Les Metal-Organic Frameworks : une nouvelle classe de matériaux nanoporeux

1.1 Les matériaux poreux

Les matériaux poreux désignent des matériaux présentant une porosité structurale, leurs structures tridimensionnelles laissant apparaître de nombreuses cavités appelées pores. Les réseaux poreux ainsi formés peuvent être de nature très différente avec une porosité plus ou moins homogène et régulière. L'existence de cette porosité offre à ces matériaux une grande surface spécifique définie comme la surface interne accessible par unité de masse du matériau. Cette grande surface spécifique confère aux matériaux poreux des propriétés d'adsorption et de catalyse très intéressantes. Leurs applications industrielles sont très nombreuses, notamment dans le domaine de la catalyse hétérogène et des technologies de séparation, purification et stockage de gaz d'intérêt industriel. Par exemple, les zéolithes sont très largement utilisées dans l'industrie pétrolière notamment pour le craquage catalytique du pétrole afin d'obtenir des hydrocarbures plus légers, et comme tamis moléculaire pour la séparation des alcanes linéaires et ramifiés. Elles sont également utilisées comme agents déshydratants du gaz naturel ou pour le piégeage et le stockage des ions radioactifs tels que le césium et le strontium, ou d'ions lourds (Pb, Hg,...).

La classification de l'IUPAC distingue les matériaux poreux en trois catégories en fonction de la taille de leurs pores [1] :

- les solides microporeux, dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm
- les solides mésoporeux, dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm
- les solides macroporeux, dont le diamètre des pores est supérieur à 50 nm

On regroupe sous le nom de *matériaux nanoporeux*, les matériaux microporeux et mésoporeux dont la taille de pores est inférieure à 50 nm. La figure 1.1 présente un exemple des trois types de matériaux poreux.

Les matériaux poreux peuvent également être classés en fonction de leur régularité structurale (figure 1.2). On distingue alors :

— les matériaux cristallins, tels que les zéolithes et les MOFs, présentant à l'échelle atomique



Figure 1.1 : Images par microscopie électronique de trois matériaux poreux présentant une taille de pores différentes : a) matériau microporeux, b) matériau mésoporeux, c) matériau macroporeux.



Figure 1.2 : Exemples de trois matériaux poreux ayant un réseau poreux de nature très différente. A gauche un matériau cristallin : une zéolithe [2], au milieu un matériau régulier : une argile (la montmorillonite) [3], à droite un matériau amorphe : un type de verre Vycor [4].

un arrangement tridimensionnel périodique.

- les matériaux poreux réguliers, comme les argiles ou les nanotubes de carbone, dont le réseau poreux est bien défini mais ne présente pas de régularité cristalline.
- les matériaux poreux amorphes qui sont considérés comme des liquides qui ne coulent pas. En effet, ces matériaux présentent une structure atomique désordonnée à longue distance comme les liquides, mais qui comme les solides reste figée et garde sa forme. Ils ne présentent pas de périodicité cristalline, de forme irrégulière et la distribution de taille de leurs pores est assez large. Parmi les matériaux amorphes on peut citer l'exemple du verre de silice et d'une multitude d'autres matériaux d'origine très variée tels que les charbons actifs, le verre Vycor et les aérogels.

On peut également distinguer les matériaux poreux en fonction de leur composition chimique, en deux grandes catégories : les matériaux organiques et les matériaux inorganiques. La première catégorie regroupe entre autres les systèmes à base de carbone, notamment les polymères tels que les COFs ou *Covalent Organic Frameworks*. Dans la classe des matériaux nanoporeux inorganiques, qui est historiquement la plus étendue, on trouvera entre autres les matériaux de type oxyde (à base de silice, titane ou zircone), les composés binaires tels que les sulfures ou les aluminophosphates (AlPO₄).

Depuis quelques années se développent des matériaux hybrides organo-minéraux tels que les organo-siliciques qui possèdent des structures et des fonctionnalités très variées. Une nouvelle classe de matériaux nanoporeux a également émergé : les matériaux hybrides organiquesinorganiques aussi appelés MOFs (*Metal-Organic Frameworks*). Ces matériaux constituent le sujet d'étude de ma thèse. J'introduirai donc plus en détail cette famille de matériaux dans la suite du manuscrit. Je présenterai brièvement au préalable la famille des zéolithes, car je prendrai tout au long de ce manuscrit ces matériaux pour comparaison.

1.2 Les zéolithes

On doit le nom zéolithe (du grec zeo : bouillir et lithos : pierre) à la curiosité du minéralogiste suédois Baron Crönstedt.[5] En 1756, afin d'étudier la stabilité en température d'un minéral naturel, la stilbite, il chauffa le matériau et observa que, vers 150 °C, la pierre se couvrait de bulles comme si elle se mettait à bouillir. Il baptisa alors cette famille de matériaux les zéolithes. Dans les décennies suivantes, une vingtaine de zéolithes naturelles furent découvertes. Il fallut néanmoins attendre environ un siècle pour que des applications prometteuses de ces matériaux se développent tirant ainsi avantage des propriétés très particulières de ces matériaux (structure poreuse et grande surface spécifique). En 1862, le chimiste Henry Sainte-Claire Deville prépara pour la première fois un homologue synthétique des zéolithes naturelles, la levinyte, ouvrant ainsi la voie à la synthèse de nouvelles zéolithes n'existant pas à l'état naturel. Aujourd'hui, on dénombre 206 types de structures zéolithiques dont 62 sont d'origine naturelle et 144 sont purement artificielles.



Figure 1.3 : Représentation schématique de l'assemblage des unités tétraèdriques qui constituent le réseau poreux et cristallin des zéolithes, et trois images de matériaux zéolithiques naturels.

Composition et structure

Les zéolithes sont des aluminosilicates poreux cristallins (sous-groupe des tectosilicates) appartenant à la famille des matériaux nanoporeux. La nature cristalline de leur structure offre à ces matériaux une porosité de forme et de taille très homogène. Leur structure est constituée d'un assemblage régulier et tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 ou AlO_4 reliés entre eux par leurs sommets comme représenté sur la figure 1.3. Le réseau poreux ainsi formé présente en fonction de l'arrangement dans l'espace des unités tétraèdriques, des cavités poreuses de forme et de taille très différentes d'une zéolithe à l'autre. Il en résulte une grande variété structurale et topologique de ces matériaux dont le diamètre de pores varie de quelques nanomètres à quelques angströms. Les pores peuvent par exemple être cylindriques, sphériques ou parallèles, et indépendants ou connectés entre eux par des fenêtres. L'*International Zeolite Association* attribue à chacune de ces différentes structures zéolithiques un code à trois lettres comme MFI, FAU ou LTA. La figure 1.4 présente deux types de structure cristalline parmi les plus étudiées, la zéolithe A (LTA) et la faujasite (FAU).



