

ADS DE CHIMIE

THÈME : LES MOFS

- Temps de préparation : 2 h
- Temps de présentation devant le jury : 15 min
- Entretien avec le jury : 25 min

DOCUMENTS FOURNIS

Article n°1 : « Réduction du CO₂ dans des matériaux à charpentes hybrides. Contrôle de l'absorption de lumière et incorporation de catalyseurs moléculaires », p 64 à 67, l'Actualité Chimique n°408-409, juin-juillet-août 2016.

Article n°2 : « Des solides poreux comme macroligands solides. Un lien entre catalyse homogène et catalyse hétérogène », p 19 à 25, l'Actualité Chimique n° 447, janvier 2020

ANNEXE

Une classification périodique des éléments est fournie.

TRAVAIL À EFFECTUER

Présenter un exposé d'une quinzaine de minutes sur « les MOFs, nouveaux catalyseurs hybrides » en utilisant les textes fournis et en faisant appel à votre culture personnelle.

Réduction du CO₂ dans des matériaux à charpentes hybrides

Contrôle de l'absorption de lumière et incorporation de catalyseurs moléculaires

Grégoire Paille, Marc Fontecave et Caroline Mellot-Draznieks

Résumé	Dans le contexte de la recherche de systèmes artificiels de réduction photocatalytique du CO ₂ , les solides hybrides poreux constituent une classe de matériaux potentiellement intéressants en vue d'une catalyse hétérogène, sujets d'un effort de recherches en plein essor. Cet article présente différents solides d'intérêt, en termes de capture de lumière et de propriétés catalytiques, en soulignant leur nature intrinsèque ou les stratégies de « design » qui y conduisent.
Mots-clés	MOF (metal-organic framework), dioxyde de carbone, catalyse hétérogène, ligands fonctionnalisés, titane.
Abstract	Reduction of CO₂ with hybrid frameworks: control of light absorption and incorporation of molecular catalysts In the context of artificial photocatalytic systems for CO ₂ reduction, metal-organic frameworks (MOF) are a potentially interesting class of materials for the development of heterogeneous catalysts. Recent research efforts are dedicated to the development of MOF-based photocatalysts. In this article, different systems of interest are presented that highlight their light capture and catalytic properties, as a result of fortuitous intrinsic properties or "design" strategies.
Keywords	MOF (metal-organic framework), carbon dioxide, heterogeneous catalysis, functionalized ligands, titanium.

Les solides à charpente organique-inorganique constituent une très large classe de polymères de coordination cristallins, parmi lesquels les MOF (« metal-organic framework ») désignent les structures poreuses. Les MOF constituent une plateforme intéressante pour concevoir des systèmes photosynthétiques artificiels. En principe, ils peuvent intégrer des sites catalytiques et photosensibles au sein d'une même structure cristalline. Ils présentent aussi certains avantages : i) leur porosité modulable facilite la diffusion des réactifs et des produits ; ii) la fonctionnalisation du ligand organique, lors de la synthèse ou « post-synthèse », permet la mise en œuvre de stratégies de « design » ; iii) ce type de solides autorise une catalyse hétérogène, plus avantageuse en termes de stabilité et cyclabilité que la catalyse homogène ; iv) disposant de structures cristallines résolues, les études théoriques et les approches mécanistiques sont facilitées.

L'étude des MOF pour la réduction photocatalytique du CO₂ est très récente [1]. De façon très schématique, on peut distinguer deux types de MOF en photocatalyse. Certains possèdent des propriétés photocatalytiques intrinsèques, le plus souvent dans l'UV [2]. L'absorption de lumière provient d'un transfert de type LMCT (« ligand-to-metal charge transfer ») ou de la transition $\pi-\pi^*$ du ligand organique. Les autres sont issus d'un « design » qui procède à l'incorporation d'un (photo)catalyseur moléculaire en tant que ligand organique constitutif du MOF. Nous illustrerons pour ces deux types de systèmes quelques solides auxquels nous nous sommes

intéressés, en mentionnant, quand elle existe, leur capacité à réduire le CO₂.

Les MOF au titane : une opportunité pour capter la lumière

Les systèmes photocatalytiques à base de dioxyde de titane sont parmi les plus étudiés du fait de la réduction aisée de Ti^{IV} en Ti^{III}, et à la capacité de TiO₂ à catalyser sous irradiation ultraviolette (UV) la dissociation de l'eau en H₂ et O₂. De ce fait, les solides hybrides à base de titane constituent une famille potentiellement intéressante et on s'attend à ce qu'ils possèdent des propriétés photocatalytiques intrinsèques.

C'est le cas du solide hybride Ti-MIL-125, Ti^{IV}₈O₈(OH)₄(bdc)₆, (bdc : 1,4 benzène-dicarboxylique) (*figure 1a*) qui absorbe dans l'UV (ca. 3,2 eV/345 nm). C'est un photocatalyseur d'oxydation d'alcool en aldéhyde, l'irradiation dans l'UV provoquant une transition photochromique attribuée à la réduction Ti^{IV}/Ti^{III} [3]. Un transfert de charge de type LMCT photoinduit dans l'UV entre le ligand organique et le titane Ti^{IV} confère au Ti-MIL-125 une activité photocatalytique intrinsèque (*figure 1c*), de réduction ou d'oxydation selon le potentiel redox de la molécule « sonde ».

Les caractéristiques électroniques du Ti-MIL-125 rendent l'amélioration de ses propriétés photocatalytiques difficiles, puisqu'elles résultent d'une contribution des clusters Ti-oxo à la fois à la catalyse et à la capture de lumière. Toutefois,

