

# Résolution structurale de MOFs par diffraction : apport de la poudre et du monocristal

Siddhartha DE (LMI, UMR CNRS 5615, Villeurbanne)  
Georges MOUCHAHAM (ILV, UMR CNRS 8180, Versailles)  
Fangbing LIU (LMI, UMR CNRS 5615, Villeurbanne)  
Brian ABEYKOON (LMI, UMR CNRS 5615, Villeurbanne)  
Erwann JEANNEAU (LMI, UMR CNRS 5615, Villeurbanne)  
Nathalie GUILLOU (ILV, UMR CNRS 8180, Versailles)  
Alexandra FATEEVA (LMI, UMR CNRS 5615, Villeurbanne)  
Thomas DEVIC (IMN, UMR CNRS 6502, Nantes)

## Abstract

Les « Metal Organic Frameworks » (MOFs) à base de porphyrine ont récemment suscité un intérêt croissant, en raison de leurs propriétés d'adsorption/désorption combinées à celles d'absorption de la lumière et du transfert d'électrons. [*Dalton Trans*, 1166 (2021)] Dans ce contexte, notre intérêt s'est porté sur l'étude de nouveaux MOFs obtenus à partir de cations trivalents (Al, Ga, In) et de ligands à base d'une porphyrine fonctionnalisée par quatre tétracatécholates. [*J Mater Chem. A.*, **11**, 25465 (2023)]

Les données de diffraction (poudre et monocristal) ont été enregistrées sur la ligne CRISTAL (synchrotron SOLEIL). Le MOF obtenu avec Ga<sup>3+</sup> et Al<sup>3+</sup> cristallise en  $P2_12_12_1$  [ $a = 21,7828(2)$ ,  $b = 21,7555(2)$ ,  $c = 39,3019(2)$  Å,  $V = 18625,0(2)$  Å<sup>3</sup> pour GaNiTcatPP], tandis que celui obtenu avec In<sup>3+</sup> cristallise en  $P3c1$  [ $a = 28,5321(3)$ ,  $c = 29,1054(2)$  Å,  $V = 20519,7(4)$  Å<sup>3</sup> pour InNiTcatPP]. Ces matériaux présentent des structures 3D, avec des topologies du type **cds** et **stp**, pour les MOFs Al<sup>3+</sup>/Ga<sup>3+</sup> et In<sup>3+</sup> respectivement, des propriétés redox originales et une porosité accessible.

La caractérisation structurale de ces phases présentait de nombreux défis et une approche globale intégrant les techniques de diffraction à partir de monocristaux et d'échantillons polycristallins a été utilisée, complétée par une analyse spectroscopique (RMN, RPE, UV-vis). En particulier, la détermination structurale des MOFs Al<sup>3+</sup>/Ga<sup>3+</sup>, qui cristallisent dans une maille pseudo quadratique, s'est appuyée sur la diffraction par la poudre pour déterminer avec précision les paramètres de celle-ci et détecter la symétrie orthorhombique, sans laquelle les données collectées sur monocristal n'auraient jamais pu conduire au modèle structural. D'autre part, l'impact majeur du contenu des pores sur les facteurs de structure de ces MOFs a entravé la résolution structurale à partir uniquement des données de diffraction par la poudre. Les analyses spectroscopiques ont permis de définir l'exacte composition des composés.