Figure 1.4 : Deux zéolithes de topologie différente : la zéolithe A (LTA) et la faujasite (FAU). Dans cette représentation classique des structures zéolithiques, les atomes de silicium sont les sommets, les atomes d'oxygène ne sont pas représentés et les arêtes correspondent aux enchaînements Si–O–Si.

La topologie définit une famille de zéolithes, au sein de laquelle la composition chimique peut varier. La composition générale d'une zéolithe est de type $M_{x/m}Al_xSi_{1-x}O_2$. Pour une structure donnée, le nombre d'atomes de silicium et d'aluminium, caractérisé par le rapport Si/Al, ainsi que la nature des cations M^{m+} présents dans les pores peuvent varier. Le rapport Si/Al peut varier entre 1 (autant d'aluminium que de silicium) et l'infini pour lequel la zéolithe de formule chimique SiO_2 est dite purement silicique. Chaque introduction d'un atome d'aluminium, de degré d'oxydation +III, conduit à l'apparition d'un défaut de charge négative qui est compensé par la présence de cations dits extra-charpentes assurant la neutralité du matériau. Ces cations mobiles sont généralement des cations monoatomiques, le plus répandu étant le Na⁺, mais on peut également trouver K⁺, Ba²⁺, Ca²⁺, etc. La présence de ces cations dans la structure contribue aux remarquables propriétés d'adsorption et de catalyse de ces matériaux. La grande versatilité de ces matériaux nanoporeux offre un large panel d'applications. Chaque application tire parti d'une caractéristique spécifique des zéolithes. Dans l'industrie, on les utilise notamment comme échangeurs d'ions (cations extra-charpentes), catalyseur (grande surface spécifique), pièges moléculaires et tamis moléculaires (taille de la porosité et propriétés physico-chimiques variables).

1.3 Les MOFs : matériaux hybrides organiques-inorganiques

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques poreux, *Metal–Organic Frameworks*, constituent une classe relativement récente de matériaux nanoporeux cristallins. Les travaux pionniers sur ces matériaux ont été menés par Robson *et al.* dans les années 90.[6, 7] L'utilisation du terme "*Metal-Organic Framework*" remonte à 1995, et l'étude systématique de ces matériaux comme une classe à part entière au début des années 2000. Le groupe de Omar Yaghi synthétisa, en 1999, une MOF de taille de pore très importante appelée MOF-5, suscitant ainsi la curiosité de toute la communauté scientifique travaillant sur les matériaux poreux (figure 1.5).[8] Depuis lors, le nombre de publications portant sur la synthèse, la caractérisation et l'étude des matériaux hybrides organiques-inorganiques connaît une croissance exponentielle. On dénombre aujourd'hui plus de 1000 publications par an sur le domaine, témoignant du fort engouement de la communauté pour ces nouveaux matériaux.[9]



Figure 1.5 : Réprésentation de la structure de la MOF-5. La sphère jaune (diamètre de 18,5 Å) réprésente la volume de la cavité poreuse. En bleu sont représentés les tétraèdres métalliques de zinc, en rouge les atomes d'oxygène et en gris les atomes de carbone.

Les matériaux de cette famille sont constitués de centres métalliques interconnectés par des ligands organiques de manière à former des structures cristallines nano- ou mésoporeuses (figure 1.5).[10] La synthèse de ces matériaux peut se faire dans des conditions de chimie douce par voie hydrothermale ou solvothermale (dans des solvants tels que les alcools, le diéthylformamide, ou la pyridine par exemple). Les paramètres de contrôle de la réaction sont le pH (souvent acide), la concentration de sels métalliques et de ligands organiques, et la température (de l'ambiante jusqu'à plus de 200 °C). En raison de la présence d'une partie organique, ces nouveaux matériaux poreux perdent en stabilité thermique (jusqu'à 400 °C) par rapport aux matériaux purement inorganiques, tels que les zéolithes qui sont typiquement stables jusqu'à 1000 °C. Néanmoins cette perte en stabilité est largement compensée par les nouvelles possibilités offertes par ces matériaux hybrides. En effet, la versatilité de la chimie de coordination métal-ligand, combinée à la richesse de la chimie organique offre une grande variété chimique et structurale à ces matériaux. Comparés aux matériaux classiquement utilisés dans l'industrie, tels que les zéolithes ou les charbons actifs, l'atout majeur des MOFs réside dans leur grande diversité qui ouvre de nouveaux champs d'application très prometteurs pour ces matériaux émergents. Le but ultime est de faire de la synthèse à façon (rational design) des MOFs, et d'être capable de proposer et synthétiser un matériau répondant à un "cahier des charges physico-chimique" : telle chimie, telle taille de pore, etc. De plus, contrairement aux zéolithes qui possèdent une structure cristalline rigide, certaines MOFs regroupées sous l'appelation de Soft Porous Crystals (SPC) [11] présentent une extraordinaire flexibilité structurale en réponse à des stimuli physico-chimiques externes. [12, 13] Au cours de ma thèse je me suis particulièrement intéressée à cette catégorie de MOFs, c'est pourquoi je consacrerai dans la suite de ce chapitre une partie à ces matériaux flexibles.

1.3.1 Une grande diversité structurale

De par leur nature et leur mode de synthèse, les MOFs présentent une grande variété de structures. En effet, ces matériaux hybrides sont constitués de centres métalliques, constituant les nœuds du réseau cristallin, auto-assemblés par des molécules organiques chélatantes, typiquement des ligands bi-, tri-, ou tétradentates tels que les carboxylates, les amines ou les phosphonates. Contrairement aux matériaux poreux purement inorganiques comme les zéolithes, les MOFs peuvent être synthétisées à partir d'une large gamme d'espèces métalliques. Généralement, les clusters inorganiques sont formés par des cations de métaux de transition (Zn²⁺, Cu²⁺, Cr³⁺...). Ainsi, en fonction du métal utilisé et de son degré d'oxydation le nombre de coordination peut varier de deux à sept conduisant à la formation de complexes métalliques de géométrie très différente qui peut être linéaire, tétraèdrique, octaèdrique ou encore pyramidale à base carrée notamment. Les lanthanides sont également utilisés car ils offrent une coordinence plus élevée que les métaux de transition permettant la formation de complexes de coordination où le cation lanthanide est entouré de sept à dix atomes donneurs.



