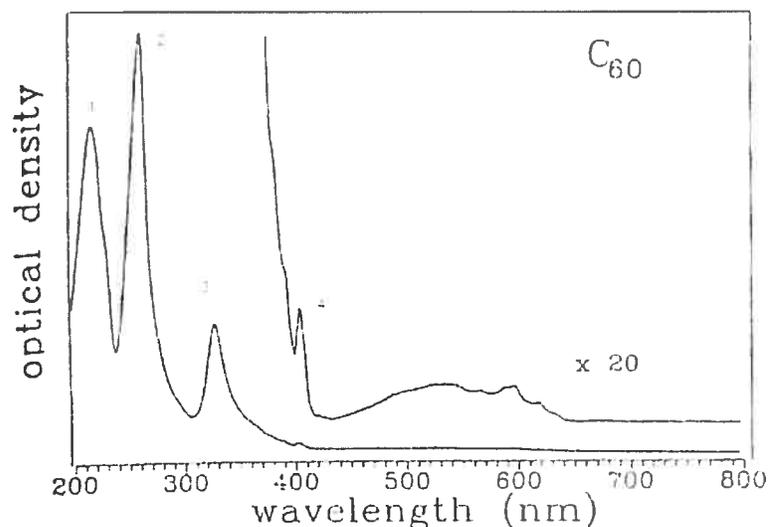


Figure 11 : Spectre UV-VIS du C<sub>60</sub> en phase liquide. [Ajie et al. 1990]

Tableau I : Transitions permises du C<sub>60</sub> moléculaire

Transitions <sup>1</sup>	Énergie <sup>1</sup>	Longueurs d'onde théoriques <sup>2</sup>	Longueurs d'onde expérimentales <sup>3</sup>
$h_u \rightarrow t_{1g}$	2,87 eV	432 nm	-
$h_g \rightarrow t_{1u}$	3,07 eV	403 nm	404
$h_u \rightarrow h_g$	4,06 eV	270 nm	328
$g_g \rightarrow t_{2u}$	5,09 eV	244 nm	256
$h_g \rightarrow t_{2u}$	5,17 eV	240 nm	-
$h_u \rightarrow g_g$	5,87 eV	211 nm	227

1 : Tiré de la référence [Bethune et al. 1992].

2 : Calculé avec l'équation  $E(\text{meV}) = hc/eE = 1,2398/\lambda$  [Atkins 2002].

3 : Tiré de la référence [Ajie et al. 1990].

Les transitions permises se font entre orbitales de parité opposée conformément à la règle de sélection de Laporte. Cette règle s'applique aux complexes centrosymétriques (possédant un centre d'inversion) et stipule que les seules transitions permises sont les transitions accompagnées d'un changement de parité [Atkins 2002]. Ceci explique pourquoi la transition entre l'HOMO  $h_u$  et la LUMO  $t_{1u}$  est interdite. En effet, les orbitales  $h_u$  et  $t_{1u}$  possèdent la même parité car leur orbitales sont de signe opposé lorsqu'une opération d'inversion est appliquée. Donc, la comparaison des valeurs de la bande d'énergie interdite théorique et expérimentale ne se fait pas directement.

L'accord des valeurs théoriques et expérimentales est montré par les autres transitions sur le tableau 2. La concordance n'est pas marquante et seuls les quatre premiers pics avec les valeurs plus énergétiques sont comparés et l'assignation n'est pas des plus convaincantes. Il ne faut pas oublier que ces valeurs sont obtenues avec la technique approximative LDA qui ne traite pas très bien les états excités

Les transitions optiques permises dans un cristal sont très similaires aux molécules libres étant donné la ressemblance énergétique entre les diagrammes de gauche (molécule) et de droite (cristallin) de la figure 10. Le réseau du  $C_{60}$  solide est dans la catégorie des cristaux moléculaires où les interactions intramoléculaires sont prédominantes. Par contre, les interactions intermoléculaires ne sont pas négligeables comme l'indique le changement de couleur du  $C_{60}$  moléculaire en solution qui tourne autour du magenta tandis que le  $C_{60}$  solide en solution prend une teinte plutôt jaunâtre. Les interactions entre molécules voisines élargissent les bandes de 0,5 à 1.0 eV et modifient leurs positions en énergie. D'autres considérations expérimentales affectent les propriétés optiques des formes moléculaire et solide dont l'influence du solvant qui offre une polarisabilité différente dépendamment de la surface de contact. La présence de défauts cristallins a aussi une conséquence sur les propriétés optiques solides. [ Dresselhaus et al. 1996]

## 1.5. SUPRACONDUCTIVITÉ

La supraconductivité est caractérisée par une perte totale de résistance électrique à une température inférieure à la température de transition critique. La théorie BCS, portant le nom de ceux qui l'ont développé (Bardeen, Cooper, Schrieffer), explique la nouvelle propriété du solide par un pairage des électrons à la température de transition critique qui représente l'énergie nécessaire pour séparer ces derniers. Le pairage de Cooper est le résultat d'interactions complexes entre électrons et phonons. Ce phénomène peut être représenté par un électron qui, en se propageant dans le solide, fait augmenter la concentration des charges positives dans le réseau à sa proximité. L'augmentation de ces charges peut attirer un autre électron qui peut se lier avec le premier formant une paire qui résiste aux fluctuations du réseau, les phonons, en dessous d'une certaine énergie. Les paires de Cooper se propagent dans le solide sans dissipation d'énergie

jusqu'à ce que l'énergie (kT) procurée par la température soit assez élevée pour les détruire.  
[Encyclopédie : How It Works, 1977]

Maintenant, en quoi le  $C_{60}$  est-il impliqué dans ce champ de recherche ? Le  $C_{60}$  est un bon candidat pour les trois raisons suivantes qui sont expliquées dans cette section. Premièrement, c'est un mauvais conducteur, c'est-à-dire qu'il a une faible dispersion de bande étant donné le faible recouvrement entre molécules du cristal. Deuxièmement, un ajustement de ses propriétés électroniques est possible d'une façon relativement simple par dopage avec des métaux alcalins. Troisièmement, il est possible de jouer avec le paramètre de maille des cristaux par intercalation de dopants et possiblement par auto-assemblage en incorporant le  $C_{60}$  à l'intérieur de cages supramoléculaires.

Le  $K_3C_{60}$  fut le premier de sa catégorie à présenter une transition critique relativement élevée de 19 K. Cette transition est représentée par la transition abrupte de la résistivité du solide comme illustré à la figure 12. Ensuite, il y a eu le  $Rb_3C_{60}$  possédant une température critique de 30 K, le  $RbCs_2C_{60}$  améliorant la température à 33K et le  $Cs_3C_{60}$  qui, soumis à une forte pression, pousse la barre à 40 K. [Dresselhaus et al. 1996, Xiang et al. 1992]

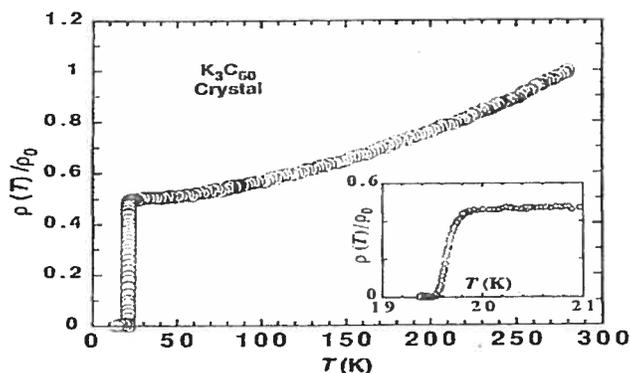


Figure 12 : Transition critique du supraconducteur  $K_3C_{60}$ . [Xiang et al. 1992]

La raison probable de l'augmentation de la température de transition critique est l'augmentation de la séparation entre les molécules. Ceci fait diminuer le couplage, ce qui réduit la dispersion de la bande de conduction LUMO- $t_{1u}$ . Par conséquent, cela augmente la densité

d'état. Ces arguments sont illustrés mathématiquement par les deux équations suivantes où le potentiel de l'interaction phonon-électron est représenté par  $V_{\text{electron-phonon}}$ . [Dresselhaus et al. 1996]

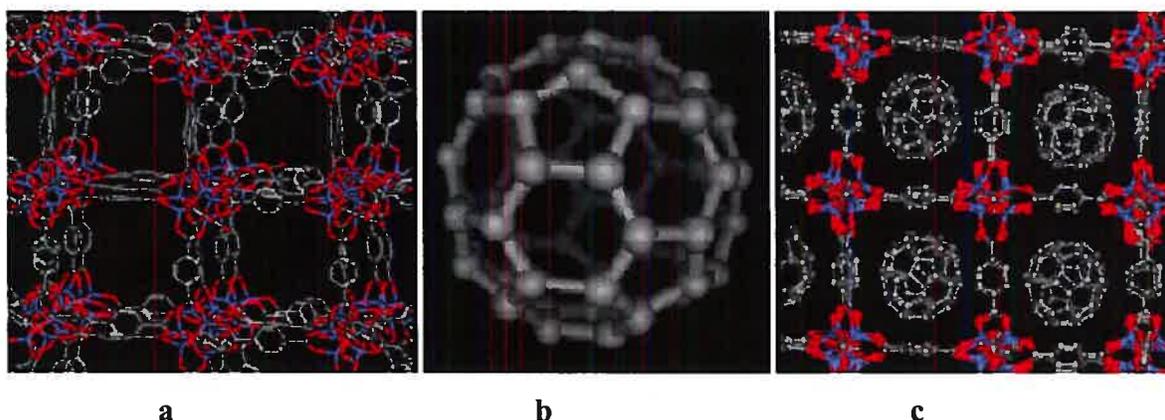
$$T_c \propto e^{\left( \frac{1}{V_{\text{electron-phonon}} D \varepsilon_F} \right)} \quad (8)$$

$$D(\varepsilon_F) \propto \frac{1}{\text{LARGEUR} - \text{DE} - \text{BANDE}} \quad (9)$$

Le paramètre de distance intermoléculaire est au premier plan dans l'amélioration de la température de transition critique. Cependant, les différentes intercalations possibles avec les dopants alcalins ont déjà été faites avec un certain degré de succès. D'autres atomes ou petites molécules, par exemple  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  ou  $\text{NH}_3$ , peuvent venir influencer le paramètre de maille et augmenter quelque peu la température critique sans toutefois dépasser la valeur obtenue avec  $\text{Cs}_3\text{C}_{60}$  [X.D. Xiang et al. 1992]. Cependant, l'introduction de ces éléments peut affecter le groupe de symétrie du cristal, ce qui entraîne une perte des propriétés supraconductrices [Dresselhaus et al. 1996]. Les pistes de recherche de ce domaine tournent autour du choix de nouvelles méthodes permettant d'effectuer un fin contrôle du paramètre de maille.

## 1.6. OBJECTIF

Ce mémoire porte sur une nouvelle classe de composés métallo-organiques qui permettraient l'exploitation fine des propriétés électroniques du  $\text{C}_{60}$  solide en exerçant un contrôle sur leur paramètre de maille. Ces complexes portent le nom de MOF-X (Metal Organic Framework, X=numéro identifiant le type de ligands) [Eddadoudi et al 2002] et sont synthétisés par l'assemblage de complexes métalliques et de ligands organiques qui forment ensemble une superstructure cristalline en trois dimension ayant des pores d'une dizaine d'Angstroms. L'objectif du travail est de synthétiser et de caractériser ces matrices métallo-organiques et de faire l'incorporation du  $\text{C}_{60}$  à l'intérieur de leurs structures pour créer les nouveaux solides hybrides de type  $\text{C}_{60}@\text{MOF}$ . La figure 13 montre le type de structures moléculaires visées par ce travail. Ces nouveaux complexes permettent d'ajuster les distances intermoléculaires entre les  $\text{C}_{60}$  et d'étudier leurs propriétés optoélectroniques dans ces nouveaux environnements.



**Figure 13 : Représentation du type de structures moléculaires étudiées. Matrices métal-organiques en (a), fullerène en (b) et structure hybride  $C_{60}@matrices$  en (c).**

Pour mener à terme cet objectif, une série de matrices a été synthétisée avec différents paramètres de maille et deux structures ont été remplies de  $C_{60}$  dans le but d'atteindre une incorporation optimale. Trois stratégies d'incorporation ont été explorées : (1) l'échange de solvant mère par une solution de fullerène, (2) la synthèse des matrices avec la présence de  $C_{60}$  *in situ* et (3) l'incorporation physique par sublimation du  $C_{60}$  dans un système sous-vide.

Ce nouveau matériel hybride devrait, selon les calculs *ab initio* des interactions de type  $\pi$ - $\pi$  du  $C_{60}$ , influencer la température de transition critique de supraconductivité du  $C_{60}$  dopé [Hamel et al, 2005]. Ce travail théorique de Hamel et al. est fait en utilisant comme modèle un complexe  $C_{60}@MOF$  composé d'une molécule de  $C_{60}$  par unité cubique d'une matrice métal-organique à base d'un complexe tétraédrique d'oxyde de Zinc. Le  $C_{60}@MOF$  permettrait un ajustement fin de la distance intermoléculaire par le choix du ligand dicarboxy utilisé lors de la synthèse (dicarboxyacétylène ou dicarboxybenzène). Dans cette configuration, le  $C_{60}$  est confiné dans un réseau cubique simple. La figure 14 est une représentation de l'enchevêtrement des orbitales moléculaires qui varient selon leur séparation imposée par le squelette de la matrice. Le réseau des matrices est de type cubique face centrée du groupe  $Fm\bar{3}m$ . La distance entre les sommets des cages est de 12,7 Å pour le  $Zn_4O(1,4\text{-dicarboxybenzène})_3$  et 11,4 Å pour le  $Zn_4O(\text{dicarboxyacétylène})_3$ . Ce dernier est plus intéressant, car il permettrait de séparer les molécules de  $C_{60}$  d'environ un Angstrom de plus que le  $C_{33}C_{60}$ . [Hamel et al, 2005]

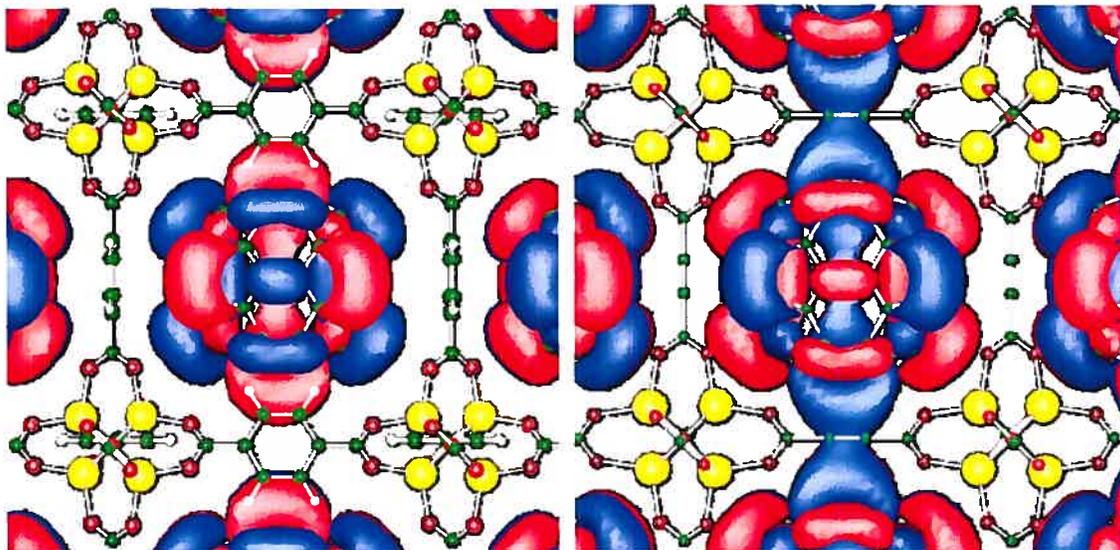


Figure 14 : Auto-assemblage du  $C_{60}$  dans les matrices de  $Zn_4O(1,4\text{-dicarboxybenzène})_3$  (gauche) et dans une matrice de  $Zn_4O(\text{dicarboxyacétylène})_3$ . [Hamel et al. 2005]

Les calculs faits sur ce nouveau complexe montrent que l'interaction entre la matrice et les  $C_{60}$  est strictement de type van de Waals. Le diagramme d'énergie du MOF reste inchangé et garde une bande d'énergie interdite caractéristique d'un isolant de 4,1 eV pour le  $Zn_4O(\text{dicarboxyacétylène})_3$ . De plus, l'emprisonnement a pour effet de réduire la dispersion de la bande de conduction  $t_{1u}$  impliqué dans la supraconductivité. Cette bande passe d'une dispersion d'environ 0,5 eV pour le cristal solide à 0,1 eV pour le complexe  $C_{60}@MOF$ . Par contre, ces calculs théoriques montrent que le système doit être dopé avec un électron supplémentaire pour atteindre les propriétés supraconductrices.

Le mémoire est le premier effort pour tester expérimentalement ces prédictions théoriques. Cette étude est audacieuse dans le sens où elle implique des matériaux nouveaux, des techniques d'assemblages peu explorées et l'immense tâche de faire le pont entre le domaine de la physique théorique et celui de la chimie expérimentale. Cette approche originale met en interaction ces deux disciplines où chacun doit tendre la main pour se retrouver en un milieu où la combinaison des aspects techniques de synthèse chimique est guidée par une analyse théorique.

## 1.7. PLAN DU TRAVAIL

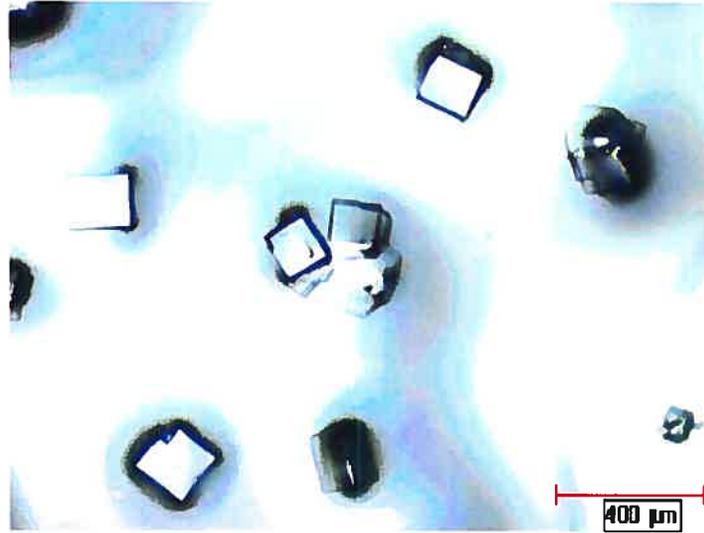
Pour réaliser ces nouvelles structures, la compréhension des mécanismes de formation des matrices métallo-organiques et la détermination des facteurs expérimentaux la régissant s'imposent. Ces composés sont relativement nouveaux et sont présentement un sujet chaud dans la littérature. Le chapitre II est le fruit d'une étude intensive sur ces matrices et regroupe toutes informations nécessaires pour la suite de ce projet. Celui-ci est séparé en quatre sections ; la description de ces matrices, la présentation des matrices utilisées, la démarche expérimentale ainsi que les résultats obtenus et une discussion détaillée qui cherche à faire ressortir les éléments clés à l'obtention de matrices taillée sur mesure pour fixer l'espacement entre  $C_{60}$ .

Le troisième chapitre porte sur l'incorporation du  $C_{60}$  dans les matrices. Il commence par traiter de la préparation et de la caractérisation d'un standard de  $C_{60}$  qui servira de repère pour la suite de l'expérimentation. Ensuite, les résultats découlant des trois méthodes d'incorporation sont présentés soit ; l'incorporation par échange de solvant, l'incorporation de  $C_{60}$  in situ au moment de la synthèse et l'incorporation en phase gazeuse par la sublimation du  $C_{60}$ . Ensuite, les points marquants, l'analyse des résultats, les questionnements et les réflexions suite à l'expérimentation sont traités dans ce chapitre dans le but de bien comprendre les phénomènes observés et de les mettre en contexte.

Ce travail se termine par un bilan en conclusion sur l'avancement de cette recherche et les pistes menant à la réalisation de l'objectif de départ. Finalement une bibliographie des articles utilisés suit avec l'annexe contenant les résultats d'arrière-plan qui ne sont pas traités en discussion.

## CHAPITRE II :

### MATRICES MÉTALLO-ORGANIQUES

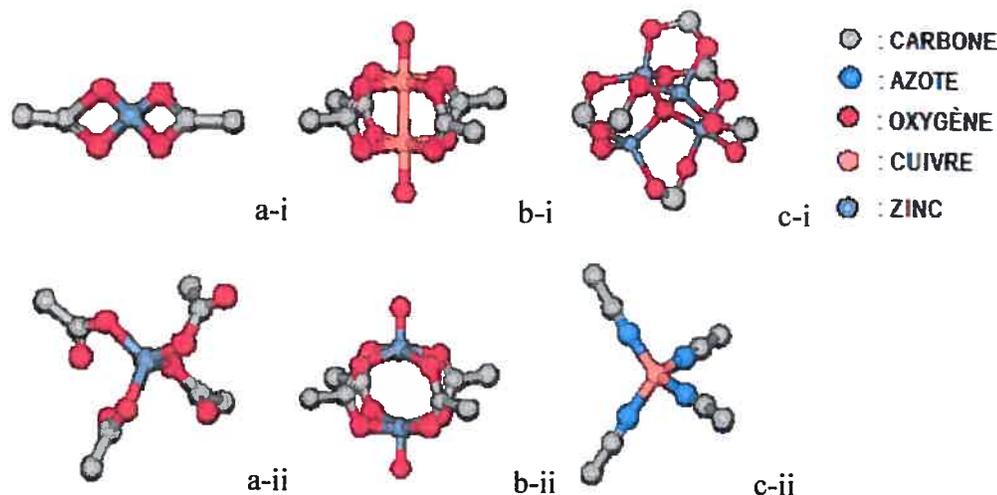


Ce chapitre explique, dans un premier temps, ce qui définit les composés métallo-organiques en faisant une courte revue de la littérature à leurs sujets. Ensuite, les matrices synthétisées pour ce projet sont décrites ainsi que les raisons justifiant ces choix.

## 2.1 INTRODUCTION AUX MATRICES MÉTALLO-ORGANIQUES

Les matrices métallo-organiques sont constituées de deux sous-unités de construction ; un complexe composé à partir de métaux de transition et de ligands organiques polydentates [O'Keeffe et al. 2000, Leininger et al. 2000]. Il existe une multitude de sous-unités de construction et les possibilités d'assemblage sont quasiment sans limite du point de vue conception sur papier. Seules les sous-unités utilisées dans ce travail sont traitées, mais il en ressort tout de même les concepts généraux de la chimie des réseaux périodiques maintenus par liaisons de coordination entre complexes métalliques et ligands organiques. Les complexes métalliques utilisés sont basés sur le Zinc, le Cuivre et le Lanthane. Les ligands organiques sont pour la plupart fonctionnalisés par des ligands de type carboxylate ( $\text{COO}^-$ ), à l'exception d'un ligand de type bipyridine (N:) qui se lie au Lanthane.

Les complexes métalliques forment différentes sous-unités de construction pour former des réseaux en une, deux ou trois dimensions dépendamment du nombre et de l'agencement des sites de coordination. Ceci dépend des ligands disponibles et des conditions de synthèse. La figure 15 montre les cas où deux, quatre et six ligands de type carboxylique se lient entre eux pour un réseau en une, deux et trois dimensions. Le Zinc peut prendre, entre autres, les quatre types de coordination (**a-i**, **a-ii**, **b-ii** et **c-i**) représentés sur la figure 15, tandis que le Cuivre adopte les conformations des complexes dimères montrées respectivement en **b-i** et tétraédrique en **c-ii**. Il est à noter que différents agencements comprenant nombre de défauts, comme des liens pendants, peuvent aussi être obtenus. Les possibilités d'assemblage sont vastes, car les ligands carboxylates peuvent se lier par un ou deux Oxygène, ceci est montré à la figure 15-a-i et 16-a-ii.



**Figure 15 : Exemple de complexes métalliques donnant naissance à la coordination de ligands différents afin de créer des réseaux en une, deux ou trois dimensions. Inspiré de** [O'Keeffe et al. 2000, Pascal et al. 1974, Hoskins, Robson 1989, Kim et al. 2001, Stephen et al. 1999]

Les ligands organiques utilisés permettent de changer la forme de la matrice obtenue. Les groupements carboxylates sont les points de liaisons aux complexes et la structure de leurs corps régit le paramètre de maille. Dans la figure 16, les possibilités d'espacement variables sont montrées pour des ligands bidentates en (a), tridentates en (b) et tétradentates en (c). L'importance de la structure aromatique du ligand organique est traitée en profondeur dans la partie compréhension de la réaction. Les ligands en 16-a et 16-b sont planaires et peuvent changer le groupe spatial des matrices obtenues dépendamment de nombre de fonction qu'ils comportent. Les ligands montés en 16-c ont un centre tétraédrique qui impose une conformation au réseau ; comme le font les complexes métalliques. En ce qui a trait aux autres matrices organiques non traitées dans ce travail, une grande variété de groupe fonctionnelle est accessible en chimie de coordination comme sous-unités de type ligands organiques. Par exemple, les ligands hétérocycliques comportant plusieurs azotes (bipyridine, bipyrimidine, chlorophylle, etc.) sont des candidats grandement explorés pour l'auto-assemblage d'une multitude de structures de type échelles, grilles, triangles, carrés, cubes et autres géométries coordonnées aux métaux de transitions. [Leininger et al. 2000]

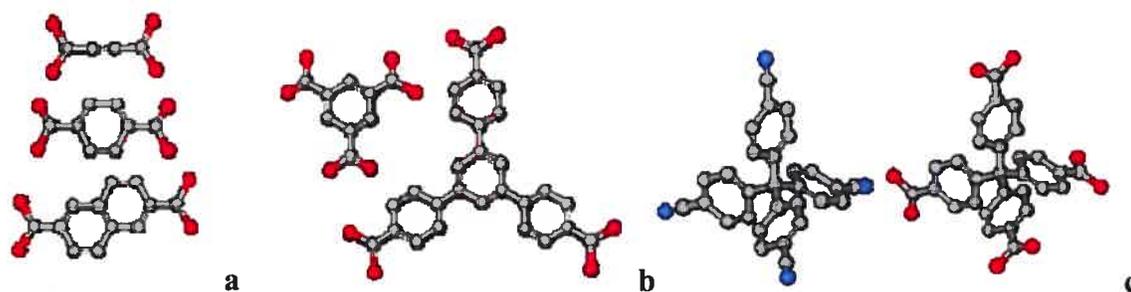


Figure 16 : Exemple de ligands organiques (a) Bidantate, (b) tridendate et (c) tétradendates.

Ceci fait des matrices métallo-organiques une nouvelle classe de composés nano-poreux qui offrent la possibilité d'obtenir un très fin contrôle de la dimension des pores grâce à la chimie de synthèse. Le choix de combinaisons entre les complexes métalliques et leurs ligands permet l'obtention d'une variété de matrices de groupes de symétrie différents. Les paragraphes suivants illustrent cette affirmation par une présentation des types de matrices métallo-organiques en trois dimensions choisies et synthétisées pour ce travail de recherche.

## 2.2. DESCRIPTION ET PRÉSENTATION MATRICES MÉTALLO-ORGANIQUES

Les travaux sur les MOFs sont principalement l'œuvre du groupe de O.M Yaghi de l'université du Michigan [Hoskins, Robson. (1989), Kim et al. 2001, Stephen et al. 1999, Li et al. 1999, Hec et al. 2004, Rosi et al. 2003, O'Keeffe et al. 2000, Rowsell, Yaghi. 2004]. Ces derniers sont reconnus pour être les pionniers de ce domaine et ils ont d'ailleurs apporté une grande partie du vocabulaire en donnant le nom de MOF pour (Metal Organic Frameworks) à ces composés. Ce site Internet [<http://www.umich.edu/~yaghigrp/>] présente l'ensemble de leurs publications. Ce groupe vise surtout à développer des matériaux pour l'emmagasinage d'Hydrogène comme principale application pour ces structures poreuses. Typiquement, leurs articles présentent une introduction sur l'assemblage des matrices du point de vue géométrique, d'une section sur la synthèse et la caractérisation de plusieurs matrices avec des corps différents et finalement des mesures gravimétriques de la capacité à adsorber les gaz ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CH_4$ , Ar, etc.) sous différentes conditions. Par exemple, la première matrice  $Zn_4O(1,4\text{-dicarboxybenzène})_3$  de la figure 17 peut adsorber 4,5 % de sa masse à 78 °K et sous 20 bars ; ce qui correspond à 17,2 molécules de  $H_2$  adsorbé par unité de formule moléculaire [Rosi et al. 2003].

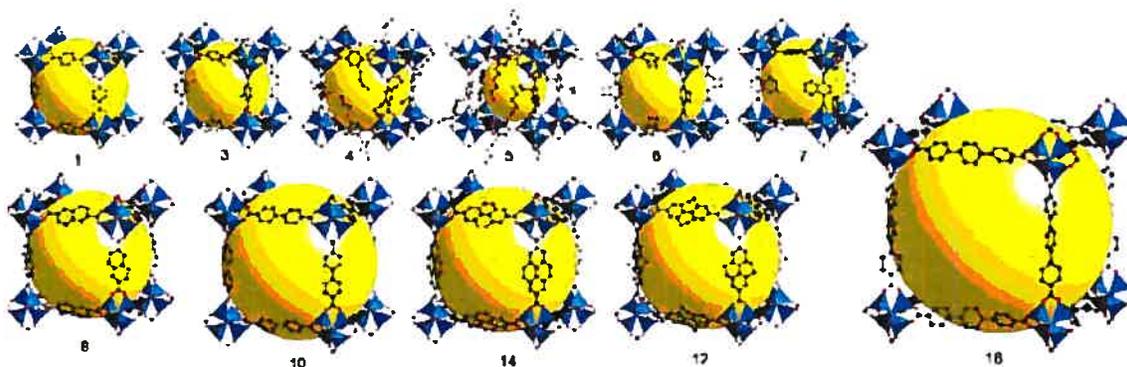


Figure 17 : Série de MOFs cubiques [Rowsell, Yaghi 2004]

Contrairement aux travaux antérieurs sur les MOFs où l'exploration géométrique des agencements possibles prédomine, notre travail est plus précis car il est centré sur la dimension des pores de ces cristaux et donc des paramètres de maille. L'objectif est de trouver une gamme de matrices permettant l'intercalation du  $C_{60}$  dans une gamme de distances allant d'interactions intermoléculaires faibles jusqu'à la séparation complète de ces derniers. Ceci, dans l'optique d'étudier l'influence du couplage orbitalaire entre molécules de  $C_{60}$  (paramètre de la densité électronique des équations 8 & 9) sur les propriétés optiques et électriques, notamment la température de transition critique de supraconductivité. C'est pourquoi il faut une gamme de cristaux avec des paramètres taillés sur mesure. Ceci implique, dans certains cas, un changement des ligands organiques utilisés dans les synthèses connues et des modifications conséquentes du protocole. De plus, des cristaux assez volumineux sont requis pour pouvoir bien caractériser l'incorporation du  $C_{60}$  dans la structure et non pas simplement favoriser une adsorption sur la surface.

Malheureusement, trop peu d'informations sont données dans les articles de ce groupe sur les mécanismes qui régissent la réaction. Ils se limitent la plupart du temps à expliquer du point de vue géométrique la conformation de leurs structures sans toutefois entrer en détail sur la croissance des cristaux et sur comment chacun des paramètres réactionnelles régissent l'issue des synthèses. Les données expérimentales sont généralement très brèves et les synthèses progressent chronologiquement au fil des articles en passant par différents paramètres comprenant le choix des solvants, l'incorporation d'une amine, la stœchiométrie, etc. Pourtant, les conditions de synthèse sont critiques pour l'obtention de cristaux d'une dimension utilisable de l'ordre du

dixième de millimètre pour la caractérisation, plus particulièrement la diffraction rayon X d'un monocristal. Nous avons noté qu'une déviation aux conditions optimales entraîne soit la formation de cristaux d'une trop petite taille ou de rien du tout.

Voici maintenant la présentation des MOFs synthétisés et le cheminement menant à cette sélection. Une matrice de symétrie trigonale, ayant pour symétrie  $P\bar{3}1c$ , est obtenue lorsque le complexe oxo-zincate  $Zn_4O$  est couplé à trois ligands triplement fonctionnalisés par des groupements carboxylates. Il est possible de modifier la dimension des pores par l'altération de la structure du corps du ligand organique tout en conservant l'angle auquel les fonctions carboxyliques sont présentes.