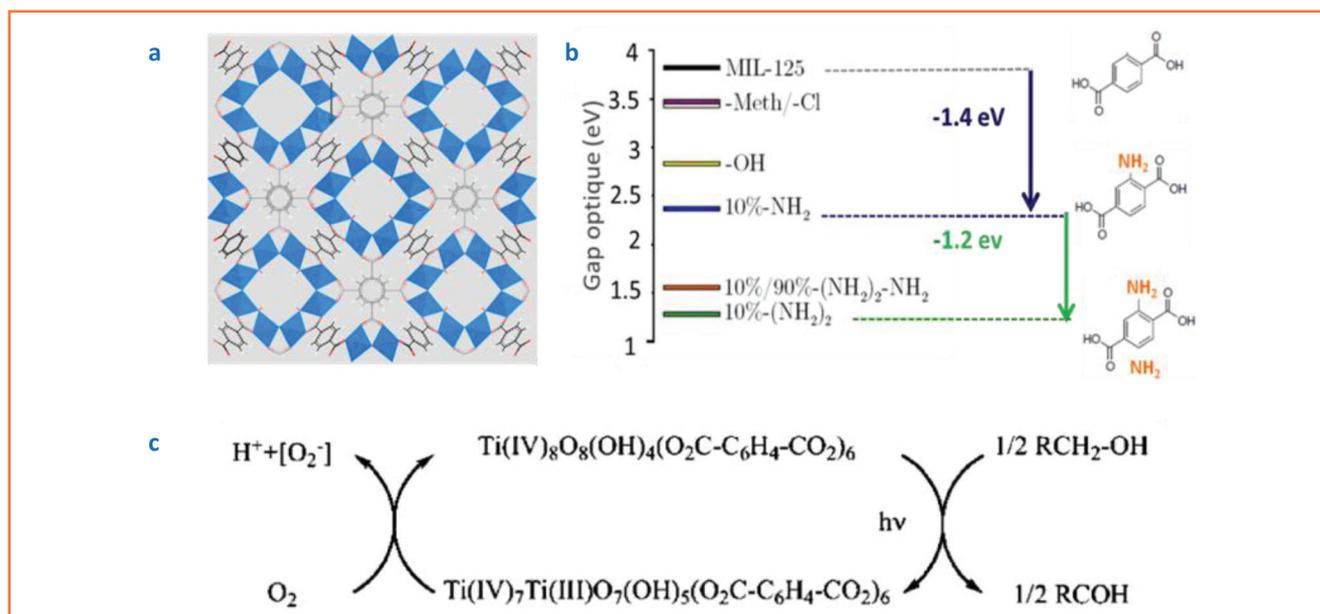


Figure 1 - a) Structure cristalline du Ti-MIL-125 selon [100]. b) Modulation du « gap » optique de Ti-MIL-125-R selon le ligand organique bdc-R (R = CH₃, Cl, OH, NH₂). c) Mécanisme réactionnel d'oxydation des alcools par Ti-MIL-125.

synthétisé avec un ligand mono-aminé (bdc-NH₂), le matériau isostructural, Ti-MIL-125-NH₂, absorbe dans le visible (ca. 2,6 eV/475 nm) et photocatalyse la réduction du CO₂ (~ 8 μmol en 10 h, 50 mg MOF, MeCN/TEOA (5:1), 420-800 nm), ainsi que la réduction de protons [4]. L'emploi de téréphthalate mono-aminé s'est de fait largement répandu pour déplacer la capture de lumière de MOF vers le visible et permettre de réduire le CO₂ sans ajout de photosensibilisateur.

Des calculs DFT (« density functional theory ») nous ont permis de comprendre l'impact de groupements fonctionnels du ligand organique (bdc-R) sur les propriétés optiques de ces solides [5]. L'emploi de bdc-NH₂ est responsable de l'absorption dans le visible et permet de réduire le « gap » optique du solide (i.e. HOMO-LUMO) en élevant le niveau de la bande de valence de 1,4 eV, la bande de conduction restant inchangée. Un ligand di-aminé permet d'amplifier cet effet électrodonneur, avec une réduction supplémentaire de ~ 1,2 eV du gap optique du Ti-MIL-125-(NH₂)₂ par rapport au Ti-MIL-125-NH₂ (figure 1b). Ces calculs ont été corroborés par la synthèse ciblée d'un solide à ligands mixtes (10 %-bdc-(NH₂)₂/90 %-bdc-NH₂) possédant les propriétés optiques attendues. Des groupements fonctionnels moins électrodonneurs permettent de moduler le gap optique du matériau (CH₃/Cl < OH < NH₂). Notons ici que malgré l'analogie souvent faite entre les MOF et les semi-conducteurs à cause de leurs faibles « gaps » optiques, les MOF se différencient de ceux-ci par leurs états électroniques localisés et leur faible conductivité électrique.

Les MOF à base de titane constituent encore une famille restreinte, la chimie du titane étant particulièrement complexe. Une stratégie intéressante consiste à échanger les centres métalliques d'un MOF à ligand aminé par Ti⁴⁺ lors d'un traitement post-synthèse. Par exemple, le matériau à ligand aminé, Zr-UiO-66-NH₂, absorbe dans le visible et réduit le CO₂ en formiate (13,2 μmol en 10 h, 50 mg MOF, MeCN/TEOA (5:1), 60 mL, > 420 nm). En combinant la substitution Zr⁴⁺/Ti⁴⁺ à l'emploi de ligands mono- et di-aminés, le solide à ligands mixtes, Zr_{4,3}Ti_{1,7}O₄(OH)₄(bdc-NH₂)_{5,17}(bdc-(NH₂)₂)_{0,83}, présente une meilleure activité

photocatalytique (31,6 μmol de formiate, 5 mg MOF, MeCN/TEOA (4:1), 0,1 M BNAH, dans 5 mL) [6]. Le développement récent de nouvelles stratégies d'insertion de titane « post-synthèse » dans les MOF [7] devrait contribuer à l'élaboration de nouveaux photocatalyseurs. Le bénéfice du dopage en titane semble toutefois encore modeste quant aux performances des MOF concernés.

Les MOF à base de zirconium : vers le design de photocatalyseurs

Découverts en 2008, les UiO (University of Oslo) constituent une famille de solides hybrides poreux de formule générique [Zr₆{R(CO₂)₂}₁₂O₄(OH)₄], où R(CO₂)₂ est un dicarboxylate polyaromatique de longueur variable (figure 2) [8]. Ces solides hybrides suscitent un engouement sans

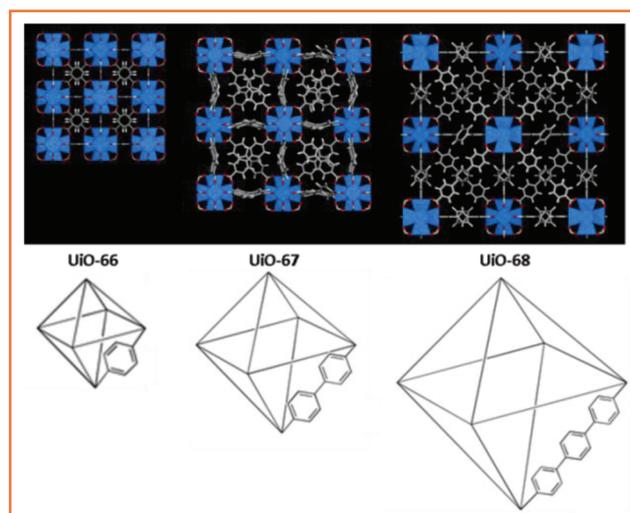


Figure 2 - Structures cristallines des UiO (Zr : polyèdres bleus ; O : rouge ; C/H : gris). UiO-66 est obtenu avec le 1,4-benzène-dicarboxylate (bdc) ; UiO-67, avec le 4,4'-biphényl-dicarboxylate (bpdc) ; UiO-68, avec le terphényl-dicarboxylate (tpdc).