Figure 1.6 : Ligands organiques fréquemment utilisés pour la synthèse des MOFs. Image adaptée de la ref [14].



Figure 1.7 : Les différents modes de coordination des ligands à terminaison carboxylate : bidentate (à gauche), pontant (les deux du milieu) et monodentate (à droite). Image issue de la référence [15].

Les molécules organiques utilisées comme ligands contribuent également, de par leur mode de coordination et leur nature chimique, à la grande richesse structurale des MOFs. Généralement, les ligands utilisés pour la synthèse des MOFs sont des polycarboxylates ou des molécules polyazotés (figure 1.6). Les atomes d'oxygène de terminaison (atomes donneurs) du groupement carboxylate peuvent se coordonner à un cation métallique de différentes manières représentées



Figure 1.8 : Exemples de deux MOFs constituées d'un cluster d'oxide de zinc de même de géométrie de coordination. a) Structure de la MOF-5, formée avec un ligand carboxylate linéaire. b) Structure de la MOF-177 formée un ligand carboxylate trigonal. Image issue de la référence [16]

sur la figure 1.7, conduisant ainsi pour un même couple métal/ligand à la formation de matériaux de structures très variées. Par exemple, le ligand organique 1,4-benzènedicarboxylate peut se coordonner de manière pontante ou bidentate au cation métallique Zn^{2+} conduisant ainsi à la formation de deux MOFs différentes, respectivement la MOF-2 [17] et la MOF-5. Il est également possible d'obtenir, à partir d'un même cluster inorganique et de deux ligands organiques de nature différente, des matériaux de structures cristallines (taille de pores et géométrie) et de propriétés d'adsorption très différentes comme illustré par la MOF-5 et la MOF-177 (figure 1.8) [18, 16]. Ainsi, en exploitant la grande richesse de la chimie organique associée à la versatilité de la chimie de coordination, une infinité de structures peut être imaginée, la seule limite étant la stabilité thermodynamique des phases obtenues.

Le concept d'unité sécondaire (Secondary Building Units ou SBU) permet de rationaliser les structures des MOFs.[15, 20, 21, 22, 23, 24] Chacune des unités secondaires répertoriées fait référence à la forme géométrique définie par les points d'accroche entre les clusters métalliques et les ligands organiques. Actuellement, on distingue dans la littérature 131 unités secondaires de géométrie plus ou moins complexe. La figure 1.9 présente quelques unités secondaires inorganiques parmi les plus répandues. Par exemple les unités secondaires de la MOF-5 sont les briques $Zn_4O(CO_2)_6$ contenant quatre tétraèdres ZnO_4 centrés sur l'atome de zinc partageant un sommet (atome d'oxygène), et six groupements carboxylates définissant ainsi des SBUs octaédriques. [25, 20] Ces SBUs octaédriques sont liées entre elles par des ligands benzéniques pour former une structure cristalline cubique d'une grande porosité et stabilité en l'absence des molécules adsorbées dans les pores (figure 1.10). Cette approche basée sur le concept de SBUs a non seulement permis de rationaliser les topologies des MOFs mais aussi d'orienter la synthèse conduisant à la formation d'une unité secondaire inorganique de géométrie spécifique permet de contrôler et de moduler la structure et les propriétés de la MOF formée par



Figure 1.9 : Exemples d'unités secondaires inorganiques. En bleu sont représentés les polyèdres des cations métalliques, en noir les atomes de carbone, en rouge les atomes d'oxygène, en vert les atomes d'azote, et en jaune les atomes de soufre. Image issue de la référence [19].



Figure 1.10 : La structure cubique de la MOF-5 formée par des unités secondaires octaédriques. Image construite à partir des éléments de la reférence [15].

réaction d'auto-assemblage avec une unité organique donnée. Il est alors possible de prédire la structure et les propriétés d'adsorption par exemple des matériaux formés par combinaison de différentes SBUs inorganiques et de connecteurs organiques de forme variée. Une méthode numérique suivant l'approche combinatoire a été récemment développée par Snurr et coll. [26] Elle permet de générer informatiquement un grand nombre de MOFs à partir d'une bibliothèque répertoriant l'ensemble des unités moléculaires connues. Les propriétés physico-chimiques de ces MOFs hypothétiques sont ensuite étudiées par simulation moléculaire afin de prédire celle qui sera la meilleure candidate pour une application spécifique. Cette méthode a notamment permis d'identifier une MOF, la NOTT-107, possédant une capacité d'adsorption du méthane importante. En 2002, à partir de la MOF-5 une famille de 16 MOFs isoréticulaires (isoreticular MOFs, IRMOFs) possédant la même structure de réseau et dont la taille de pores et les propriétés varient en fonction du ligand organique utilisé a été developpée par Yaghi et coll. [27] La figure 1.11 présente les structures de cette première famille de MOFs isoréticulaires. Les IRMOFs-1 à -7 diffèrent par la fonctionnalisation du ligand benzénique utilisé tandis que pour les IRMOF-8 à -16 c'est la taille de porce des matériaux qui a été modulée par l'utilisation de ligands organiques de longueurs différentes. Cette famille de MOFs isoréticulaires illustre bien les deux principaux facteurs à l'origine de l'exceptionnelle variété structurale des MOFs qui sont la fonctionnalisation et le contrôle de la taille des pores.



Figure 1.11 : Structure des IRMOFs-n (n=1-8, 10,12,14 et 16). Les IRMOFs (n=9,11,13 et 15) possédant un réseau interpénétré n'ont pas été représentées. Les polyèdres métalliques de zinc sont représentés en bleu, les atomes de carbone en noir, les atomes d'oxygène en rouge, le brome en vert (IRMOF-2) et les groupements amino en bleu (IRMOF-3). La sphère jaune représente le volume poreux de chaque structure. Image issue de la référence [27].