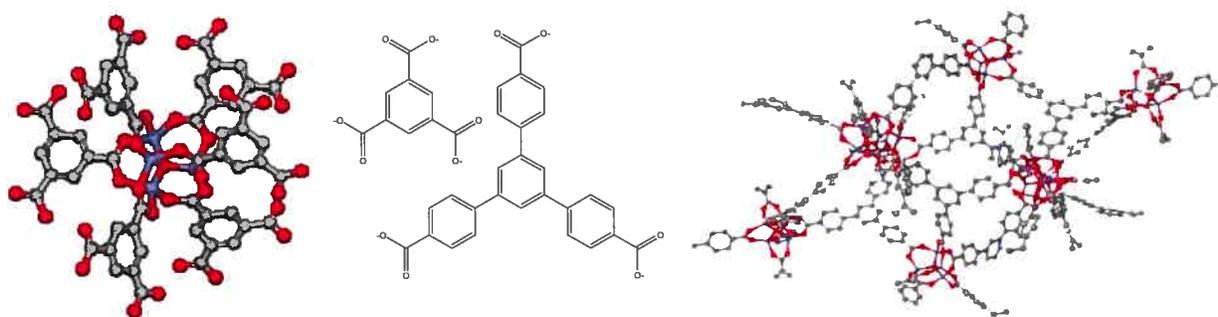


Figure 18 : Construction de la matrice trigonale de Zinc. Inspiré de [Chae et al. 2004]

Le MOF composé de l'oxo-zincate et du ligand benzène-tribenzocarboxylate a été présenté pour la première fois à la référence [Chae et al. 2004]. Ce travail inclut une petite étude sur les échanges de solvants avec différentes teintures incluant le  $C_{60}$ . Cette structure permet d'observer le  $C_{60}$  dans un environnement nouveau avec des pores de grandes dimensions, ce qui est souhaitable pour tester l'incorporation de ce dernier par les méthodes en solution.

Il est aussi possible d'obtenir une structure poreuse en forme de canaux avec un complexe oxo-zincate différent comme le montre la figure 19. Cette matrice offre la possibilité d'encapsuler les  $C_{60}$  le long des canaux qui sont séparés dans la direction perpendiculaire. Cette structure hybride ressemblerait au 'peapods' fait de  $C_{60}$  incorporés dans des nanotubes de Carbone [Smith et al (1998), Simon et al (2004), Yudasaka et al (2003)]. Ces derniers représentent un matériel de choix pour l'étude confinée à une dimension de la chimie et de la physique des fullerènes.

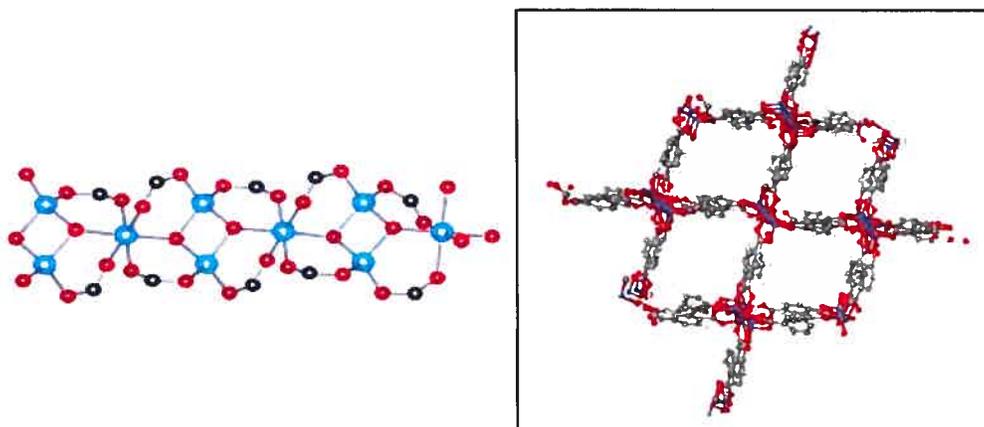


Figure 19 : Construction de la matrice de Zinc en forme de canaux [Rosi et al. 2005].

Des MOFs en deux dimensions sont formés avec une autre variante du complexe oxo-zincate comme celui représenté dans la figure 15-b-ii, [Li et al. (1998)]. Ces derniers pourraient être des candidats intéressants pour la fonctionnalisation régulière des surfaces, ce qui ouvrirait la porte aux caractérisations par microscopie à force atomique. Les problèmes de ces structures sont leur forte tendance à l'empilement et la difficulté d'amorcer une nucléation contrôlée.

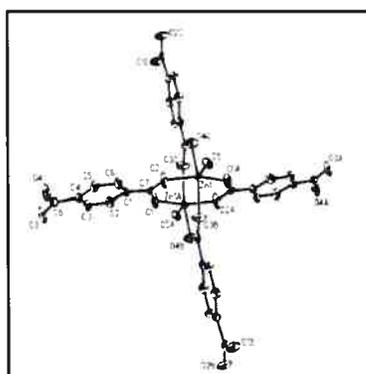


Figure 20 : Construction de la matrice de Zinc en deux dimensions. Tirée de [Li et al. (1998)].

Maintenant, d'autres complexes métalliques présentent aussi des structures intéressantes. Par exemple, le dimère de cuivre tel que représenté par la figure 15-b-i, avec un ligand trois fois fonctionnalisés donne étonnamment aussi une matrice avec un réseau cubique de type  $Fm\bar{3}m$ . Ce complexe de cuivre présente des pores plus petites que les complexes de zinc présentés préalablement et offre la possibilité de les agrandir en utilisant le ligand

benzènetribenzocarboxylate comme dans le cas de la matrice trigonale de Zinc (figure 18). La matrice résultante de l'agrandissement est nouvelle et n'est pas présente en littérature.

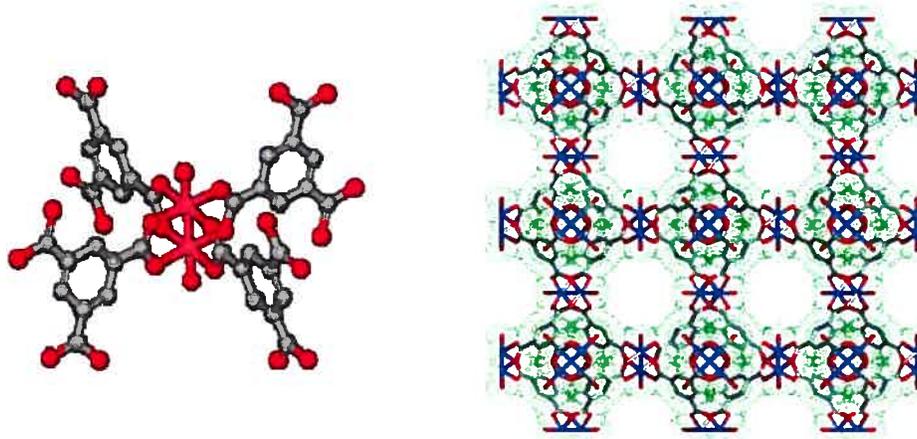


Figure 21 : Construction de la matrice cubique de Cuivre. [Stephen et al. 1999, Vishnyakov et al. 2003]

La combinaison d'un ligand organique ayant un centre tétraédrique (figure 16-c) avec un cuivre avec une hybridation  $sp^3$ , également tétraédrique, donne lieu à la formation de matrice avec une structure de type diamant  $I4m2$ . Par contre, il y a deux types de cages obtenues en alternance ; une entourée de six Cuivres tétraédriques et quatre centres de Carbones tétraédriques et l'autre de quatre Carbones et six Cuivres. Ces matrices ne sont pas synthétisées, car la synthèse du ligand demande plusieurs étapes et les rendements sont modestes tandis que la caractérisation et l'expérimentation demandent d'importante quantité.

Le Lanthane de la figure 22 permet aussi de former une matrice avec des canaux [Long et al. 2001] à l'instar de la figure 19, mais de paramètres différents. L'agrandissement est possible par l'utilisation de groupements aromatiques fonctionnalisés par des amines.

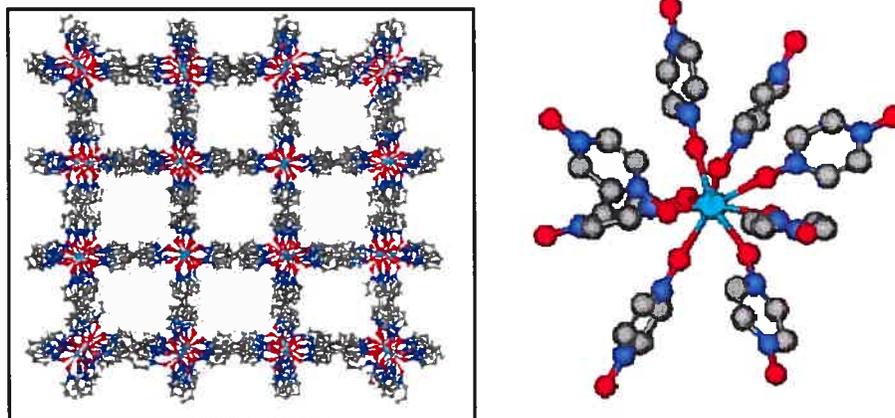


Figure 22 : Construction de la matrice de Lanthane. [ Long et al. 2001]

Finalement, la matrice métallo-organique idéale pour ce projet est le cristal en trois dimensions résultant de l'assemblage du complexe de Zinc avec trois ligands doublement fonctionnalisés formant ainsi une structure cubique face centrée de type  $Fm\bar{3}m$ . Ce modèle de matrices sert de point de départ pour trouver les conditions optimales de synthèses des composés MOFs et les mécanismes de formations. La réaction équilibrée est la suivante.



L'ajout du groupement hydroxy dans cette formule sert à équilibrer les charges et n'est pas un réactif. Ce composé est aussi le premier à l'étude pour tester l'incorporation du  $\text{C}_{60}$ .

La figure 23 montre que la dimension des cages peut être changée en modifiant la structure du corps du ligand organique. Les candidats donnant la gamme de dimensions désirés sont le dicarboxyacétylène, le dicarboxybenzène et le dicarboxynaphthalène ce qui donnerait, par nos calculs, des matrices de type  $\text{C}_{60}@\text{MOF}$  ayant respectivement 11,4 Å, 12,9 Å et 13,6 Å comme distance centre-à-centre pour les  $\text{C}_{60}$ . Malheureusement, la matrice faite à partir du ligand dicarboxyacétylène n'a jamais été synthétisée dans la littérature pour diverses raisons que nous avons découvertes pendant nos travaux, cela est expliqué en discussion.

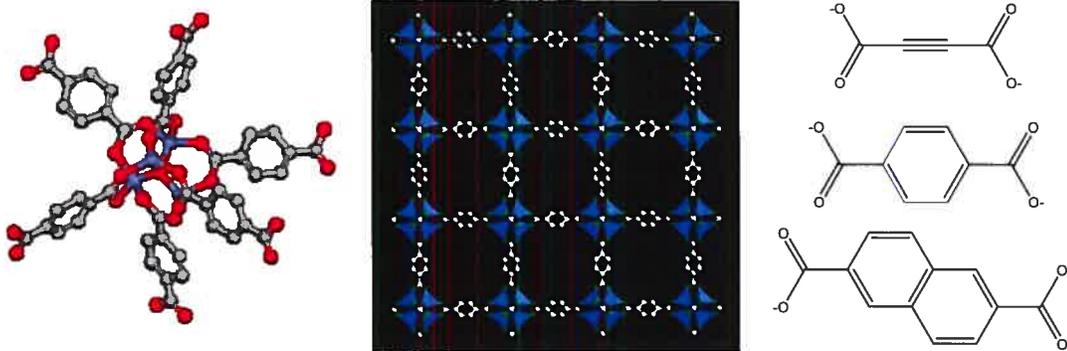


Figure 23 : Construction de la matrice cubique de Zinc. [Li et al. 1999]

## 2.3. PARTIE EXPÉRIIMENTALE

### 2.3.1 MÉTHODE GÉNÉRALE DE SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES CRISTAUX

La préparation des MOFs nécessite la méthode de synthèse solvo-thermale qui consiste à chauffer de façon uniforme les solvants à des températures proches ou dépassées leur point d'ébullition. Pour maximiser la taille des cristaux, il faut minimiser l'agitation, ce qui rend moins convenable d'utiliser la méthode traditionnelle de reflux avec un condensateur. Pour cela, la meilleure méthode de synthèse déduite de nos travaux consiste à sceller le mélange réactionnel dans un contenant hermétique et porter le tout au four.

Le premier contenant que nous avons conçu est l'ampoule de verre vissée hermétiquement avec un bouchon de PTFE. Dans ce cas, les cristaux se forment sur les parois en contact avec le solvant. Le fait que les cristaux adhèrent directement sur les parois de verre est sûrement due à l'affinité du Zinc pour les groupements hydrolysés du verre (-OH).



Figure 24 : Ampoule de verre

Malheureusement, ces ampoules sont fragiles et ont tendance à éclater sous la pression lorsque le solvant est amené à des températures supérieures au point d'ébullition. En plus, les cristaux se collent sur les parois et sont difficilement accessibles, ce qui rend difficile la récolte de ces derniers sans les briser, étant donné leur structure poreuse fragile.

Nous avons dessiné et fabriqué un contenant entièrement fabriqué en PTFE qui est présenté à la figure 25-a. Son utilisation résout ce problème de fragilité. De plus, une fois la nucléation sur les parois évitée grâce à la faible affinité des cristaux envers le PTFE, il est possible de contrôler la formation des cristaux sur une lamelle de verre placée à l'intérieur du contenant qui est facilement retirable. De cette façon, les cristaux sont facilement accessibles aux manipulations diverses. Pour les synthèses où les solvants sont chauffés au-delà de leurs points

d'ébullition, nous avons conçu le contenant, fait de laiton de la figure 25-b, pour garder les solvants sous une pression élevée.



**Figure 25 : Présentation des contenants de synthèse ; (a) Contenant standard en téflon vissé et (b) contenant hermétique en laiton avec un compartiment en téflon pour synthèse à haute pression.**

Les conditions de réactions sont différentes dépendamment des matrices à synthétiser. La méthode utilisée consiste à prendre le  $Zn_4O(BDC)_3$  comme modèle de synthèse pour bien comprendre l'influence de chacun des paramètres expérimentaux. À partir de ces informations, de déduction et d'essais-erreurs, la synthèse d'autres cages moléculaires avec une augmentation ou une réduction du paramètre de maille devient alors possible. Ces changements de dimension apportent de nouvelles contraintes et d'autres facteurs à tenir en compte. Réduire le paramètre de maille implique des difficultés du point de vue de l'encombrement stérique et du choix du ligand organique approprié. Tandis que l'augmentation de la dimension des cages accentue la fragilité de ces matrices poreuses.

Il est important de noter que les matrices obtenues sont insolubles dans leurs formes entières dans les solvants organiques. Ceci rend impossible les étapes de purification par recristallisation.

Les images des cristaux obtenus sont prises avec un microscope ZEISS associé d'une caméra numérique et sont traitées avec le logiciel Clemex Vision au centre de caractérisation des matériaux (cm)<sup>2</sup> de l'école Polytechnique de Montréal. Les cristaux synthétisés sont soumis en premier lieu à une analyse élémentaire avec l'appareil Fisons Instruments SPA, modèle EA1108 pour mesurer la composition en carbone, hydrogène, azote et soufre. Ces données de

pourcentage de la masse du solide des différents éléments sont traduites pour comparer la stœchiométrie attendue de celle obtenue. Avant l'analyse, les échantillons sont séchés au four 48 h à 200°C pour enlever toutes traces de solvants. Ensuite, un spectre FT-IR est fait pour confirmer l'obtention des structures ciblées en comparant avec la littérature. Une analyse TGA (thermal gravitational analysis) est faite pour connaître la température de dégradation des solides. Cette information est utile pour l'incorporation en phase gazeuse qui nécessite un chauffage important pour la sublimation du C<sub>60</sub>.

Les cristaux sont très fragiles et ne peuvent être caractérisés par la méthode conventionnelle de diffraction de rayon X. En effet, le séchage entraîne l'effondrement des pores et cause trop d'irrégularités dans le réseau périodique pour une analyse convenable. Les raisons sont traitées dans la discussion. Ceci dit, il est obligatoire de garder les cristaux en solution lors de l'analyse de diffraction. Deux méthodes sont alors disponibles ; emprisonner les cristaux dans de fins capillaires appelés ampoule de Linderman ou utiliser de l'azote liquide pour geler les cristaux dans une huile lors de l'analyse de diffraction. La deuxième méthode est utilisée, car il n'est pas facile de sceller des cristaux fragiles dans des ampoules avec un diamètre de l'ordre du dixième de millimètre. La technique de diffraction avec échantillon fixé dans une huile gelée réduit au maximum la manipulation des cristaux. Il faut simplement mettre une spatule de cristaux solvatés sur une lamelle de microscope couverte d'huile, attendre un peu pour qu'il y ait échange de solvant et que l'huile pénètre les pores. Ensuite, un cristal est choisi au microscope et pris sur le petit fil métallique du porte échantillon. Une fois le porte échantillon installé sur l'appareil, un flux d'azote vient geler l'huile qui piège le cristal dans une position fixe. L'huile est amorphe et ne donne pas de signal distinct, tandis que le cristal périodique intact diffracte les rayons du laser selon ses plans. L'appareil utilisé est le Diffractomètre Bruker/AXS Smart 2000 équipé d'un détecteur CCD et d'un système de refroidissement à azote liquide pour les mesures aux basses températures. Ce montage appartient au laboratoire de diffraction des rayons X de l'Université de Montréal.

Il est aussi possible de confirmer les structures par diffraction de poudre à l'aide d'un logiciel informatique qui permet de prédire les angles de diffraction attendus pour une dite structure. Le logiciel de calcul des raies d'un spectre de poudres se nomme INDX et il a été développé au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique de l'école Nationale Supérieure de

Physique de Grenoble (INPG) <sup>[[Http://www.inpg.fr/LMGP](http://www.inpg.fr/LMGP)]</sup>. L'appareil de diffraction de poudre utilisé est le Philips X'PERT du centre de caractérisation des matériaux (cm)<sup>2</sup> de l'école Polytechnique de Montréal. La longueur d'onde de 1,5418 Å correspondant au cuivre est utilisée.

L'appareil de microscopie à force atomique est de type Digital Instruments & ThermoMicroscopes et un microscope électronique à balayage Hitachi S-4700 Cold FE-SEM est utilisé.

### 2.3.2. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE DES MATRICES

Les sections suivantes décrivent en détail les protocoles utilisés pour faire les synthèses des matrices métallo-organiques choisies.

#### 2.3.2.1 PROTOCOLE DE SYNTHÈSE POUR LES MATRICES DE $Zn_4O(LIGANDS - DICARBOXY)_3$

Les premières matrices visées sont du groupe ayant un centre métallique formé de quatre atomes de Zinc et de ligands organiques avec un ligand carboxylate deux fois fonctionnalisés. La compréhension des conditions menant à l'obtention de ce complexe fut très importante, car il a servi de modèle pour la suite des synthèses. Malheureusement, il n'a pas encore été possible de synthétiser la matrice avec le dicarboxyacétylène. Une section dans la discussion est consacrée pour expliquer les raisons que nous avons identifiées pour expliquer cet échec.

**Tableau II : Données de la réaction pour les matrices de type  $Zn_4O(Ligands-dicarboxy)$**

	MM (g/mol)	Nb (mmoles)	Équivalent	Masse (g)	Volume (mL)
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	297,5	0,20	4	0,060	-
Acide 1,4-benzènedicarboxylique	166,1	0,15	3	0,025	-
Acide 2,6-naphtalènedicarboxylique	216,2	0,15	3	0,032	-
Diethylformamide	101,2	-	-	4,5	5,0
Chlorobenzène	112,6	-	-	4,5	5,0
$Zn_4O(1,4-dicarboxybenzène)_3$	769,9	0,05	1	0,038	-
$Zn_4O(1,4-dicarboxynaphtalène)_3$	929,1	0,05	1	0,046	-

Le nitrate de zinc et l'acide dicarboxylique correspondant sont pesés et introduits dans l'ampoule réactionnelle avec une stœchiométrie de 4 pour 3. Le solvant ou le mélange de solvant est ensuite ajouté pour dissoudre les composés. Le solvant utilisé est le diéthylformamide et peut être coupé de moitié par du (1,2- ou 1,4-)dichlorobenzène ou chlorobenzène qui est moins dispendieux. Par contre, la réaction commence plus lentement avec le mélange de solvant. Les ampoules sont ensuite mises au four programmé pour subir un cycle de chauffage en partant de la température ambiante jusqu'à 120°C à un taux de chauffe de 2°C / minute. Cette température est maintenue constante pour 24 heures après quoi un retour à la température ambiante est fait à un taux lent de 0,5 °C / minute. Les cristaux peuvent finalement être récupérés avec un rendement d'environ 75 % calculé sur les cristaux séchés au four.

### 2.3.2.2. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE POUR LES MATRICES DE $Zn_4O(LIGAND - TRICARBOXY)_3$ :

**Tableau III : Données de la réaction pour les matrices de type  $Zn_4O(Ligand - tricarboxy)_3$ .**

	MM (g/mol)	Nb mmoles	Équivalent	Masse (g)	Volume (mL)
$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	297,5	0,20	4	0,060	-
Acide 1,3,5-trimesique	210.1	0,15	3	0,032	-
Acide 1,3,5-benzèneTribenzocarboxylique	438.4	0,15	3	0,066	-
Diethylformamide	101,2	-	-	4,5	5,0
$Zn_4O(1,3,5-Tricarboxybenzène)_3$	898,9	0,05	1	0,045	-
$Zn_4O(1,3,5-benzèneTricarboxybenzène)_3$	1583.8	0,05	1	0,079	-

La synthèse de ces composés est faite de la même façon que les composés précédents avec la même stœchiométrie, mise à part le choix du ligand. Par contre, le rendement est plus modeste avec un pourcentage de 62 % pour le  $Zn_4O(Tricarboxybenzène)_3$  basé sur la masse obtenue de cristaux une fois séchés au four 24 heures à 200°C.

Pour faire le complexe de  $Zn_4O(Benzènetribenzocarboxylate)_3$ , il faut faire une synthèse en deux étapes de l'acide 1,3,5-benzènetribenzocarboxylique qui n'est pas disponible commercialement en quantité suffisante et à prix abordable. Cette synthèse est présentée en annexe. Une fois le ligand obtenu, la matrice métallo-organique est synthétisée avec les mêmes conditions réactionnelles que le  $Zn_4O(1,3,5-Tricarboxybenzène)_3$ .

2.3.2.3. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE POUR LES MATRICES DE  $Zn_3(LIGAND-DICARBOXY)_2(H_2O)_2$ Tableau III : Données de la réaction pour les matrices de type  $Zn_3(Ligand-dicarboxy)_2(H_2O)_2$ 

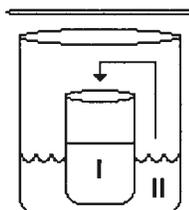
	MM (g/mol)	Nb mmoles	Équivalent	Masse (g)	Volume (mL)
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	297,5	0,59	6	0,177	-
Acide 1,4-benzènedicarboxylique	166,1	0,20	2	0,033	-
Acide 2,6-naphtalènedicarboxylique	216,2	0,20	2	0,043	-
Diéthylformamide	101,2	-	-	4,36	4,8
H <sub>2</sub> O	18,0	-	-	0,117	0,117
Zn <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (BDC) <sub>2</sub> (DEF) <sub>2</sub>	732,7	0,20	1	0,15	-
Zn <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> (NDC) <sub>2</sub> (DEF) <sub>2</sub>	832,8	0,20	1	0,17	-

Le nitrate de zinc et l'acide dicarboxylique correspondant sont pesés et introduit dans l'ampoule réactionnelle. Le diéthylformamide est utilisé pour dissoudre les solides, après quoi l'eau millipore mesurée à la pipette Eppendorf est mélangée. Les ampoules sont ensuite mises au four programmé pour subir un cycle de chauffage en partant de la température ambiante à 100°C à un taux de chauffage de 2°C / minute. Cette température est maintenue constante pour environ 15 heures suivie d'un retour à la température ambiante à un taux lent de 0,5 °C / minute. Ensuite, les cristaux peuvent être récupérés avec des rendements d'environ 82 % pour le Zn<sub>3</sub>(BDC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(DEF)<sub>2</sub> et 71% pour le Zn<sub>3</sub>(NDC)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>(DEF)<sub>2</sub> calculés sur les cristaux séchés au four pour enlever toutes traces de solvant.

2.3.2.4. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE POUR LES MATRICES DE Zn(LIGAND-DICARBOXY)(DMF)(H<sub>2</sub>O)Tableau IV : Données de la réaction pour les matrices de type Zn(BDC)(DMF)(H<sub>2</sub>O)

	MM (g/mol)	Nb mmoles	Équivalent	Masse (g)	Volume (mL)
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	297,5	0,25	1	0,073	-
Acide 1,4-benzènedicarboxylique	166,1	0,24	1	0,040	-
Diméthylformamide	73,1	-	-	1,89	2
Toluène	92,14	-	-	11,25	13
Triéthylamine	101,2	0,36	1,5	0,036	0,05
Zn(BDC)(DMF)(H <sub>2</sub> O)	320,6	0,25	1	0,080	-

Le nitrate de Zinc et l'acide dicarboxylique correspondant aux composés désirés sont dissous dans le diméthylformamide. La solution est ensuite diluée avec 8 mL de toluène pour donner le mélange ajouté dans le contenant I de la figure 26. Le contenant II contient 0,05 mL de triéthylamine mélangé à 5 mL de toluène. Un verre de montre sert de couvercle et le montage est laissé quelques jours pour que l'amine soit transporté dans la phase vapeur à la solution I pour déprotonner les fonctions carboxyliques qui réagissent ainsi avec le complexe métallique pour finalement former les cristaux de  $Zn_2(BDC)(DMF)$  ou  $Zn_2(NDC)(DMF)$ .



**Figure 26 : Montage expérimentale pour la synthèse par diffusion lente en phase de vapeur**

#### 2.3.2.5. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE POUR LES MATRICES DE $Cu_3(LIGAND-TRICARBOXY)_2(H_2O)_3$

Pour synthétiser la matrice à base de Cuivre, le sel de Cuivre est dissout dans l'eau tandis que l'acide tricarboxylique est dissout dans l'éthanol. Ensuite, les deux solutions sont mélangées ensemble dans le contenant en laiton de la figure 25-b supportant de hautes pressions. Ce contenant est soumis à deux variations du cycle de chauffage pour tester l'effet d'une température élevée sur la qualité des cristaux obtenus. Dans la première méthode, la solution réactionnelle est chauffée à  $110^{\circ}C$  avec un taux de chauffe de  $2^{\circ}C/min$ . pour une période de 24 h. La deuxième méthode nécessite l'utilisation du contenant à haute pression pour garder les solvants dans le milieu réactionnel à une température de  $180^{\circ}C$  pendant 24 heures avec une pression atteignant une vingtaine d'atmosphères.

#### 2.3.2.6. PROTOCOLE DE SYNTHÈSE POUR LES MATRICES DE LANTHANIDE $La(BYPY)_4(CF_3SO_3)_3$

La synthèse de ce cristal nécessite le 4,4'-bypyridine N,N'-dioxide et le 2,2'-bypyridine N,N'-dioxide. Le premier est acheté chez Aldrich, mais le second, vendu à un prix déraisonnable

par cette compagnie, est synthétisé par l'oxydation du 2,2'-bipyridine. Cette synthèse est présentée en annexe.

Dans un premier temps, le sel de lanthane et le 2,2-bipyridine sont dissouts dans 10 mL de méthanol et laissés ensemble pour 24 heures. Cette étape permet la formation d'un complexe intermédiaire qui est par la suite mélangé à une solution de 4,4-bipyridine dans 10 mL de méthanol. Sans le complexe intermédiaire, le 4,4-bipyridine précipite avec le Lanthane et il n'y a pas formation de la matrice désirée. La solution est laissée au repos pour une semaine pendant laquelle il y a formation de gros cristaux cubiques transparents ultra-fragiles.

## 2.4. DISCUSSION SUR LES RÉSULTATS OBTENUS

Les résultats de caractérisations sur les matrices métallo-organiques synthétisées sont décrits dans les prochaines sections classées dans l'ordre préalablement établi des protocoles expérimentaux. Le  $Zn_4O(2,6\text{-dicarboxybenzène})_3$  est le modèle utilisé tout au long de ce travail. Pour cette raison, sa caractérisation complète est traitée dans les prochains paragraphes. La plupart des résultats de caractérisation sur les autres matrices sont placés en annexes dans le but de faciliter la lecture et de se concentrer sur les principaux éléments.

### 2.4.1. RÉSULTATS SUR LES MATRICES DE TYPE $Zn_4O(\text{LIGANDS} - \text{DICARBOXY})_3$

La première série de matrices explorée est celle de symétrie cubique obtenue à la suite de la coordination du complexe métallique oxo-zincate aux ligands dicarboxyacétylène, dicarboxybenzène et dicarboxynaphthalène. Malheureusement, seulement les deux plus longs ligands ont été obtenus avec succès. Les raisons de la limitation envers les dimensions inférieures sont traitées dans cette section.

#### 2.4.1.1. $Zn_4O(2,6\text{-dicarboxybenzène})_3$ :

L'analyse élémentaire des cristaux donne des pourcentages expérimentaux de 35,71 % pour le Carbone et de 1,57 % pour l'Hydrogène, ce qui concordent parfaitement avec ceux attendus par calcul théorique de la stœchiométrie qui sont ; C(%) : 35,71 et H(%) : 1,57.

La spectroscopie infrarouge donne les fréquences de vibration suivantes : ( KBr, 450-4000  $\text{cm}^{-1}$  ) : 3324 (br), 3056 (br), 2977 (m), 2938 (m), 2877 (m), 2769 (w), 1943 (w), 1667 (vs), 1604 (vs), 1503 (s), 1438 (s), 1388 (vs), 1309 (m), 1297 (m), 1263 (s), 1215 (m), 1169 (w), 1153 (w), 1108 (m), 1090 (m), 1073 (m), 1019 (m), 944 (w), 888 (w) 824 (s), 750 (s), 644 (w), 581 (w), 526 (m) 468 (w). Ces données sont conformes à celles répertoriées dans les informations supplémentaires de la référence [Stephen et al. 1999, Vishnyakov et al. 2003].

Les déplacements chimiques sont montrés sur le spectre de résonance magnétique nucléaire de carbone à la figure 27. L'assignation des pics correspondants au ligand organique et au solvant est présenté sur la figure.

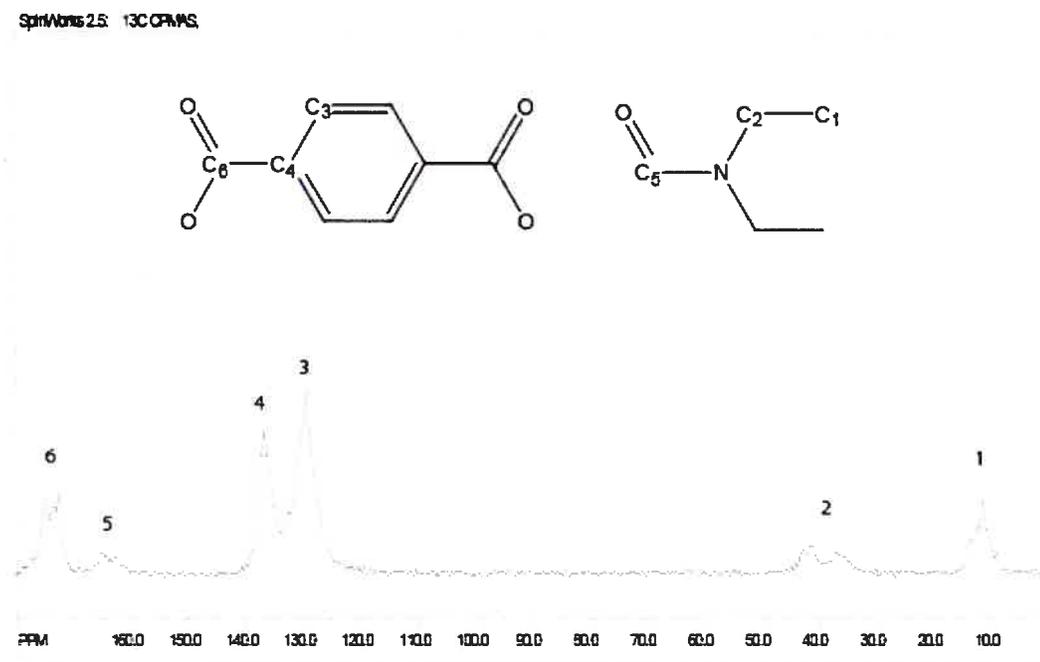


Figure 27 : Spectre RMN solide du  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$  solvaté.

Les images de cristaux typiques prises par microscopie optique avec un grossissement de 200 X des cristaux obtenus après la synthèse sur une plaquette de verre montrent leur géométrie cubique et leur taille de l'ordre de dixième de millimètre. Un exemple est montré à la figure 28.