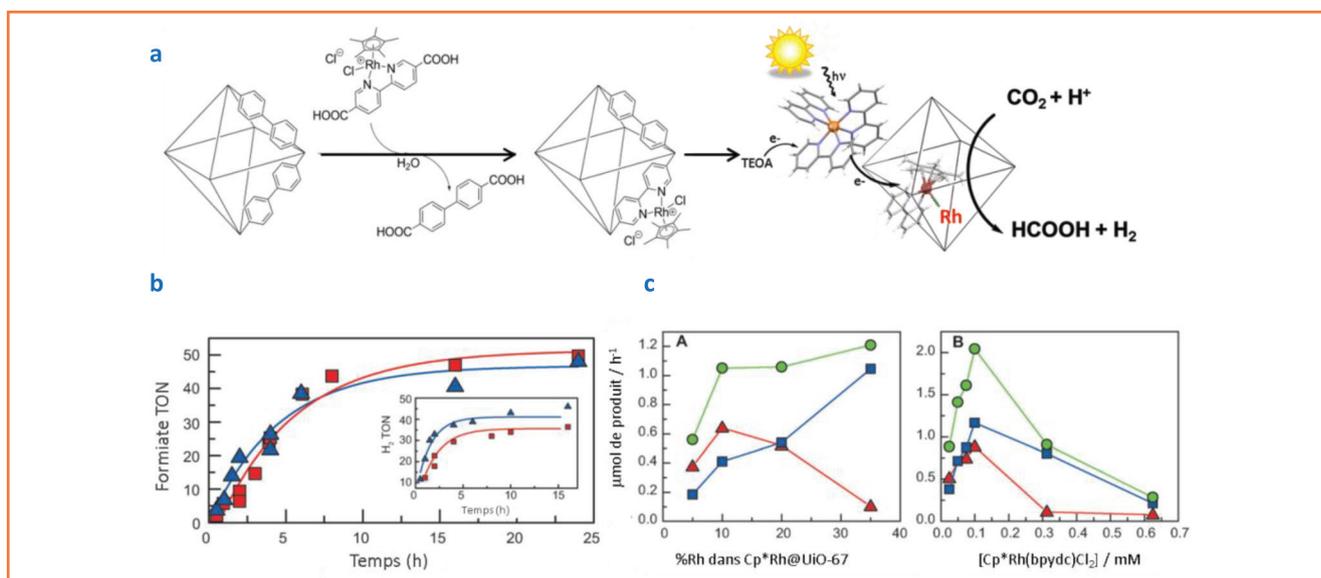


Figure 3 - a) Hétérogénéisation du catalyseur $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpydc})\text{Cl}_2$ dans l'UiO-67 pour la réduction du CO_2 . b) Cinétique de la réduction du CO_2 en formiate et H_2 dans 10% $\text{Cp}^*\text{Rh}@$ UiO-67. c) Impact de la teneur en Rh en catalyse hétérogène (A) et homogène (B) sur l'activité globale (vert), la production de H_2 (bleu) et de formiate (rouge).

précédent en raison de leur porosité modulable, de leur grande stabilité thermique et chimique, ainsi que de leur résistance exceptionnelle à l'eau. Cette famille est une plateforme idéale pour la conception de systèmes photocatalytiques. Par exemple, le remplacement du biphenyl dicarboxylate (bpdc) par le 5,5'-dicarboxylate-2,2'-bipyridine (bpydc) de même longueur (stratégie « mix-and-match ») constitue le point de départ d'études visant à rendre l'UiO-67 actif en photocatalyse.

Le tout premier solide de type UiO conçu par design pour la réduction photocatalytique du CO_2 a été proposé par Lin *et coll.* [9]. L'UiO-67 est utilisé pour incorporer dans le réseau hybride le complexe $\text{Re}(\text{bpydc})(\text{CO})_3\text{Cl}$, qui est à la fois catalyseur et photosensibilisateur. Le matériau obtenu réduit le CO_2 en CO sous irradiation à 300 nm (MeCN/TEA, TON de 10,9 sur 20 h). Le recyclage révèle toutefois une inactivation due au passage en solution des centres métalliques. Ces travaux constituent le point de départ de travaux d'hétérogénéisation de complexes moléculaires (photo)catalytiques dans des MOF. C'est une stratégie qui permet d'éviter les inconvénients propres à la catalyse homogène (séparation des produits, recyclage, désactivation des complexes en solution), tout en préservant le catalyseur moléculaire, immobilisé de façon covalente, isolé (catalyse « single-site ») et accessible par le réseau poreux du MOF.

Nous avons récemment adopté une variante de cette stratégie qui vise à dissocier l'activité catalytique de l'activité photosensible du MOF, grâce à l'incorporation d'un catalyseur moléculaire d'une part, et à l'emploi d'un photosensibilisateur soluble qui puisse diffuser dans le réseau poreux de l'UiO-67 d'autre part [10]. Notre choix s'est porté sur le complexe $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpy})\text{Cl}_2$ (Cp^* : pentaméthylcyclopentadiène), connu en tant que catalyseur de la réduction électrochimique du CO_2 en HCOO^- et H_2 . Le ligand catalytique, $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpydc})\text{Cl}_2$, est immobilisé dans le réseau de l'UiO-67 par échange post-synthèse du ligand bpdc suivant des teneurs croissantes (5, 10, 20 et 35 %) (figure 3a).

Les activités en catalyse hétérogène et homogène sont comparables (figure 3b). La perte d'activité du MOF au cours de la photolyse provient de la dégradation du PS, et non de

celle du solide. Le solide est de plus recyclable et garde 80 % de son activité après quatre jours de photolyses successives. Le MOF procure donc une stabilisation supplémentaire du complexe catalytique en évitant sa dimérisation à l'œuvre en phase homogène. L'étude révèle toutefois une teneur optimale en Rh au-delà de laquelle la décomposition du formiate en H_2 provoque une inversion de la sélectivité HCOO^-/H_2 (figure 3c). Cette étude met en exergue l'importance du taux de fonctionnalisation du MOF sur les performances photocatalytiques. Cette même stratégie a été récemment adoptée par Cohen *et coll.* pour fonctionnaliser l'UiO-67 avec un catalyseur moléculaire au manganèse, $\text{Mn}(\text{bpydc})-(\text{CO})_3\text{Br}$, et réduire le CO_2 en formiate en présence de $[\text{Ru}(\text{dmb})_3]^{2+}$ (dmb: 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine) et BNAH (1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide) (TON: 100 sur 18 h, 470 nm) [11] (figure 4).

En appui de la conception de nouveaux matériaux hybrides, la caractérisation de MOF à ligands multiples est cruciale afin d'établir l'incorporation effective, i.e. covalente, du catalyseur introduit dans le réseau hybride lors de la synthèse ou par échange post-synthèse. En principe, certaines techniques de RMN du solide sont efficaces pour cartographier des ligands multiples dans un MOF, mais leur mise en œuvre demeure complexe et limitée aux systèmes diamagnétiques. Le diagnostic reste donc souvent délicat à établir. Cherchant une signature simple de l'incorporation effective d'un ligand, nous avons étudié l'échange du bpdc par le bpydc dans l'UiO-67, le bpydc étant fréquemment utilisé sous forme métallée comme centre catalytique. Des calculs DFT sur une série de modèles à ligands mixtes bpdc/bpydc montrent que le remplacement du bpdc par le bpydc provoque une contraction de la maille cristalline de l'UiO-67 ainsi qu'une réduction du « gap » optique du solide, attribuable à la transition $\pi-\pi^*$ du bpydc. Toutes deux sont linéairement corrélées à la quantité de bpydc introduite dans la charpente du solide. Ces tendances ont été confirmées expérimentalement par diffraction sur poudre et spectroscopie UV-visible, fournissant une manière simple et non destructive de confirmer l'incorporation effective du bpydc dans le réseau hybride [12].

