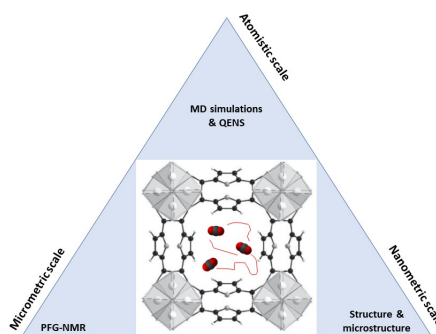


Les MOFs (Metal-Organic-Frameworks) sont des composés de coordination avec des ligands organiques contenant des vides potentiels. Ces matériaux sont très étudiés depuis une vingtaine d'année du fait de la variété et de la modularité de leurs architectures cristallines, de leur porosité et donc de leurs applications pour le stockage de molécules, la purification, la séparation, la catalyse, voire la libération contrôlée de principes actifs¹ (5000 articles/an). Leur très grande porosité, qui dépasse celle des zéolithes, en fait des matériaux d'intérêt pour le stockage de gaz à effet de serre (CO₂, CH₄) ou de H₂ et plus spécifiquement la séparation de molécules (par exemple CO₂/CH₄ et CO₂/N₂ en post-combustion industrielle, CO₂/CH₄ et CO₂/H₂ pour la production de biogaz et de H₂, isomères du xylène...). Alors que les MOFs ont fait l'objet de très nombreuses publications, avec un focus particulier sur l'adsorption, la diffusion des molécules invitées au sein des architectures poreuses est très peu étudiée. Cette information semble pourtant essentielle afin de comprendre la dynamique du processus de stockage mais aussi les processus de sélectivité.

Le projet consistera à suivre le mouvement de molécules invitées cibles qui devrait dépendre de leur taille, leur quantité et leurs interactions avec les architectures hôtes de type MOFs. L'influence de plusieurs paramètres sur la diffusion des molécules invitées à travers un solide poreux, comme l'aspect rigide/flexible ou la fonctionnalisation de l'architecture du MOF, sera étudiée. Des expériences réalisées à l'ISCR lors de stages précédents ont démontré la pertinence de l'approche. Nous avons jusqu'à présent concentré nos efforts sur la diffusion de méthanol dans le MOF flexible NH₂-MIL-53(Al) qui présente une structure en canaux. Nous souhaitons l'étendre à d'autres MOFs et aux gaz CO₂ et CH₄. L'approche multi-échelle d'analyse des matériaux qui est proposée combine : diffraction des rayons X, RMN du solide à gradient de champ pulsé et calculs de dynamique moléculaire^{2,3}. Ce projet s'inscrit dans un partenariat entre des collègues de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (synthèses de MOFs, DRX, RMN du solide) et de l'Institut de Physique de Rennes (modélisations moléculaires). Dans ce contexte les missions confiées au stagiaire seront : la synthèse de MOFs par voies solvothermales ou mécano-chimiques (voie verte) ainsi que leur activation ; des mesures de RMN PFG réalisées en fonction de la température afin d'extraire les coefficients de diffusion et les énergies d'activation associées ; le suivi *in situ* des transitions structurales réalisé par DRX par les poudres. Ces différentes séries d'expériences seront comparées à des calculs de simulations moléculaires. Ces expériences devraient permettre de hiérarchiser les paramètres gouvernant la diffusion de molécules invitées confinées dans une structure poreuse hôte.



Période/lieu : stage de 5 mois dans l'Equipe Chimie du Solide et Matériaux (CSM) de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) à l'INSA de Rennes.

Encadrement : Nathalie Audebrand (ISCR, UR1/INSA), Laurent Le Pollès (ISCR, ENSCR), Thierry Bataille (ISCR, ENSCR) et Aziz Ghoufi (IPR, UR1).

Compétences requises : synthèses chimiques, chimie du solide, caractérisations structurales.

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

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

² Boule, R., Roiland C., Le Pollès L., Audebrand N., Ghoufi, A., *Nanomaterials*, 2018, 8, 351, 1-10

³ Boule, R., Roiland C., Bataille T., Le Pollès L., Audebrand N., Ghoufi, A., *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10, 1698-1708.