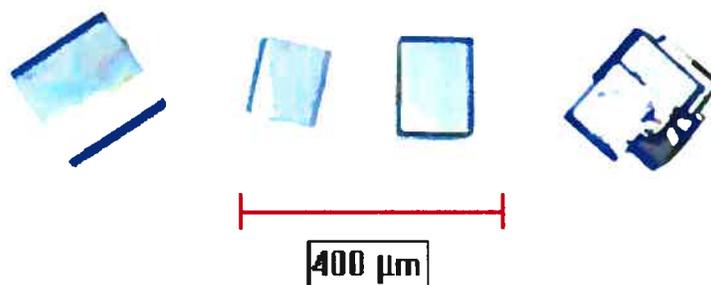


Figure 28 : Image par microscopie optique des cristaux typiques obtenus par la synthèse

Les images des cristaux à la figure 29 sont prises par microscopie électronique à balayage (MEB) avec des grossissements de 600 X (a), 5 000 X (b) et 1 000 X (c) et une tension d'accélération des électrons de 1.0 kV. Un agrandissement des fissures permet d'estimer leur largeur, celles-ci peuvent atteindre le micromètre.

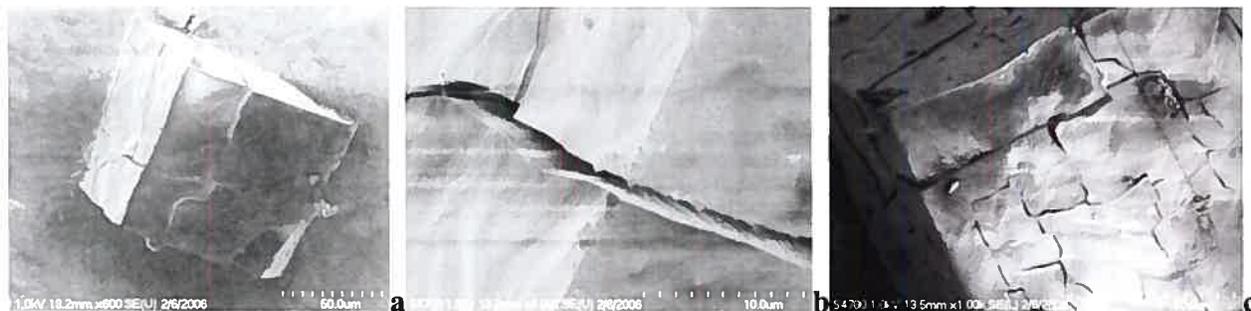


Figure 29 : Microscopie à balayage de cristaux de  $Zn_4O(BDC)_3$  après séchage.

Nous avons aussi caractérisé la surface d'un cristal séché sous-vide secondaire pendant une semaine par microscopie à force atomique. La mesure de la surface est présentée à la figure 30. L'image montre la présence de pores ayant environ 35 à 40 nm de diamètre. L'agencement irrégulier et la taille de ces pores indiquent que c'est plutôt la rugosité de la surface qui est mesurée et non le réseau réel du  $Zn_4O(BDC)_3$ .

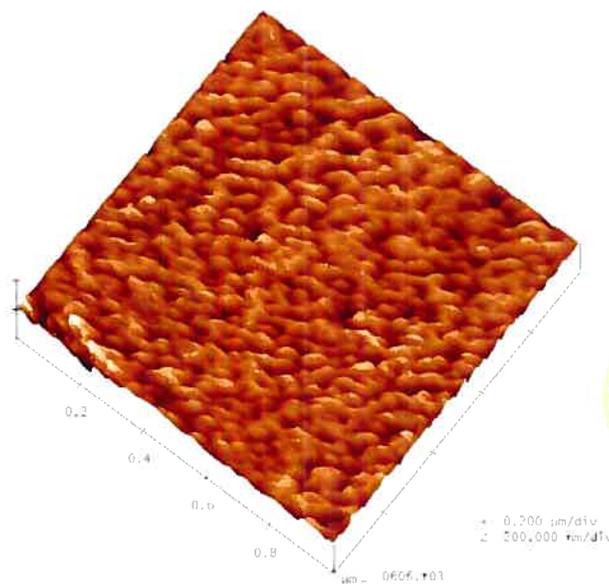
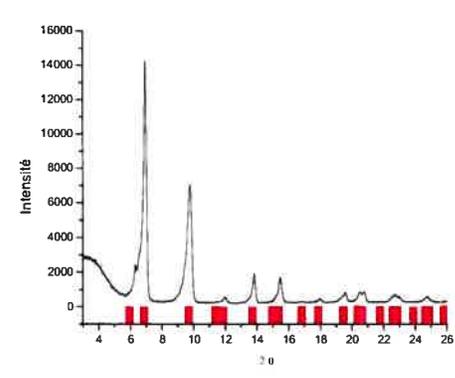
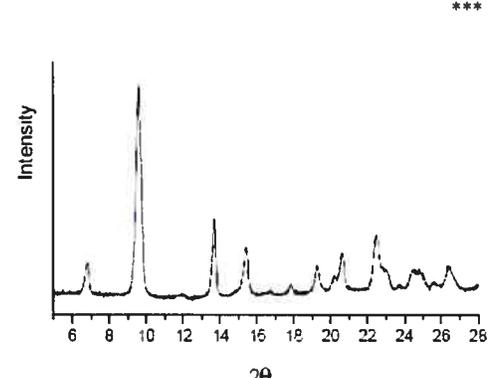


Figure 30 : Image AFM de la surface d'un cristal séché

L'obtention du cristal est confirmée par diffraction rayon X sur un monocristal et par diffraction de poudre présenté au tableau 7. Les données obtenues sur un monocristal sont légèrement inférieures à celle de la littérature ; ceci est dû à la température à laquelle la mesure a été faite. En effet, la différence de température est imposée par le porte échantillon soumis à un flux d'azote liquide. Ainsi, les paramètres de maille  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont de 25,525 Å et le volume est de 16 098 Å<sup>3</sup> plutôt que 25,8320(5) Å et 17 237,5(6) Å<sup>3</sup> comme énoncé dans la littérature [Rowseil, Yaghi 2004]. Des variations similaires sont observées sur les paramètres de mailles des autres structures confirmées, mais s'expliquent étant donné la différence de température.

**Tableau VI : Données de diffraction du Zn<sub>4</sub>O(BDC)<sub>3</sub>**

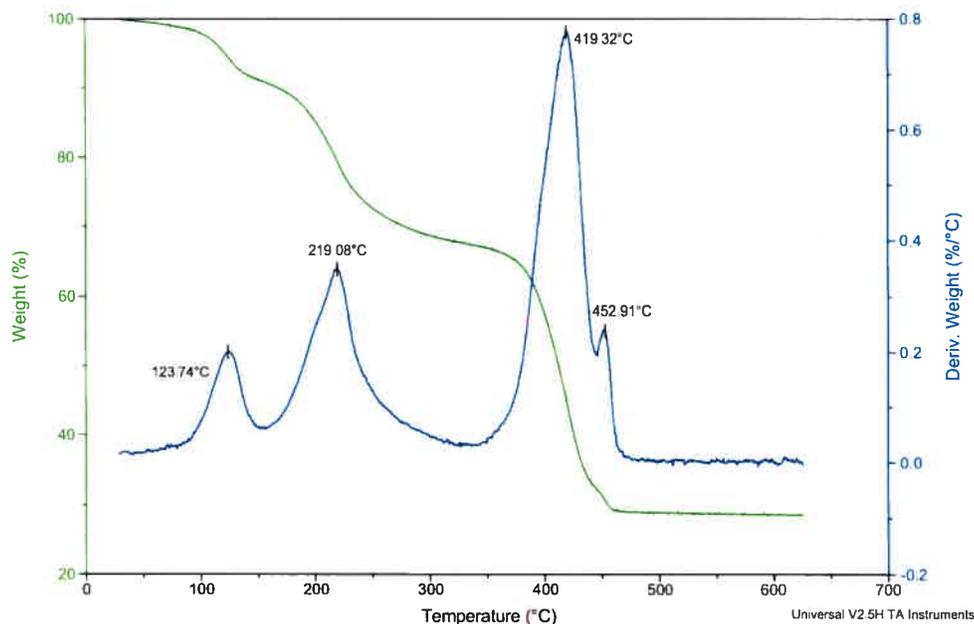
	Expérimentales	Littérature
Système cristallin	Cubique *	cubique**
Groupe spatial	F *	F(m $\bar{3}$ m) **
Paramètres de maille:	$A = b = c = 25,525 \text{ \AA} *$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ *$	$A = b = c = 25,8320(5) \text{ \AA} **$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ **$
Volume	16 098 Å <sup>3</sup> *	17 237,5(6) Å <sup>3</sup> **
Diffraction poudre		

\*Confirmation par diffraction sur un monocristal.

\*\*Données prises [Eddaoudi et al. 2002].

\*\*\*Spectres pris de [Bordiga et al. 2005].

La mesure TGA est prise à la figure 31 pour connaître la résistance à la température du Zn<sub>4</sub>O(BDC)<sub>3</sub>. La dérivée de la perte de masse par rapport à la température indique que les cristaux se décomposent à 419°C. Par contre, ils commencent à perdre leur masse un peu après la barre de 350°C une fois le solvant évaporé.



**Figure 31 : Analyse TGA de la température de décomposition de la matrice de Zinc.**

#### 2.4.1.2. $\text{Zn}_4\text{O}(\text{2,6-DICARBOXYNAPHTALÈNE})_3$

Ce complexe est obtenu avec succès et permet d'avoir une matrice intercalant le  $\text{C}_{60}$  avec une distance supérieure de 0,7 Å par rapport au  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$ . Les conditions de synthèse sont les mêmes que la matrice précédente, car les cycles phényliques ont un impact seulement sur les paramètres de distance du squelette du cristal et non pas sur les angles et les fonctions du ligand organique. Les résultats de la caractérisation cristallographique, infrarouge, d'analyse élémentaire et de thermogravimétrie sont présentés en annexe.

#### 2.4.1.3. LE CAS DU $\text{Zn}_4\text{O}(\text{DICARBOXYACÉTYLÈNE})_3$

Le  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{dicarboxyacétylène})_3$  n'a pas pu être synthétisé. Il est à noter que les structures cubiques avec un paramètre de maille inférieure nécessitent l'utilisation de ligands organiques autres que les groupements cycliques aromatiques. Ceci vient changer les conditions gagnantes menant à la formation des matrices cubiques obtenues précédemment.

La synthèse du  $Zn_4O(\text{dicarboxyacétylène})_3$  a été tentée avec les paramètres de température, solvant et temps similaires connus, mais sans succès. Une augmentation de la température entraîne une solution trouble brune avec un dépôt foncé amorphe qui est probablement dû à l'instabilité du groupement acétylène. De plus, il y a aucune formation de cristaux en abaissement de la température. Différents mélanges de solvants (diméthylformamide, diéthylformamide, chlorobenzène et (1,2 ou 1,4-)dichlorobenzène en différentes proportions) ont été utilisés pour essayer d'influencer la cinétique de la réaction, mais sans succès.

Pour comprendre les causes de ces échecs, il faut considérer le rôle du groupement aromatique sur la réaction. Ce dernier joue trois rôles : i) celui de réduire l'effet entre les deux fonctions acides carboxyliques, ii) d'influencer la force de liaison de l'ion carboxylate et iii) d'imposer une rigidité au squelette par sa forme planaire. La présence de deux acides sur une même molécule provoque une différence de constante d'acidité. De façon intuitive, le pKa peut ainsi servir d'échelle de la force de coordination des ligands. Pour illustrer cet effet, les pKa de divers acides sont donnés à la figure 32. Cette suite de molécules montre que la différence de pKa est de plus en plus significative en allant vers la droite en passant de  $\Delta pK_a = 1,3$  pour l'acide téréphtalique à  $\Delta pK_a = 4,2$  pour l'acide maléique. Les autres ligands organiques ont aussi été testés sans succès avec les conditions synthétiques menant aux matrices de zinc cubique. L'inégalité entre la déprotonation semble venir empêcher la croissance des cristaux lorsqu'un ligand possédant une fonction carboxylate ( $-\text{COO}^-$ ) et une autre encore protonnée ( $-\text{COOH}$ ) se coordonnent au complexe métallique. Cette espèce bloque la coordination possible des autres sous-unités de constructions et freine la croissance.

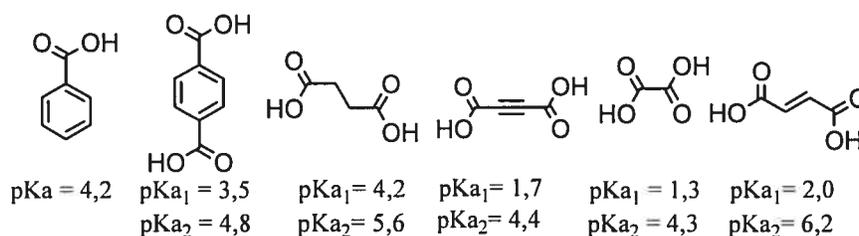


Figure 32 : pKa de différents acides dicarboxyliques

Quelques essais, tous infructueux, ont été faits pour contrer la déprotonation inégale. Ils consistent à ajouter un peu d'eau ou à faire diffuser une amine tertiaire pour effectuer une déprotonation préalable à la synthèse. Par contre, l'eau vient interférer dans l'assemblage du polymère de coordination en se liant au métal. L'amine ne donne pas de résultat et fait précipiter la solution lorsqu'elle est en trop grande quantité.

La force de la coordination de l'ion carboxylate au métal de coordination est affectée par l'atome en position alpha de ce dernier [Muto et al. 1985]. Ainsi, le carbone hybridé sp de l'acétylène est beaucoup plus électronégatif que le carbone alpha du dicarboxybenzène étant donné que son orbital possède un plus fort caractère "s" (50%) comparativement à (33%) pour l'atome sp<sup>2</sup>. Les électrons d'un orbital s sont plus liés à leurs atomes que les électrons des orbitales "p" comme le témoigne leur longueur de liaisons [Ege 1999]. Ces éléments montrent que la fonction carboxylate du dicarboxyacétylène aurait une force de liaison de coordination supérieure au Zinc que le carboxylate du dicarboxybenzène.

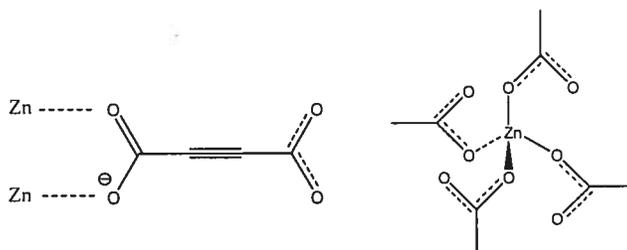


Figure 33 : Possibilités de coordination de l'oxygène au Zinc

Lors de la formation du complexe métallique (Zn<sub>4</sub>O) nécessaire à l'obtention d'une matrice cubique, les deux oxygènes du carboxylate se lient à deux atomes de Zinc. Une liaison plus forte entraînerait la coordination d'un seul oxygène. Ceci est confirmé par la synthèse du Zn(ADC)<sub>2</sub>(HTEA)<sub>2</sub> (MOF-31) énumérée dans un article du groupe de Yaghi [J Kim et al. 2001] où la coordination du dicarboxyacétylène (ADC) est celle montrée à droite de la figure 33. De plus, la force de liaison influence la cinétique de croissance des matrices en affectant le taux d'échange entre le solvant et le ligand [Rowse, Yaghi. 2004].

L'acide 1,4-phénylène-diacrylique C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH=CHCO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>, provenant de Aldrich (#P23903), est un bon candidat pour tester cette hypothèse du facteur de force du ligand. La structure

comporte un cycle phénylique qui vient réduire la différence de pH entre les deux groupements fonctionnels et un angle de  $180^\circ$  entre ces derniers. La matrice cubique visée ne s'est pas formée avec les conditions standards, ce qui démontre l'importance de l'environnement du groupement placé en alpha du carbonyle dans la croissance cristalline par auto-assemblage.

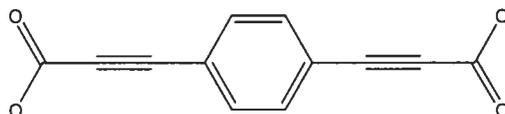


Figure 34 : Structure du ligand  $C_6H_4(CH=CHCO_2H)_2$

Une solution alternative a été envisagée pour forcer la formation du complexe métallique de Zinc en utilisant une étape supplémentaire. Cette étape consiste à synthétiser un complexe intermédiaire oxo-zincate coordonné à six benzoates comme représenté à la figure 35. La démarche utilisée est décrite en annexe. Une fois le complexe intermédiaire obtenu, il suffit de dissoudre l'acide dicarboxylique dans la solution réactionnelle et de recommencer l'étape de chauffage. Cette démarche fonctionne bien pour le  $Zn_4O(BDC)_3$ , cependant les cristaux ainsi synthétisés sont de taille inférieure, étant donné le grand nombre de sites de nucléation engendrés par la création de l'intermédiaire. Par contre, cette approche n'a pas donné de cristaux pour les tentatives de synthèse du  $Zn_4O(\text{dicarboxyacétylène})_3$ .

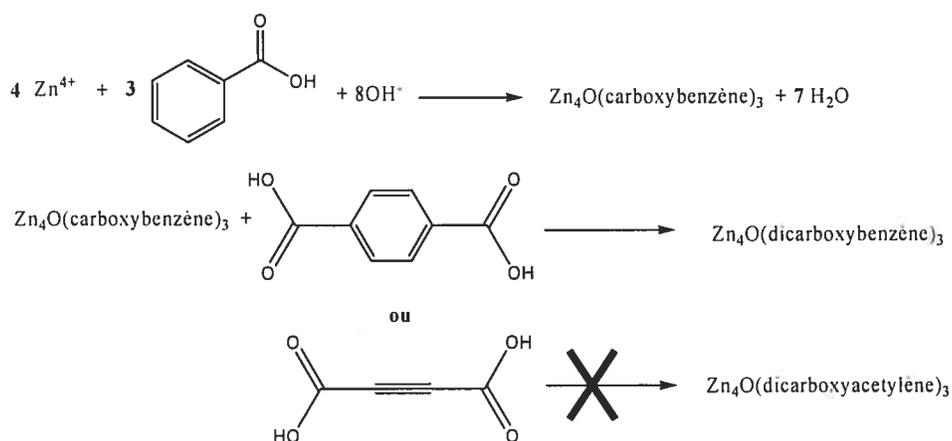


Figure 35 : Synthèse en passant par l'intermédiaire  $Zn_4O(\text{carboxybenzène})_3$

La synthèse de la matrice de  $Zn_4O(dicarboxyacétyle)_3$  est loin d'être facile pour les nombreuses raisons énumérées précédemment. Toutefois, une autre voie reste à explorer, celle de l'utilisation des catalyseurs d'acide de Bronsted assistés par un acide de Lewis (LBA) [Yamamoto, Futatsugi 2005]. Ce type de catalyseurs vient changer drastiquement les constantes d'acidité et permet la réalisation de réactions qui n'étaient pas favorable au départ. Nous n'avons pas encore utilisé cette approche, mais il apparaît possible que ce chemin permette de débloquent la synthèse de la petite matrice cubique de Zinc.

#### 2.4.2. EXPLORATION DES AUTRES STRUCTURES POSSIBLES

En ce qui a trait aux autres complexes métallo-organiques étudiés, aucun candidat ne présente des caractéristiques supérieures aux matrices cubiques de Zinc pour ce projet. Par contre, plusieurs éléments intéressants sont notables et méritent un peu d'attention.

##### 2.4.2.1. RÉSULTATS SUR LES MATRICES DE TYPE $Zn_4O(LIGAND - TRICARBOXY)_3$

Ce type de matrice a été synthétisé avec succès comme le montre leurs résultats de caractérisations en annexes.

Les images de la figure 36 prises par microscopie optique avec un grossissement de 200 X en (a) et 100 X en (b) des cristaux typiques de  $Zn_4O(TMA)_3$  obtenus après la synthèse sur une plaquette de verre montrent leur géométrie différente et leur taille de l'ordre de dixième de millimètre.

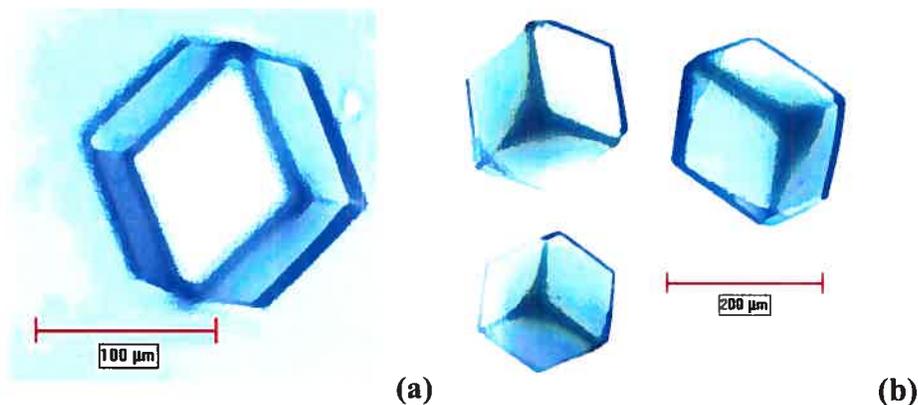


Figure 36 : Images par microscopie optique du  $Zn_4O(TMA)_3$

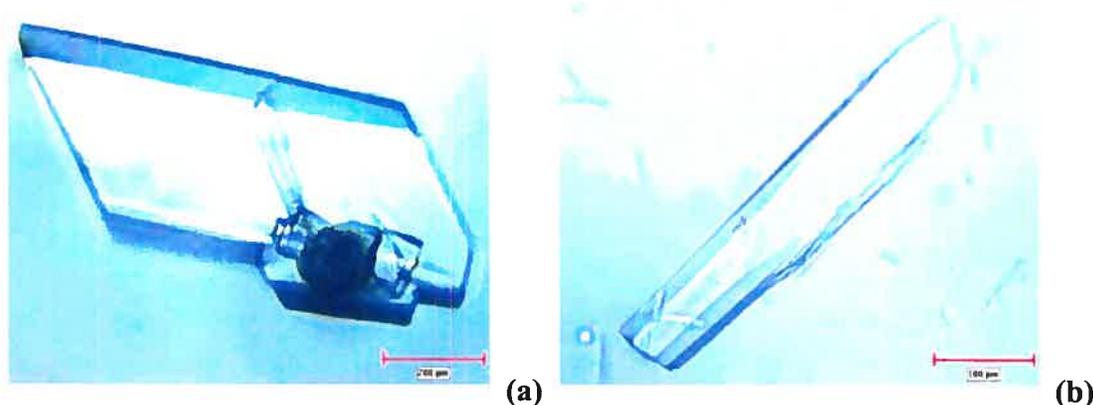
L'intérêt envers la matrice de  $Zn_4O(BTB)_3$  vient de l'article de Nature <sup>[Chac et al. 2004]</sup> où une incorporation de fullerène caractérisée par spectroscopie Raman est faite. Malheureusement, trop peu d'informations sont données sur les conditions de la prise des spectres Raman présentés. Ces spectres sont traités informatiquement, la longueur d'onde du laser n'est pas mentionnée et aucune information sur le taux de remplissage n'est disponible. Le  $Zn_4O(TMA)_3$  présente des pores trop petites pour l'incorporation des fullerènes, il a seulement été choisi à cause de sa géométrie identique à celle du  $Zn_4O(BTB)_3$  et la disponibilité de l'acide trimésique qui sert de ligand. De plus, en étudiant la structure  $Zn_4O(BTB)_3$ , nous avons remarqué que ces matrices trigonales comportent deux types de cages moléculaires de deux dimensions différentes. Seule la cage la plus grosse pourrait accueillir les  $C_{60}$ . Cet élément vient empêcher une interaction entre  $C_{60}$  voisin dans une matrice de  $C_{60}@MOF$  idéalement remplie.

#### 2.4.2.2. RÉSULTATS SUR LES MATRICES DE TYPE $Zn_3(LIGAND-DICARBOXY)_2(H_2O)_2$

Ces matrices sont obtenues avec succès comme le montre les résultats de leurs caractérisations présentés en annexe. La croissance du  $Zn_3(BDC)_2(H_2O)_2$  a donné des cristaux imposants en taille (~0,5 mm) et résistant aux diverses manipulations grâce au type de complexe métallique en chaîne d'atomes de Zinc coordonnés qui les compose. La température de décomposition est élevée (428°C) et la réaction donne un bon rendement de synthèse (82 %). Comme mentionné en introduction, leur géométrie prismatique et leur structure forment de longs canaux dans une direction, ce qui en fait des candidats très similaires aux 'peapods' avec les

nanotubes de Carbone. De plus, ils offrent la possibilité de jouer avec les paramètres de maille pour intercaler davantage les chaînes de  $C_{60}$  entre elles dans une matrice de type  $C_{60}@Zn_3(BDC)_2(H_2O)_2$ . Ces qualités font de ces derniers des candidats intéressants pour tester l'incorporation dans des environnements autres que les matrices cubiques pour la suite de ce projet.

Les images prises par microscopie optique des cristaux obtenus sont à la figure 37. Ces images présentent les cristaux avec un grossissement de 100 X en (a) pour le  $Zn_3(BDC)_2(H_2O)_2$  et 200 X en (b) pour le  $Zn_3(NDC)_2(H_2O)_2$  et montrent leurs géométries prismatiques et la taille relativement imposante de l'ordre du demi-millimètre pour le  $Zn_3(BDC)_2(H_2O)_2$ .



**Figure 37 : Images par microscopie optique des matrices prismatiques de Zinc**

#### 2.4.2.3. RÉSULTATS SUR LES MATRICES DE TYPE $Zn(LIGAND-DICARBOXY)(DMF)(H_2O)$

La synthèse de ce type de cristaux est intéressante étant donné qu'elle se produit à température ambiante contrairement aux autres synthèses qui nécessitent un apport en chaleur. Dans ce cas, la diffusion lente en phase vapeur d'une amine est utilisée pour amorcer la formation de cristaux. Il est important de noter que c'est une amine tertiaire qui est requise pour éviter d'interférer avec le complexe métallique. Les données de caractérisation sont en annexes.

La synthèse du  $Zn(BDC)(DMF)(H_2O)$  a aussi été explorée dans le but de permettre la fonctionnalisation des surfaces. Pour ce faire, il faudrait pouvoir venir remplacer les oxygènes du groupement  $(H_2O)$  qui se lient aux atomes de Zinc du complexe métallique de la figure 15-b-ii.

Ces molécules d'eau viennent former des couches empilées successivement lors de la croissance des cristaux et il en résulte un cristal en trois dimensions. Ces empilements de type pont Hydrogène sont à éviter pour un processus de fonctionnalisation contrôlée d'une surface. Les voies envisageables sont l'utilisation d'un sel de Zinc non-hydraté lors de la synthèse ou l'ajout d'un ligand encombrant avec plus d'affinité pour le Zinc que l'eau. Une fois ces éléments réglés, il restera encore à travailler pour contrôler les étapes de nucléation et la propreté des surfaces lors de la synthèse par voie humide.

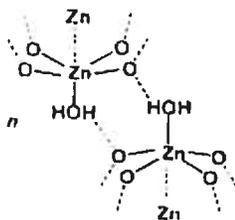


Figure 38 : Empilement des complexes métalliques du  $Zn(BDC)(DMF)(H_2O)$ . Tirée de<sup>[Li et al. (1998)]</sup>

#### 2.4.2.4. RÉSULTATS SUR LES MATRICES DE TYPE $Cu_3(LIGAND-TRICARBOXY)_2(H_2O)_3$

La synthèse du  $Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3$  a été effectuée avec succès, comme le démontre les résultats des analyses de caractérisation en annexe. Cette synthèse a permis de tester le paramètre de température.

Le changement des conditions nécessaires pour la synthèse du  $Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3$  montre bien l'effet d'une augmentation de température sur la croissance cristalline. En augmentant la température de 70°C, on passe d'une poudre cristalline à des cristaux de grandeurs satisfaisantes pour les manipulations utilisées dans le contexte de ce travail. Les images des cristaux obtenus selon leurs cycles de chauffage, prises par microscopie optique avec un grossissement de 200 X en (a) et en (b) de la figure 39, montrent le résultat du changement de température. Les cristaux en (a) ont une taille moyenne allant de 5-20  $\mu m$  tandis que certains des cristaux en (b) sont d'une grandeur 50-60  $\mu m$ , en plus de présenter une géométrie mieux définie. Une haute température favorise l'occupation maximale des sites de coordination et par conséquent une croissance efficace. Il serait intéressant de pousser la température au plus haut possible. Pour des raisons

évidentes de sécurité, il faudrait toutefois se munir d'un contenant autoclave qui supporte des pressions plus imposantes que 20 atmosphères.

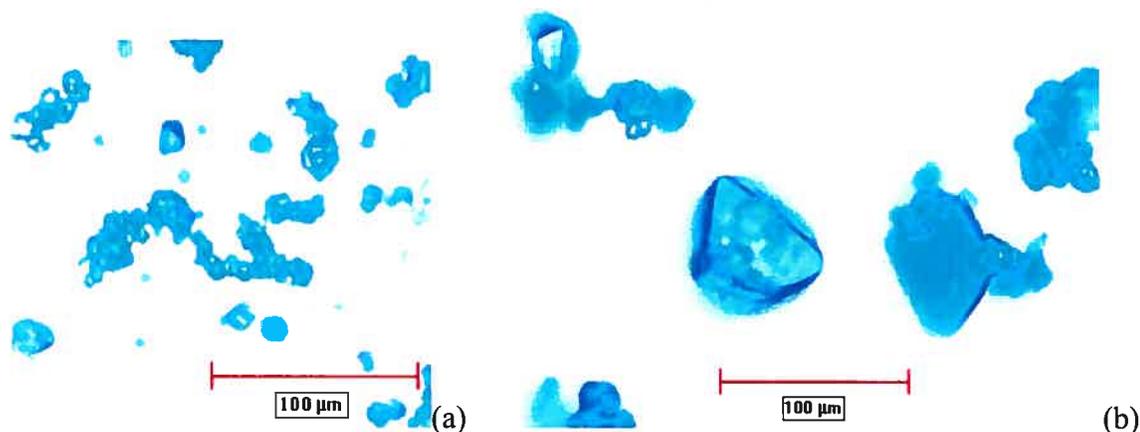


Figure 39 : Images par microscopie optique des cristaux obtenus avec une température maximale de 110°C en (a) et 180°C en (b).

Un élément important au niveau de la géométrie de ces matrices n'avait pas été pris en considération au départ. Malheureusement, les différents agencements des liaisons entre complexes métalliques et ligands font en sorte que les pores de la structure sont séparés par de nombreux atomes qui rendraient nulles, dans le cas d'éventuelle complexes  $C_{60}@Cu_3(BTB)_2(H_2O)_3$ , les possibilités d'interactions entre fullerènes. Donc, la création d'une nouvelle matrice de cuivre avec le ligand BTB s'est avérée obsolète.

#### 2.4.2.4. RÉSULTATS SUR LES MATRICES DE TYPE LANTHANIDE $La(BYPY)_4(CF_3SO_3)_3$

Pour finir, le complexe à base de Lanthane présente une structure intéressante et semblable au  $Zn_3(BDC)_2(H_2O)_2$  avec en plus la possibilité de changer le ligand. Par contre, il ne possède pas ses qualités et sa structure apporte de grandes contraintes supplémentaires pour la manipulation. En effet, les cristaux fraîchement synthétisés se détruisent à la moindre manipulation. Aucune image des cristaux n'a pu être prise, car ils se défont au premier mouvement de la solution mère et ne tolèrent pas la présence d'air. Ceci est malheureux, car les cristaux obtenus ont une très belle apparence et forment de gros cristaux cubiques avec une transparence rappelant celle du cristal de verre par la manière dont ils réfléchissent la lumière.

Leur fragilité vient du fait qu'il y a seulement une coordination simple entre l'azote des ligands et les atomes de Lanthane. Tandis que, dans le cas des autres matrices explorées, les deux atomes d'Oxygène du ligand carboxylate se lient à des atomes métalliques différents venant ainsi fortifier la structure globale de la matrice.

#### 2.4.3. GÉNÉRALITÉS SUR LES RÉSULTATS OBTENUS

Le fait d'avoir une structure cristalline en plus des caractérisations infrarouges et des analyses élémentaires concordantes aux groupements et à la stœchiométrie attendue des différentes matrices permettent d'avoir une bonne idée de l'obtention de cette dernière. L'intensité et la finesse des pics de diffraction rayon X sur poudre, utilisée pour des raisons de logistique, confirme la cristallinité de la majorité des composés synthétisés. De plus le spectre de diffraction de poudre en dit long sur la qualité des cristaux obtenus. Comme le montre la figure 40, les clichés des cristaux de grandes tailles présentent les pics 1 fins et intenses tandis que ceux venant des matières amorphes forment des bosses allongées et non-définies (structure 3 sur le cliché). Il y a deux raisons qui engendrent l'élargissement des pics comme celui montré en 2 : la dimension des cristaux et les variations de l'espacement  $d$  du réseau cristallin causées par les torsions dans la structure. Toutefois, il n'est pas possible de distinguer entre ces deux causes, car ces deux facteurs vont dans le même sens et indiquent qualitativement le bon déroulement de la croissance des cristaux et l'état de leur structure.