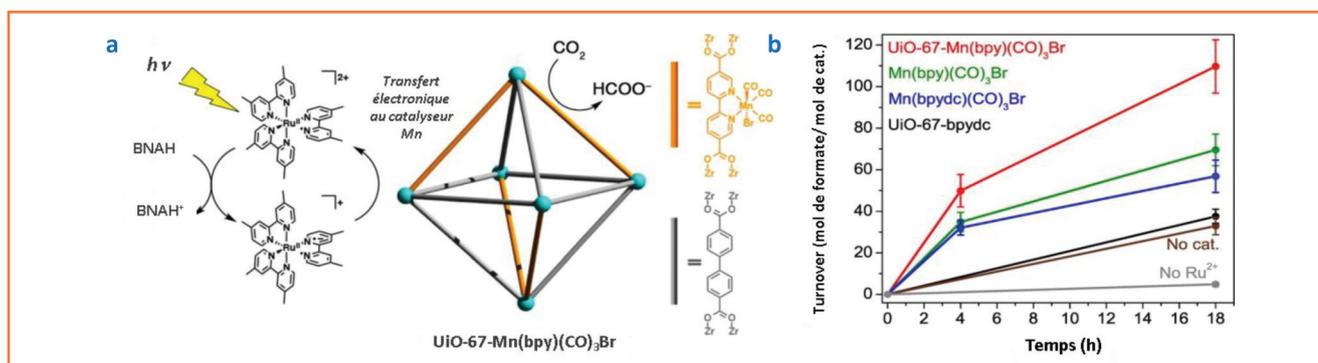


Figure 4 - a) Schéma de l'activité catalytique de l'UiO-67-Mn(bpy)(CO)₃Br. b) Comparaison des activités photocatalytiques entre les solides et les catalyseurs moléculaires.

Conclusion

L'incorporation de photosensibilisateurs en tant que ligands constitutifs des MOF connaît un essor particulier. On compte depuis peu quelques MOF à base de porphyrines ou d'antracène capables de réduire le CO₂ sous irradiation. D'autres stratégies voient le jour visant à améliorer la photostabilité de MOF en incorporant le ligand actif dans des réseaux interpénétrés, reconnus pour assurer une meilleure durabilité et recyclabilité du solide. On peut penser qu'en marge de la découverte de nouveaux MOF possédant des propriétés photocatalytiques intrinsèques, les recherches s'orienteront vers la conception de MOF à ligands multiples porteurs de fonctionnalités différentes et spatialement contrôlées, ouvrant la voie à une catalyse hétérogène plus performante pour la photoréduction du CO₂ malgré les nombreux défis à relever.

Références

- Zhang T., Lin W., Metal-organic frameworks for artificial photosynthesis and photocatalysis, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, p. 5982.
- Wang S., Yao W., Lin J., Ding Z., Wang X., Cobalt imidazolate metal-organic frameworks photosplit CO₂ under mild reaction conditions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, p. 1034.
- Dan-Hardi M., Serre C., Frot T., Rozes L., Maurin G., Sanchez C., Férey G., A new photoactive crystalline highly porous titanium(IV) dicarboxylate, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, p. 10857.
- Fu Y., Sun D., Chen Y., Huang R., Ding Z., Fu X., Li Z., An amine-functionalized titanium metal-organic framework photocatalyst with visible-light-induced activity for CO₂ reduction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, p. 3364.
- Hendon C.H., Tiana D., Fontecave M., Sanchez C., D'Arras L., Sasseo C., Rozes L., Mellot-Draznieks C., Engineering the optical response of the titanium-MIL-125 metal-organic framework through ligand functionalization, *J. Amer. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, p. 10942.
- Lee Y., Kim S., Kang J.K., Cohen S.M., Photocatalytic CO₂ reduction by a mixed metal (Zr/Ti), mixed ligand metal-organic framework under visible light irradiation, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, p. 5735.
- Zou L., Feng D., Liu T.F., Chen Y.-P., Yuan S., Wang K., Wang X., Fordham S., Zhou H.-C., A versatile synthetic route for the preparation of titanium metal-organic frameworks, *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, p. 1063.
- Cavka J.H., Jacobsen S., Olsbye U., Guillou N., Lamberti C., Bordiga S., Lillerud K.P., A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, p. 13850.
- Wang C., Xie Z., deKrafft K.E., Lin W., Doping metal organic frameworks for water oxidation, carbon dioxide reduction, and organic photocatalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, p. 13445.
- Chambers M.B., Wang X., Elgrishi N., Hendon C.H., Walsh A., Bonnefoy J., Canivet J., Quadrelli E.A., Farrusseng D., Mellot-Draznieks C., Fontecave M., Photocatalytic carbon dioxide reduction with rhodium-based catalysts in solution and heterogenized within metal-organic frameworks, *ChemSusChem*, **2015**, *8*, p. 603.
- Fei H., Sampson M.D., Lee Y., Kubiak C.P., Cohen S.M., Photocatalytic CO₂ reduction to formate using a Mn(I) molecular catalyst in a robust metal-organic framework, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, p. 6821.
- Hendon C.H., Bonnefoy J., Quadrelli E.A., Canivet J., Chambers M.B., Rousse G., Walsh A., Fontecave M., Mellot-Draznieks C., A simple and non-destructive method for assessing the incorporation of bipyridine dicarboxylates as linkers within metal-organic frameworks, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, p. 3713.



G. Paille

M. Fontecave

C. Mellot-Draznieks

Grégoire Paille est étudiant en thèse au Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques (LCPB), Collège de France*.

Marc Fontecave est professeur au Collège de France (LCPB), président de la Fondation du Collège de France et membre de l'Académie des sciences*.

Caroline Mellot-Draznieks (auteur correspondant) est directrice de recherche CNRS au LCPB*.

* Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques (LCPB), CNRS UMR 8229, Collège de France, 11 place Marcelin Berthelot, F-75005 Paris. Courriel : caroline.mellot-draznieks@college-de-france.fr

Journée Scientifique et Professionnelle, le 6 octobre 2016:
« Cosmétiques et Parfums: naturels ? d'origine naturelle ? »
 Centre Pierre Guillaumat, rue du Docteur Schweitzer - 60200 Compiègne
 Coordonnées GPS : 49°24'00.98" N / 2°47'59.19" E

Programme et Plan d'accès
<http://chimie-experts.org/>

Bulletin d'inscription
<https://www.weezevent.com/naturalite>

Logos: utc, SECT, escom chimie

Des solides poreux comme macroligands solides

Un lien entre catalyse homogène et catalyse hétérogène

Résumé L'intégration de centres catalytiquement actifs sur un support solide sans perte de performance par rapport à la version en solution reste un défi majeur. Dans ce contexte, un support défini au niveau moléculaire en tant que macroligand, c'est-à-dire un solide agissant comme le ligand dans le complexe moléculaire correspondant, permet de créer un lien entre catalyse homogène et catalyse hétérogène. Les solides poreux tels que les « metal-organic frameworks » (MOF) et les polymères organiques poreux (POP) sont des candidats prometteurs. En utilisant une série de catalyseurs hétérogènes à base de MOF et de POP en tant que macroligands pour des complexes organométalliques hétérogénéisés, cet article montre que les catalyseurs homogènes et hétérogènes suivent la même corrélation linéaire entre l'effet électronique du ligand, décrit par la constante de Hammett, et l'activité catalytique. La conception rationnelle de nouveaux catalyseurs hétérogènes peut donc être guidée par des règles de la chimie moléculaire.

Mots-clés Catalyse hétérogène, catalyse moléculaire, « metal-organic frameworks », MOF, polymères organiques poreux, constante de Hammett.

Abstract **Macroligands-like porous solids: a bridge between homogeneous and heterogeneous catalysis**
The integration of catalytically active centers into a solid support without loss of performance compared to their homogeneous analogs is still a major challenge. In this context, a molecularly defined support as macroligand, i.e. a solid acting like the ligand in the corresponding molecular complex, can be considered as a key to bridge the gap between molecular and heterogeneous catalysis. Porous solids such as metal-organic frameworks (MOFs) and purely organic porous organic polymers (POPs) are appealing candidates. Using a series of heterogeneous catalysts based on MOFs and POPs as macroligands of organometallic complexes, this article shows that both homogeneous and heterogenized catalysts follow the same linear correlation between the electronic effect of the ligand, described by the Hammett parameter, and the catalytic activity. The rational design of novel heterogeneous catalysts can thus be guided by rules from molecular chemistry.

Keywords Heterogeneous catalysis, molecular catalysis, metal-organic frameworks, MOF, porous organic polymers, Hammett parameter.



Catalyse homogène ou hétérogène, un fossé historique et culturel

Le domaine de la catalyse se scinde historiquement entre les catalyseurs homogènes, molécules dissoutes en phase liquide, et les catalyseurs hétérogènes, solides insolubles [1]. Des procédés catalytiques industriels existent à la fois pour des versions homogènes et hétérogènes de catalyseurs, avec chacun leurs avantages et inconvénients.

Historiquement, les catalyseurs hétérogènes ont été principalement développés pour des applications en pétrochimie, en phase gaz, souvent dans des conditions drastiques de température et pression. Les zéolithes se sont révélées imbattables comme catalyseurs acides pour le craquage de coupes pétrolières et des métaux comme le platine, sous forme nanoparticulaire supportée sur des oxydes, pour le reformage [2].

Les propriétés mécaniques de ces solides permettent leur mise en forme (billes, extrudés) et leur mise en œuvre dans des procédés continus. Leur grande stabilité, en plus de leur activité, est une des clés de leur succès car elle permet leur régénération par des traitements thermiques ou chimiques.

La catalyse homogène regroupe quant à elle des espèces actives organiques, organométalliques et enzymatiques. Plus précisément, les catalyseurs organométalliques homogènes sont souvent formés de ligands organiques, sophistiqués comme des phosphines fonctionnalisées, et de métaux de transition, ce qui entraîne un coût de production relativement important. Du point de vue des procédés, ils sont appliqués en réacteur de type batch en phase liquide pour des transformations chimiques à haute valeur ajoutée [3]. Cependant, du fait de leur caractère soluble, leur séparation et leur recyclage sont difficiles à mettre en œuvre, ce désavantage étant largement compensé par leur grande réactivité (impliquant une quantité très faible de catalyseur) et la forte valeur ajoutée des produits formés.

En recherche fondamentale, la fracture entre catalyse homogène (par des espèces moléculaires) et hétérogène (par des oxydes ou des particules/agrégats/alliages de métaux supportés sur des oxydes) est également très marquée, mais de nouvelles tendances émergent à l'interface, comme la catalyse par des atomes isolés (atomes métalliques isolés sur des oxydes) [4].

