

Pyromellitate de lanthanides hydratés (La, Ce, Pr, Dy, Yb) : MOF 3D avec des tunnels encapsulant des espèces de diméthylammonium et d'eau et sa transformation cristal

Amandine FLAMENT (Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France., Lille)

Sylvain DUVAL (Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France., Lille)

Natacha HENRY (Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France., Lille)

Christophe VOLKRINGER (Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France., Lille)

Christelle TAMAIN (Centre CEA Marcoule, 30207 Bagnols sur Cèze, France, Bagnols sur Cèze)

Thierry LOISEAU (Univ. Lille, CNRS, Centrale Lille, Univ. Artois, UMR 8181 - UCCS - Unité de Catalyse et Chimie du Solide, F-59000 Lille, France., Lille)

Abstract

Cinq MOF contenant des lanthanides ont été synthétisés en condition solvothermale par l'association du ligands 1,2,4,5-benzène-tétracarboxylate (pyromellitate, noté btec) avec des cations Ce^{3+} , La^{3+} , Pr^{3+} , Dy^{3+} et Yb^{3+} . Deux types structuraux distincts de polymères de coordination ont pu être caractérisés par DRX sur monocristal pour des lanthanides légers Ce(III), La(III) et Pr(III) (composés 1, 2 et 3) et des lanthanides lourds Dy(III) et Yb(III) (composés 4 et 5). Dans les deux cas, une structure 3D est construite à partir de l'association des lanthanides avec le ligand btec, conduisant à des tunnels 1D encapsulant des molécules de diméthylammonium et d'eau dans les composés 1-3 ($[Ln(btec)] \cdot (CH_3)_2NH_2 \cdot 2H_2O$) ou diméthylammonium uniquement dans les composés 4 et 5 ($[Ln(btec)(H_2O)] \cdot (CH_3)_2NH_2$). Ces deux arrangements diffèrent par :

- 1) l'apparition de chaînes infinies d'unités $\{LnO_9\}$ partageant une arête dans les systèmes 1-3, au lieu d'unités dinucléaires $\{2 \times LnO_8\}$ pontées par un ligand carboxylate dans les composés 4-5 ;
- 2) la présence d'espèces H_2O piégées dans les tunnels pour les systèmes 1-3, au lieu d'une molécule H_2O liées à chaque centres Ln pour les composés 4-5.

Un processus de déshydratation a été observé pour les composés 1-3 et particulièrement étudié pour le solide contenant du cérium : l'élimination des molécules d'eau (jusqu'à 120°C) induit une transition de phase cristalline liée à la contraction du réseau 3D, correspondant à l'adaptation spatiale des canaux avec les espèces cationiques $[NH_2(CH_3)_2]^+$ restantes, sous la forme $[Ln(btec)] \cdot (CH_3)_2NH_2$, noté 1'. Cette transformation de monocristal à monocristal montre ainsi une relative flexibilité du réseau comme l'indique la variation du volume de la maille ΔV de -6%, et rappelle l'effet respiratoire rapporté dans les matériaux MOF bien connus tels que la série MIL-53. Ce phénomène de respiration réversible détaillé pour la première phase structurale n'a jamais été rapporté auparavant pour MOF- Ln^{3+} construit avec des ligands pyromellitates.