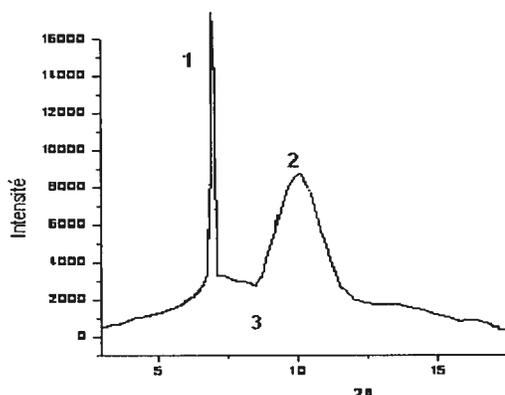
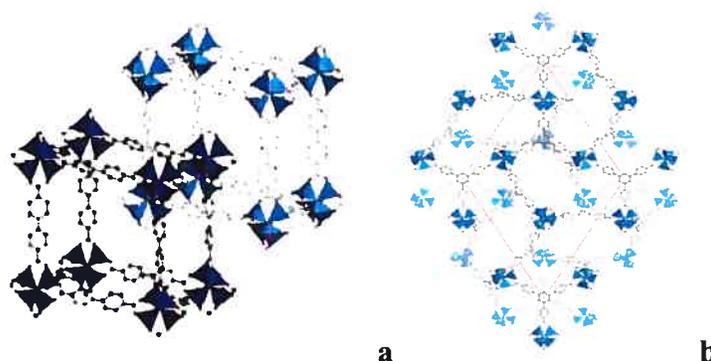


Figure 40 : Élargissement des pics de diffraction de poudre

Par ailleurs, l'identification des groupes de symétrie à l'aide du logiciel Index n'est pas toujours concluante. Les positions théoriques des pics dans les cas du  $Zn_4O(dicarboxybenzène)_3$

et du Cu(TMA) collent bien à celles des spectres expérimentaux obtenus, mais ce n'est pas le cas pour les autres. Une des raisons expliquant les difficultés rencontrées est la fragilité des cristaux ; ceux-ci subissent de grands stress lors du séchage. De plus, l'analyse de diffraction de poudre demande une relativement grande quantité de solide (50-75 mg) qui doit être récolté en grattant les surfaces de verre. Cette opération altère souvent l'intégrité des cristaux. Ces éléments s'ajoutent au fait que les cristaux sont déjà fragilisés en raison de leurs morphologies poreuses. La complexité de leurs structures augmente le nombre possible de défauts engendrés lors de la synthèse. De plus, les mailles élémentaires peuvent être enchevêtrées comme le montre la figure 41, ce qui complique l'analyse.



**Figure 41 : Enchevêtrement des mailles pour des matrices cubique (a) et trigonale (b)** [J.Rossell, Yaghi 2004, Chae et al. 2004].

Il est pertinent d'approfondir le phénomène causant les fractures des cristaux. Ce phénomène de craquage est très semblable à ce qui est rencontré pour la catégorie de matériaux sol-gel à base de silice. Ceux-ci s'apparentent aux MOFs du point de vue de la porosité. Pour débiter, les images prises par microscopie électronique à balayage (figure 29) sur un échantillon de  $Zn_4O(BDC)_3$  séché sous un vide secondaire de ( $10^{-6}$ - $10^{-7}$  torr) montrent les fractures des cristaux de l'ordre du micromètre. De plus, la caractérisation par microscopie à force atomique (AFM) permet de sonder la surface des cristaux une fois séchés. La figure 30 montre que cette surface est irrégulière avec des pores atteignant les 40 nm, ce qui est supérieur à la taille théorique des pores qui est de l'ordre du nanomètre. Ces fractures et imperfections de la surface sont causées par l'évaporation du solvant réactionnel. Les molécules du solvant cherchent à adopter une conformation qui maximise leurs interactions entre voisins, ce qui tend à minimiser leur rapport surface/volume et à favoriser une forme sphérique (figure 42-a). La constante de

proportionnalité associée à l'énergie pour faire varier l'aire de la surface est la tension superficielle ( $\gamma$ ). Son influence avec le rayon de courbure est montrée en (b) de la figure 42. La surface courbe obtenue est traduite par l'équation de Laplace ( $P_{\text{int}} = P_{\text{ext}} + 2\gamma/r$ ) où  $r$  est le rayon de courbure. La montée capillaire est due à la pression de montée  $p = \rho gh$  qui contrebalance la différence de pression.

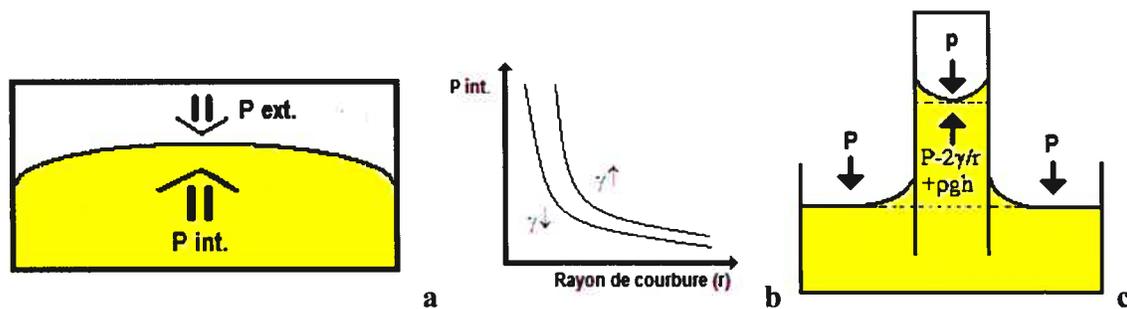


Figure 42 : Phénomènes reliés à la montée capillaire. La figure est inspirée de [Atkins 2000].

Ce phénomène capillaire devient critique pour les matériaux poreux lorsque le stress qu'exercent les forces capillaires sur la structure est plus grand que la force de cohésion entre les liaisons moléculaires. Le résultat à la suite d'un séchage est la formation de fractures dans la matrice.

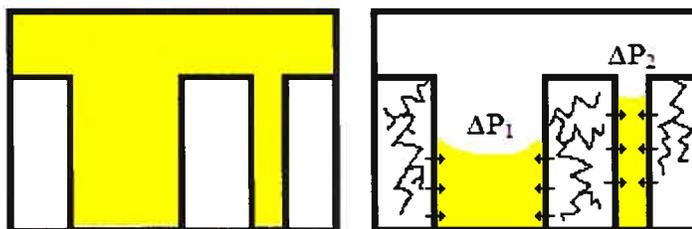


Figure 43 : Schéma des fractures possibles survenues lors du séchage de la matrice solvatée inspiré de [Elliott 1998].

Le problème de stress survient au moment de la transition des phases liquide à gazeuse. Des techniques plus douces de séchage, comme la lyophilisation ou le séchage supercritique au  $\text{CO}_2$ , ont été développées pour esquiver cette transition de phase. Dans le cadre de ce projet, il est suffisant d'évaporer simplement le solvant sous un vide secondaire. De cette façon, la qualité des cristaux est assez bonne pour permettre la caractérisation par diffraction X sur une poudre quoique celle de monocristal ne soit plus disponible.

## 2.5. DISCUSSION SUR LA CHIMIE DES MATRICES MÉTALLO-ORGANIQUE

Les articles reliés au MOFs sont plutôt axés sur les résultats expérimentaux et sur les multiples possibilités d'agencement. Ils ne traitent pas ou très peu des principes derrière l'édification de telles structures. Cette section a pour but de faire la décomposition des étapes menant à la formation des matrices métallo-organiques et se veut complémentaire aux informations données dans les nombreux articles publiés à leur sujet.

### 2.5.1. COORDINATION DES MÉTAUX DE TRANSITION

Les métaux de transition utilisés donnent, par leur coordination, la géométrie que peuvent adopter les complexes. Ceci est dû à l'espace disponible de remplissage des orbitales des métaux de transition par les électrons provenant des ligands organiques. Les prochains paragraphes illustrent ces positions et traitent du rôle du zinc et du cuivre dans les complexes métalliques des matrices utilisées dans ce projet.

#### 2.5.1.1. LE ZINC :

Le zinc en solution, sous sa forme de sel, est toujours doublement oxydé ; Zn (II). La configuration électronique de ses électrons de valence est  $3d^{10}s^0$ , ce qui favorise une conformation  $sp^3$  ou  $sp^3d^2$  en rendant disponible l'orbitale 4s, les trois orbitales  $p_x$ ,  $p_y$  et  $p_z$  et les orbitales  $d_{x^2-y^2}$  et  $d_{z^2}$ . Donc le zinc tend à adopter une conformation tétraédrique ou octaédrique dépendamment du nombre de coordination qui est généralement de quatre ou de six ligands. La coordination du zinc peut être 5 dans quelques cas exceptionnels comme le complexe  $Zn(terpy)(Cl_2)$  et dans les matrices composées avec le complexe métallique de la figure 15-b-ii [Leininger et al. 2000 , Li et al. 1998]

Les quatre zinc du complexe oxozincate  $Zn_4O$  adopte la configuration schématisée à la figure 44. L'oxygène central partage ses quatre doublets d'électrons avec quatre atomes de zinc et est dans sa forme réduite (2-). Les trois autres oxygènes proviennent des carboxylates et portent

une demi-charge au total en moyennant la résonance. La coordination du zinc est alors une hybridation moléculaire impliquant une orbitale de type "s" et trois de type "p" donnant ainsi une forme tétraédrique aux 4 atomes de zinc.

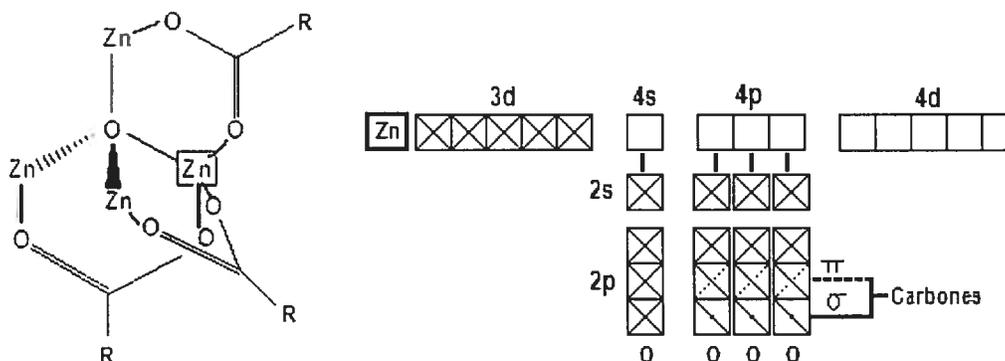
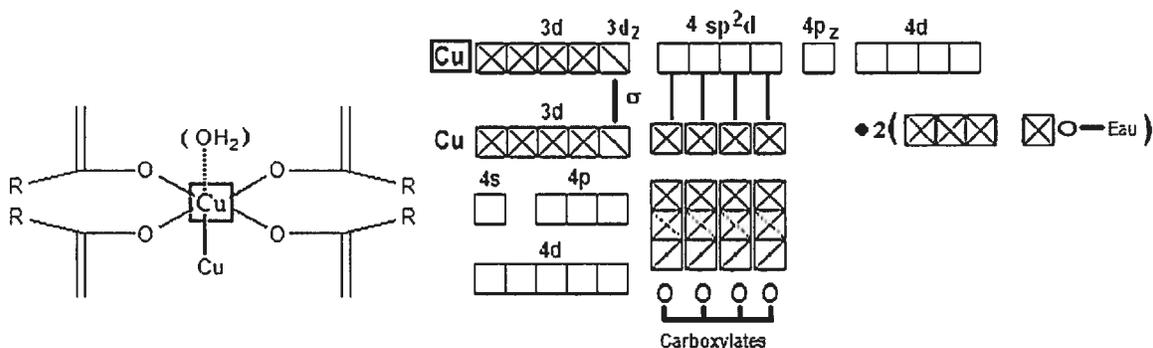


Figure 44 : Hybridation du Zinc dans les matrices cubiques  $Zn_4O(L-COO_2)_3$ .

#### 2.5.1.2. LE CUIVRE :

Les degrés d'oxydation communs pour le cuivre sont le Cu (I) et Cu (II). Les complexes de cuivre d'état (I) sont moins stables que ceux doublement oxydés possédant une coloration bleutée caractéristique. En effet, le Cu (I) a tendance à se dissocier en cuivre (II) selon l'équation suivante  $2Cu(I) \rightarrow Cu(0) + Cu(II)$  avec une constante d'équilibre favorisant nettement la forme doublement oxydée. Donc, le cuivre (II) est présent dans la matrice métallo-organique  $Cu_3(TMA)_2(H_2O)_2$  et porte la configuration électronique  $3d^94s^0$ . Deux interprétations possibles sont alors disponibles pour expliquer la conformation qu'adopte le complexe métallique. Dans un premier cas, les deux molécules d'eau ne sont pas coordonnées au cuivre et il y a une liaison de type  $\sigma$  due au recouvrement des orbitales  $3d_{z^2}$ . Les oxygènes des ligands carboxylates se coordonnent aux orbitales  $sp^2d$  du Cuivre lui donnant ainsi une coordination de type plan-carré. Par contre, si on considère la coordination des molécules d'eau au cuivre, c'est la géométrie pyramidale à base carrée qui est obtenue avec le remplissage des orbitales  $dsp^3$  du cuivre avec  $d_{x^2-y^2}$ .



**Figure 45 : Hybridation  $sp^2d$  (coordination plan carré) du Cuivre dans les matrices cubiques  $Cu_3(TMA)_2(H_2O)_2$  lorsque les molécules d'eau ne sont pas coordonnées au cuivre.**

Le second type de complexe à base de cuivre représenté à la figure 15-c-ii adopte une coordination différente. Dans ce cas, chaque cuivre est sous la forme Cu (I) moins favorable, car elle est imposée par le réactif utilisé lors de sa synthèse qui est le Cu(I)-CN [Hoskins, Robson 1989]. Ces cuivres se lient à quatre ligands acétonitrile, ce qui leur donne une configuration tétraédrique de type  $sp^3$ . Cet assemblage donne lieu à une matrice de symétrie de type diamant qui pourrait donner une structure intéressante à étudier avec les  $C_{60}$ .

### 2.5.2. MÉCANISME DE LA RÉACTION

La formation des matrices métal-organiques est une réaction impliquant l'auto-assemblage. C'est-à-dire que les sous-unités de construction utilisées comme réactifs (complexes métalliques et ligands organiques) évoluent vers la formation d'entités discrètes ordonnées à grande échelle. Deux critères sont nécessaires à la bonne conduite de ce type de réaction. Premièrement, les sous-unités de construction permettent un assemblage précis à travers la coordination et les liaisons par les groupements fonctionnels. Deuxièmement, la réversibilité de l'association des sous-unités de construction permet le contrôle des erreurs de formation du cristal par de constants échanges métal-ligand menant à la conformation la plus stable énergétiquement. Le métal de transition a la possibilité de former une liaison avec le ligand organique, le solvant (typiquement les doublets d'électrons provenant soit des azotes, des oxygènes ou des liens carbone-carbone doublement conjugués) ou de toutes autres impuretés provenant du contenant ou formés de produits secondaires. C'est la liaison la plus stable qui a la

plus grande probabilité de se faire et ainsi continuer l'assemblage du réseau périodique blocs par blocs.

Du point de vue thermodynamique, l'enthalpie favorise l'occupation maximale des sites de coordination [Leininger et al. 2000]. Donc, il faut fournir l'énergie, sous forme de chaleur, et laisser le temps nécessaire à la réaction pour favoriser l'équilibre de réaction et de croissance. L'entropie tend à favoriser le désordre, donc des structures les plus petites possibles. Ceci en fait un facteur non favorable à la formation de grands réseaux périodiques en trois dimensions et limite la taille des cristaux.

Du point de vue cinétique, le taux d'échange de coordination du ligand au métal varie selon la nature des réactifs et des conditions réactionnelles. Ce taux d'échange est à la base du processus de réversibilité responsable de la croissance menant à la formation de matrice sans défauts.

### 2.5.3. PARAMÈTRE DE LA RÉACTION

#### 2.5.3.1. LA TEMPÉRATURE :

La température est le paramètre clé de cette réaction, car elle intervient à plusieurs niveaux de la formation des matrices et elle définit la coordination prise par les métaux de transition. En effet, les mêmes réactifs peuvent former des réseaux différents selon la température de réaction. Par exemple, le mélange réactionnel laissé à température ambiante pour plusieurs jours (voir quelques semaines) tend à former un complexe d'une plus faible dimension comme c'est le cas du  $Zn_4O(BDC)_3$  vs  $Zn(BDC)$  [Stephen et al. 1999, Li et al. 1998]. Ceci appuie l'affirmation mentionnée plus tôt que l'enthalpie tend à mener à une occupation maximale des sites. Ceci signifie qu'il y a une tendance forte à avoir plus de ligands organiques liés à une sous-unité de type complexe métallique. Par conséquent, la possibilité de construire un réseau tridimensionnel est plus grande pour les températures plus élevées.

La température vient aussi influencer le taux d'inter-échange entre le métal-ligand. Plus l'énergie du système est élevée, plus les liaisons de coordination sont labiles et favorisent le processus de contrôle d'erreur qui mène à l'obtention de la structure ayant la forme la plus stable thermodynamiquement. Il faut donc une température assez élevée pour avoir un taux d'échange métal-ligand satisfaisant sans toutefois nuire au processus d'assemblage.

La température intervient dans la compétition entre le nombre de sites de nucléation formés versus la croissance des cristaux. Une augmentation trop importante de la température a pour effet de créer beaucoup de sites de nucléation. Ceci a pour conséquence de consommer rapidement les réactifs de départ et de favoriser un grand nombre de cristaux plus petits, ce qui n'est pas le but visé.

Une trop haute température peut aussi contribuer à la dégradation des solvants utilisés et mener à la formation de produits secondaires qui peuvent nuire ou s'interposer à la croissance [Wang et al 2002]. Dans les conditions extrêmes de réaction où la température est au-dessus du point d'ébullition du solvant, elle provoque aussi des mouvements de la solution, telle une agitation, qui viennent nuire à la croissance.

Tous ces facteurs montrent qu'il faut bien doser la température pour assurer le maintien des processus menant à la formation des matrices métallo-organiques. Leur obtention vient de l'équilibre entre tous ces facteurs thermodynamiques et cinétiques ainsi que de la conservation des produits utilisés.

#### 2.5.3.2. LE SOLVANT :

Le solvant joue un rôle plus complexe que de simplement dissoudre les réactifs, il interagit avec les métaux de transition et peut même, dans certain cas, venir réagir avec le complexe organique.

Le rôle principal du solvant est de solubiliser les réactifs. Le diéthylformamide est utilisé, entre autres, à cet effet dans la synthèse du complexe de zinc.

Le solvant a comme second rôle de venir déprotoner les fonctions acides carboxyliques des ligands organiques. Dans le cas du diéthylformamide dans les synthèses des matrices de Zinc, c'est l'azote de la fonction amide qui vient chercher le proton [Rowsell, Yaghi 2004]. Pour confirmer cette affirmation, l'auteur a essayé la réaction dans un solvant, le dichlorobenzène, ne contenant pas de fonction amide. Cette expérience a donné des cristaux non-cubiques avec des liens carboxyliques où seulement un des deux oxygènes est coordonné aux complexes métalliques.

Dans les matrices à base de cuivre, c'est l'oxygène des molécules d'eau du solvant, composé d'un mélange 1 : 1 H<sub>2</sub>O / EtOH, qui déprotonne les fonctions carboxyliques. L'éthanol sert à solubiliser le réactif ligand organique et l'eau solubilise le sel de cuivre.

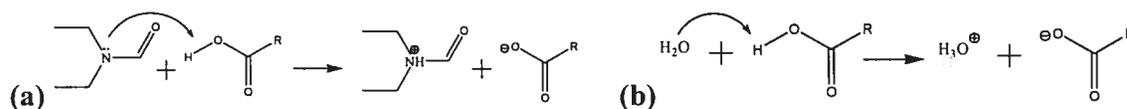
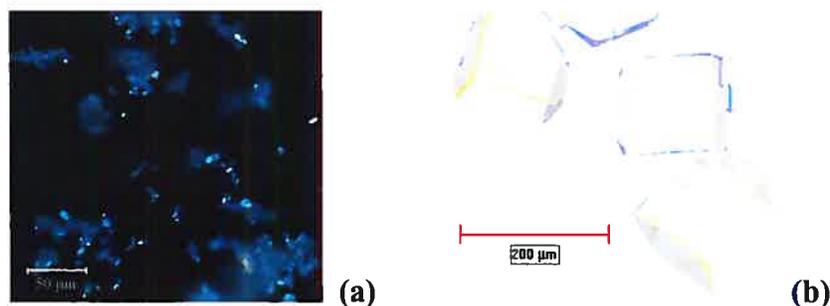


Figure 46 : Déprotonation des ligands carboxyliques par le diéthylformamide en (a) et par l'eau en (b).

La nature du solvant vient donc influencer le taux d'échange entre les ligands et les complexes métalliques. Comme différents solvants forment des liaisons de coordination d'énergie différentes avec les complexes métalliques, il y a une infinité de possibilités. L'encombrement stérique vient en plus jouer dans ce sens en restreignant les possibilités d'inter-échange et en réduisant la mobilité des réactifs. Ceci a pour effet de ralentir la croissance.

### 2.5.3.3. L'AGITATION :

L'agitation favorise l'amorçage de la réaction, ce qui se traduit par l'apparition de cristaux à un temps plus rapide et une température inférieure. Par contre, l'agitation nuit grandement à la croissance des cristaux. Le résultat d'une synthèse avec agitation est une poudre composée de microcristaux.



**Figure 47 : Effet de l'agitation sur la taille des cristaux avec (a) agitation fine et (b) aucune agitation.**

#### 2.5.3.4. LA PRESSION :

La pression n'influence pas directement le processus de formation des cristaux. Le contenant est scellé pour ne pas perdre le solvant lorsqu'une température élevée est nécessaire pour l'obtention du complexe métallique. La synthèse du complexe de  $Zn_4O(BDC)_3$  se fait avec un contenant non-scellé car la température de la réaction est inférieure au point d'ébullition du solvant, ceci n'est pas le cas pour les synthèses des matrices de cuivre qui nécessitent un contenant scellé.

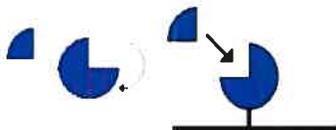
#### 2.5.3.5. LE TAUX DE CHAUFFAGE :

Le taux de chauffe n'est pas vraiment un facteur important. Un taux de chauffage plus lent permet d'obtenir une chaleur uniforme. Une fois la température maximale atteinte, la réaction prend plusieurs heures avant de démarrer.

#### 2.5.3.6. NUCLÉATION ET CROISSANCE CRISTALLINE :

La formation des cristaux se fait en deux étapes ; la nucléation et la croissance. Il est possible de les influencer par diverses stratégies pour obtenir des cristaux de meilleure qualité. La nucléation est l'étape initiatrice où un atome (ou groupe) devient un point d'encrage immobile, ce qui permet à la croissance de se faire. Cette dernière est dite homogène lorsque le point de départ provient du composé lui-même qui précipite de la solution en prenant du volume. La nucléation est hétérogène si elle est causée par une poussière, une impureté ou un défaut de la surface du

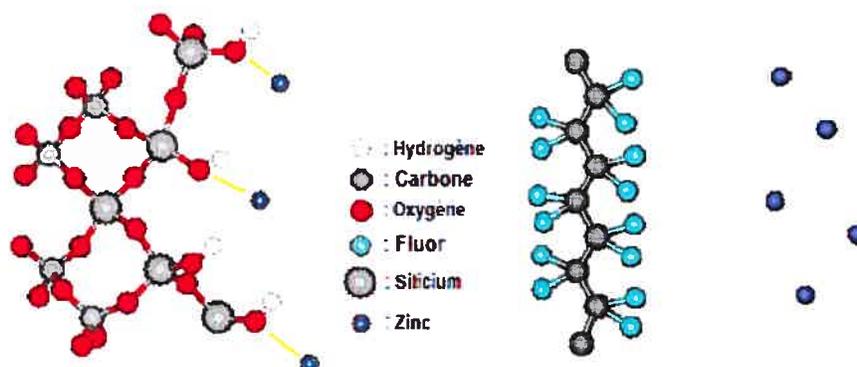
contenant. Un nombre minime de sites de nucléation favorise l'obtention de gros cristaux tandis que beaucoup de sites de nucléation donnent un grand nombre de petits cristaux.



**Figure 48 : Représentation schématique de l'étape initiatrice de nucléation**

Une fois fixés, les autres atomes (ou ions) en solution ont accès à leurs sites de reconnaissance, se fixent et servent de point d'encrage pour d'autres entités. Le cristal croît en grosseur par la répétition de ce processus.

La nature de l'ampoule de synthèse devient un facteur important, car les parois du contenant réactionnel viennent influencer l'amorçage de la nucléation. Ce paramètre est utilisé pour faciliter la manipulation des cristaux synthétisés. Par exemple, les cristaux adhèrent facilement sur les parois de verre. Ceci est sûrement due à l'affinité du Zinc pour les groupements hydrolysés du verre (-OH) comme représenté sur la figure 49. Par contre, le téflon ne présente pas de point d'encrage et est donc utilisé dans la confection du contenant réactionnel.

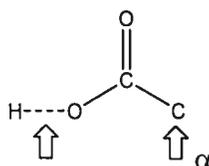


**Figure 49 : Agrandissement au niveau atomique d'une paroi de verre  $\text{SiO}_2$  et d'une paroi de polytétrafluoroéthylène ( $-\text{CF}_2\text{]}_n-$ ). Les traits jaunes représentent l'affinité du Zinc envers les Oxygènes à la surface du verre hydraté.**

#### 2.5.4. STRUCTURE DU LIGAND ORGANIQUE

Un autre facteur important est la structure du ligand et son influence sur les groupements fonctionnels inclus dans son squelette. En effet, ceci a une conséquence directe sur la

coordination au complexe métallique et la formation des cristaux en trois dimensions désirés. La fonction typique du ligand utilisé dans ce travail est l'acide carboxylique et ce n'est pas un hasard que la plupart des matrices métallo-organiques ont, comme corps, des cycles aromatiques. Le corps aromatique du ligand donne de la rigidité à la structure et force les angles des groupements fonctionnels dans les directions visées par le réseau. Ce groupement est donc une composante centrale de construction du cristal. Les points déterminants dans la coordination du ligand organique sont au niveau de la liaison du proton à l'acide carboxylique et du carbone en position  $\alpha$ , c'est-à-dire celui adjacent au groupement carbonyle.



**Figure 50: Coordination du ligand organique**

La force de la liaison O-H est traduite par les constantes de pKa. Ces constantes traduisent la force de dissociation du proton en solution aqueuse, ce qui n'est pas le cas de la synthèse des matrices qui se forment dans des solvants organiques. Elles donnent tout de même un indicatif de la force à laquelle l'oxygène peut se lier, par coordination, au métal de transition. Cette force dépend de l'électronégativité du carbone en  $\alpha$  et de la présence des autres groupements plus éloignés dans la structure, comme par exemple un autre acide carboxylique. Ce qui est important de retenir, c'est que le changement de la force de la liaison du groupement carboxylique de coordination entraîne une coordination métal-ligand avec une cinétique d'échange différente qui peut favoriser un autre type d'auto-assemblage pour la matrice. Ces effets de structure sont responsables des échecs relatifs à la synthèse du 1,2-dicarboxyacétylène.

De plus, l'ajout d'un groupement fonctionnel sur le corps phénylique a une influence marquée sur le résultat de synthèse. Par exemple, l'utilisation du 2-amino-1,4-dicarboxybenzène à la place du 1,4-dicarboxybenzène change la structure de la matrice obtenue [Braun et al. 2001]. Ces points montrent que la structure du ligand comporte beaucoup d'éléments essentiels et que toutes déviations devraient empêcher la formation des matrices désirées.

## 2.6. CONCLUSION

Nous possédons maintenant une sélection de matrices métallo-organiques avec des cages d'une variété de dimensions et de symétries. Les principes de la synthèse de ces matériaux sont acquis et permettront, éventuellement, de faciliter la synthèse de nouvelles matrices. La prochaine étape est de trouver une méthode pour remplir ces cristaux de  $C_{60}$ . Ensuite, il sera possible de caractériser les  $C_{60}@MOFs$  et de tester l'effet de leurs nouveaux espacements intermoléculaires sur leurs propriétés optoélectroniques.

### CHAPITRE III :

### STANDARD DE C<sub>60</sub> & INCORPORATION



### 3.1. INTRODUCTION À L'INCORPORATION DU C<sub>60</sub> DANS LES MATRICES MÉTALLO-ORGANIQUES

L'incorporation du C<sub>60</sub> dans des structures poreuses ou des nanostructures n'est pas très présente dans la littérature. En fait, il existe à notre connaissance seulement un exemple d'incorporation du C<sub>60</sub> dans les matrices métallo-organiques. Dans ce travail, Chae et al. [Chae et al. 2004] ont réalisé une incorporation du C<sub>60</sub> dans la matrice de Zn<sub>4</sub>O(BTB)<sub>3</sub> par échange de solvant. Les résultats ne sont toutefois pas très convaincants car la caractérisation du produit est limitée à un spectre Raman et elle ne demeure que qualitative.

Pour en connaître plus sur les techniques d'incorporation du C<sub>60</sub>, il faut plutôt se pencher sur les travaux réalisés avec les nanotubes de Carbone car l'incorporation de C<sub>60</sub> dans les nanotubes est largement couverte dans la littérature. La découverte des C<sub>60</sub>@Nanotubes est l'œuvre des recherches de David Luzzi [Smith et al. 1998]. Ce groupe fut le premier à caractériser cette structure et à leur donner l'appellation de 'peapods'. Ces complexes sont présents en petite quantité dans les échantillons de nanotubes de Carbones synthétisés par vaporisation laser et purifiés par traitement avec de l'acide nitrique. Leur formation peut aussi être provoquée par une exposition prolongée à un faisceau d'électron de 100 keV. [Luzzi, Smith 2000]

Après cette découverte du C<sub>60</sub>@Nanotube, plusieurs travaux ont été faits pour obtenir ce matériau en grande quantité. On utilise généralement des méthodes d'incorporation en phase gazeuse et cette méthode consiste simplement à chauffer une ampoule de quartz contenant les C<sub>60</sub> et les nanotubes à des températures supérieures à 400°C. Une revue de la littérature à ce sujet est faite par Monthieux [Monthieux 2002].

Suite aux travaux de Luzzi et al. sur l'incorporation des C<sub>60</sub> en phase gazeuse, deux autres méthodes d'incorporation en solution ont été développées par un groupe japonais [Yudasaka et al. 2003]. Les deux méthodes portent les noms de nano-condensation et de nano-extraction. La nano-condensation consiste à déposer successivement des gouttes d'une solution de toluène saturée de C<sub>60</sub> sur les cristaux déposés sur une mini grille de Cuivre, comme celles utilisées en microscopie électronique, sous laquelle est placé un papier filtre. Pour sa part, la nano-extraction consiste à

faire macérer les cristaux dans une solution saturée d'éthanol pendant une période de 14 jours. La figure 51 suivante montre les schémas de concept de ces deux méthodes.

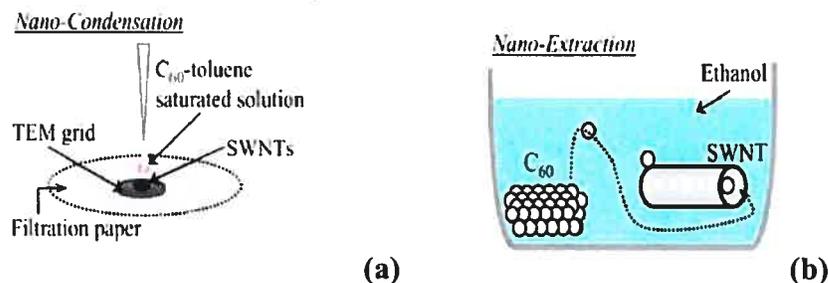


Figure 51 : Schéma de principe pour la nano-condensation (a) et la nano-extraction (b). [Yudasaka et al. 2003]

Ce groupe japonais a aussi énoncé les règles de base pour maximiser les affinités entre le solvant, le C<sub>60</sub> et l'hôte. Ceci est illustré à la figure 52 par un schéma de principe en forme triangulaire. Ces règles sont différentes dépendamment de la technique utilisée. C'est par l'expérimentation qu'ils ont découvert qu'un bon solvant du C<sub>60</sub> tel le toluène (solubilité = 2,8 mg/mL) est requis pour la nano-condensation et que la nano-extraction fonctionne avec l'éthanol (solubilité = 0,001 mg/mL) qui est un mauvais solvant du C<sub>60</sub>. [Ruoff et al. 1993]

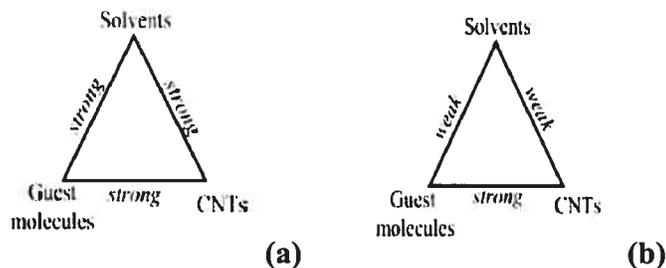


Figure 52 : Triangles d'affinités des solvants pour les méthodes de nano-condensation en (a) et de nano-extraction en (b). [Yudasaka et al. 2003]

Il faut noter que la méthode d'échange de solvant utilisée par Chae et al. [Chae et al. 2004] est quant à elle similaire à la nano-extraction. Elle consiste à laisser macérer les cristaux de Zn<sub>4</sub>O(BTB)<sub>3</sub> dans une solution de C<sub>60</sub> / toluène pendant plusieurs jours.