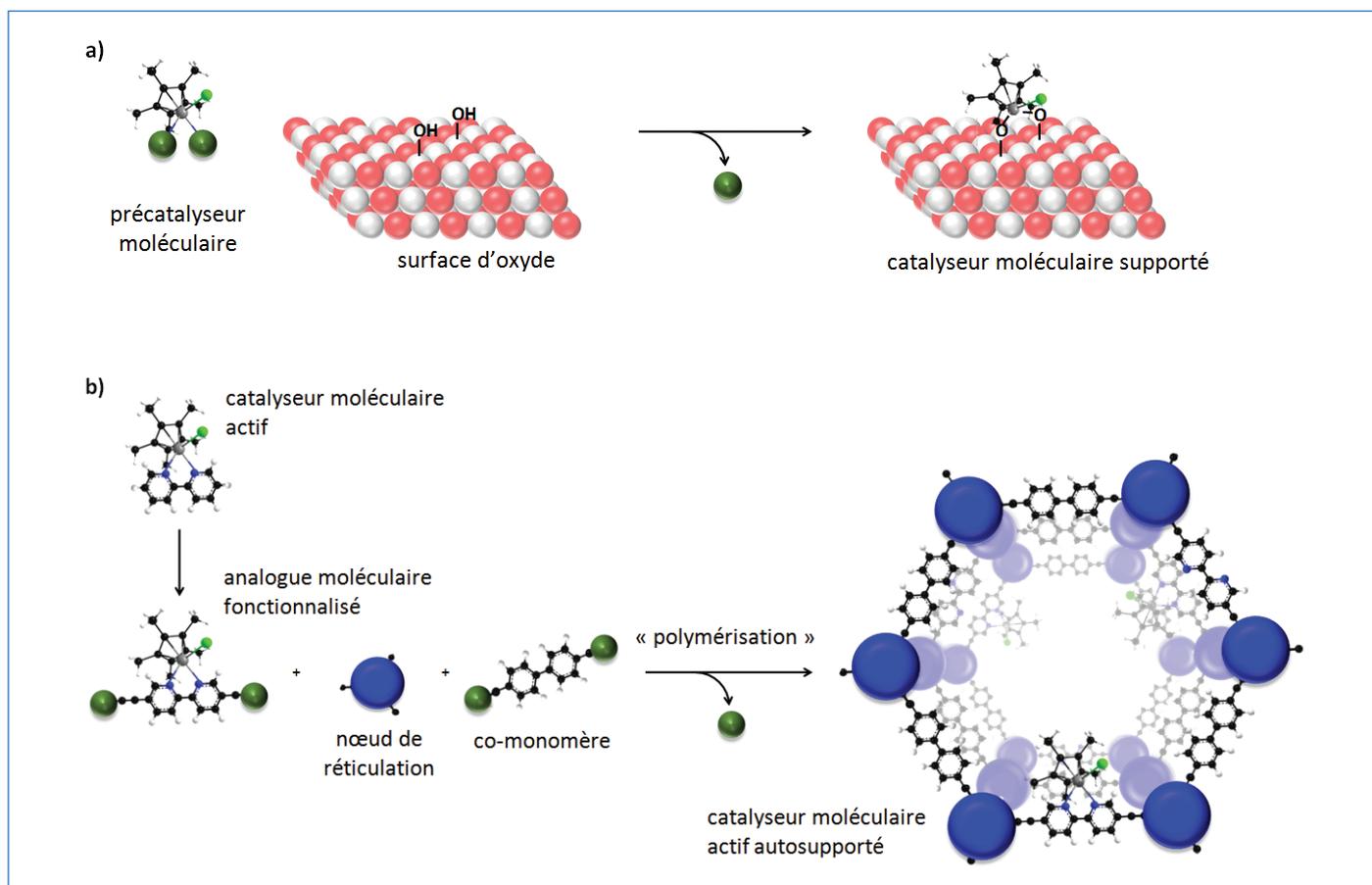


Figure 1 - Hétérogénéisation de catalyseurs moléculaires : stratégies (a) COMS sur des surfaces d'oxyde versus (b) macroligands solides poreux pour des catalyseurs moléculaires autosupportés.

Dans le contexte de la synthèse de molécules cibles à forte valeur ajoutée (chimie fine, pharmacie, agrochimie), de nouveaux catalyseurs hétérogènes ne seront valorisables que s'ils permettent une rupture par rapport à leurs équivalents homogènes, comme l'obtention d'une nouvelle réactivité et/ou d'une nouvelle sélectivité non atteignable par catalyse moléculaire [5].

Reprenant les avantages des deux grands types de catalyse, un défi pour la chimie fine reste donc le développement de nouveaux catalyseurs hétérogènes permettant recyclage et procédés continus avec le même degré de sophistication dans la conception et de compréhension des mécanismes que ceux atteints pour des catalyseurs moléculaires. Pourquoi alors ne pas envisager un catalyseur hétérogène comme une version « solidifiée », organisée spatialement, autosupportée d'un catalyseur homogène moléculaire ?

Des stratégies pour hétérogénéiser des catalyseurs moléculaires

En plus de la séparation facile des produits et de la recyclabilité, le greffage de catalyseurs sur une surface permettrait d'isoler ces centres actifs les uns des autres, de minimiser l'interaction entre eux, d'empêcher une éventuelle décomposition multi-métallique et de favoriser ainsi le maintien de conditions catalytiques optimales. Afin d'accroître la charge en masse des catalyseurs hétérogénéisés, des matériaux méso- et microporeux ont été étudiés en tant que supports avec des rapports surface/volume élevés.

Une première stratégie d'immobilisation de catalyseurs moléculaires est l'encapsulation des espèces actives par des interactions non covalentes dans les pores du solide support,

par synthèse directe ou par imprégnation post-synthétique. Cependant, les interactions plus ou moins faibles entre le catalyseur et le support peuvent donner lieu à de la lixiviation en cours de réaction suite à des interactions compétitives du substrat ou du solvant ou à un effet de la température.

La mise en œuvre d'un greffage covalent, basé sur des réactions de chimie organique ou organométallique traditionnelles transposées aux interfaces (ici liquide-solide), permet alors de lier de façon irréversible les catalyseurs moléculaires aux surfaces des supports.

Les supports poreux de type oxydes (alumine, silice, aluminosilicate) sont certainement les plus utilisés en catalyse. Cependant, la post-modification des zéolithes microporeuses est limitée à l'échange de cations ou à la silanation. En outre, les zéolithes pâtissent également d'une limitation drastique de la taille de leurs pores qui ne permet pas l'accessibilité à un catalyseur organométallique et peut limiter la diffusion des substrats et produits de réaction. Parmi les autres matériaux poreux, les silicates mésoporeux tels que MCM-41 et SBA-15 sont largement employés comme supports de catalyseurs. Utilisant ces supports siliciques, la technique de greffage de complexes moléculaires, connue sous le nom de chimie organométallique de surface (COMS), a été développée par Jean-Marie Basset dans les années 1980. Elle repose sur la liaison directe d'espèces organométalliques avec des supports oxyde *via* les hydroxyles de surface (Si-OH) afin d'obtenir des catalyseurs hétérogènes à site unique (figure 1a) [6-7].

Par ailleurs, d'autres applications de complexes organométalliques ont également été rapportées en catalyse asymétrique, en particulier par l'équipe de Sir John Meurig Thomas, soit *via* des liaisons non covalentes entre les catalyseurs moléculaires et les hydroxyles de surface, soit par silanation du ligand du

catalyseur et réaction avec le support. Des sélectivités améliorées ont été obtenues en comparaison aux homologues homogènes pour des réactions d'hydrogénation asymétrique grâce au confinement des sites actifs au sein des pores des solides [8]. Cependant, les parois de ces silices présentent une distribution désordonnée des groupes hydroxyle de surface, qui servent de point d'ancrage aux sites actifs introduits, limitant le contrôle de la distribution des sites actifs et de leur environnement même si des avancées ont été faites dans la caractérisation à l'échelle moléculaire de complexes organométalliques immobilisés sur des silices [9]. La diversité de ces matériaux inorganiques est également relativement limitée en termes de composition et de structure poreuse.

Les interactions entre le site actif hétérogénéisé et la surface, la réactivité de la surface elle-même, le contrôle de l'environnement et de la distribution des sites ainsi que la compréhension des mécanismes à l'échelle moléculaire restent encore autant de verrous à lever.

Un solide poreux comme macroligand

Une stratégie alternative à la COMS consiste non plus à greffer le catalyseur sur la surface d'un solide, mais à utiliser le catalyseur moléculaire cible comme une brique élémentaire pour construire le solide. Le catalyseur garde ici son caractère moléculaire tout en étant hétérogénéisé. Dans cette approche, le solide défini à l'échelle moléculaire devient le ligand du cation métallique dans le catalyseur organométallique, analogue au ligand organique dans le complexe moléculaire : c'est un macroligand solide. Le concept de macroligand est défini en chimie organique comme étant une macromolécule composée d'au moins neuf unités de répétition (oligomères) ayant une forte affinité pour les cations métalliques [10].

Dans notre interprétation de ce concept, le solide est formé par la répétition d'unités moléculaires (monomères), dont l'une est le complexe catalytique fonctionnalisé, qui polymérisent autour de nœuds de réticulation pour former une structure poreuse (figure 1b).