La fonctionnalisation

L'éventail des structures possibles est considérablement augmenté si l'on considère l'ensemble des variantes obtenues par greffage ou substitution de groupements fonctionnels sur les parties organiques d'un matériau. Cette fonctionnalisation peut intervenir soit avant la synthèse, où un ligand déjà fonctionnalisé va être utilisé, soit après la synthèse par réaction chimique sur le ligand organique à l'intérieur du pore. On parle dans le deuxième cas de fonctionnalisation post-synthétique. [28, 29] Ces modifications chimiques permettent notamment de moduler les propriétés de réactivité de la surface interne des pores du matériau introduisant par exemple des sites catalytiques. [30, 31, 32] L'enjeu de la fonctionnalisation des MOFs est le design de matériaux avant des propriétés physico-chimiques optimisées en vue de l'application souhaitée. Les applications potentielles des MOFs à l'échelle industrielle pour l'adsorption, la séparation et le stockage de gaz sont très prometteuses. Néanmoins la faible stabilité hydrothermale d'un grand nombre de ces matériaux constitue un frein notable au développement de procédés industriels basés sur les MOFs. En effet, la liaison métal-ligand est le point faible du matériau et entraîne par hydrolyse la décomposition de la MOF. [33, 34] Cependant, la fonctionnalisation des MOFs par des groupements adéquates permet de s'affranchir de cette limitation. Par exemple, l'ajout d'un groupement hydrophobe méthylé sur la charpente de la MOF-5 (CH_3MOF -5 et diCH₃MOF-5) permet de rendre le matériau moins sensible à l'eau tout en conservant ses propriétés d'adsorption du dihydrogène.[35] De même, la fonctionnalisation post-synthétique de l'IRMOF-3 et de la MIL-53(Al) par un groupement amide substitué par une chaîne alkyle longue a permis d'améliorer la stabilité en présence d'eau de ces matériaux. [36] La fonctionnalisation peut également permettre d'améliorer les perfomances du matériau. Par exemple, la décoration de la surface interne de la MIL-53(Al) par des groupes amines permet d'augmenter ses capacités d'adsorption du CO₂.[37, 38, 39] En effet, la grande sélectivité de la NH₂-MIL-53(Al) vis-à-vis du CO₂ résulte de la forte affinité de cette molécule pour les groupements amino.

Il est également possible de synthétiser des MOFs chirales pour des applications de catalyse énantiosélective. La voie de synthèse la plus directe et la plus fiable consiste à utiliser des ligands organiques chiraux. La POST-1, première MOF homochirale, a été synthétisée en 2000 à partir d'un ligand organique chiral dérivé de l'acide tartrique.[40, 41] Plus rarement, l'arrangement tridimensionnel dans l'espace d'unités secondaires achirales peut conduire pour des raisons de symétrie à un matériau chiral.

À présent, le grand challenge réside dans la synthèse de matériaux plus complexes, les *multivariate* MOFs (MTV-MOFs), fonctionnalisés par différents groupements organiques. Un seul matériau pourrait alors posséder plusieurs propriétés physico-chimiques différentes. On pourrait également envisager le développement d'un matériau "compartimenté" au sein duquel les différentes étapes d'une réaction seraient réalisées séparemment ou en synergie. En 2010, 18 MTV-MOF-5 ont été synthétisées.[42] La structure cristalline de ces MTV-MOF-5 reste ordonnée, mais la répartition des groupements fonctionnels est quant à elle désordonnée. Une de ces structures contient huit fonctionnalisations différentes dans une seule phase. L'agencement complexe de ces groupements fonctionnels conduit à des propriétés insoupçonnées. Par exemple, un membre de cette série possède une sélectivité vis-à-vis du CO₂ par rapport au CO, quatre fois supérieure à celle de la MOF-5 d'origine.

La taille de pores

La possibilité de moduler la taille des pores des MOFs est un grand avantage par rapport aux matériaux poreux classiques. En effet, une large gamme de matériaux de taille de pore variable allant de quelques angströms, réseau poreux proche de celui des zéolithes, à plusieurs dizaines d'angströms (mésoporeux à petits pores) peut être obtenue. Ces matériaux hybrides permettent alors de combler le vide existant entre les matériaux zéolithiques et les matériaux mésoporeux offrant ainsi de nouvelles opportunités d'applications comme par exemple les transformations catalytiques de grosses molécules (polyaromatiques, glycérides ...) ou bien l'encapsulation de systèmes moléculaires de grande taille tels que les protéines, principes actifs ou nano-particules, ou encore d'augmenter la capacité de stockage de gaz. Un nouveau champ de recherche portant sur la modulation et le contrôle de la taille des pores des MOFs a donc naturellement émergé.

La première intuition du chimiste fut d'utiliser des ligands organiques de longueurs de chaîne différentes de manière à obtenir des matériaux de nature chimique et de structure proches mais de taille de pore variable. La famille des IRMOFs présentée précédemment est la plus connue et la première publiée (figure 1.11). Cette série de MOFs isoréticulaires est constituée de matériaux microporeux et mésoporeux dont la taille de pores varie de 4 Å à 19 Å (diamètre accessible = diamètre maximal de la molécule qui peut diffuser dans les pores). On peut également citer l'exemple de la mesoMOF-1 qui possède un réseau non-interpenétré et une grande porosité avec une distribution de taille de pore homogène de 39 Å.[43] Néanmoins, la grande difficulté de cette stratégie réside dans la synthèse de matériaux stables et de porosité importante. En effet, l'utilisation de ligand de grande taille entraîne souvent la formation de matériaux possédant un réseau interpénétré (faible porosité) ou de porosité non permanente (instable sous activation).



Figure 1.12 : Structure de la MIL-100(Cr) et de la MIL-101(Cr). La brique inorganique constituée d'octaèdres de chrome et les ligands organiques (1,3,5-BTC pour la MIL-100 et 1,4-BDC pour la MIL-101), les "supertétraèdres" formés, les deux mésopores de la MIL-100 et de la MIL-101 et la topologie du réseau ainsi formé.[44]