Il existe une autre méthode d'incorporation qu'il est utile ici de mentionner. Les C<sub>60</sub> sont placés dans le récipient et agissent directement dans la formation des cristaux. Cette méthode a permis de préparer un nouveau complexe moléculaire résultant de l'assemblage entre le C<sub>60</sub> et du

triptycène [Konarev et al. 1999, Veen et al. 1999, Konarev et al. 2000]. Le triptycène est une molécule composée de trois cycles phényliques qui forment entre eux un angle de  $120^\circ$ . Lorsqu'une solution contenant le  $C_{60}$  et le triptycène est lentement évaporée, le nouveau complexe  $C_{60}$ -triptycène se forme en raison des fortes interactions van der Waals entre ces deux molécules. En effet, le  $C_{60}$  se comporte plutôt comme un électro-attracteur [Taylor, Walton 1993] tandis que le triptycène est un donneur d'électron  $\pi$  [Konarev et al. 1999].

Pour ces solides nanostructurés par incorporation, la caractérisation par microscopie électronique à transmission (TEM) est la méthode la plus fréquemment utilisée pour confirmer la présence des  $C_{60}$  à l'intérieur des structures. Par cette méthode, le taux d'incorporation peut être estimé par simple décompte statistique. Pour l'exemple des peapods, la méthode est de prendre le pourcentage de la longueur des nanotubes remplie de  $C_{60}$  et de la comparer à leurs longueurs totales [Mittal et al. 2001]. Dans l'article de Chae et al. [Chae et al. 2004], ils ont plutôt utilisé la spectroscopie Raman pour confirmer de manière qualitative la présence du  $C_{60}$ . Ceci est fait en comparant le spectre du cristal du MOF seul avec celui du cristal de  $C_{60}$ @MOF. Par ailleurs, les travaux sur le complexe  $C_{60}$ -Triptycène utilisent plutôt des méthodes classiques comme la diffraction X, l'infrarouge et l'absorption UV-VIS. Ceci est possible étant donné la grande quantité de matériaux préparés.

Ce chapitre traite de nos travaux d'incorporation du  $C_{60}$  dans les diverses matrices métallo-organiques présentées au chapitre II. Trois méthodes ont été étudiées pour incorporer les  $C_{60}$  dans les MOF. L'idée de départ s'inspire des manipulations d'incorporation développées préalablement pour les  $C_{60}$ @Nanotubes. Elle consiste simplement à remplacer ces derniers par les matrices métallo-organiques. La partie expérimentale présente les méthodes d'incorporation que nous avons adaptées. Ensuite, une discussion traite des résultats sur nos complexes  $C_{60}$ @MOF.

### 3.2. PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les caractérisations qui s'appliquent à nos composés de  $C_{60}@MOF$  sont les spectroscopies d'absorption, de Raman, de fluorescence ainsi que de la diffraction X et l'analyse élémentaire. Nous avons aussi préparé un échantillon standard de  $C_{60}$  en phase solide afin de bien reconnaître la signature spectroscopique du  $C_{60}$  solide et de comparer celle-ci avec celle de nos composés  $C_{60}@MOF$ . Cette dernière préparation est présentée à la fin de cette section.

### 3.2.1. PROTOCOLES D'INCORPORATIONS DU $C_{60}$

#### 3.2.1.1. MÉTHODE 1 : INCORPORATION PAR ÉCHANGE DE SOLVANT

##### 3.2.1.1.1. ÉCHANGE DE SOLVANT

Une étude sur l'échange de solvant sur le  $Zn_4O(BDC)_3$  est faite en remplaçant la solution réactionnelle des cristaux synthétisés par un des solvants suivants ; chlorobenzène, acétonitrile et éthanol. L'échange se fait en rinçant trois fois les cristaux accrochés aux parois de l'ampoule de verre avec le solvant à échanger. Ensuite, l'ampoule est remplie de ce même solvant et les cristaux subissent un trempage de 24 heures après quoi, ils sont filtrés et séchés pendant une demi-heure à l'aide d'un Buchner. Les cristaux ainsi récoltés sont caractérisés par diffraction de poudre et par spectroscopie infrarouge.

##### 3.2.1.1.2. EXTRACTION & CONDENSATION

Les cristaux de  $Zn_4O(BDC)_3$  séchés, sous un vide secondaire pendant une semaine, sont utilisés pour tester les méthodes de remplissage appelées nano-condensation et nano-extraction selon l'article [Yudasaka et al. (2003)]. Pour l'incorporation par nano-condensation, des cristaux de  $Zn_4O(BDC)_3$  sont déposés sur une mini-grille de cuivre, utilisée en microscopie électronique à balayage, sous laquelle est placé un papier filtre. Dix gouttes de 10  $\mu L$  d'une solution saturée de  $C_{60}$  / chlorobenzène sont déposées sur les cristaux et une image par microscopie optique est prise. Des ajouts de 25 gouttes de 10  $\mu L$  et de 50 gouttes sont faits en prenant des images entre chacun.

Pour la nano-extraction, un trempage de 14 jours dans une solution saturée de  $C_{60}$  / toluène est fait.

### 3.2.1.2. MÉTHODE 2 : INCORPORATION AVEC $C_{60}$ *IN SITU*

Une quantité de 45 mg est dissoute dans 10 mL chlorobenzène à l'aide de bain ultrasonique chauffé à 50°C. Ce solvant peut ensuite être mélangé avec le diéthylformamide dans un rapport 1:1 conformément aux synthèses présentées précédemment pour le  $Zn_4O(1,4\text{-dicarboxybenzène})_3$  et le  $Zn_4O(1,4\text{-dicarboxynaphthalène})_3$ .

Pour la spectroscopie d'absorbance UV-VIS, les cristaux sont synthétisés sur une plaquette de quartz et rincés avec du chlorobenzène pour enlever les traces de la solution mère de  $C_{60}$ . Cette plaquette est disposée sur un support et un spectre d'absorption en transmittance est pris sur l'appareil Cary 500 version 8.01.

### 3.2.1.3. MÉTHODE 3 : INCORPORATION EN PHASE GAZEUSE

La méthode d'incorporation en phase vapeur pour obtenir les  $C_{60}@$ Nanotubes n'est pas convenable pour notre projet. Elle utilise des températures supérieures à 400°C. Or, les matrices métallo-organiques se décomposent à des températures similaires comme le montre la température de décomposition du  $Zn_4O(BDC)_3$  qui est de 419°C (figure 31). Dans notre cas, il faut pousser le vide à des pressions bien plus basses pour atteindre la température de sublimation du  $C_{60}$  tout en conservant l'intégrité des MOFs. La méthode d'incorporation que nous avons développée demande beaucoup plus d'équipement et elle est très technique.

#### 3.2.1.3.1. PRÉSENTATION DU MONTAGE EXPÉRIMENTAL POUR INCORPORATION EN PHASE GAZEUSE

La méthode consiste à sublimer les molécules de  $C_{60}$  pour qu'elles se rendent jusqu'aux MOFs avec assez d'énergie pour diffuser dans ces structures poreuses et adopter la position la

plus stable thermodynamiquement ; c'est-à-dire à l'intérieur des cages. Il faut toutefois maintenir le montage à une température inférieure au point de décomposition des MOFs.

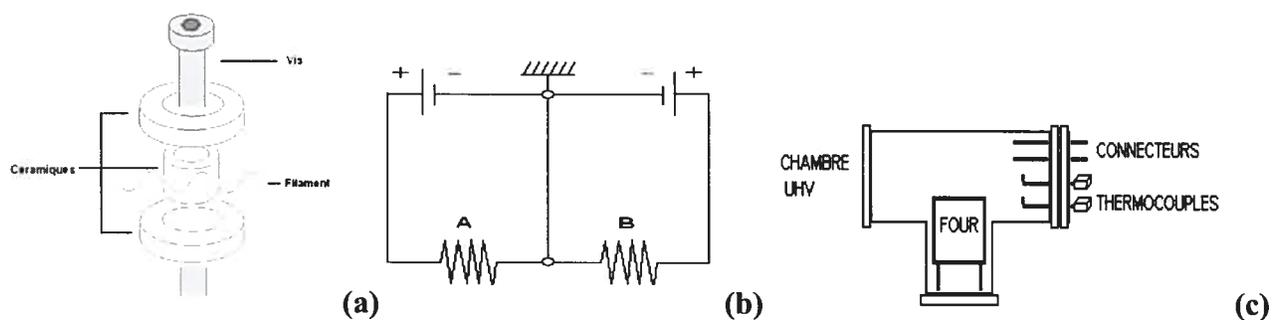
Pour répondre aux besoins énumérés précédemment, un double four est construit à l'intérieur d'un système sous-vide. Les paragraphes suivants expliquent ses composantes.

Pour atteindre le meilleur niveau de vide possible, le système utilise trois systèmes de pompage. La première est une pompe mécanique rotatoire à deux paliers qui sert à faire le pompage grossier 'rough pumping' en comprimant les gaz dans deux chambres à l'aide d'un rotor muni de pâles. Ceci permet l'obtention d'un vide de l'ordre de  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  dépendamment de la force de la pompe utilisée. Ensuite, le système est muni d'une pompe turbo-moléculaire. Cette dernière fait tourner à haute vitesse (25 000 à 80 000 rpm) une série de lames inclinées de sorte à frapper les molécules gazeuses et à leur transférer une quantité de mouvement. Les molécules sont ensuite transférées et pompées par la pompe primaire. Les vides atteints peuvent atteindre  $10^{-9}$  Torr. Troisièmement, la chambre principale du système est équipée d'une pompe ionique. Cette pompe est constituée d'un puissant aimant, d'une anode d'acier inoxydable en alvéole placée entre deux cathodes de Titane. Les atomes gazeux sont ionisés en rentrant en collision avec un flux d'électrons pris en orbite circulaire par un fort champ magnétique. Une fois ionisés, ces ions sont capturés par le matériel de la cathode. La pompe ionique pousse le vide dans les  $2 \times 10^{-10}$  Torr après recuit du système.

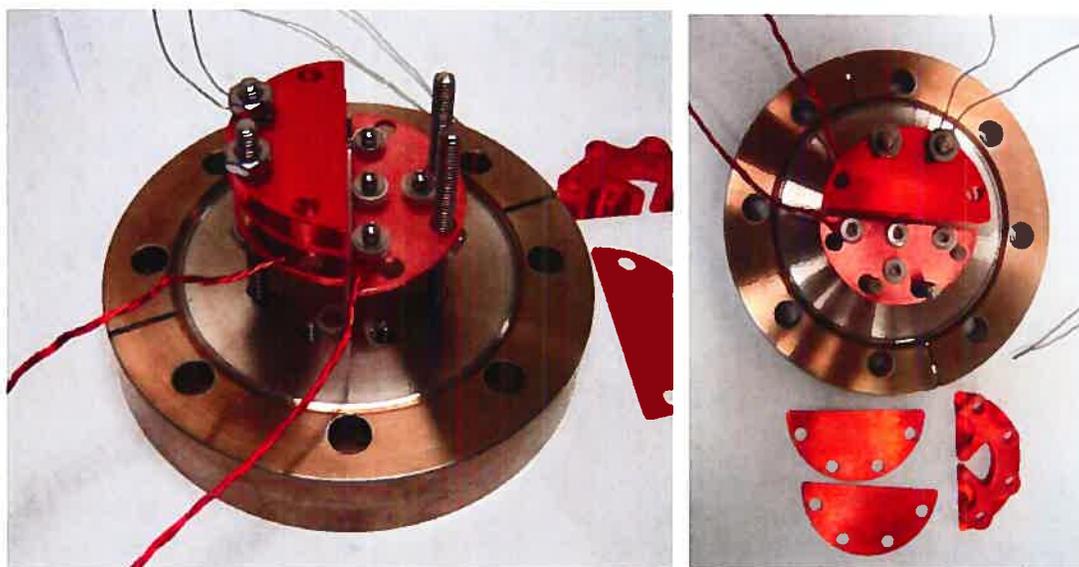
Le four est divisé en deux parties chauffées de manière indépendante, ceci dans le but d'obtenir un gradient de température contrôlable pour favoriser la sublimation du  $C_{60}$  et maintenir la température désirée au niveau des cristaux. La température de la zone des MOFs choisie est de  $300^{\circ}\text{C}$  pour inclure plusieurs structures métallo-organiques poreuses et dans le but de laisser une marge suffisante pour la conservation de ces structures. À cette température, la tension de vapeur du  $C_{60}$  est de l'ordre de  $10^{-8}$  torrs <sup>[Cheng et al. 2003]</sup>. L'équation 11 donne la pression de vapeur du  $C_{60}$  en fonction de sa température.

$$p(T) = (2.92 \times 10^7) e^{\left(\frac{-1.91 \times 10^4}{T}\right)} \quad (11)$$

Chacune des parties du four est alimentée par une source de courant DC acheminée par un fil de cuivre. À ce fil de cuivre est connecté un filament de Tungstène coincé entre des céramiques et relié à la terre (ground). La puissance de ce four est donnée par la résistance du filament de Tungstène ( $P = RI^2$ ) et la température des deux régions est mesurée par deux thermocouples de type K disposés le plus près possible des réactifs. Le corps du four est en cuivre à cause de sa bonne conductivité thermique. Tous les boulons utilisés sont limés d'un côté et vissés en laissant un espace pour assurer un pompage optimal et éviter toutes poches d'air.



**Figure 53 : Composantes du four ; isolation du filament de Tungstène en (a), circuit électrique en (b) et emplacement du four en (c).**



**Figure 54 : Photos du four pour l'incorporation physique du C<sub>60</sub>.**

Suite à des difficultés techniques, le montage est réétudié pour améliorer aux problèmes de chauffage. Premièrement, la résistance de Tungstène est isolée et le compartiment du C<sub>60</sub> est chauffé par émission de ce dernier à travers quelques millimètres d'un espace vide, ce qui

demande un important apport de courant. Cela a pour conséquence de pousser la puissance électrique à un point où l'évaporation du Tungstène et le bris du filament est possible. Le Tungstène ainsi évaporé devient un contaminant gênant pour les matrices. Dans cette configuration, nous avons observé que ce problème limite la possibilité d'augmenter la température du  $C_{60}$  pour faciliter sa sublimation et ainsi rendre l'incorporation plus rapide. La lenteur de l'incorporation est l'autre point négatif qui est un obstacle majeur à l'optimisation du processus.

Pour remédier à ses problèmes, la chambre contenant le  $C_{60}$  est redessinée pour permettre une augmentation de la température, tout en évitant les problèmes de chauffage. La résistance est un double filament de Tantale soudé à une feuille de Tantale qui est directement en contact avec le compartiment de Cuivre. Ce compartiment sert de stockage du  $C_{60}$ . De cette façon, la chaleur est directement transmise par contact physique. L'utilisation d'une visse suspendue montrée dans la figure 55-b permet d'avoir assez de rigidité pour faire tenir le compartiment de Cuivre sans établir de contact avec la masse. La nouvelle chambre permet d'atteindre une température de  $700^{\circ}\text{C}$  au niveau de  $C_{60}$  tout en laissant un plein contrôle sur la température du four auxiliaire contenant les MOFs. Dans la configuration optimale, la température du compartiment du MOF est maintenue en bas du point de décomposition.

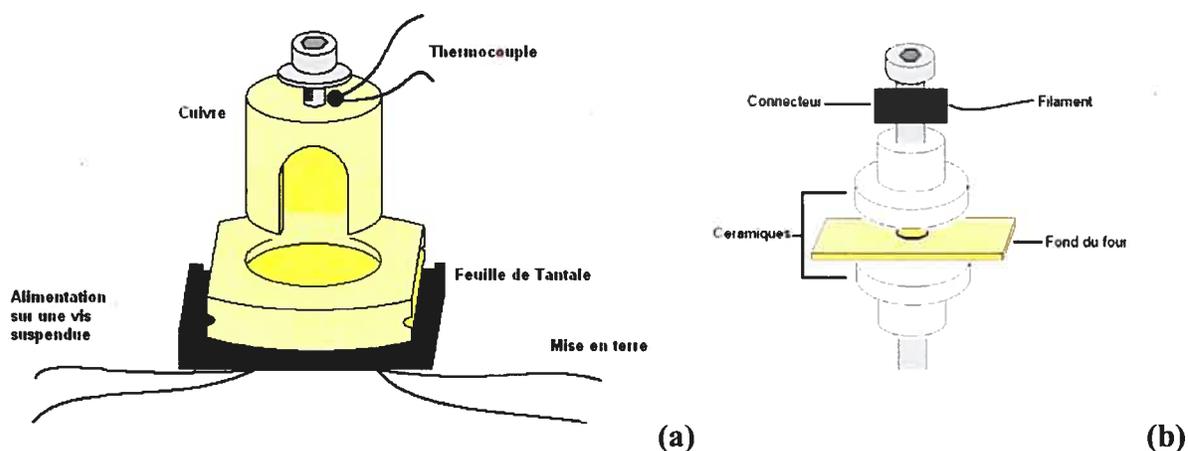


Figure 55 : Nouveau compartiment de chauffe du  $C_{60}$  en (a) et vis suspendue en (b).

Après plusieurs essais infructueux et de nombreuses difficultés techniques, les premiers échantillons de  $C_{60}@MOF$  sont obtenus avec une température de sublimation du  $C_{60}$  de  $325^{\circ}C$ , une température de  $275^{\circ}C$  pour la zone des MOFs et une pression de  $4 \times 10^{-8}$  torrs.

### 3.2.2. PROTOCOLE DE FABRICATION DE L'ÉCHANTILLON STANDARD DE $C_{60}$

La fabrication de ce film de  $C_{60}$  se fait par croissance en phase vapeur qui est adapté à partir des travaux de Laudise et al. [Laudise et al. 1998]. Il s'agit en fait d'une technique utilisée pour la fabrication de film de semi-conducteurs organiques tel le pentacène. La croissance en phase vapeur consiste à sublimer un solide organique dans un four tubulaire. Un gradient de température permet de condenser tranquillement le composé sur une plaquette de verre à un point plus froid du four. De cette façon, seulement le composé organique pur est récupéré sur la plaquette et les impuretés se condensent plus loin dans le four ou elles n'entrent pas en phase gazeuse.

Notre préparation de l'échantillon standard de  $C_{60}$  se fait de la façon suivante : la poudre de  $C_{60}$  brut obtenue chez Sigma-Aldrich est sublimée sur une plaquette de verre ou de quartz pour avoir un échantillon facile à manipuler. La préparation de cet échantillon nécessite l'utilisation d'un four tubulaire et d'un système de pompage secondaire. La température de sublimation du  $C_{60}$ , qui est de  $550^{\circ}C$  à une pression d'environ  $10^{-5}$  torr, est maintenue pendant 10 heures. De cette façon, des couches de quelques dizaines de nm de  $C_{60}$  polycristallin sont obtenues dépendamment du temps de sublimation choisie.

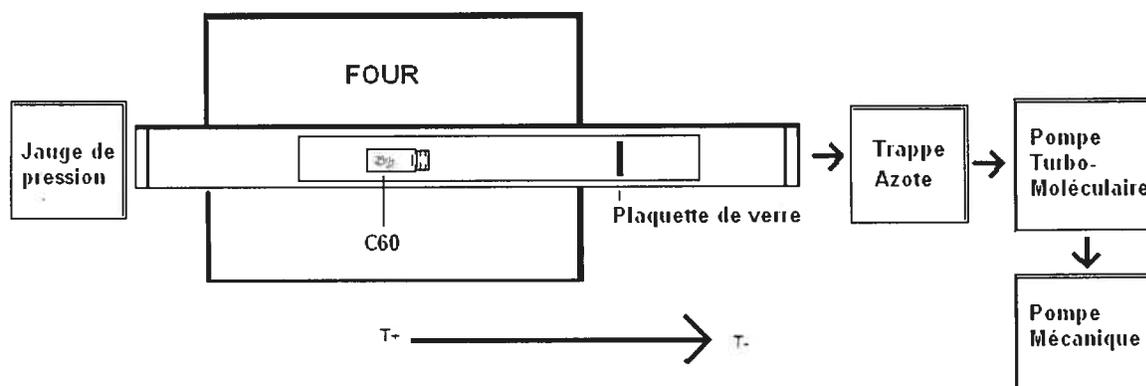


Figure 56 : Montage expérimental pour l'évaporation du  $C_{60}$ .

Plusieurs caractérisations sont faites sur ce film de  $C_{60}$  afin de reconnaître ses signaux typiques. Les résultats de ses analyses permettront de le comparer aux  $C_{60}$ @MOFs.

Trois analyses distinctes du film polycristallin, avec des lasers à 783 nm, à 633 nm et à 488 nm, sont faites avec un micro-Raman de marque Renishaw RM 3000 & InVia.

Le  $C_{60}$  est évaporé sur une plaquette de quartz pour la prise d'un spectre UV-VIS avec un temps d'évaporation de seulement 5 heures pour avoir un échantillon semi-transparent. La plaquette est disposée sur un support et un spectre d'absorption en transmittance est pris sur l'appareil Cary 500 version 8.01. De plus, les spectres UV-VIS du  $C_{60}$  dans une solution d'acétonitrile et de chlorobenzène sont pris.

Une poudre cristalline provenant de Sigma-Aldrich #483036 à 98% de pureté est utilisée pour prendre un spectre de diffraction de poudre avec l'appareil de marque Philips X'PERT.

### 3.3. DISCUSSION SUR LES RÉSULTATS OBTENUS

#### 3.3.1. RÉSULTATS SUR L'ÉCHANTILLON STANDARD DE C<sub>60</sub>

La caractérisation de l'échantillon standard de C<sub>60</sub> fabriqué a permis de recueillir des résultats expérimentaux sur ce dernier qui vont servir à identifier lors de la caractérisation du C<sub>60</sub>@MOF. Ces résultats sont présentés dans les prochains paragraphes.

Les images prises de l'analyse de microscopie à force atomique de la plaquette couverte d'un film polycristallin est à la figure 57. La dimension des cadres des photos de la figure est de 5 µm. Une égratignure est faite jusqu'au verre afin de mesurer l'épaisseur du film qui est d'environ 100 nm.

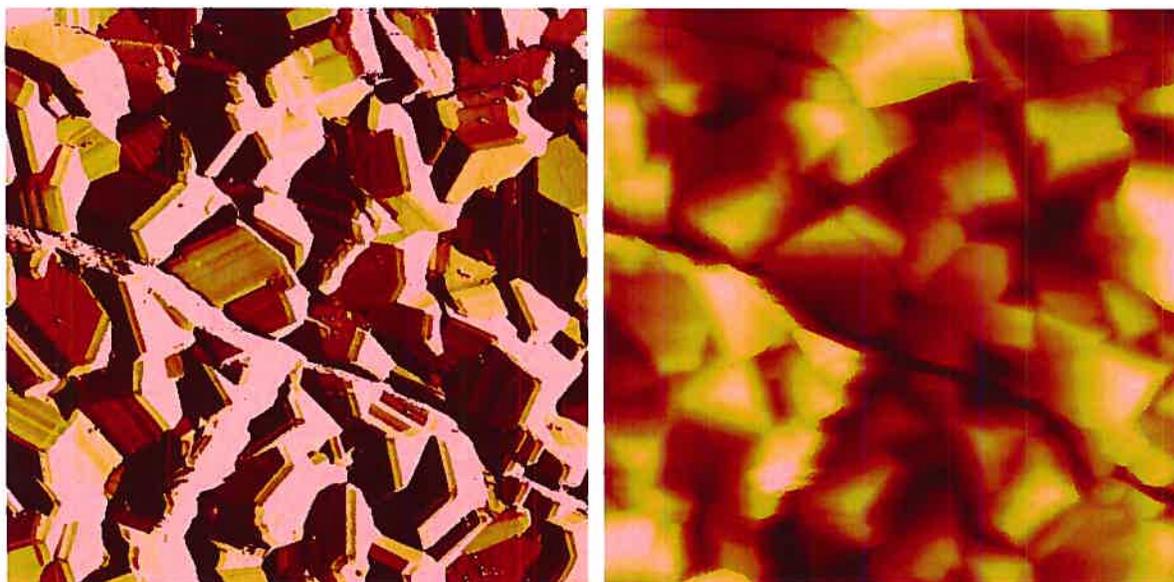


Figure 57 : Image AFM du filme de C<sub>60</sub>

Une première analyse dans le proche infrarouge à 783 nm est faite avec un objectif 20 X et une intensité de 10 %. Cette analyse sert à obtenir les bandes de vibration typique du C<sub>60</sub>. Le spectre Raman du film montre les principaux modes de vibration du C<sub>60</sub>. Ceux-ci sont assignés sur la figure 58. La spectroscopie vibrationnelle a été grandement étudiée sur les fullerènes. La molécule de C<sub>60</sub> possède 174 degrés de liberté vibrationnelle (3N-6) qui correspondent à 46 modes

de fréquences distincts. Pour le premier ordre, dix de ces modes sont actifs en Raman et quatre sont actifs en infrarouge. [Atkins 2000, Dresselhaus et al. 1996, Gunnarsson 2004]

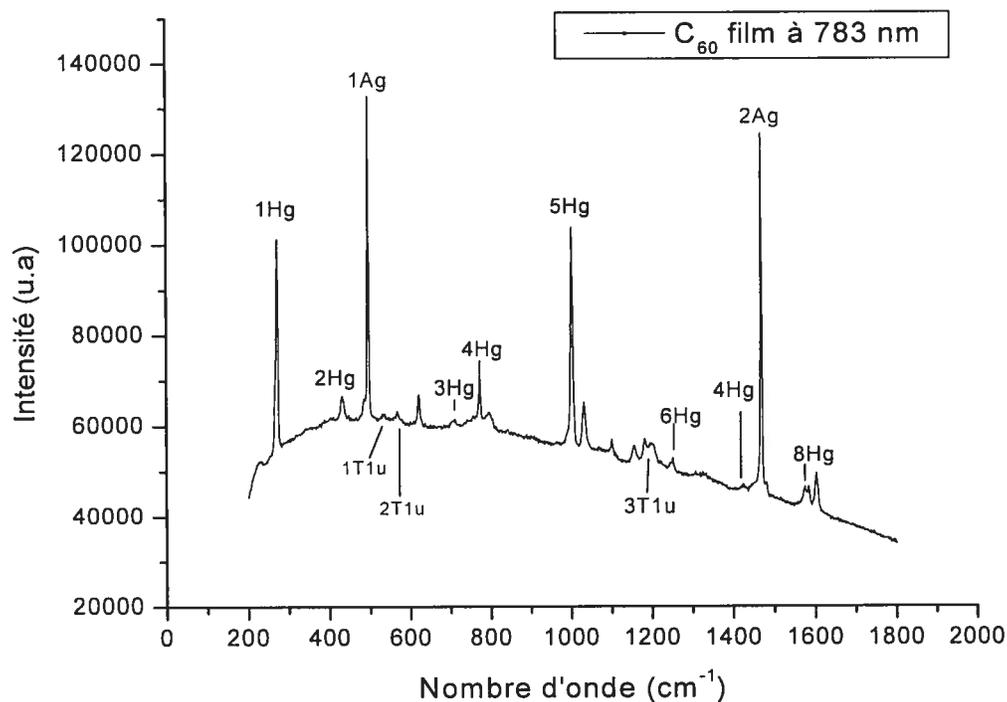


Figure 58 : Spectre Raman à 783 nm du film de  $C_{60}$

Une étude Raman plus poussée à l'aide du laser à 488 nm montre l'influence d'une puissance laser plus élevée sur la bande à  $1467-1469\text{ cm}^{-1}$ . L'exposition de la surface de la plaquette avec une puissance d'environ  $15\text{ Watt/cm}^2$  permet de dédoubler la bande  $2A_g$ . Ceci signifie que les  $C_{60}$  se sont liés entre eux [A. M. Rao et al. 1997]. Une intensité supérieure brûle la surface et laisse un trou ne montrant plus les signaux du  $C_{60}$ .

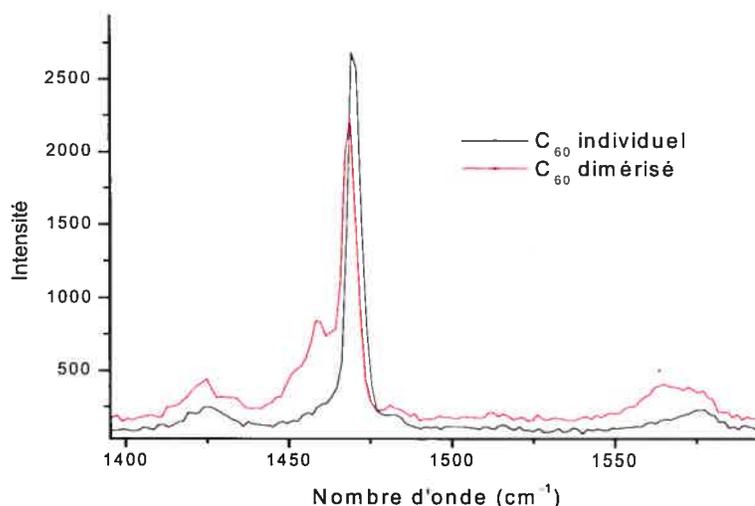


Figure 59 : Étude Raman à 488 nm du film de C<sub>60</sub> montrant la dimérisation induite par le laser

Troisième analyse Raman à 633 nm est faite sur un échantillon de poudre de C<sub>60</sub> porté à sa température de décomposition de 700°C sous un vide secondaire d'une pression de  $4 \times 10^{-8}$  torrs pendant 24 heures. À cette température, les C<sub>60</sub> se décomposent conformément à l'équation 12 [Leifer et al. 1995]. Un spectre Raman de la poudre décomposée est présenté à la figure 60 où les pics typiques du graphite sont aux fréquences de 1375, 1585 et 2875 cm<sup>-1</sup>.

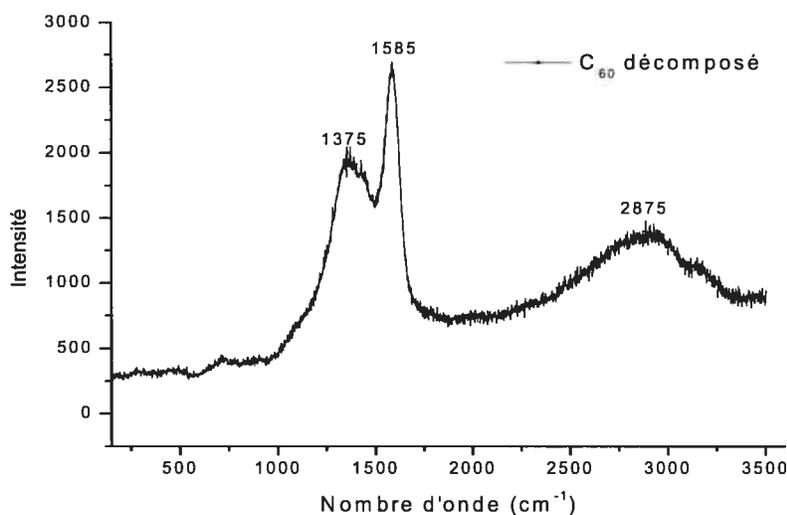
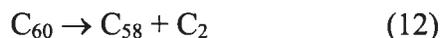


Figure 60 : Étude Raman de la décomposition du C<sub>60</sub>

La figure 61 compare les transitions optiques prises dans la zone UV-VIS du  $C_{60}$  en phase solide. Ce solide présente un couplage orbitalaire important comparé à sa phase liquide. Ce couplage devrait décaler les transitions observées vers les longueurs d'ondes plus élevées, ce qui n'est pas observé sur les spectres montrés. En effet, les transitions du  $C_{60}$  solide et liquide ne sont pas aux mêmes positions et l'assignation théorique des pics est difficile à faire comme il est mentionné en introduction (section 1.4, p.26). Donc, nous ne pouvons pas assigner une transition théorique à un pic donné et comparer son changement de position en passant de la phase liquide à solide. De plus, l'utilisation de deux solvants vient nuire au suivi des spectres UV-VIS en phase liquide. L'acétonitrile est utilisé pour explorer la zone de l'ultraviolet bien qu'il ne solubilise pas bien les fullerènes car ce solvant commence à absorber à des énergies plus fortes que la plupart des solvants du  $C_{60}$ . Il est aussi important de noter que les transitions non-permises dans la zone du visible sont présentes lorsqu'il y a une quantité importante de  $C_{60}$ , comme c'est le cas des films et de la solution  $C_{60}$ /chlorobenzène.