La variabilité de la méthodologie permet l'utilisation de co-monomères afin de diluer la charge en sites actifs, pour obtenir des sites rigoureusement isolés, et introduire des fonctionnalités additionnelles. Par ailleurs, la nature des nœuds de réticulation, espèces organiques ou inorganiques, permet d'obtenir des catalyseurs hétérogènes soit purement organiques, soit hybrides organiques-inorganiques, étendant encore la versatilité de la méthode.

La structure locale du solide macroligand influence les propriétés du cation métallique actif (activité, sélectivité) comme celle d'un ligand organique dans un complexe organométallique moléculaire. Contrairement aux oxydes poreux sur les parois desquelles le catalyseur est greffé, le complexe actif forme lui-même le réseau dont les murs ont une épaisseur équivalente à un atome. La densité massique et volumique de sites actifs est donc démultipliée.

Deux grandes familles de solides poreux polymères ouvrent ainsi des perspectives pour la préparation de macroligands solides : les « metal-organic frameworks » (MOF) et les polymères organiques poreux (POP).

Les MOF sont des solides hybrides organiques-inorganiques uniques à deux ou trois dimensions, formés par autoassemblage de cations métalliques agissant en tant que nœuds avec des ligands organiques polytopiques pontants [11]. Par analogie avec les zéolithes, cette approche SBU (unité de

construction secondaire) de la construction de MOF permet de concevoir des géométries de réseau spécifiques à l'échelle nanométrique avec des structures de pores particulières. Contrairement aux zéolithes, pour lesquelles il existe un nombre relativement limité de structures, les MOF exploitent la polyvalence de la chimie de coordination combinée à des bibliothèques de ponts organiques polytopiques et des ligands terminaux (halogénures, hydroxyles...), ce qui permet de concevoir une variété presque infinie de structures. L'attractivité des MOF réside essentiellement dans leur architecture cristalline bien caractérisée et leur grande capacité d'adsorption [12-13].

La chimie des MOF a vu l'intérêt de la communauté scientifique internationale croître de façon exponentielle depuis le début des années 2000. Même si une étape cruciale a été récemment franchie vers l'industrialisation des MOF (voir encadré), leur coût et leur stabilité, liés à la sophistication de leur structure, les prédestinent à des applications à forte valeur ajoutée, comme par exemple la catalyse pour la chimie fine.

Les POP sont des solides poreux insolubles purement organiques [14] parmi lesquels figurent les « conjugated microporous polymers » (CMP) développés initialement par Andrew I. Cooper [15] et basés sur une répétition de cycles benzéniques liés par des ponts éthynyle. Les POP présentent de grandes capacités d'adsorption liées à leur porosité intrinsèque mais, à l'inverse des MOF, ils sont amorphes. Par contre, leur réseau formé uniquement de liaisons C-C leur confère une stabilité chimique plus grande que celle des MOF formés par des liaisons métal-carboxylate. Ces deux familles de solides, MOF et POP, présentent des porosités interconnectées et ajustables et peuvent être fonctionnalisées par des réactions de chimie organique et organométallique traditionnelles.

Catalyse organométallique avec des macroligands solides

Pour concevoir des macroligands, les structures poreuses formées par la répétition d'un motif de coordination comme la bipyridine présentent un grand intérêt, dans la mesure où les molécules de bipyridine sont largement utilisées comme ligand chélatant en catalyse homogène. Nous avons donc préparé une série de catalyseurs hétérogènes à base de CMP et de MOF construits autour de la bipyridine et utilisé ces derniers comme macroligands pour des complexes organométalliques. Les polymères poreux nommés BpyMP-1 et BpyMP-2 ont été synthétisés par couplage de type Sonogashira entre un mélange des monomères dihalogénés bipyridine et biphényle combiné à un nœud triéthynylbenzène (BpyMP-1) ou tétrakis(éthynylphényl)méthane (BpyMP-2). Par la suite, ces structures ont été fonctionnalisées au niveau des motifs bipyridine par un complexe Cp^*Rh (Cp^* : pentaméthylcyclopentadiényle) pour obtenir le catalyseur final (figure 2 p. 22) [16]. Les MOF UiO-67(Zr) et MOF-253(Al) ont été préparés par synthèse directe solvothermale utilisant des sels précurseurs des nœuds inorganiques correspondants et un mélange de ligands biphényldicarboxylique et bipyridinedicarboxylique (figure 3 p. 23). Les catalyseurs hétérogènes ainsi obtenus ont montré des activités (TOF : « turnover frequency ») très satisfaisantes pour la photoréduction du dioxyde de carbone en formiate (méthanoate) en présence de $Ru(Bpy)_3^{2+}$ comme photosensibilisateur et de triéthanolamine comme donneur sacrificiel d'électrons sous irradiation de lumière visible

Vers l'industrialisation des MOF



Livraison de 150 kg de MOF fonctionnalisés issus du projet ProDIA.

Le CNRS joue un rôle central dans deux projets collaboratifs d'envergure financés par l'Europe pour la production industrielle de MOF pour l'adsorption et la catalyse.

Tout d'abord le projet ProDIA, qui a reçu un financement du programme de recherche et d'innovation Horizon 2020 de l'Union

européenne (convention de subvention n° 685727), a permis le développement d'une ligne pilote de production de MOF de 150 kg/jour qui comprend également une ligne d'extrusion-façonnage pour la production de granulés de 1 à 5 mm. Contrairement à la synthèse de MOF de laboratoire habituelle utilisant des solvants organiques toxiques, les procédés de synthèse et de mise en forme utilisent exclusivement de l'eau, ce qui permet leur application dans des dispositifs médicaux et de purification de l'air⁽¹⁾.

Le projet H-CCAT, également financé par le programme Horizon 2020 (convention de subvention n° 720996), vise la production à grande échelle de catalyseurs MOF et leur utilisation dans la synthèse industrielle de produits pharmaceutiques⁽²⁾.

Les efforts de recherche et de développement sur ces deux projets sont coordonnés respectivement pour le CNRS par David Farrusseng et Jérôme Canivet, chercheurs à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON). La mise à l'échelle industrielle de la production de MOF s'effectue en étroite collaboration avec la plateforme lyonnaise d'innovation Axel'One⁽³⁾.

Aujourd'hui, la disponibilité d'une variété de MOF stables à l'échelle pilote laisse entrevoir pour demain des applications de masse telles que le refroidissement des data centers, la purification de l'air et le stockage embarqué du gaz naturel ou de l'hydrogène, ainsi que l'intensification de procédés catalytiques pour la chimie fine.