Les solides possédant une porosité hiérarchique, micropores et mésopores, sont également très intéressants en vue d'améliorer les processus catalytiques souvent limités par la diffusion des molécules dans les sites actifs. En effet, l'accès au site actif (situé dans les micropores) peut alors

se faire via les mésopores, permettant ainsi de réduire le temps de diffusion tout en gardant les effet du confinement et la sélectivité des sites actifs. Une démarche expérimentale combinée à la simulation moléculaire (prédiction de structure cristalline) a permis d'isoler deux matériaux remarquables qui sont la MIL-100(Cr) et la MIL-101(Cr). [45, 46, 47, 48] Ces matériaux constituent deux exemples de solides hybrides présentant une porosité dite hiérarchique en raison de la présence de deux types de pores de dimension différente (figure 1.12). Les unités secondaires inorganiques constituées par des octaèdres métalliques de chrome liés entre eux par les ligands organiques forment des micropores appelés "supertétraèdres" (8.7 Å pour la MIL-101 et 6.6 Å pour la MIL-100). Ces supertétraèdres s'auto-assemblent pour former un réseau poreux de topologie MTN par analogie avec les zéolithes et constitué de deux types de mésopores. La taille des mésopores varie respectivement pour la MIL-100(Cr) et la MIL-101(Cr) de 25 Å à 29 Å pour les petites cages et de 29 Å à 34 Å pour les grandes cages. Pour donner une idée de la taille de ces pores, la grande cage de la MIL-101(Cr) pourrait accueillir jusqu'à 64 fullerènes. La PCN-53 est un autre exemple de matériau hybride présentant une porosité hiérarchique avec des diamètres de pores variant de 9.5 Å à 22.2 Å. [49] Le lecteur intéressé pourra se reporter à la revue récemment publiée par Cui et coll. sur les récentes avancées dans le domaine des Metal-Organic Frameworks mésoporeuses. [44]

1.3.2 Les ZIFs : Zeolitic Imidazolate Frameworks

Le terme de ZIF, ou Zeolitic Imidazolate Frameworks, désigne une sous-famille de MOFs découverte indépendamment par les équipes de O. Yaghi et X.-M. Chen en 2006.[50, 51] Ces matériaux topologiquement isomorphes aux zéolithes sont composés de métaux de transition divalents de coordinence tétraèdrique (M^{2+}), typiquement le zinc ou le cobalt, liés entre eux par des ligands imidazolates (Im⁻). La valeur d'équilibre de l'angle M-Im-M de 145° est très proche de celle prise par l'angle Si-O-Si des zéolithes, expliquant ainsi la grande similarité structurale de ces deux classes de matériaux (figure 1.13). Comme la plupart des MOFs, les ZIFs présentent une grande variété structurale : on dénombre aujourd'hui plus de 100 ZIFs de structures et de topologies très variées. La figure 1.14 illustre trois exemples de matériaux de topologies différentes : la ZIF-8, la ZIF-10, et la ZIF-11. La fonctionnalisation des ligands imidazolates permet également la modulation de leurs propriétés physico-chimiques et de leur porosité.[52, 53] De plus, par leur nature chimique et la force de la liaison de coordination Zn-Im, les ZIFs possèdent une exceptionnelle stabilité thermique et chimique.[54] Les applications industrielles des ZIFs sont très prometteuses en raison des leurs remarquables propriétés notamment pour la capture du CO₂ [55] et la séparation de fluides.



Figure 1.13 : Analogie entre la coordination des ZIFs et des zéolithes. Image issue de la référence [56].



Figure 1.14 : Représentation de la ZIF-8, la ZIF-10 et la ZIF-11. De gauche à droite sont représentés le réseau cristallin des zéolithes de topologies analogues, la structure des ZIFs correspondant à chaque réseau cristallin, la plus grande cage de chaque ZIF et le ligand imidazolate. Les tétraèdres ZnN_4 sont représentés en bleu et la sphère jaune indique la taille des pores. Image adaptée de la référence [54].

1.3.3 La flexibilité structurale

En 1998, Kitagawa proposa de classer les matériaux hybrides organiques-inorganiques en trois catégories en fonction de leur comportement vis-à-vis de l'adsorption et de la désorption de molécules (figure 1.15).[57] Les matériaux de la première catégorie possède une porosité dite non permanente dans le sens où lors de la désorption des molécules de solvant présentent dans les pores à l'issue de la synthèse, le matériau s'effondre. La seconde catégorie regroupe des matériaux dont la structure cristalline est assez stable et qui garde la même porosité lors de l'adsorption et de la désorption de molécules. Ces matériaux sont considérés comme essentiellement rigides (analogues des zéolithes) et présentent généralement une bonne stabilité thermique et mécanique. La dernière catégorie est sans doute la plus intéressante puisque les Soft Porous Crystals présentent une structure poreuse flexible (ou "dynamique") qui répond de manière réversible à des stimuli externes tels que la température [58], la pression mécanique [59], l'adsorption de gaz ou de liquides [13, 60], ou la lumière [61].

Par contraste avec les zéolithes dont le réseau cristallin est formé par des liaisons covalentes fortes Si-O et qui par conséquent présentent une flexibilité très limitée, les MOFs présentent une large flexibilité intrinsèque inhérente à leur nature hybride organique-inorganique.[62] En effet, leur structure cristalline est formée à la fois par des liaisons covalentes fortes (liaisons chimiques des ligands organiques) et des liaisons de nature plus faibles (liaisons de coordination, π -stacking, liaisons hydrogène ...) à l'origine de la flexibilité du matériau. Cette variation de la structure cristalline peut se manifester localement ou être étendue à l'ensemble du réseau cristallin. La



Figure 1.15 : Les trois catégories de MOFs dans la classification proposée par Kitagawa. Image issue de la référence [11].

figure 1.16 présente différents modes possibles de flexibilité des MOFs ainsi qu'un exemple de matériau présentant chaque type de flexibilité.

- Un grand nombre de MOFs présentent une flexibilité locale de leur charpente cristalline sans modification notable de la structure. Cette flexibilité est due au degré de liberté de mouvement des ligands organiques, comme par exemple les mouvements de torsion et de flexion de la chaîne carbonée. C'est notamment le cas des ligands dicarboxylates qui entrent dans la composition d'un certain nombre de MOFs. Les ZIFs présentent également une structure dynamique intrinsèque induite par la libre rotation des ligands imidazolates autour de leur position d'équilibre tout en maintenant l'angle métal-imidazolate-métal fixé à une valeur d'environ 145°.[56]
- D'autres matériaux tels que les IRMOFs présentent une contraction homogène de leur volume en réponse à une augmentation de la température, phénomène connu sous le nom de dilatation thermique négative.[63]

Les *Soft Porous Crystals* présentent quant à eux une extraordinaire flexibilité qui implique non plus des déformations locales mais une modification structurale de grande amplitude sous l'effet d'une contrainte extérieure. [60, 11] Ils regroupent les trois catégories suivantes :