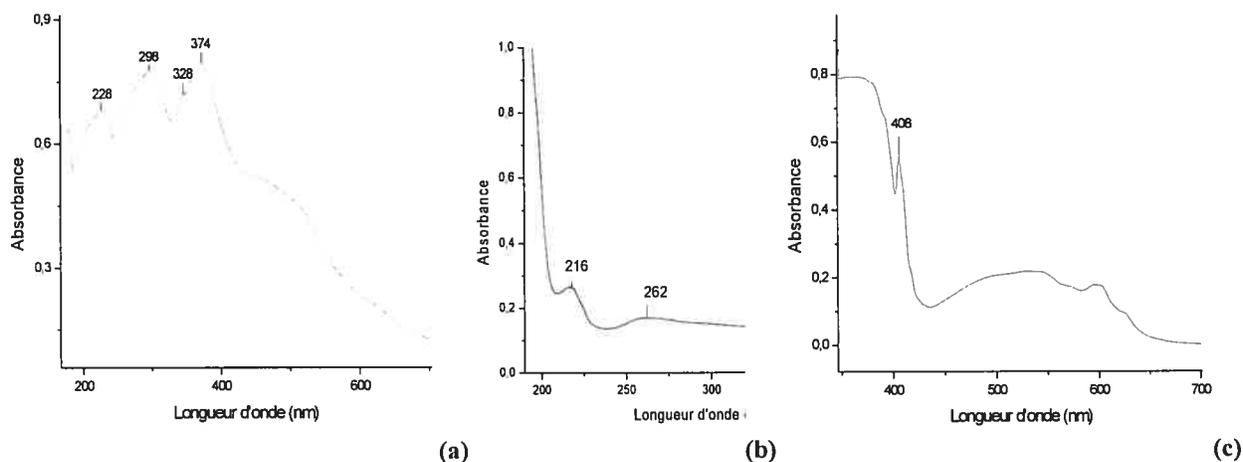


Figure 61 : Spectres UV-VIS d'un mince film de  $C_{60}$  en (a), du  $C_{60}$  dans l'acétonitrile en (b) et du  $C_{60}$  dans le chlorobenzène en (c).

La figure 62 est le résultat de la caractérisation par diffraction X de poudre. Les bandes théoriques sont données pour un groupe cubique de type  $Fm\bar{3}m$  avec un paramètre de maille de  $a,b,c = 14.17 \text{ \AA}$  et des angles de  $90^\circ$ . Ceci est conforme avec la position des angles de diffraction obtenus, ce qui indique que nous avons une poudre polycristalline. Cette référence est utile, car elle permet de constater la position des pics de diffraction du  $C_{60}$  solide qui pourront être

comparés à ceux obtenus lorsque le  $C_{60}$  sera à l'intérieur des cages moléculaires de l'éventuel complexe  $C_{60}@MOF$ .

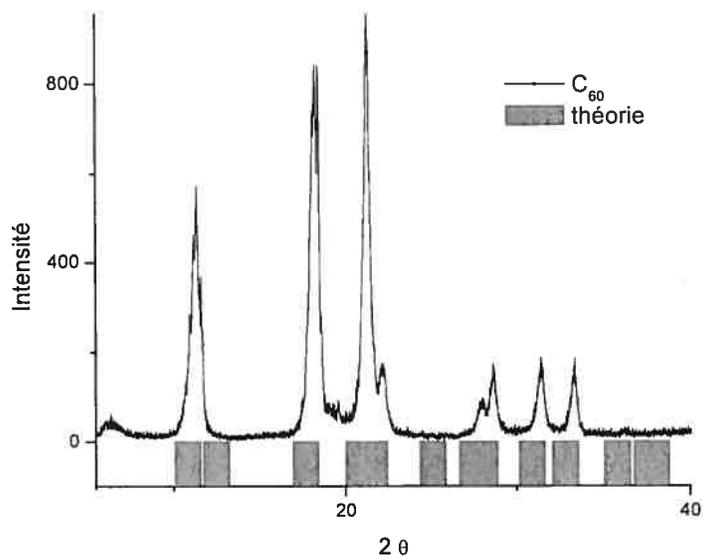


Figure 62 : Spectre de diffraction d'une poudre de  $C_{60}$ .

### 3.3.2. RÉSULTATS DE L'INCORPORATION DU C<sub>60</sub>

L'incorporation des fullerènes dans les matrices s'est avérée plus difficile qu'elle ne le laissait présager au départ. Notre déception fut probablement amplifiée par des attentes non-fondées d'une incorporation liquide rapportée par Chae et al. [Chae et al. 2004]. En effet, les techniques d'incorporation en solution étudiées en littérature semblaient relativement simples et faciles d'accès. Le C<sub>60</sub> est soluble dans plusieurs solvants communs et l'expérimentation sur les relations d'affinité des divers produits impliqués devait se faire assez rapidement en passant par quelques essais pour en déduire les grandes lignes. Même l'incorporation en phase gazeuse ne semblait pas présenter de problème étant donné qu'elle avait déjà été utilisée pour les C<sub>60</sub> avec les nanotubes de Carbone dans des ampoules de quartz scellées sous un sous-vide primaire et portées au four. La littérature sur les C<sub>60</sub>@Nanotubes faits par le chercheur David Luzzi de l'Université de Pennsylvanie ne relatait pas de difficultés majeures et montrait des taux d'incorporation de près de 100 % par microscopie à transmission. La difficulté vient surtout de la fragilité et de la stabilité en température des matrices métallo-organiques et des contraintes de manipulation que leur structure impose.

#### 3.3.2.1. GÉNÉRALITÉ SUR LES MÉTHODES DE CARACTÉRISATION

La principale méthode quantitative pour déterminer le remplissage des matrices est l'analyse élémentaire. Cette méthode donne le pourcentage de carbone du composé obtenu et permet par déduction mathématique de calculer le nombre de maille remplie de C<sub>60</sub>. Sa principale lacune est le manque de reproductibilité pour déterminer le pourcentage de carbone et d'hydrogène des matrices. Ceci varie quelque peu d'une synthèse à l'autre, même si elles sont effectuées dans les mêmes conditions et malgré toutes les précautions prises. De plus, cette analyse ne donne aucune indication sur la distribution des C<sub>60</sub> dans le réseau de cages.

Le micro-Raman est une technique complémentaire et non-destructive pour caractériser l'incorporation. Premièrement, il permet de vérifier l'emplacement des C<sub>60</sub> et de discerner s'ils sont vraiment à l'intérieur de la matrice ou seulement adsorber sur la surface. En effet, il est possible de briser les cristaux et d'aller cibler l'analyse sur les parties internes des fractions du

cristal au micro-Raman. La résolution de l'analyse est d'environ 5  $\mu\text{m}$ . L'étude Raman d'un complexe de  $\text{C}_{60}@MOF$  permet d'aller rechercher les signaux des fullerènes et de la matrice confirmant ainsi qualitativement l'obtention de la structure désirée. Deuxièmement, cette spectroscopie peut aussi servir à chercher les signaux de la luminescence des composés étant donné les trois lasers disponibles de notre montage de 488, 514 et 783 nm. Ainsi, en irradiant à 488 nm, un intense signal provenant de la luminescence du  $\text{C}_{60}$  dans la structure est détecté. Finalement, l'étude peut être poussée jusqu'à l'observation fine des pics des modes de vibration du  $\text{C}_{60}$  pour en déduire des informations plus subtiles comme leur dimérisation et leurs énergies de rotations. Ces données sont discutées plus loin dans la section 3.2.3.3.

L'analyse d'absorption UV-VIS permet aussi de voir des signaux distinctifs des  $\text{C}_{60}@MOF$ . Les analyses par diffraction X de poudre et de RMN solide sont aussi présentées, bien qu'elles ne soient pas concluantes, pour l'instant, à cause des faibles taux de remplissage des matrices.

### 3.2.3.2. MÉTHODE 1 : INCORPORATION PAR ÉCHANGE DE SOLVANT

#### 3.2.3.2.1. ÉCHANGE DE SOLVANT :

Il est possible de substituer la solution réactionnelle, dans laquelle les cristaux baignent après leur synthèse, par certains solvants. C'est ce qui est montré par les résultats de la figure 63. L'étude combinée de FT-IR et diffraction de poudre fait le suivi des effets qu'ont certains solvants sur la structure des cristaux. Il est à noter que la prise des spectres de résonance magnétique des protons serait plus précise que l'utilisation de l'infrarouge, mais les cristaux sont insolubles ce qui rend difficile la mesure. Notre analyse par diffraction X de poudre montre que les cristaux conservent leurs structures après un changement de solvant par le chlorobenzène et l'acétonitrile. Ceci est confirmé par le changement de l'allure du spectre FT-IR. Le chlorobenzène fait apparaître un pic venant de l'élongation (C-Cl) vers les  $600\text{ cm}^{-1}$  et montre une signature typique des élongations aromatiques (=C-H) à la place des élongations (C-H) alcanes venant du diéthylformamide, le solvant réactionnel. Pour sa part, l'acétonitrile vient ajouter un pic vers  $2250\text{ cm}^{-1}$  typique de l'élongation ( $\text{C}\equiv\text{N}$ ) du groupement nitrile en plus de changer

l'allure du spectre dans la zone de  $2850-4000\text{ cm}^{-1}$ . Par contre, certains solvants sont néfastes et détruisent la structure des matrices de zinc comme le montre la partie droite de la figure 63 par la perte des pics de diffraction du spectre de poudre du  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3$  solvaté avec de l'éthanol. Ceci est aussi le cas, entre autres, de l'éthanol, l'acétone et l'eau.

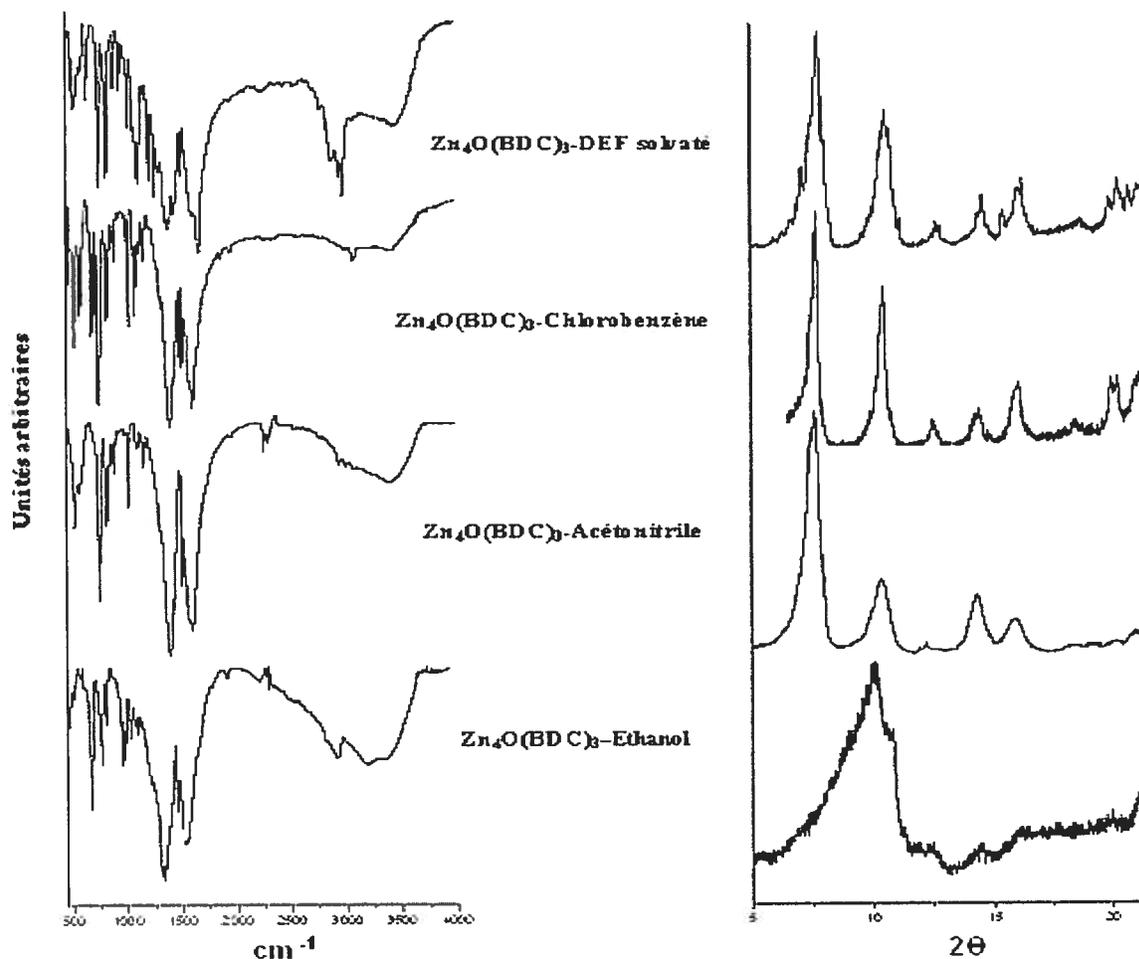
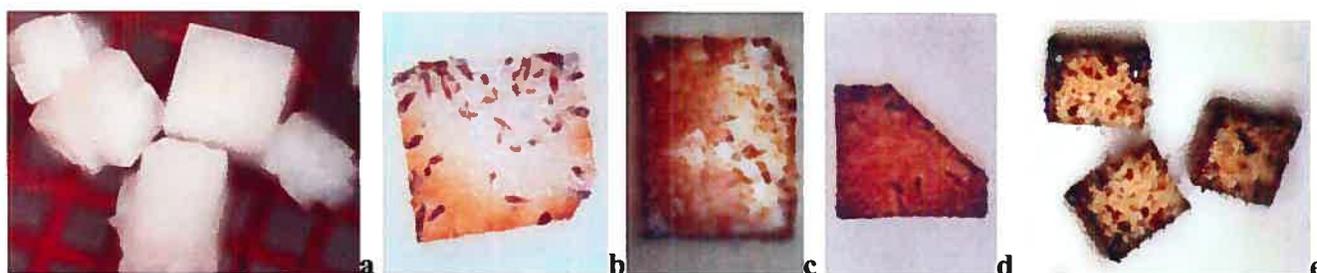


Figure 63 : Étude combinée FT-IR / XRDP de l'échange de solvant

### 3.2.3.2.2. NANO-CONDENSATION & NANO-EXTRACTION :

Les images prises par microscopie optique des cristaux soumis à la nano-condensation sont à la figure 64-a,b,c,d. Ces dernières montrent la non-uniformité de l'incorporation. Cette méthode d'incorporation offre une mauvaise reproductibilité et seulement quelques cristaux de l'ensemble ont pris une certaine coloration. De plus, les multiples temps de séchages entre les

dépôts successifs de gouttes détruisent la structure des MOFs. La technique a été essayée avec d'autres solvants, dont le chlorobenzène, mais aucune différence n'est observée. L'image de la figure 64-e montre le résultat de la méthode de nano-extraction. On peut voir que l'ensemble du cristal prend une légère coloration et que le  $C_{60}$  tend à se déposer sur la surface montrant, encore une fois, la non-uniformité de la manipulation. Malgré ce changement physique, les analyses élémentaires faites sur les échantillons, une fois séchés, représentés en 64-d et en 64-e sont non-concluantes et n'indiquent aucune augmentation du pourcentage de Carbone. D'autres essais ont été tentés avec des jeux de solvants en remplaçant la solution à l'intérieur des cages par un solvant de forte affinité pour les  $C_{60}$  (toluène, chloro et dichlorobenzène,  $CS_2$ ...) et un solvant d'incorporation à faible affinité pour le  $C_{60}$  (acétonitrile, DEF, NMP...). Dans le meilleur des cas seulement une légère teinte des cristaux est obtenue. Il n'est pas possible de déterminer la concentration, car elle est inférieure à 1%.



**Figure 64 : Images par microscopie optique du suivie des méthodes d'échange de solvant. La séquence de remplissage par nano-condensation est respectivement ; les cristaux de départ séchés en (a), auxquels sont déposés une dizaine de gouttes de 10  $\mu$ L d'une solution saturée de  $C_{60}$  / toluène en (b), après 25 gouttes de 10  $\mu$ L en (c) et après 50 gouttes en (d). L'image en (e) est obtenue après un trempage de 14 jours dans une solution saturée de  $C_{60}$  / Chlorobenzène conformément à la méthode de nano-extraction.**

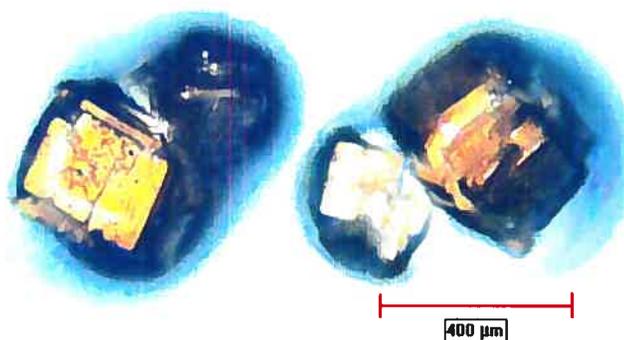
Quelles sont les raisons qui empêchent le processus d'incorporation ? En quoi ce processus diffère chez les MOFs qui ont des pores d'une grandeur comparable avec les nanotubes de carbones ?

Une explication envisageable est le fait que les cristaux auraient une surface irrégulière et que les pores seraient encombrés par les défauts de structure comme l'enchevêtrement, des liens pendants et/ou des sous-produits de réaction collés à la surface. La rugosité typique des cristaux de  $Zn_4O(BDC)_3$  telle mesurée par AFM de la figure 30 supporte cette hypothèse. Il est possible

de concevoir que c'est pour cette raison qu'il y a arrêt de la croissance cristalline. Pour éviter ce problème, l'incorporation par nano-extraction a été tentée avec des petits cristaux pas complètement formés en arrêtant la synthèse du  $Zn_4O(BDC)_3$  au milieu (après 12 heures). Aucune différence n'a été remarquée. Une autre limitation possible est que la diffusion du  $C_{60}$  est bloquée, car la nouvelle solution arrivant de tout côté doit déplacer le solvant. Il est possible que ce processus soit non favorable. Les nanotubes de carbone, une fois ouverts, présentent idéalement seulement deux voies d'entrées possibles et leur structure est beaucoup plus rigide que celle des MOFs.

### 3.2.3.3. MÉTHODE 2 : INCORPORATION PAR SYNTHÈSE AVEC LE $C_{60}$ *IN SITU* :

La méthode d'incorporation du  $C_{60}$  au moment de la synthèse est plus intéressante et encourageante, car elle permet d'obtenir les premiers résultats avec la signature du complexe tant recherché qu'est le  $C_{60}@MOFs$ . Comme présenté dans le protocole expérimental de synthèse de cette matrice, le solvant de la réaction peut être un mélange de diéthylformamide et de chlorobenzène, or ce dernier est un excellent solvant pour le  $C_{60}$  avec une solubilité de 27 mg/mL [[www.gcocities.com/kuku05/soltable-htm](http://www.gcocities.com/kuku05/soltable-htm)]. Ce solvant permet la présence d'une quantité suffisante de  $C_{60}$  dans la solution réactionnelle pour remplir complètement le MOF.



**Figure 65 :** Images par microscopie optique du  $C_{60}@MOF$  obtenu via une incorporation pendant la synthèse du  $Zn_4O(BDC)_3$ .

Les cristaux obtenus via cette méthode présentent à la figure 65 une coloration rougeâtre typique de la présence du  $C_{60}$ . Cette coloration peut être trompeuse dans le sens où elle laisse

présager à tort un important taux de remplissage. En réalité, il ne suffit que d'une infime quantité de fullerène pour donner la teinte rouge par le phénomène de luminescence.

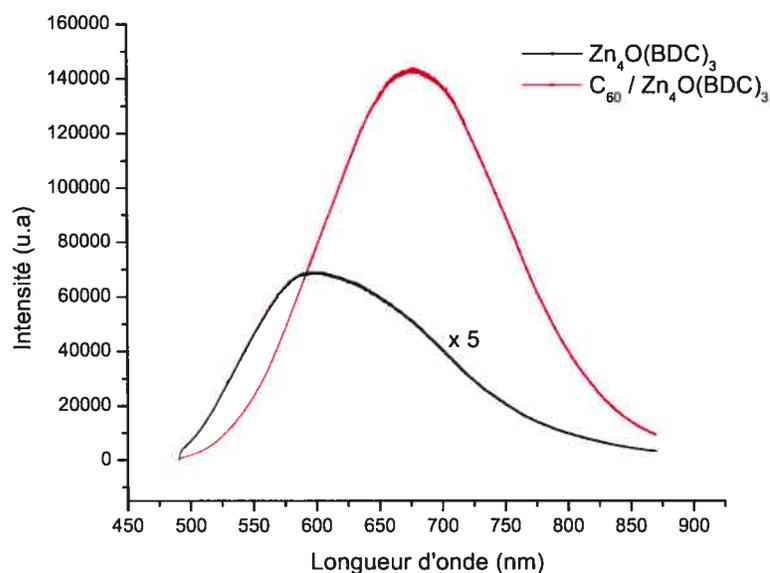


Figure 66 : Spectres de fluorescence du  $Zn_4O(BDC)_3$  et du  $C_{60}@Zn_4O(BDC)_3$ .

La fluorescence est étudiée par spectroscopie Raman en balayant une plage de fréquences plus étendue qu'à l'habitude allant de 200-10 000  $cm^{-1}$ . Ainsi, les cristaux de  $Zn_4O(BDC)_3$  sont excités avec un laser à 488 nm avec une intensité de 100% pendant dix secondes, tandis que les ceux de  $C_{60}@Zn_4O(BDC)_3$  sont excités avec une intensité moindre de 5 % étant donnée leur forte luminescence. Les spectres de luminescence sont portés à la figure 66. Les MOFs seuls présente une émission formant bosse asymétrique de faible intensité vers 600 nm. Sur le nouveau complexe  $C_{60}@MOF$ , le spectre change et une bosse intense centrée à 680 nm apparaît. Cette luminescence est due à l'introduction du  $C_{60}$  qui occupe le niveau métastable (m) sur la figure 67-a. Ces niveaux fluorescent, dans le cas des MOFs seuls, proviennent probablement des défauts physiques du réseau et produisent des niveaux localisés de plus basse énergie. Cela vient probablement de défauts physiques comme des liens pendants, des bris de la structure dus au chauffage laser ou occasionnés par un mauvais séchage. Dans le cas du  $C_{60}@MOF$  comme le montre la figure 67-b, le  $C_{60}$  occupe l'état m vient provoquer une fluorescence caractéristique de la bande interdite de sa structure électronique. Celle-ci est de 1,9 eV ce qui est inférieur à celle calculée d'environ 4 eV pour les matrices cubiques de Zinc. La luminescence est donc un outil qui a la capacité de révéler plus d'informations sur l'état du  $C_{60}$  dans la matrice. En effet, la

fluorescence dans le rouge, plus précisément autour de 700 nm, est typique de sa présence dans sa forme solide amorphe ('bulk') [Zhang, Fang, 2006]. Cet article associe trois principales régions du spectre de fluorescence du  $C_{60}$  à sa structure : la fluorescence centrée à 440 nm est due aux nanoparticules interagissant avec la solution, celle centrée à 575 nm provient des agglomérats et la bande à 700 nm provient de la phase solide microscopique. De plus, un pic à 730 nm est caractéristique des molécules de fullerènes dans un cristal parfait. Malheureusement, la fluorescence obtenue est très large et ne donne pas de réponse précise sur l'environnement des fullerènes. Par contre, il est plausible que ces informations sur la fluorescence deviennent plus utiles lorsque de meilleurs taux d'incorporation seront atteints.

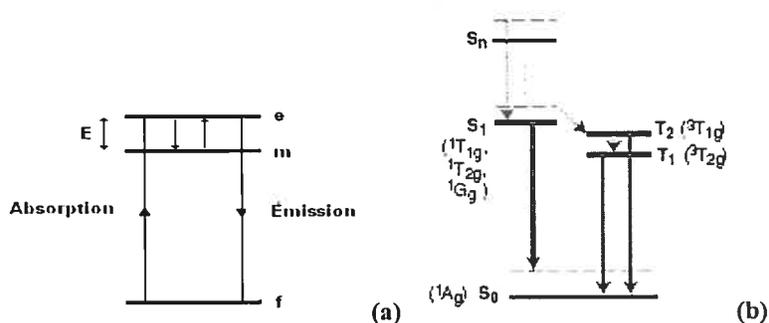


Figure 67: Schéma de principe de la luminescence inspiré de [Curie, 1960] en (a). Attribution des orbitales responsables de la luminescence du  $C_{60}$  en (b) [Cavar et al. 2005]

Comme le montre les résultats des figures 68 et 69, les pics d'absorption en spectroscopie UV-VIS des  $C_{60}@MOFs$  sont de 197 et 246 nm pour le  $Zn_4O(BDC)_3$  et de 202 et 245 nm pour le  $Zn_4O(BDC)_3$  seuls. Ces transitions se produisent à des énergies plus basses que celles des MOFs seuls, ce qui est typique d'états électroniques plus rapprochés. La transition directe entre les orbitales HOMO et LUMO du  $C_{60}$  n'est pas obtenue parce que cette transition est interdite par la règle de Laporte. Dans ce cas, les pics observés viennent plutôt des transitions  $h_g \rightarrow t_{2u}$  et  $h_u \rightarrow g_g$  des  $C_{60}$  (voir tableau 2 de l'introduction sur leurs propriétés électroniques).

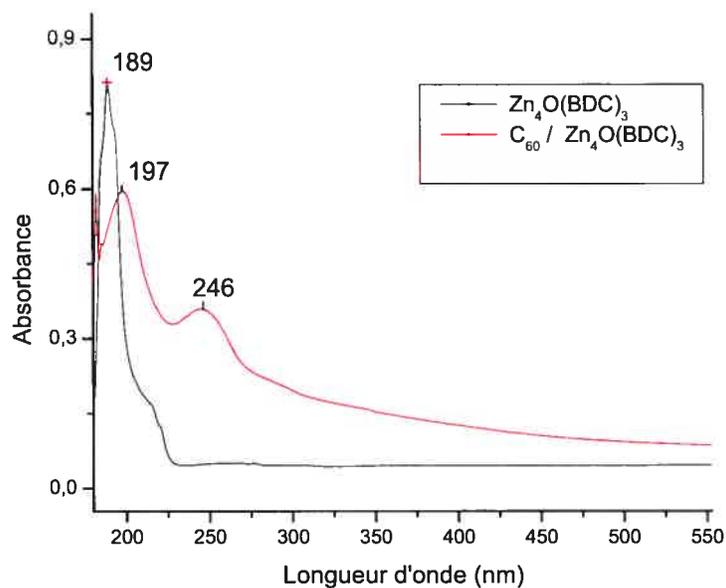


Figure 68 : Spectres UV-VIS du  $C_{60}@Zn_4O(BDC)_3$  et comparaison avec le  $Zn_4O(BDC)_3$ .

La même méthode est employée pour faire le remplissage de la matrice cubique de Zinc avec le ligand dicarboxynaphthalène pour vérifier le déplacement du pic dans l'ultraviolet. L'intensité relative des pics du  $Zn_4O(NDC)_3$  à 185 et 203 nm change dans la forme  $C_{60}@Zn_4O(NDC)_3$  et c'est maintenant le pic à 202-203 nm qui est prédominant.

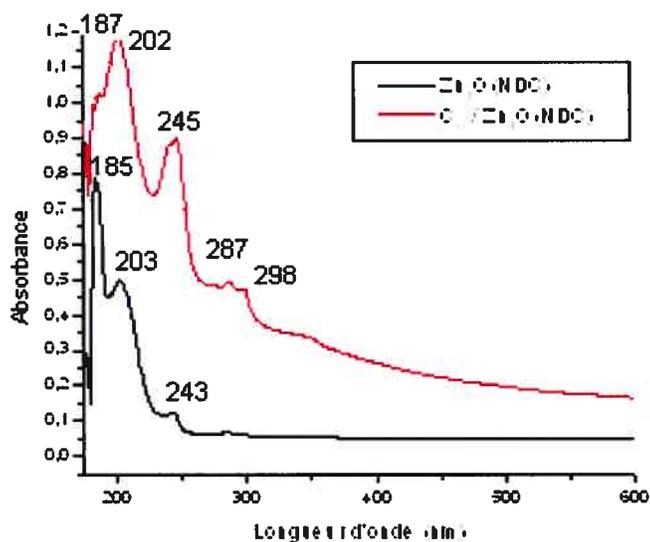


Figure 69 : Spectres UV-VIS du  $C_{60}@Zn_4O(NDC)_3$  et comparaison avec le  $Zn_4O(NDC)_3$ .

La caractérisation de diffraction X d'un monocristal de ce composé est très ardu en raison du phénomène de maillage. Les cristaux obtenus sont en fait un groupe de quelques plus petits cristaux agglomérés. Ces cristaux sont dans différentes directions, ce qui rend l'accumulation des angles de diffraction incohérente. Il semble en effet que le phénomène de maillage soit provoqué ou amplifié par l'ajout même des fullerènes. Sans trop s'avancer sur ce terrain, il est plausible que les  $C_{60}$  viennent déranger l'ordre de la croissance cristalline et entraîner ainsi, par leur présence, la formation de cristaux orientés différemment et causer des interpénétrations partielles. La diffraction sur un monocristal est difficilement envisageable, car il est difficile de dévier des conditions de synthèse déjà optimisées pour la cristallisation du  $Zn_4O(BDC)_3$ . Pour cette raison, seule la technique de diffraction de poudre est utilisée. Les spectres de poudre du  $C_{60}$  (noir), du  $Zn_4O(BDC)_3$  (vert) et du  $C_{60}@MOF$  (rouge) sont superposés afin de trouver un signal provenant du  $C_{60}$  pour confirmer l'incorporation de ce dernier. Cet objectif n'est pas atteint et aucun signal clair n'est observable. En fait, les signaux du MOF viennent couvrir les angles de diffraction du  $C_{60}$ . La caractérisation par diffraction de poudre ne permet donc pas de faire ressortir les pics des  $C_{60}$  à ce taux d'incorporation. Comme le montre la figure 70, les angles ( $2\theta$ ) auxquels les  $C_{60}$  et les MOFs diffractent sont assez semblables. La confirmation du signal des fullerènes par cette technique nécessite une plus grande quantité de  $C_{60}$  dans la matrice.

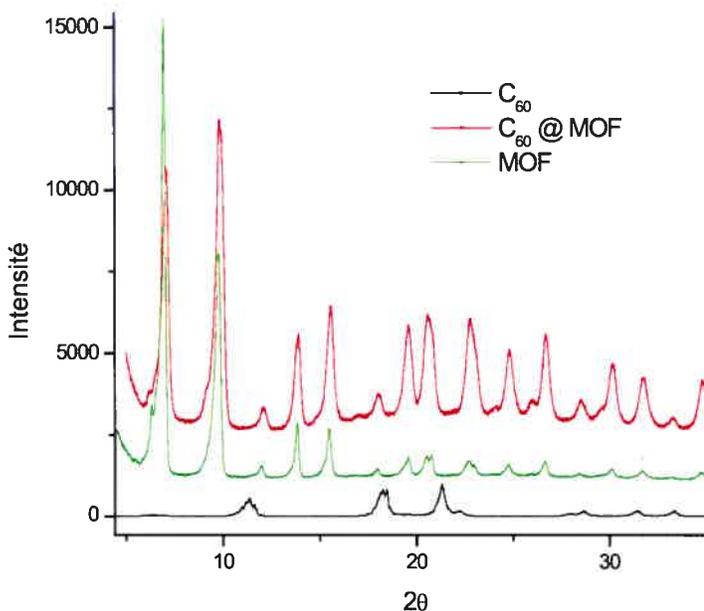


Figure 70 : Étude du remplissage par diffraction de poudre

Deux spectres de résonance magnétique du carbone sont faits pour essayer de distinguer les pics provenant de la double liaison des carbones du  $C_{60}$  qui devrait se situer dans la zone de 120-140 ppm. Les résultats de la résonance magnétique nucléaire solide sur carbone de la figure 71 vont dans le même sens que ceux de la diffraction poudre. Il faut de plus grande quantité de fullerènes pour que la technique de caractérisation soit fructueuse. À ce moment-là, les pics observés dans la zone 120-140 ppm seront plus clairs et mèneront à une conclusion évidente de l'existence de l'espèce  $C_{60}@MOF$ .

