

THESE DE DOCTORAT

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596

Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences

Spécialité : Doctorat Chimie inorganique

Par

Nusik GEDIKOGLU

Synthesis and Characterization of New Metal-Organic Frameworks from Non-Toxic Metal Cations

Thèse présentée et soutenue à Nantes le 11 décembre 2023

Unité de recherche : CNRS, UMR 6502, Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN)

Rapporteurs avant soutenance :

Capucine SASSOYE
STÉPHANE BAUDRON

Assistant Professor, Sorbonne Université, Paris
Directeur de recherche, CNRS-Institut Le Bel, Strasbourg

Composition du Jury :

Président : Prénom Nom Fonction et établissement d'exercice

Examineurs : Stéphane Diring Directeur de recherche, CNRS-CEISAM, Nantes
 Patricia Horcajada Directeur de recherche, IMDEA Energy, Madrid, Spain

Dir. de thèse : Thomas Devic Directeur de recherche, CNRS-IMN, Nantes
Co-dir. de thèse : Sara Bals Professor, University of Antwerp, Antwerp, Belgium

Invité(s)

Prénom Nom Fonction et établissement d'exercice

Titre : Synthèse et Caractérisation de Nouveaux Polymères de Coordination Poreux à Base de Cations Métalliques non Toxiques

Mots clés : Polymères de coordination; chimie de coordination; synthèse matérielle; relations structure-propriété.

Résumé : Les Metal-Organic Frameworks (MOFs) sont des matériaux cristallins généralement poreux constitués de cations métalliques et de ligands organiques. Les propriétés de ces matériaux peuvent être modifiées en faisant varier leur composition. Des propriétés ajustables, des structures variées et des topologies de pores rendent ces matériaux prometteurs pour un large éventail d'applications. Ceux-ci incluent, sans toutefois s'y limiter, le stockage et la séparation du gaz, le relargage contrôlé de médicaments, le stockage d'énergie et la capture d'espèces toxiques pour l'environnement. Quelle que soit l'application, la non-toxicité du MOF est toujours souhaitable. Pour cet objectif, j'ai travaillé sur la synthèse et la caractérisation de nouveaux MOFs contenant des cations non toxiques et des ligands fonctionnalisés. Dans deux

systèmes différents, Fe(III)-H4DSBDC (acide 1,4-Benzène dicarboxylique, 2,5-dimercapto-) et Mg-H4bpgal (acide 4-(3,4,5-trihydroxyphényl)benzoïque), j'ai synthétisé cinq nouveaux MOFs, résolu leurs structures et caractérisé minutieusement leurs propriétés physicochimiques. Une synthèse exploratoire approfondie a été réalisée dans les deux systèmes pour isoler de nouveaux matériaux. Les structures des matériaux cristallins isolés ont été résolues à l'aide de la diffraction des rayons X combinée à d'autres méthodes de caractérisation structurale. Ces nouveaux matériaux présentent des propriétés variables. Certains présentent une stabilité hydrolytique élevée, certains sont très poreux et certains ont des structures en couches flexibles pouvant accueillir des molécules cationiques.

Title : Synthesis and Characterization of New Metal-Organic Frameworks from Non-Toxic Metals

Keywords : Metal-Organic Frameworks; coordination chemistry; material synthesis; structure-property relationships.

Abstract : Metal-Organic Framework (MOFs) are crystalline usually porous materials made up from metal cations and organic ligands. Properties of these materials can be altered by varying their composition. Tunable properties, varied structures and pore topologies make these materials promising for wide range of applications. These include, but not limited to, gas storage and separation, drug delivery, energy storage, and environmental remediation. Regardless of the application, non-toxicity of the MOF is always desirable. On this objective, I worked on the synthesis and characterization of new MOFs containing non-toxic cations and functionalized ligands. In two different system,

2,5-dimercapto-) and Mg-H4bpgal (4-(3,4,5-trihydroxyphenyl)benzoic acid), I synthesized five new MOFs, solved their structures and thoroughly characterized their physicochemical properties. An extensive exploratory synthesis was performed in both systems to isolate new materials. The structures of the isolated crystalline materials were solved using X-Ray diffraction techniques combined with other structural characterization methods. These new materials exhibited varying properties. Some exhibit high hydrolytic stability, some are highly porous, and some have flexible layered structures that can accommodate cationic molecules.