- Pour certains matériaux on observe en présence de certaines molécules de solvant un "gonflement" continu de la structure. Par exemple, le volume des matériaux de la famille MIL-88 peut atteindre jusqu'à 270% du volume initial en présence de lutidine.[64, 65]
- La flexibilité de certaines MOFs peut se manifester sous la forme d'une bi- ou multistabilité. On observe alors en réponse à un stimulus externe des transitions structurales entre ces différentes structures métastables du matériau. Certains matériaux présentent un phénomène dit de *gate opening*, qui implique une transition structurale entre une structure initialement non poreuse, et une structure plus ouverte (poreuse) en présence d'une certaine pression de gaz.[66] Ce type de flexibilité est souvent due aux mouvements des ligands organiques ou au déplacement d'un sous-réseau dans le cas de matériaux présentant un réseau interpénétré.
- Sous l'adsorption de certains gaz dans une gamme limitée de température, les matériaux de la famille MIL-53 présentent quant à eux une double transition structurale caractéris-

tique d'un phénomène de "respiration", le matériau passe alors d'une structure ouverte à une structure fermée puis à nouveau à la structure ouverte initiale.[67] La transition structurale est accompagnée d'une forte diminution du volume du matériau qui peut atteindre jusqu'à 40% en fonction de l'espèce adsorbée.



Figure 1.16 : Principaux modes de flexibilité des MOFs : la rotation des ligands, la dilatation thermique négative, le gonflement de la maille, l'ouverture des pores (*gate opening*), et la respiration.[62]

1.3.4 Des propriétés aux applications industrielles

Les MOFs constituent une nouvelle classe de matériaux dont les propriétés physico-chimiques exceptionnelles en termes de porosité (volume et surface accessibles, taille et forme de pores), de chimie de surface interne et de flexibilité offrent un large panel d'applications potentielles très prometteur. Certaines MOFs présentent par exemple des propriétés de luminescence très intéressantes permettant d'envisager une application de ces matériaux comme capteurs chimiques. Les MOFs apparaissent comme des matériaux capables de relever les nouveaux défis de l'industrie chimique dans des domaines très variés tels que la séparation, la purification et le stockage de gaz [68], la catalyse [30, 69], ou la médecine [70]. Au vu de ces nombreuses applications potentielles, BASF a récemment commencé la production à l'échelle industrielle de certaines MOFs commercialisées sous le nom de Basolite. Aujourd'hui, les recherches se concentrent sur le développement de procédés efficaces tirant parti des remarquables propriétés des MOFs pour aller vers une utilisation à l'échelle du procédé.

Les MOFs joueront très certainement un rôle important dans l'industrie chimique de demain. Je vous présenterai donc, dans la suite de ce chapitre, les principaux domaines d'application d'avenir des MOFs. Pour ce faire je donnerai des exemples des différentes performances de ces matériaux pour chacune des applications envisagées. L'idée étant d'illustrer le grand potentiel

de ces matériaux pour des applications spécifiques. Cependant, je ne décrirai pas de manière exhaustive l'étendue des applications possibles de ces matériaux, on pourra alors se référer au livre édité récemment par David Farrusseng [71] et aux revues de Müller [72] et de Zhou [73].

Séparation, purification et stockage gazeux

Les procédés de séparation et purification de gaz occupent une place importante dans l'industrie chimique notamment pour la production de gaz de grande pureté utilisés dans les secteurs de la santé et de l'électronique. Le développement de procédés optimisés de séparation et de stockage du CO₂ d'origine anthropique constitue également une préoccupation majeure de l'industrie chimique afin de répondre aux problématiques environnementales actuelles visant à réduire les émissions de gaz à effet de serre contribuant au réchauffement climatique. Il existe pour ce faire de nombreux procédés de séparation gazeuse basés sur la distillation (séparation cryogénique), l'absorption en phase liquide (amines notamment) ou l'adsorption. Si aujourd'hui, les matériaux poreux inorganiques tels que les gels de silice ou les zéolithes sont très largement utilisés comme adsorbants dans ces procédés industriels, les MOFs apparaissent comme des matériaux très prometteurs pour leur succéder. En effet, les procédés de séparation par adsorption sont souvent basés sur la différence d'interaction entre les molécules d'adsorbat et le matériau poreux adsorbant, ce sont donc les propriétés physico-chimiques du matériau qui vont déterminer les performances du procédé. Ainsi, les propriétés uniques qu'offrent les MOFs (modulation de la taille et de la nature chimique des pores, flexibilité structurale) combinées à leur grande surface spécifique en font des candidates idéales pour la séparation, la purification et le stockage de gaz.

Tout d'abord, les MOFs peuvent être utilisées pour purifier des mélanges gazeux. Dans ce cas, le gaz à purifier est en quantité majoritaire, le matériau adsorbant doit être sélectif et stable en présence des différentes impuretés présentent dans le mélange telles que l'eau ou les composés soufrés. Les matériaux de la famille des MILs (*Matériaux de l'Institut Lavoisier*) tels que la MIL-53(Al), la MIL-47(V), la MIL-100(Cr) et la MIL-101(Cr) se sont montrés être assez stables sous l'adsorption de sulfure d'hydrogène (H₂S), principal polluant présent dans le gaz naturel.[74] La présence de centres métalliques sous-coordinés entraîne également la séparation et la purification de certains fluides. Par exemple, l'élimination des traces de polluants (quelques ppm) tels que les amines, l'ammoniac ou les sulfures peut se faire par chimisorption. La HKUST-1 (ou Cu₃(btc)₂) s'est révélée être un matériau très efficace pour éliminer les molécules soufrées présentes dans le gaz naturel tels que le tetrahydrothiophène (THT) ou le tiophène, grâce à la formation d'une liaison de coordination Cu-S.[75] La capacité d'adsorption de ce matériau est de 70 g de THT par litre de matériau ce qui est nettement supérieur à celle des charbons actifs classiquement utilisés dans l'industrie (0.5 g de THT par litre de Noritcarbon de type RB4 et 6.5 g de THT par litre de CarboTech de type C38/4).

Il existe trois grandes stratégies pour réduire l'impact environnemental des usines chimiques dans lequel les MOFs pourraient intervenir (figure 1.17) :

- Capture en post-combustion, le CO_2 peut être récupéré par séparation du mélange gazeux issu de la combustion qui est essentiellement constitué de CO_2 et N_2 .
- Capture en pré-combustion, qui implique la séparation du CO₂ du gaz de synthèse (syn gas), mélange de CO₂ et de H₂, formé par la gazéification du combustible (charbon). Le H₂ peut ensuite être utilisé pour produire de l'électricité.