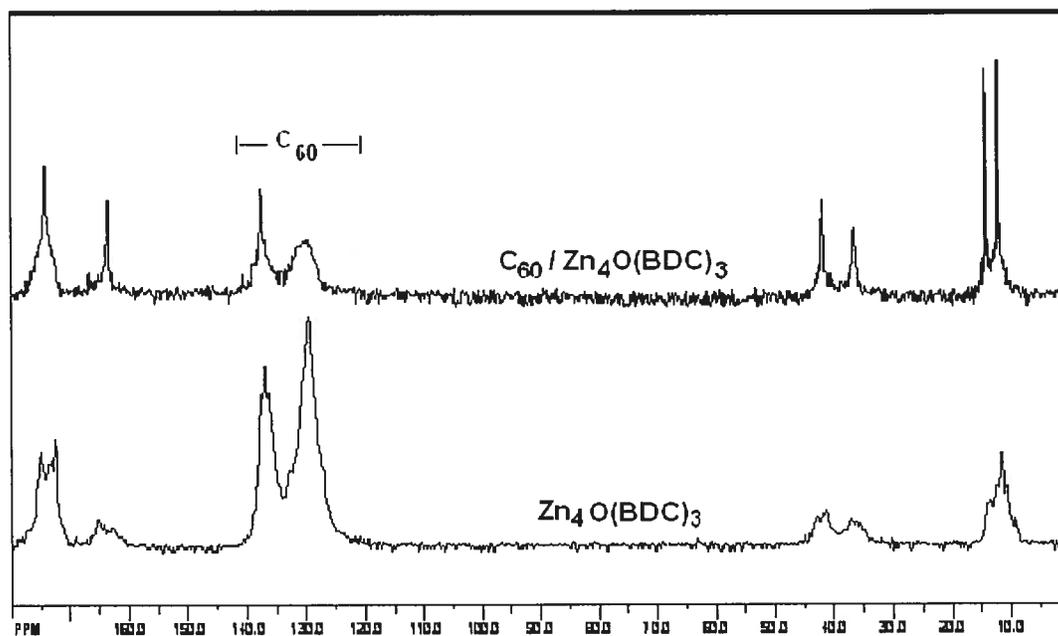


Figure 71 : Étude de l'incorporation par RMN solide du Carbone.

Une étude Raman est faite à 783 nm, pour éviter le plus possible la fluorescence. Cette mesure permet de confirmer la présence du  $C_{60}$  par l'observation de ses modes de vibrations caractéristiques. La spectroscopie Raman donne effectivement les meilleurs résultats obtenus jusqu'à date sur la réussite, bien que modeste, de l'incorporation du  $C_{60}$ . La figure 72 présente les spectres superposés du  $C_{60}$  seul (noir), du  $Zn_4O(BDC)_3$  (vert) et du  $C_{60}@Zn_4O(BDC)_3$  (rouge). En effet, cette technique montre clairement, par la présence de leurs modes de vibration à  $4H_g$ ,  $2A_g$  et  $8H_g$ , identifiés aux figures 72 et 73, qu'il y a effectivement des fullerènes à l'intérieur de la structure des cristaux. La possibilité que ces signaux proviennent de l'adsorption sur les parois des cristaux est infirmée par les nombreux nettoyages faits dans le chlorobenzène, un excellent solvant des  $C_{60}$ . Il reste que les signaux des  $C_{60}$  sont encore faibles et que leur obtention résulte

d'un travail difficile car il s'agit de mesures faites aux limites de détection de l'instrumentation disponible. Avec une incorporation plus importante, il sera possible d'étudier plus en profondeur le pic  $2A_g$  situé à la fréquence  $1469\text{ cm}^{-1}$ . L'intérêt porté à ce mode de vibration vient du fait qu'il se dédouble lorsque les  $C_{60}$  forment des dimères ou des polymères [Rao et al. 1997]. Un dédoublement de ce pic peut en dire long sur la disposition des fullerènes dans la matrice car, en principe, les cages du MOF devrait empêcher la dimérisation et/ou retarder le processus. La plaquette de  $C_{60}@Zn_4O(BDC)_3$  est rincée plusieurs fois avec du chlorobenzène et laisser tremper pendant 48 heures dans ce dernier. Ce traitement est répété trois fois. Ceci est fait pour s'assurer que les modes de vibration des  $C_{60}$  observés par Raman ne proviennent pas de la présence en surface de ces derniers, mais bien de leur présence à l'intérieur de la matrice.

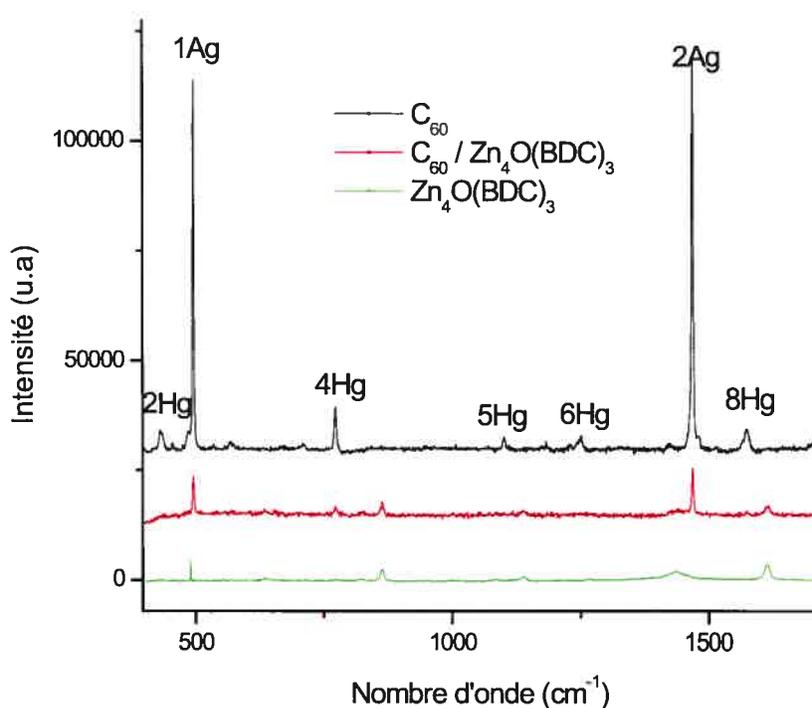
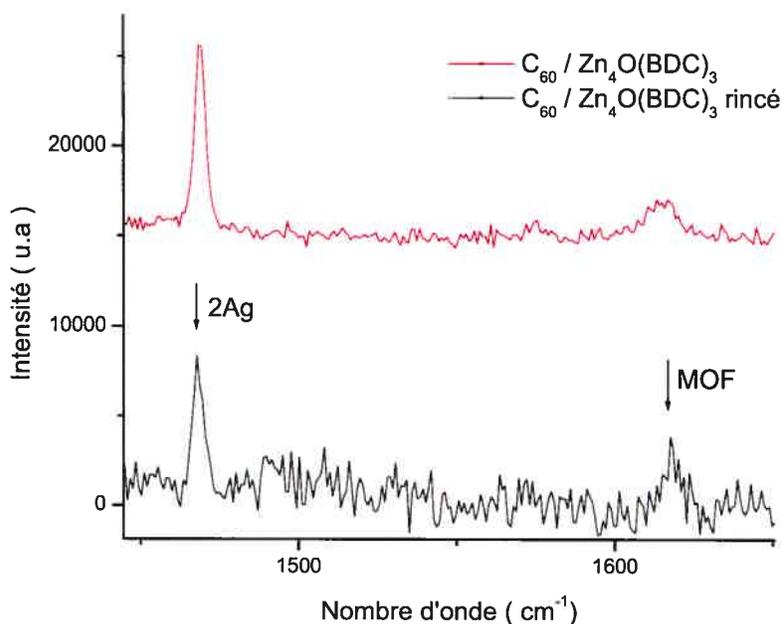


Figure 72 : Étude de l'incorporation par spectroscopie Raman



**Figure 73 : Étude Raman de l'incorporation sur des cristaux nettoyés rigoureusement**

Finale­ment, l'analyse élé­men­taire faite sur le  $C_{60}@Zn_4O(BDC)_3$  donne des pourcentages de ; C(%) : 36,45 et H(%) : 1,45. Ce qui représente une aug­men­ta­tion mi­ni­me de 0,74 % du pourcentage de car­bone. Ce qui signifie qu'il y a grosso-modo 1  $C_{60}$  pour 100 cages cubiques de  $Zn_4O(BDC)_3$ . Il faut toutefois noter que cette méthode est im­pré­ci­se et que cette mesure présente une incertitude importante.

#### 3.2.3.4. MÉTHODE 3 : INCORPORATION EN PHASE GAZEUSE

Suite aux difficultés de faire l'incorporation du  $C_{60}$  en phase liquide à un taux de remplissage satisfaisant, il est souhaitable d'explorer d'autres méthodes. La méthode optimale pour faire l'incorporation est celle en phase vapeur, car elle utilise seulement les transitions de phase des réactifs en évitant l'utilisation de d'autres molécules (solvants) venant contaminer le produit final.

Le premier volet d'expérimentation sur le four a permis d'obtenir quelques résultats préliminaires. Par cette voie, il est possible d'obtenir en quelques jours des cristaux semblables à ceux obtenus par la méthode 2 avec présence de  $C_{60}$  in situ. Les images prises par microscopie

optique de la figure 74 montrent une coloration gris foncé à l'extérieur des cristaux et rouge à l'intérieur de ces derniers une fois écrasés sur des échantillons sortis du four après 4 jours. La coloration rouge est bien répartie à l'intérieur de la structure comme démontré par les échantillons écrasés. Ceci signifie que la diffusion du  $C_{60}$  à l'intérieur des structures est favorable à  $275^{\circ}\text{C}$  et que les cristaux sont stabilisés à l'intérieur de la matrice.

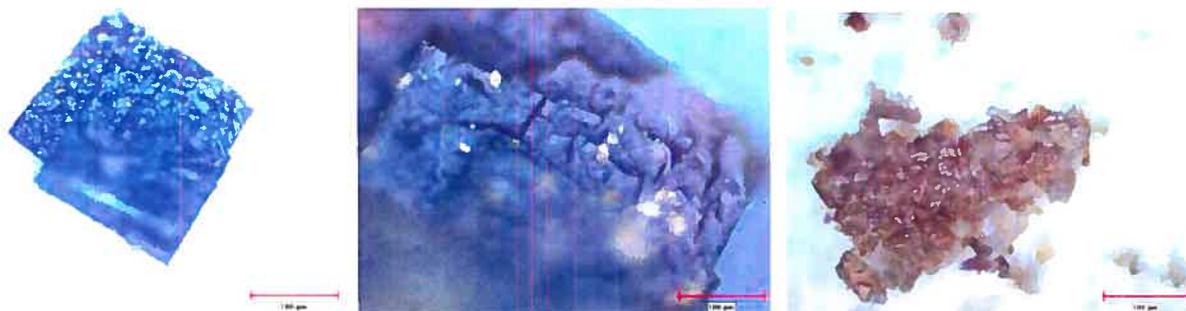


Figure 74 : Image par microscopie optique des  $C_{60}$ @MOFs via méthode 3.

Les figures 75 présentent une étude micro-Raman à 488 nm (2 acquisitions de 15 secondes à 1% d'intensité avec l'objectif 20X) afin d'observer la fluorescence des  $C_{60}$ @MOFs après une période d'incorporation de 4 et de 14 jours. La figure 76 présente une seconde étude Raman à 783 nm des spectres des MOFs seuls et du complexe  $C_{60}$ @MOF. L'intensité de la fluorescence montrée par les figures 75 et 76 est similaire après 4 et 14 jours d'incorporation. L'intensité est telle qu'elle masque maintenant les pics Raman. Ceci indique clairement qu'il y a une concentration plus élevée de  $C_{60}$  dans ces structures. Après la prise de ces données, le four a été redessiné pour corriger les problèmes fréquents de bris des filaments pendant l'expérimentation.

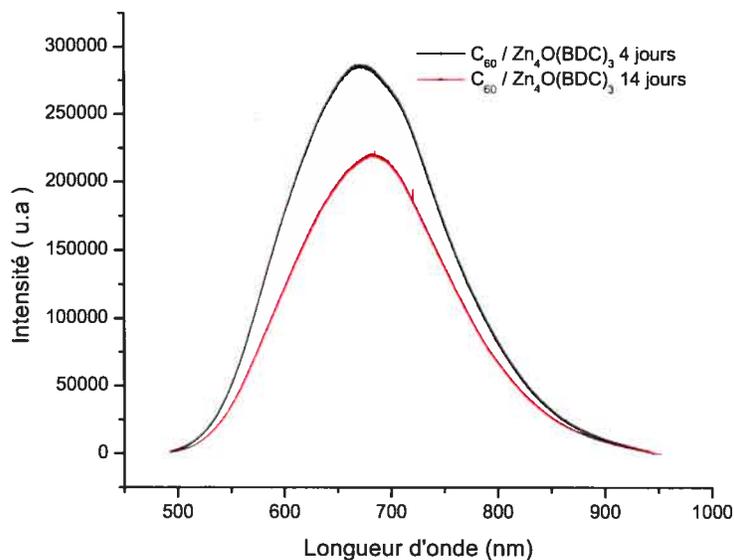


Figure 75 : Fluorescence du  $C_{60}@MOF$  obtenu via méthode 3

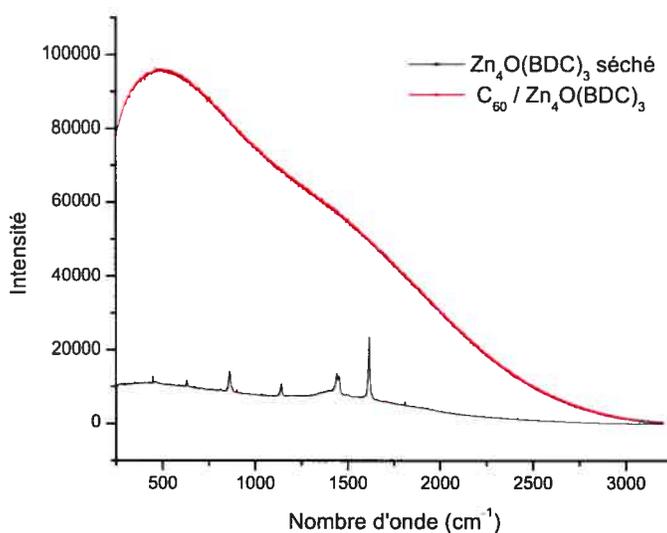


Figure 76 : Étude Raman du  $C_{60}@MOF$  obtenu via méthode 3

La nouvelle version du four décrite dans la partie expérimentale permet l'utilisation d'un gradient de température plus important. Avec les améliorations apportées aux compartiments des fullerènes, il est maintenant possible de les chauffer à des températures approchant leur point de décomposition de  $700^{\circ}C$  comme il a été montré dans les résultats de caractérisation Raman sur le standard de  $C_{60}$ .

Des nouveaux gradients ont été essayés respectivement avec des températures de 650, 500, 450 et 350°C pour le compartiment des C<sub>60</sub> en faisant varier les MOFs de 200 à 350°C. Les essais ont été faits sur des périodes de 4-5 jours d'incorporation pour donner un temps nécessaire pour qu'un changement de coloration soit visible. Quelques conclusions sont tirées sur les conditions des expérimentations. Premièrement, une température au-delà de 450°C fait sortir les fullerènes du four et favorise plutôt une condensation sur les parois du système sous-vide. Une température inférieure à 250°C du compartiment des MOFs fait condenser les C<sub>60</sub> sur les parois de cette partie du montage et sur la surface des premiers cristaux directement en face du compartiment des C<sub>60</sub>. Une température autour de 275-325°C est propice à la diffusion des fullerènes à l'intérieur de la matrice. Si on dépasse ce point, l'incorporation des fullerènes n'est pas favorisée et ils ne colorent pas les cristaux. Par contre, la température des C<sub>60</sub> ne doit pas dépasser 350°C, sinon les C<sub>60</sub> se condensent sur les zones extérieures du four et sur les parois l'encerclant. Donc, les conditions idéales sont une température de sublimation de 350°C avec une température des MOFs maintenu à 300°C. La pression de la chambre doit être la plus basse possible. Malheureusement, ces conditions d'incorporation ne permettent pas de faire une incorporation rapide et il faut laisser une période importante d'au moins un mois pour espérer remplir les matrices avec un taux plus élevé. On estime qu'il faudra plus d'un mois.

CHAPITRE IV

CONCLUSION

En guise de conclusion, un résumé sur les éléments accomplis ainsi que les directions futures à envisager est présenté. Nous espérons que ce travail stimulera l'intérêt de futurs étudiants et servira de base pour une étude élargie sur ces nouveaux matériaux.

Cette thèse traite en profondeur des étapes de conception, de fabrication et de caractérisation des matrices métallo-organiques présentant des porosités de relativement petites tailles pour ce genre de composés. Le point est fait sur les limitations du choix des tailles et sur les contraintes de manipulation, en mettant l'accent sur les raisons derrière ces faits. Nous avons développé des protocoles nouveaux menant à la synthèse des matrices  $Zn_4O(BDC)_3$ ,  $Zn_4O(NDC)_3$ ,  $Zn_4O(TMA)_3$ ,  $Zn_4O(BTB)_3$ ,  $Zn_3(OH)_2(BDC)_2(DEF)_2$ ,  $Zn_3(OH)_2(NDC)_2(DEF)_2$ ,  $Zn(BDC)(DMF)(H_2O)$ ,  $Cu_3(TMA)_2(H_2O)_3$ , et  $La(bypy)_4(CF_3SO_3)_3$ . Le travail a permis d'optimiser les conditions de croissance afin de favoriser des cristaux de plus grandes tailles. Pour ce faire, nous avons conçu et fabriqué sur mesure des montages expérimentaux répondant à nos besoins précis. De plus, il reste encore la possibilité de trouver une méthode détournée d'obtenir la matrice cubique de Zinc avec le ligand dicarboxyacétylène et l'étude de la fonctionnalisation des surfaces avec des structures en deux dimensions reste inexplorée. Aussi, une revue occasionnelle de la littérature des MOFs pourrait peut-être permettre de trouver de nouveaux candidats présentant des structures ayant des paramètres géométriques de bonne dimension.

Trois méthodes d'incorporation du  $C_{60}$  dans la matrice cubique de Zinc ont été étudiées en passant par les méthodes déjà connues d'échange de solvant et plus imaginatives comme l'incorporation en une étape avec  $C_{60}$  présent dès le début de la synthèse. Ces techniques en solution se sont avérées décevantes car elles n'ont permis qu'un faible taux d'incorporation. Il nous est apparu difficile de les optimiser de façon significative. Un imposant travail de conception a été réalisé pour mettre sur pied la manipulation d'incorporation en phase vapeur qui compose avec la faible résistance à la température des MOFs et au  $C_{60}$  qui nécessite une haute température de sublimation. Les températures optimales d'incorporation ont été déterminées et les premières tentatives ont montré qu'il est possible d'obtenir les  $C_{60}@MOFs$  avec une signature des  $C_{60}$  plus importante que celle des méthodes en solution. Il s'agit selon nous des meilleurs taux

de remplissage jusqu'ici réalisé sur ces structures MOF. Par contre, ce montage est dispendieux en temps.

La continuation de l'incorporation en phase gazeuse sur une longue période est nécessaire avec les conditions trouvées précédemment. Nous sommes confiants que cette approche permettra d'atteindre nos objectifs de remplissages. Les cristaux de  $C_{60}@MOFs$  récupérés seront soumis à une analyse élémentaire et peut-être même à une analyse quantitative complémentaire. En effet, il est possible de digérer les cristaux avec une solution caustique aqueuse, d'en extraire les  $C_{60}$  avec un bon solvant et de quantifier la concentration obtenue par leurs intensités d'absorption ou d'émission par une courbe d'étalonnage standard préalablement établis.

Les manipulations d'incorporation pourront ensuite être faites sur d'autres matrices organométalliques dont le  $Zn_4O(NDC)_3$ , le  $Zn_3(BDC)_2(H_2O)_2$  et le  $Zn_3(NDC)_2(H_2O)_2$  conformément au  $Zn_4O(BDC)_3$ , ceci permettrait d'obtenir le  $C_{60}$  dans une variété d'environnements légèrement différents qui influenceraient leurs propriétés électroniques. Ces derniers pourraient être étudiés par des techniques de fluorescence à temps résolu en plus des autres caractérisations déjà mentionnées dans la dernière partie de la discussion.

La spectroscopie Raman avec un laser de 1064 nm devrait permettre d'éviter la fluorescence gênante et ainsi permettre de porter une attention particulièrement au dédoublement des bandes  $2Ag$  à  $1469\text{ cm}^{-1}$ . De plus, il y a un autre mode de vibration du  $C_{60}$  qui permet de trouver la température à laquelle il s'immobilise dans le cristal. Ce phénomène est perceptible par une levée de la dégénérescence sur le mode de vibration d'étiquette  $H_g$  qui a comme conséquence de diviser le signal Raman <sup>[Gunnarsson 2004]</sup>.

Il serait possible de pousser plus loin la caractérisation de microscopie à force atomique. Le résultat de la figure 30 présente seulement la surface du cristal et il faut essayer d'explorer l'intérieur des cristaux pour observer les  $C_{60}$  dans cet environnement. Des essais préliminaires ont été faits pour emprisonner les cristaux dans des résines utilisées, dans un passé récent, pour la microscopie électronique à transmission. L'utilisation de ces résines demande de bien doser les proportions de ces composantes et de trouver les bonnes conditions pour faire pénétrer les

cristaux fragiles à l'intérieur. Ceci fait, il reste à couper de fines tranches de résines et de faire la recherche des zones à étudier par AFM. De la même façon, la caractérisation à l'aide de la microscopie électronique à transmission pourra être faite en espérant pouvoir retrouver des clichés semblables à celle des 'peapods'.

Finalement, pour atteindre le but ultime, il faudra faire des mesures de supraconductivité sur les complexes  $C_{60}@MOFs$ . Pour cela, il faudra établir une méthode de dopage de la structure électronique. Des méthodes difficiles, mais envisageables, comme le dopage électrochimique et l'utilisation d'endofullerènes sont à investiguer.

En ce qui a trait au futur des  $C_{60}@MOF$ , il n'y a pas de réelle application technologique plausible en perspective malgré le fait que certains travaux montrent la possibilité de synthétiser les MOFs en quantité imposante tout en réutilisant le solvant <sup>[Mueller et al. 2006]</sup>. Par contre, il reste un long chemin d'optimisation pour faciliter l'usage de l'étape d'incorporation. Par contre, les  $C_{60}@MOFs$  serviront à en apprendre plus sur des phénomènes encore méconnus. Nous avons surmonté un grand nombre de difficultés et l'obtention d'un complexe avec un haut taux de remplissage ne saurait tarder. La porte sera ensuite grande ouverte pour des études scientifiques enrichissantes et poussées qui, nous l'espérons fortement, seront profitables à ceux qui s'intéressent à la science des composés métallo-organiques, aux propriétés optoélectronique du  $C_{60}$  et aux phénomènes physiques menant à la supraconductivité.

## RÉFÉRENCES

- Ajie H, Alvarez M.M, Anz S.J, Beck R.D, Diederich F, Fostiropoulos K, Huffman R, Kraetschmer W, Rubin Y. *Journal of Physical Chemistry*, 94(24), p.8630, 1990.
- Atkins P.W. **Chimie Physique**. 6<sup>e</sup> édition. DeBoeck University. Lincoln college. Oxford. 2000.
- Bethune D. S, Meijer G, Tang W.C, Rosen H.J. *Chemical Physics Letters*. 174(3-4), p.219, 1990.
- Bordiga S, Vitillo J.G, Ricchiardi G, Regli L, Cocina D, Zecchina A, Arstad B, Bjørgen M. J. *Journal of Physical Chemistry B*, 109 (39), p.18237, 2005.
- Braun M.E, Steffek C.D, Kim J, Rasmussen P.G, Yaghi O.M. *Chemical Communications*. p.2532, 2001.
- Cavar E, Blum M.C, Pivetta M, Patthey F, Chergui M, Schneiderl W.D. *Physical Review Letters*, 95, p.196102, 2005.
- Chae H.K, Siberio-Pérez D.Y, Kim J, Go Y, Eddaoudi M, Matzger A.J, O'Keeffe M, Yaghi O.M. *Nature*. 427, p.523, 2004.
- Cheng W-R, Tang S-J, Su Y-C, Lin Y-J, Chiu K-C. *Journal of Crystal Growth*. 247, p.401, 2003.
- Curie D. **Luminescence cristalline**. Dunod. Paris. 1960.
- Diep H.T. **Physique de la matière condensée**. Dunod, Paris. 2003.
- Dresselhaus M.S, Dresselhaus G, Eklund P.C. **Science of Fullerenes and Carbone Nanotubes**. Academic Press. 1996.
- Eddadoudi M, Kim J, Rosi N.L, Vodak D, Watcher J, O'Keeffe M, Yaghi O.M. *Sciences*. 295, p.469, 2002.

Eddaoudi M, Moler D.B, Li H, Chen B, Reineke T.M, O'Keeffe M, Yaghi O.M. *Accounts of Chemical Research*. 34, p.319, 2001.

EGE S. **Organic Chemistry; Structure and Reactivity**. 4<sup>e</sup> Edition, University of Michigan, Houghton Mifflin Company, 1999.

Elliot S.R. **The physics and chemistry of solids**. John Willey & Sons, England, 1998.

Gerd-Jan ten Brink et al. *Advanced Synthesis & Catalysis*. 345, p.497, 2003.

Gunnarsson O. **Alkali-doped fullerides : Narrow-Band Solids with Unusual Properties**, 1<sup>e</sup> édition, World Scientific Publishing, 2004.

Haddon R.C, Hebard A.F, Rosseinsky M.J, Murphy D.W, Duclos S.J, Lyons K.B, Miller B, Rosamilia J.M, Fleming R.M, Kortan A.R, Glarum S.H, Makhija A.V, Muller A.J, Eick R.H, Zahurak S.M, Tycko R, Dabbagh G, Thiel F.A. *Nature*. 350(6316), p.320, 1991.

Haddon R.C, Brus L.E, Raghavachari K. *Chemical Physics Letters*. 125(5-6), p.459, 1986.

Hamel S, Timoshevskii V, Côté M. *Physical Review Letters*. 95, p.146403, 2005.

Hoskins B.F, Robson R. *Journal of American Chemical Society*. 111, p.5962, 1989.

**How It Works, The Illustrated Science and Invention Encyclopedia**. H.S Stuttman Co. Inc, N-Y. 1977.

Kim J, Chen B, Reineke T.M, Li H, Eddaoudi M, Moler D.B, O'Keeffe M, Yaghi O.M. *Journal of American Chemical Society*. 123, p.8239, 2001.

Kittel C. **Physique de l'état solide**, 7e édition. Dunod, Paris. 1998.

Konarev D.V, Zubavichusa Y.V, Valee E.F, Slovokhotova Yu.L, Shul'ga Ku.M, Lyubovskaya R.N. *Synthetic Metals*. 103 2364, 1999.

Konarev D.V, Drichko N.V, Lyubovskaya R.N, Shul'ga Yu. M, Litvinov A.L, Semkin V.N, Dubitsky Yu. A, Zaopo A. *Journal of Molecular Structure*. 526, p.25, 2000.

Kroto H.W, Heath J.R, O'Brien S.C, Curl R.F, Smalley R.E. *Nature*. 318, p.162, 1985.

Laouini N, Anderson O.K, Gunnarson O. *Analytical. Physical Review B*. 51(24), p.17446, 1995.

Laudise R.A, Kloc Ch, Simpkins P.G, Siegrist T. *Journal of Crystal Growth*. 187, p.449, 1998.

Leifer S.D, Goodwin D.G, Anderson M.S, Anderson J.R. *Physical Review B*. 51(15), p.9973, 1995.

Leininger S, Olenyuk B, Stang P.J. *Chemical Review*. 100, p.3483, 2000.

Li, H.; Eddaoudi, M.; Groy, T.L, Yaghi, O. M. *Journal of American Chemical Society*. 120, p.8571, 1998.

Li H, Eddaoudi M, O'Keeffe M, Yaghi O.M. *Nature*. 402, p.276. 1999.

Long D, Blake A, Champness N.R, Wilson C, Schröder M. *Angewandte Chemie International Edition*. 40(1), p.2444, 2001.

Luzzi D.E, Smith B.W. *Carbon*. 38, p.1751, 2000.

Manousakis E. *Physical Review B*. 44(19), p.10 991, 1991.

McQuarrie D.A. **Quantum Chemistry**. University Sciences Books, Sausalito, California. 1983.

Mittal J, Monthieux M, Allouche H, Stephan O. *Chemical Physics Letters*. 339, p.311, 2001.

Monthioux M. *Carbon*. 40(10), p.1809, 2002.

Mueller U, Schubert M, Teich F, Puetter H, Schierle-Arndt K, Pastre. *Journal of Materials Chemistry*. 16, p.626, 2006.

Muto Y, Sasaki A, Tokii T, Nakashima M. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 58(9), 2572, 1985.

O'Keeffe M, Eddaoudi M, Li H, Reineke T, Yaghi O.M. *Journal of Solid State Chemistry*. 152, p.3, 2000.

Pascal P, Pacault A et Pannetier G. **Nouveau traité de chimie minérale Masson**. Paris ,1974.

Poole Jr C.P, Owens F.J. **Introduction to nanotechnology**. Wiley inter-science. John Wiley & sons, Inc. 2003.

Rao A.M, Eklund P.C, Hodeau J-L, Marques L, Nunez-Regueiro M. Infrared and Raman studies of pressure-polymerized C60 *Physical Review B*. 55(7), p.4766, 1997.

Rosi N.L, Eckert J, Eddaoudi M, Vodak D.T, Kim J, O'Keeffe M, Yaghi O.M. *Science*. 300, p.1127, 2003.

Rosi N.L, Kim J, Eddaoudi M, Chen B, O'Keeffe M, Yaghi O.M. *Journal of American Chemical Society*. 127, p.1504, 2005.

Rowsell J.L.C, Yaghi O.M. *Microporous and Mesoporous materials*. 73, p.3, 2004.

Ruoff R.S, Tse D.S, Malbotra R, Lorents D.C. *Journal of Physical Chemistry*. 97, p.3379, 1993.

Saito S, Oshiyama A. *Physical Review Letters*. 66(20), p2637, 1991.

Simon F, Kuzmany H, Rauf H, Pichler T, Bernardi J, Peterlik H, Korecz L, Fülöp F, Jánosy A. *Chemical Physics Letters*. 383 , p.362, 2004.

Smith B.W, Monthieux M, Luzzi D.E. *Nature*. 396, 323-324, 1998.

Stephens P.W. *Nature*. 351, p.632, 1991.

Stephen S.-Y, Chui, Samuel M-F. Lo J, Charmant P.H, Orpen A.G, Williams I.D. *Science*. 283(5405), p.1148, 1999.

Taylor R, Walton D.R.M. *Nature*. 363, p.685, 1993.

Veen E.M, Postma P.M, Jonkman H.T, Spek A.L, Feringa B.L. *Chemical Communications*. P.1709, 1999.

Vishnyakov A, Ravikovitch P.I, Neimark A.V, Bulow M, Wang Q.M. *Nanoletters*. 3(6), p.713, 2003.

Wang Q.M, Shen D, Bülow M, Lau M.L, Deng S, Fitch F.R, Lemcoff N.O, Semanscin J. *Microporous and Mesoporous Materials*. 55, p.217, 2002.

Xiang X.D, Hou J. G, Briceno G, Vareka W.A, Mostovoy R, Zettl A, Crespi V. H, Cohen M.L. *Science*. 256, p.1190, (1992).

Xie Q, Pérez-Cordero E, Echegoyen L. *Journal of American Chemical Society*. 114(10), p.3978, 1992.

Yudasaka M, Ajima K, Suenaga K, Ichihashi T, Hashimoto A, Iijima S. *Chemical Physics Letters*. 380, p.42, (2003).

Zhang F, Fang Y. *Journal of Physical Chemistry B*. 110, p.9022, 2006.

LIENS INTERNET :

[http://aist.go.jp/aist\\_e/latest\\_research/2004/20041118.html](http://aist.go.jp/aist_e/latest_research/2004/20041118.html)

<http://www.accelrys.com/technology/qm/erich/dft.htm>

<http://scifun.chem.wisc.edu/chemweek/buckball/buckball.html>

<http://www.godunov.com/Bucky/fullerene.html>

## ANNEXE

A.1. RÉSULTATS SUR LA MATRICE DE  $Zn_4O(2,6\text{-DICARBOXYNAPHTHALÈNE})_3$ 

Théoriques : C(%) : 47,83 ; H(%) : 1,63 ; N(%) : 0.

Expérimentaux : C(%) : 44,82 ; H(%) : 1,60 ; N(%) : 0.

FT-IR : ( KBr,  $450\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  ) : 2976 (w), 2937 (w), 2342 (w), 1619 (s), 1589 (s), 1450 (m), 1413 (s), 1360 (s), 1263 (m), 1201 (m), 1140 (w), 1102 (m), 1033 (w), 925 (m), 824 (w), 784 (s), 670 (w), 644 (w), 601 (w), 558 (w), 504 (m).