Figure 1.17 : Représentation des trois procédés de séparation suivants : post-combustion, pré-combustion et oxycombustion. Entre parenthèses sont précisés les différents mélanges à séparer au cours du procédé ainsi que les conditions de pression.[68]

— L'oxycombustion dans laquelle la combustion du combustible (charbon, gaz naturel) se fait en présence de dioxygène pur. Ce procédé nécessite en amont la séparation du O_2 et du N_2 de l'air.

Chacun des trois procédés implique la séparation d'un mélange de gaz différent et nécessite donc le développement d'un matériau adsorbant spécifiquement optimisé. Actuellement, le captage du CO_2 se fait par un procédé qui consiste à utiliser un solvant aminé en solution aqueuse, le monoéthanolamine, qui possède une forte affinité pour le CO_2 et permet alors sa séparation des autres composés présents dans la fumée de combustion. La principale limitation de ce procédé est liée à la forte liaison C-N formée par la réaction de substitution nucléophile entre le CO₂ et l'amine, qui entraîne un coût élevé pour la régénération du solvant (chauffage de la solution). Une technologie basée sur l'utilisation de matériaux poreux, adsorbant de manière réversible les molécules de CO₂, serait donc plus économique. Les scientifiques ont rapidement pris conscience du fort potentiel de cette approche et se sont alors concentrés sur le développement de matériaux efficaces pour la capture du CO_2 . Beaucoup de travaux de recherche portent sur la modulation des propriétés d'adsorption des MOFs afin d'augmenter leur affinité vis-à-vis d'une molécule cible. Le matériau idéal aurait en effet une grande sélectivité et capacité d'adsorption combinée à un faible coût énergétique pour la régénération. Dans le cas du CO_2 , les performances d'un matériau peuvent être améliorées par l'ajout d'un groupement aminé. On peut alors citer l'exemple de l'IRMOF-3 ou de la NH_2 -MIL-53(Al).[76, 37] Un exemple de matériau hybride très prometteur pour la capture et le stockage du CO_2 est la MOF-177 en raison

de son exceptionnelle capacité d'adsorption du gaz.[76] Comparée aux matériaux de référence, la zéolithe 13X et le charbon actif MAXSORB, la MOF-177 adsorbe environ 2 fois plus de gaz à température ambiante et à une pression égale à 35 bar. De plus, une bouteille contenant de la MOF-177 a une capacité de stockage de CO_2 9 fois supérieure à celle d'une bouteille vide (figure 1.18).



Figure 1.18 : Comparaison des isothermes d'adsorption du CO_2 à température ambiante de la MOF-177, la zéolithe 13X, le charbon actif MAXSORB, et une bouteille de gaz sous pression (figure issue de la reférence [76]).

Certaines MOFs ont récemment été étudiées en détail pour la capture du CO₂ en post-combustion via un procédé TSA (*Temperature Swing Adsorption*) et en pré-combustion via un procédé PSA (Pressure Swing Adsorption).[77, 78] La MIL-100(Cr) et la MIL-101(Cr) qui possèdent une surface spécifique très importante respectivement de 1900 et de $4230 \text{ m}^2/\text{g}$, sont très intéressantes notamment pour des applications de stockage de gaz. Par exemple, la capacité d'adsorption du CO_2 de ces deux matériaux est de plus de 40% en poids à température ambiante et pour une pression de 50 bar. Ces deux systèmes sont très prometteurs pour la capture du CO_2 en post-combustion car ils présentent une grande stabilité chimique et thermique. En effet, ils sont stables à l'eau et peuvent être chauffés jusqu'à 300 °C sans dégradation de la charpente du matériau. [68, 79] Cependant, à l'heure actuelle, la plus grande limitation à l'utilisation de ces matériaux hybrides dans des procédés de séparation gazeuse en post-combustion (facilement adaptables aux implantations existantes) réside dans les faibles performances d'adsorption à basse pression. La séparation de petites molécules de diamètres cinétiques différents peut également se faire par exclusion stérique. Par exemple, la MIL-96 peut être utilisée pour la séparation de mélange de gaz d'intérêt industriel tel que CO_2/CH_4 : à température ambiante elle adsorbe préférentiellement le CO_2 par rapport au CH_4 . En effet, les molécules de CH_4 possèdant un diamètre cinétique trop grand comparé à la taille des pores de la MOF ne sont pas adsorbées.[80]

Un autre enjeu environnemental est la mise au point d'une technologie capable de stocker efficacement le dihydrogène dans le cadre du développement de nouvelles sources d'énergie renouvelables pour des applications dans le monde automobile par exemple. Historiquement, les méthodes de stockage de l'hydrogène sont basées sur la liquéfaction et la compression mais ces approches impliquent d'important problèmes de sécurité et un coût élevé. Récemment, une stratégie alternative basée sur le stockage par adsorption de l'hydrogène dans des matériaux hybrides s'est révélée être très prometteuse. En effet, le mode de stockage serait alors basé sur un phénomène de physisorption qui implique un faible coût énergétique pour la libération de l'hydrogène stocké. Ainsi, une simple réduction de pression contrôlée par une valve permettrait la désorption des molécules de dihydrogène en quelques secondes. Certaines MOFs présentent des capacités de stockage de H₂ très intéressantes comme illustrées par la figure 1.19. La MOF-177 et de l'IRMOF-20 possèdent une capacité d'adsorption à 77 K et haute pression respectivement de 7.5% massique et de 6.7% massique. À plus faible pression, la MOF-74 et l'IRMOF-11 sont plus compétitives avec une capacité d'adsorption respectivement de 2.3% massique et 3.5% massique. [81] Cependant, avant d'envisager la commercialisation de cette technologie, il est nécessaire d'optimiser les performances de ces matériaux à température ambiante.



Figure 1.19 : Isothermes d'adsorption du H_2 dans différentes MOFs à 77 K. Les symboles pleins représentent l'adsorption et les symboles vides correspondent à la désorption.[81]

Catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène est utilisée dans de nombreux procédés industriels. La sélectivité de ces procédés catalytiques est souvent basée sur la forme et la taille des réactifs d'où l'importance d'utiliser un catalyseur présentant une porosité régulière et uniforme. Les MOFs qui possèdent une régularité cristalline de leur structure apparaissent donc comme des matériaux à fort potentiel. De plus, la plupart des MOFs présentent un volume poreux complètement accessible permettant une bonne diffusion des molécules réactives vers le site catalytique, propriété particulièrement intéressante pour des applications dans le domaine de la catalyse.