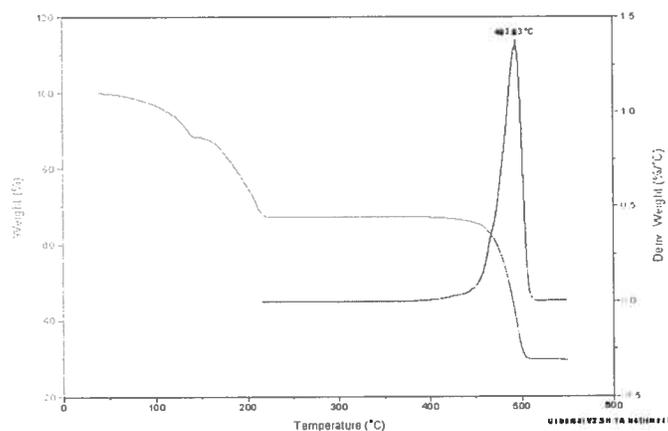
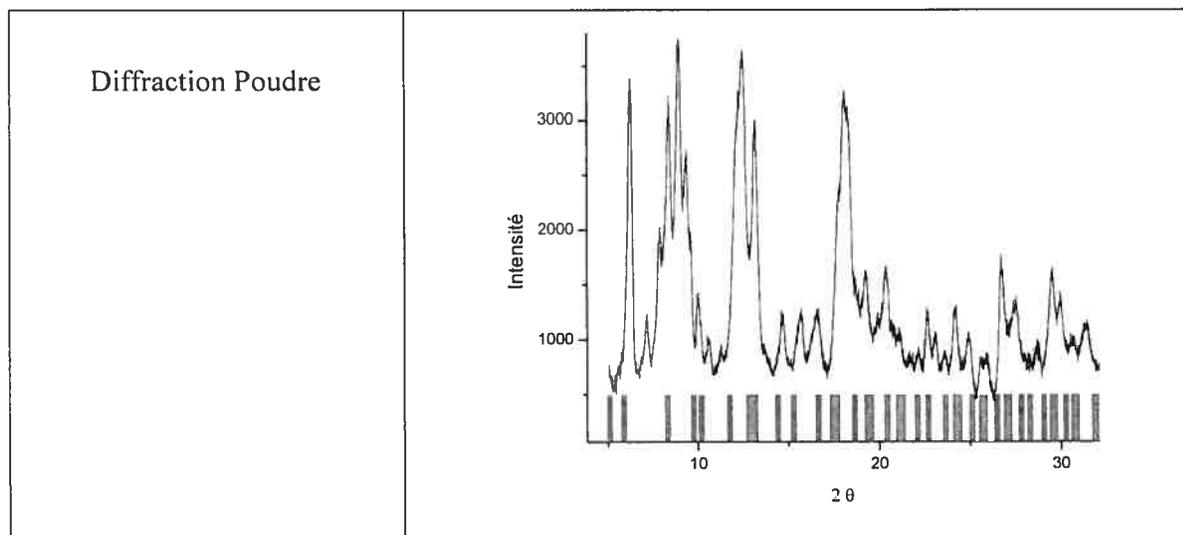


Figure 77 : Analyse TGA du  $Zn_4O(NDC)_3$  montrant une température de décomposition de  $493.9\text{ }^\circ\text{C}$ .

Tableau VII : Donnée de diffraction du  $Zn_4O(NDC)_3$

	Expérimentale*	Littérature**
Système cristallin	Cubique	Cubique
Groupe spatial	F	$F(m\bar{3}m)$
Parametres de maille:	$A = b = c = 30,091\text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$A = b = c = 30,0915\text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Volume	-	$27\,248\text{ \AA}^3$



\*Données utilisées pour la position théorique (bandes rouges du spectre de poudre) des pics de diffraction avec le logiciel Index.

\*\* Informations supplémentaires [J L C Rowsell, O M Yaghi 2004]

## A.2. RÉSULTATS SUR LA MATRICE DE $Zn_4O(DICARBOXYACÉTYLENE)_3$

### **Protocole utilisé pour tester la synthèse impliquant une étape intermédiaire avec le $Zn_4O(\text{benzoate})_6$ :**

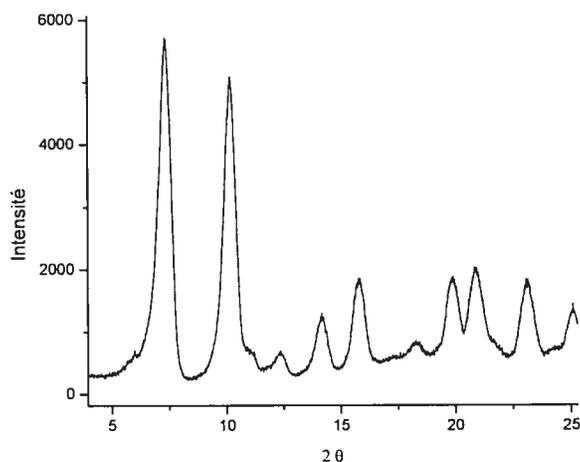
La plus prometteuse la méthode impliquant un échange de ligand en passant par un complexe intermédiaire oxo-zincate coordonné à six benzoates qui est obtenu de la manière suivante. Le sel de Zinc est mélangé à l'acide carboxylique et au diéthylformamide dans une ampoule réactionnelle. Le tout est chauffé comme pour la synthèse du  $Zn_4O(BDC)_3$  mais avec une stœchiométrie de 6 pour 4 pour obtenir une solution contenant l'intermédiaire  $Zn_4O(\text{benzoate})_6$ . Pour le caractériser, le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif et le résidu est laissé au repos. Un précipité cristallise quelques jours plus tard avec un faible rendement. Il est soumis à une analyse élémentaire pour confirmer sa structure.

Analyse élémentaire de  $Zn_4O(\text{benzoate})_6$

Théoriques : C(%) : 50,23 ; H(%) : 3,01 ; N(%) : 0.

Expérimentaux : C(%) : 48,44 ; H(%) : 2,11 ; N(%) : 0

Cette méthode est testée en incorporant l'acide téréphtalique au solvant de l'ampoule après l'obtention de l'intermédiaire. La nouvelle solution est chauffée à 120°C pour 24 heures et il y a formation de cristaux cubiques inférieurs en grosseur, mais supérieur en nombre. Ces cristaux sont caractérisés par diffraction de poudre. La position des angles de diffraction correspond à ceux du  $Zn_4O(BDC)_3$ . Par contre, aucun cristal ne se forme en changeant l'acide téréphtalique par l'acide acétylènedioïque.



**Figure 78 : Spectre de diffraction de poudre sur les cristaux de  $Zn_4O(BDC)_3$  obtenus par la synthèse avec une étape intermédiaire.**

### A.3. RÉSULTATS SUR LA MATRICE DE $Zn_4O( TRICARBOXYBENZÈNE)_3$ :

Théoriques : C(%) : 36,08 ; H(%) : 1,01 ; N(%) : 0.

Expérimentaux : C(%) : 33,22 ; H(%) : 2,34 ; N(%) : 2,32

FT-IR : ( KBr, 450-4000  $cm^{-1}$  ) : 3331 (m), 2980 (m), 2940 (m), 2239 (w), 1634 (vs), 1588 (s), 1446 (s), 1373 (vs), 1301 (m), 1267 (m), 1212 (m), 1124 (m), 1103 (m), 1034 (w), 1017 (w), 943 (w), 826 (s), 766 (s), 718 (s), 659 (m), 581 (w), 519 (w), 472 (w).

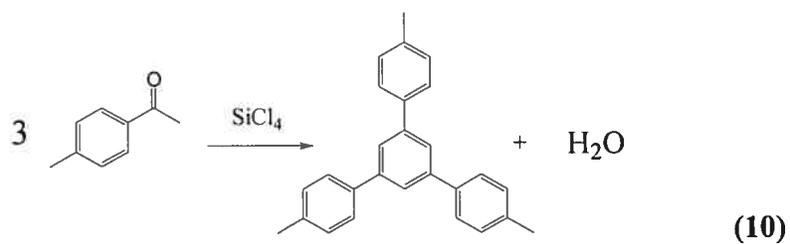
Tableau VIII : Donnée de diffraction du  $Zn_4O(NDC)_3$ 

	Expérimentale*
Système cristallin	Trigonale
Groupe spatial	$P3^1c$
Paramètres de maille:	$A = b = 28,4 \text{ \AA}$ $c = 25,7 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Diffraction Poudre	

\*Données utilisées pour la position théorique (bandes rouges du spectre de poudre) des pics de diffraction avec le logiciel Index.

#### A.4. RÉSULTATS SUR LA MATRICE DE $Zn_4O(\text{BENZÈNETRICARBOXYBENZÈNE})_3$

Synthèse de 1,3,5-(4-méthylaryl)benzène :



1,2 mL (10 mmol) de tetrachlorosilane  $\text{SiCl}_4$  est additionné goutte à goutte par seringue à une solution de 1,50 g (10 mmol) de 4-méthylacetophénone  $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$  dans 10 mL d'éthanol anhydre garder sous atmosphère d'azote. La solution est agitée pendant six heures à température ambiante et ensuite, versée dans 20 mL d'eau, extraite par deux portions de 25 mL de dichlorométhane  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , séchée à l'aide du  $\text{MgSO}_4$ , filtrée et concentrée à l'évaporateur rotatif. Environ 1 mL d'éthanol anhydre est ajouté à l'huile obtenue et le tout est laissé au réfrigérateur pour 3-4 jours pour cristalliser 1,84 g de 1,3,5-(4-methylaryl)benzène  $\text{C}_{27}\text{H}_{24}$  avec un rendement modeste de 53%. [tetrahedron letters, vol 32, No. 33, pp 4175-76, 1991]

1,3,5-(4-methylaryl)benzène :  $^1\text{H}$  RMN, 300 MHz, ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  : 8,02-8,05 (m,  $3\text{H}^4$ ),  $\delta$  : 7.82-7.84 (m,  $6\text{H}^3$ ),  $\delta$  : 7.29-7.32 (m,  $6\text{H}^2$ ),  $\delta$  : 2,35-2,37 (s,  $3\text{H}^1$ ).

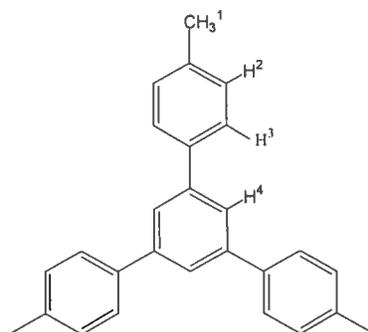
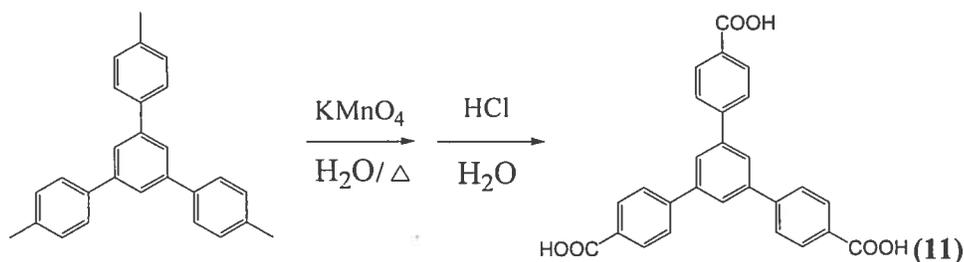


Figure 79 : Indication de l'emplacement des protons du 1,3,5-(4-methylaryl)benzène pour la résonance magnétique nucléaire.

Synthèse de l'acide 1,3,5-benzènetribenzocarboxylique :



La synthèse utilisée [J. Am. Chem. Soc.; (Article); 2001, 123(34); 8239-8247] n'est pas concluante, donc une autre méthode d'oxydation du groupement méthyle avec le permanganate est choisie, elle est inspirée des notes de cours [http://www.miracosta.edu]. Pour ce faire, 0,75 g de  $\text{KMnO}_4$  et 0,240 g de 1,3,5-(4-méthylaryl)benzène sont mis à reflux pendant 4 heures dans 8,75 mL d'eau. Ensuite, la solution chaude est filtrée au Büchner pour enlever l'oxyde de Manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) qui précipite. La solution recueillie est traitée avec du bisulfite de Sodium  $\text{NaHSO}_3$  pour enlever toutes traces (coloration mauve) de permanganate de Potassium. La solution est filtrée à nouveau et mise dans un bain de glace pour être traitée avec quelques gouttes d'acide chlorhydrique, ce qui fait précipiter le solide organique. Ce solide est, à son tour, filtré et lavé avec un peu d'eau et séché au dessiccateur. Finalement, le produit obtenu est dissous dans un minimum de toluène chaud et recristallisé au réfrigérateur pendant quelques jours. Ainsi, 0,263 g de l'acide 1,3,5-benzène-tribenzocarboxylique sont obtenus avec un rendement de 87 %. Le composé est non-soluble dans les solvants deutérés communs de RMN.

Tableau IX : Données cristallographiques pour le  $\text{Zn}_4\text{O}(\text{benzène-tribenzocarboxybenzène})_3$

	Expérimentale*	Littérature**
Système cristallin	Trigonal	Trigonal
Groupe spatial	P	$P\bar{3}1c$
Paramètres de maille:	$A = b = c = 36,641 \text{ \AA}$ $c = 29,684 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$A = b = 37,072(2) \text{ \AA}$ $c = 30,033(2) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Volume	$35\,209 \text{ \AA}^3$	$35\,746(3) \text{ \AA}^3$

\*Confirmation par diffraction sur un monocristal.

\*\* Informations supplémentaires de [H.K. Chae et al. 2004].

#### A.5. RÉSULTATS SUR LA MATRICE $\text{Zn}_3(\text{BDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2$

Théoriques : C(%) : 30,97 ; H(%) : 0,65 ; N(%) : 0.

Expérimentaux : C(%) : 29,41 ; H(%) : 1,57 ; N(%) : 0,36 (limite de détection)

FT-IR : ( KBr, 450-4000  $\text{cm}^{-1}$  ) : 3855 (w), 3746 (w), 3605 (w), 3331 (broad), 2980 (m), 2343 (s), 1647 (s), 1585 (vs), 1504 (m), 1445 (m), 1375 (vs), 1297 (m), 1261 (m), 1216 (m), 1154 (s), 1109 (m), 1062 (w), 1017 (m), 887 (m), 825 (m), 749 (s), 649 (w), 602 (w), 522 (w), 489 (w).

Tableau X : Données cristallographiques pour le  $\text{Zn}_3(\text{BDC})_2(\text{H}_2\text{O})_2$

	Expérimentale*	Littérature**
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique**
Groupe spatial	P(2)1/n	P(2)1/n
Parametres de maille:	$a = 17,664 \text{ \AA}$ $b = 14,848 \text{ \AA}$ $c = 18,129 \text{ \AA}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 112^\circ$	$a = 17,664(3) \text{ \AA}$ $b = 14,848(2) \text{ \AA}$ $c = 18,129(3) \text{ \AA}$ $\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta = 112,140(2)^\circ$
Volume	-	$4404,5(11) \text{ \AA}^3$
Diffraction poudre		

\* Données utilisées pour la position théorique (bandes rouges du spectre de poudre) des pics de diffraction avec le logiciel Index.

\*\*Informations supplémentaires de [Rosi et al 2005]

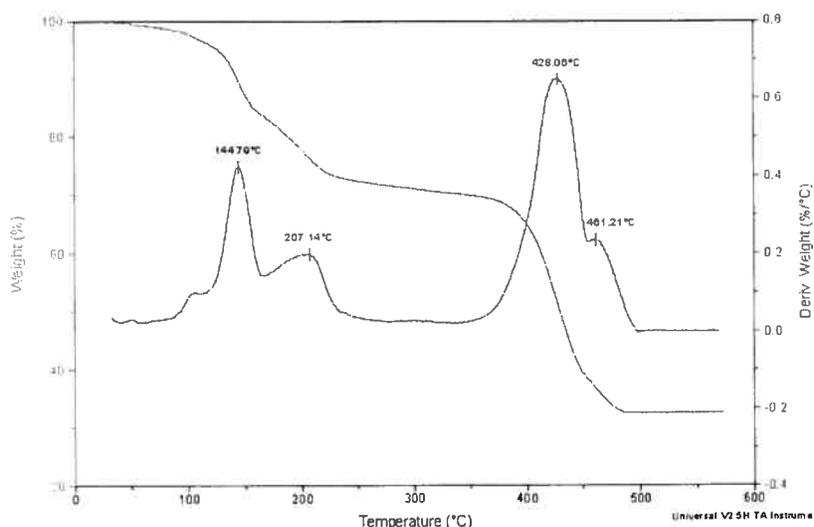


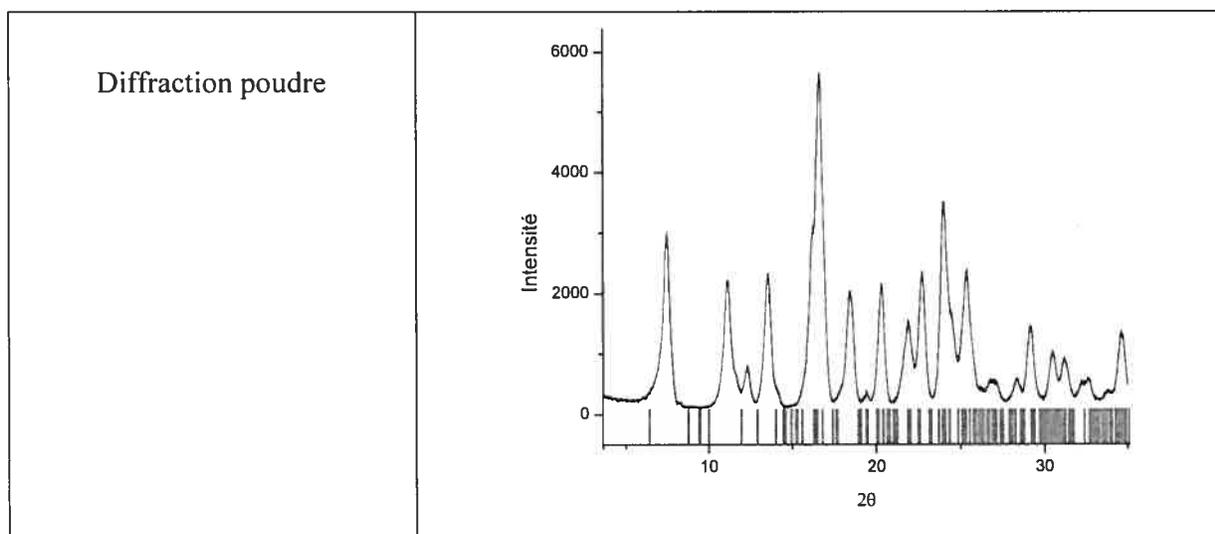
Figure 80 : Analyse TGA du  $Zn_3(BDC)_2(H_2O)_2$  montrant une température de décomposition de  $428,1^\circ C$

#### A.6. RÉSULTATS SUR LA MATRIE $Zn_3(NDC)_2(H_2O)_2$

FT-IR : ( KBr,  $450-4000\text{ cm}^{-1}$  ) : 3042 (w), 2978 (w), 2937 (w), 2877 (w), 1840 (w), 1648 (s), 1605 (s), 1564 (s), 1495 (s), 1407 (vs), 1347 (vs), 1270 (s), 1190 (s), 1131 (m), 1101 (m), 1074 (m), 1025 (m), 999 (m), 925 (m), 858 (w), 843 (w), 826 (w), 792 (s), 669 (m), 640 (m), 561 (w), 525 (w), 485 (m).

Tableau XI : Données cristallographiques pour le  $Zn_3(NDC)_2(H_2O)_2$

	Expérimentale*	Littérature**
Système cristallin	Monoclinic	Monoclinic
Groupe spatial	C2/c	C2/c
Parametres de maille:	A = 20,166 B = 18,552 C = 12,16  $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 95^\circ$ $\gamma = 90^\circ$	a = 20.1658(15) Å b = 18.5518(14) Å c = 12.1580(9) Å  $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 95.331(1)^\circ$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	-	4404,5(11) Å <sup>3</sup>



\* Données utilisées pour la position théorique (bandes rouges du spectre de poudre) des pics de diffraction avec le logiciel Index.

\*\* Informations supplémentaires de [Rosi et al. 2005]

#### A.7. RÉSULTATS SUR LA MATRICE $Zn_2(BDC)(DMF)$

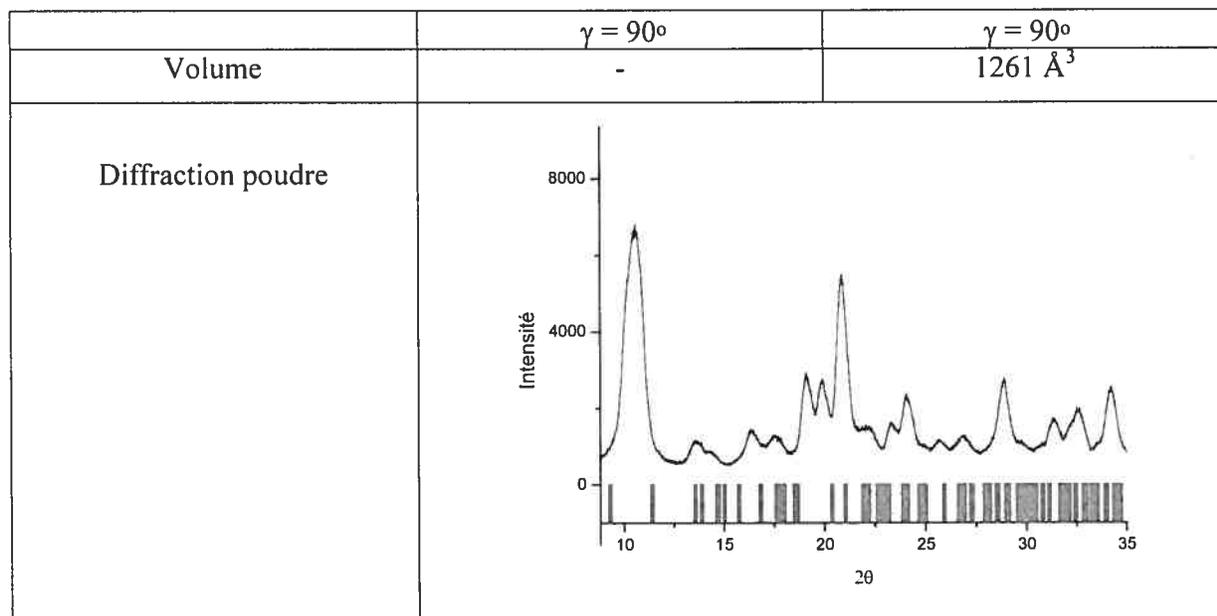
FT-IR : ( KBr,  $450-4000\text{ cm}^{-1}$  ) : 3632 (w), 3552 (m), 3044 (m), 2988 (m), 2941 (m), 2878 (m), 2806 (m), 2734 (m), 2522 (w), 2345 (w), 2251 (w) 1960 (w), 1831 (w), 1655 (s), 1610 (s), 1504 (s), 1476 (s), 1387 (vs), 1331 (s), 1157 (m), 1133 (m), 1104 (m), 1090 (m), 1058 (m), 1027 (m), 1017(m), 887 (m), 822 (s), 748 (s), 668 (m), 635 (w), 601 (m), 545 (s), 458 (w).

Théoriques : C(%) : 41,21 ; H(%) : 4,09 ; N(%) : 4,37.

Expérimentaux : C(%) : 44,36 ; H(%) : 3,50 ; N(%) : 2,81.

**Tableau V : Données cristallographiques pour le  $Zn_2(BDC)(DMF)$**

	Expérimentale*	Littérature**
Système cristallin	Monoclinique	Monoclinique
Groupe spatial	P(2)1/n	P(2)1/n
Parametres de maille:	a = 6,7 b = 15,5 c = 12,4 $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 103^\circ$	A = 6,718 B = 15,488 C = 12,430 $\alpha = 90^\circ$ $\beta = 102,83^\circ$



\* Données utilisées pour la position théorique (bandes rouges du spectre de poudre) des pics de diffraction avec le logiciel Index.

\*\* Informations supplémentaires de [Li et al. 1998]

#### A.8. RÉSULTATS SUR LA MATRICE $\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3$

Théoriques : C(%) : 36,08 ; H(%) : 1,01 ; N(%) : 0.

Expérimentaux : C(%) : 28,31 ; H(%) : 2,42 ; N(%) : 0.

FT-IR : ( KBr, 450-4000  $\text{cm}^{-1}$  ) : 3431 (s, broad), 2342 (w), 1647 (s), 1588 (m), 1451 (s), 1375 (vs), 1114 (m), 1044 (w), 940 (w), 762 (m), 730 (s), 598 (m), 491 (m).

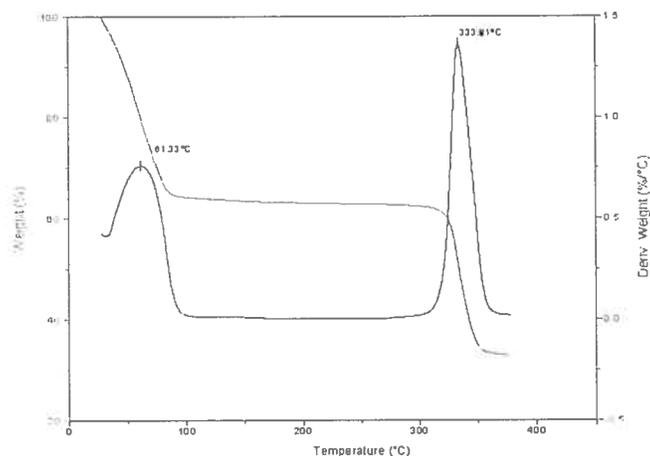


Figure 81 : Analyse TGA du  $\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})_3$  montrant une température de décomposition de  $333,9^\circ\text{C}$ .

Tableau XIII : Données cristallographiques pour le  $\text{Cu}_3(\text{TMA})_2(\text{H}_2\text{O})$

	Expérimentale*	Littérature**
Système cristallin	Cubique	Cubique
Groupe spatial	$F(m\bar{3}m)$	$F(m\bar{3}m)$
Paramètres de maille :	$A = b = c = 26.344 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$A = b = c = 26.343(5) \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Volume	-	$18280(7) \text{ \AA}^3$
Diffraction poudre		

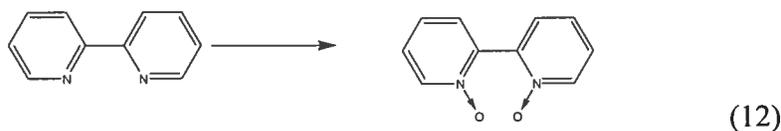
\*Données utilisées pour la position théorique (bandes rouges du spectre de poudre) des pics de diffraction avec le logiciel Index.

\*\* Informations supplémentaires de [S.Y. Stephen et al. 1999, A. Vishnyakov et al. 2003]

A.9. RÉSULTATS SUR LA MATRICE DE  $\text{LAL}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 

## Synthèse 2,2'-bipyridine N,N'-dioxide :

6,0 g (38,5 mmol) de 2,2'-bipyridine est dissout dans 7 mL d'acide acétique glacial. Une solution d'acide peracétique (32 % en poids dans l'acide acétique) est ajoutée goutte à goutte très tranquillement pour éviter que la température dépasse la barre des 80°C. La solution est ensuite refroidie et laissée agiter pendant environ 66 h à une température de 35°C. Une quantité d'environ 5 mL de  $\text{Me}_2\text{S}$  est ajoutée pour détruire l'excès d'acide peracétique et le solvant est évaporé à l'évaporateur rotatif. Le résidu obtenu est mis à reflux dans l'acétone pour quelques heures, filtré au Büchner une fois la solution refroidie et séché au dessiccateur pour une semaine pour récupérer une poudre blanche de 2,2'-bipyridine N,N'-dioxide avec un rendement de 97 %. [Gerd-Jan ten Brink et al. 2003]



Théoriques : C(%) : 42,65 ; H(%) : 2,66 ; N(%) : 9,25 ; S(%) : 7,94

Expérimentaux : C(%) : 36,29 ; H(%) : 2,44 ; N(%) : 7,80 ; S(%) : 6,85

FT-IR : ( KBr,  $450\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$  ) : 3458 (br), 3114 (m), 2421 (w), 2345 (w), 2084 (w), 2038 (w), 1915 (w), 1790 (w), 1633 (m), 1550 (m), 1475 (s), 1428 (m), 1235 (vs), 1181 (s), 1028 (s), 839 (s), 756 (m), 701 (w), 670 (w), 636(s), 555 (s) 515 (m), 472 (m).

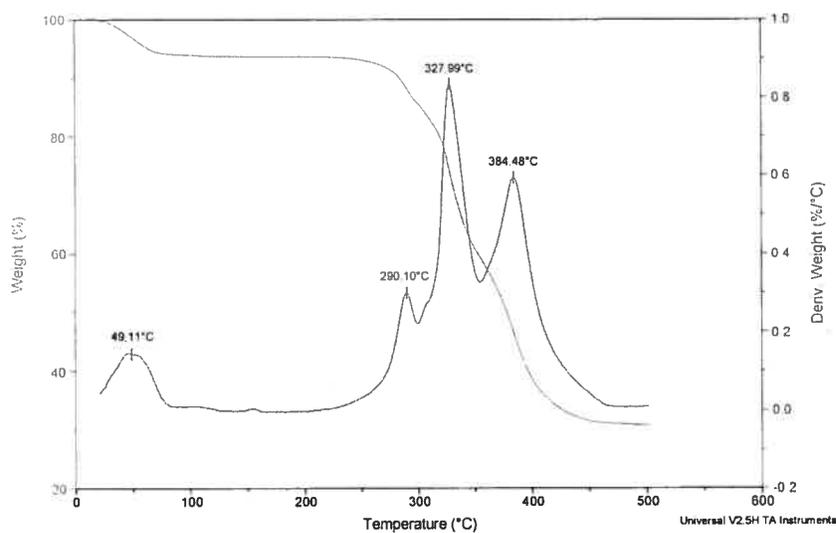


Figure 82 : Analyse TGA du  $\text{LaL}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$  montrant une température de décomposition de  $467,68^\circ\text{C}$ .

Tableau XIV : Données cristallographiques pour le  $\text{LaL}_4(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$

	Expérimentale*	Littérature**
Système cristallin	Tétragonale	Tétragonale
Groupe spatial	P-4c2	P-4c2
Paramètres de maille:	$a = 25,997 \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 25,997 \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 26,785 \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 25,997(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $b = 25,997(4) \text{ \AA}$ $\beta = 90^\circ$ $c = 26,7847(6) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$
Volume	-	$18\ 102 \text{ \AA}^3$
Diffraction poudre		

\* Données utilisées pour la position théorique (bandes rouges du spectre de poudre) des pics de diffraction avec le logiciel Index.

\*\* Informations supplémentaires de [ Long et al. 2001]

#### A.10. RÉSULTATS SUR LA MATRIÈRE DE $C_{60}@Zn_4O(BDC)_3$ OBTENU VIA LA MÉTHODE 2

FT-IR : ( KBr,  $450-4000\text{ cm}^{-1}$  ) : 2978 (w), 2938(w), 1662 (vs), 1601 (vs), 1503 (s), 1386 (vs), 1296 (s), 1264 (s), 1214 (m), 1153 (w), 1106 (m), 1018 (m), 943 (w), 887 (w), 823 (s) 749 (vs), 658 (w), 530 (m), 473(w).

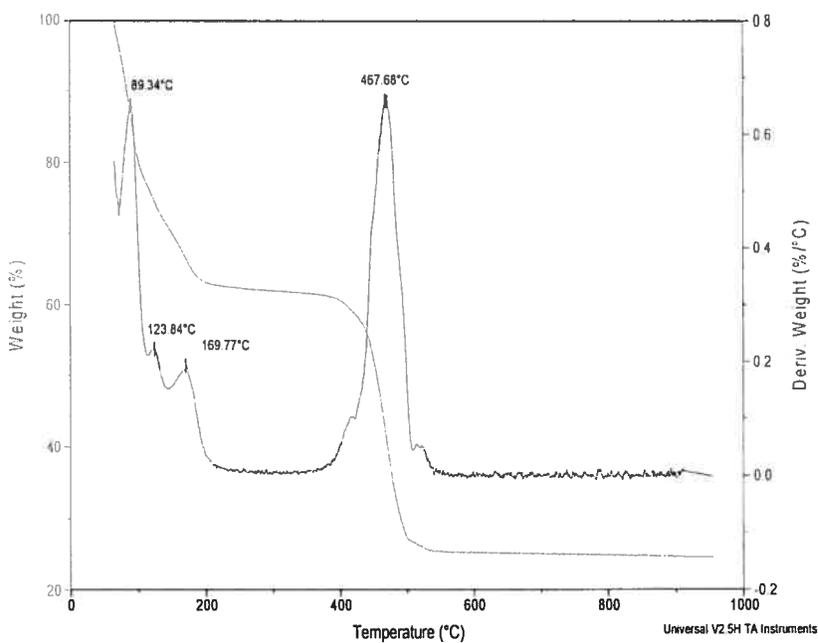


Figure 83 : Analyse TGA du  $C_{60}@Zn_4O(BDC)_3$  montrant une température de décomposition de  $467,68^{\circ}\text{C}$ .