Une première approche consiste à utiliser les centres métalliques de la MOF comme site catalytique. Par exemple, la MIL-100(Fe) et la MIL-100(Cr) présentent une activité catalytique très intéressante pour la réaction de benzylation de Friedel-Crafts qui intervient dans la production d'alkylbenzène linéaire (3 millions de tonnes par an). L'activité catalytique de la MIL-100(Fe) surpasse celle des zéolithes HBEA et HY classiquement utilisées.[82] La MOF-69C présente également une sélectivité stérique pour l'alkylation des grosses molécules polycycliques telles que le biphenylène.[83] La HKUST-1 peut être activée en enlevant une molécule d'eau apicale pour former un site acide de Lewis très réactif qui permet la catalyse des réactions de cyanosilylation par exemple.[84]

Une autre approche consiste à introduire des groupements fonctionnels d'intérêt catalytique. Par exemple, la fonction aminée de l'IRMOF-3 et de l'amino-MIL-53 permet de les rendre efficace comme catalyseur basique pour les réactions de condensation de Knoevenagel du benzaldéhyde et du cyanoacétate d'éthyle.[85]

La dernière stratégie consiste à encapsuler des espèces catalytiques telles que les polyoxometalates (POMs) ou des nano-particules metalliques (Au, Pd, Pt,...). Par exemple, l'introduction des polyanions $[H_3PW_{12}O_{40}]^{5-}$ dans la charpente de la $Cu_3(btc)_2$ permet de catalyser efficacement la réaction d'hydrolyse des esters (figure 1.20).[86] La Pd/MIL-101 présente une activité catalytique supérieure à celle des catalyseurs actuellement utilisés (Pd/ZnO et Pd/Al₂O₃) pour la réaction d'hydrogénation en phase gazeuse qui convertit un mélange acétylène/ethylène en éthane.[87] L'activité catalytique de la Au/IRMOF-3 a également été étudiée pour l'hydrogénation du 1,3-butadiène. L'étude a montré que la Au/IRMOF-3 possède une forte sélectivité et un taux de conversion nettement supérieur à celui du catalyseur de référence (Au/TiO₂).[88]



Figure 1.20 : Exemple de catalyseur acide formé par encapsulation de composés POMs dans la $Cu_3(btc)_2$.[86]

Les récents travaux portant sur l'utilisation des MOFs comme catalyseurs ont montré qu'elles possèdent une grande activité catalytique et une grande sélectivité pour de nombreuses réactions d'intérêt industriel. De plus, dans la plupart des cas les catalyseurs à base de MOF peuvent être régénérés sans entraîner ni la modification de son activité catalytique ni la détérioration de sa structure cristalline. La possibilité de moduler non seulement la nature des sites actifs mais aussi la taille et la chiralité des pores des MOFs ouvre des perspectives d'applications très prometteuses dans le domaine de la catalyse hétérogène.

Capteurs chimiques

Les propriétés de luminescence des MOFs peuvent être liées soit à la présence de ligands aromatiques ou fonctionnalisés par un groupement conjugué, soit à la présence de cations lanthanides. Ces propriétés de luminescence combinées à la flexibilité de certaines MOF ouvrent des nouvelles perspectives d'applications très intéressantes. En effet, la transition structurale d'un matériau induite par l'adsorption d'une molécule cible modifierait sensiblement les propriétés d'émission du matériau, et permettrait sa détection. Ces propriétés de luminescence sont particulièrement intéressantes pour la détection d'explosifs. Par exemple, la $Zn_2(bpdc)_2(bpee)$ est capable de détecter à la fois le 2,4-dinitrotoluène (DNT)(un indicateur volatile du 2,4,6-trinitrotoluène - TNT) et le 2,3-diméthyl-2,3-dinitrobutane (DMNB), molécules entrant dans la composition des explosifs. En effet, cette MOF luminescente adsorbe rapidement (environ 10 secondes) et de manière efficace et réversible ces deux molécules cibles. L'adsorption induit alors un changement des propriétés d'émission de la MOF et permet la détection (figure 1.21).[89] La MOF luminescente $[Zn_2(oba)_2(bpy)]_3$.DMA s'est également révélée être un matériau très efficace pour la détection de molécules explosives et aromatiques par un phénomène de quenching de fluorescence.[90]



Figure 1.21 : Représentation schématique de la modification des propriétés d'émission optique de la MOF $Zn_2(bpdc)_2(bpee)$ en présence de molécules d'explosif.[89]

Applications biomédicales

Le développement de nouveaux modes de vectorisation basés sur les MOFs est un domaine de recherche qui a émergé ces dernières années. La grande variété structurale et chimique qu'offre les MOFs permet d'envisager des applications très prometteuses dans le domaine médical.[91, 70, 92] La stabilité en milieu biologique des MOFs varie généralement de quelques heures à quelques semaines, permettant ainsi de réduire l'accumulation dans le corps du patient. De plus, la possibilité de moduler les propriétés chimiques et le caractère hydrophile / hydrophobe du matériau, combinée à la grande capacité de chargement en principe actif, en font des vecteurs thérapeutiques très intéressants. La capacité de chargement et la vitesse de délivrance des molécules cargo dépendent de la porosité de la structure et de l'interaction de celles-ci avec la MOF. Les propriétés de flexibilité des MIL-53(Cr,Fe) se sont révélées très intéressantes pour l'encapsulation et la libération de principe actif tel que l'ibuprofène (figure 1.22 en haut).[93] Les MOFs peuvent également posséder une activité thérapeutique intrinsèque. Le ligand organique peut être une molécule bioactive qui sera relarguée dans l'organisme lors de la dégradation du matériau comme illustré par la bio-MIL-1, MOF bioactive, formée à partir de l'acide nicotinique, principe actif libéré en milieu physiologique (figure 1.22, en bas).[94] Le centre métallique (Gd, Mn, Fe) peut également posséder des propriétés intéressantes notamment pour le diagnostic par imagerie médicale.



Figure 1.22 : Illustration des applications des MOFs comme vecteur thérapeutique. En haut : la MIL-53 et l'ibuprofène. En bas : représentation de la formation de la bio-MIL-1 et de la libération du principe actif dans l'organisme. Image adaptée des références [93] et [92].