(1) www.prodia-mof.eu

(2) <http://h-ccat.eu>

(3) <https://axel-one.com>

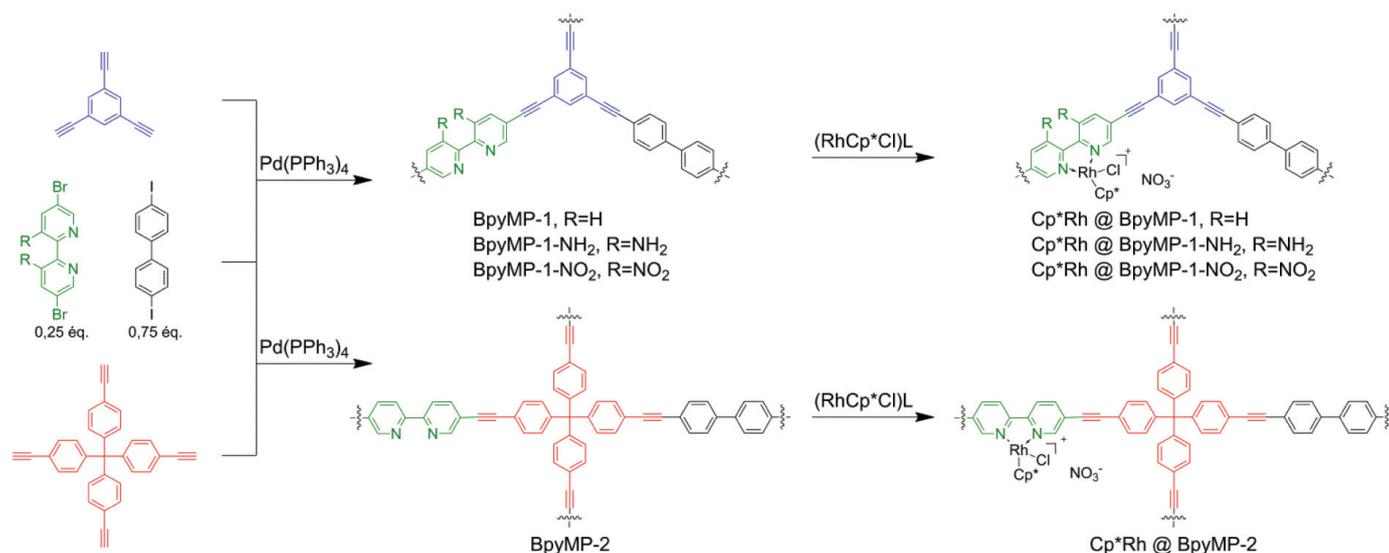


Figure 2 - Synthèse des catalyseurs BpyMP-1 et BpyMP-2 comprenant différents monomères bipyridine fonctionnalisés comme site de coordination du rhodium (adapté de [16]).

(figure 3). Cependant aucune rationalisation de leur activité avec leurs propriétés structurales et texturales (porosité) ne pouvait être établie [17]. En effet, le MOF UiO-67 ayant les plus petits pores a montré une plus grande activité que le MOF-253 et les polymères poreux présentent des activités quatre fois supérieures aux MOF en ayant pourtant des porosités identiques.

Décrire et comprendre pour mieux concevoir à l'échelle moléculaire

Afin d'établir une relation entre la nature des catalyseurs hétérogènes MOF et CMP et leur efficacité catalytique,

nous sommes revenus à la structure moléculaire des macro-ligands et nous avons démontré pour la première fois que des catalyseurs similaires à base de bipyridine tant homogènes qu'hétérogénéisés suivent la même corrélation linéaire entre l'effet électronique du ligand, décrit par la constante de Hammett, et l'activité catalytique (figure 4). En chimie moléculaire, les effets électroniques des substituants sont généralement décrits à l'aide de la constante de Hammett (σ), dont les valeurs sont tabulées et permettent de comparer directement l'influence au niveau moléculaire de différents groupements fonctionnels sur la vitesse de réaction [18]. La théorie montre que les effets électroniques du substituant sont additifs et offrent donc une grande latitude de variations.

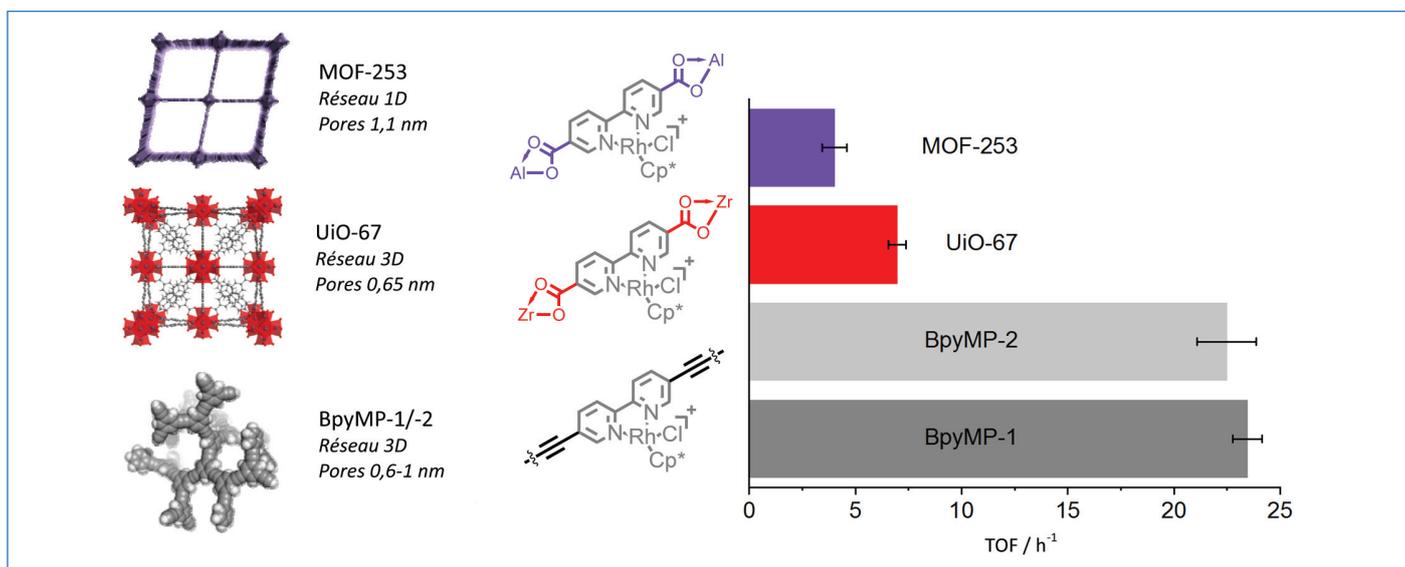


Figure 3 - Photoréduction de CO_2 en formate catalysée par un complexe de rhodium hétérogénéisé *via* un macroligand. La réaction catalysée par environ $0,2 \mu\text{mol}$ de Rh en présence de $\text{Ru}(\text{Bpy})_3^{2+}$ ($2 \mu\text{mol}$) a lieu dans un mélange acétonitrile : triéthanolamine (5:1, v/v) saturé en dioxyde de carbone, à température ambiante, sous irradiation par une lampe au mercure équipée d'un filtre coupe-bande UV 420 nm et d'un filtre IR à base d'eau, coupure à 950 nm avec une distance de travail de 10 cm.

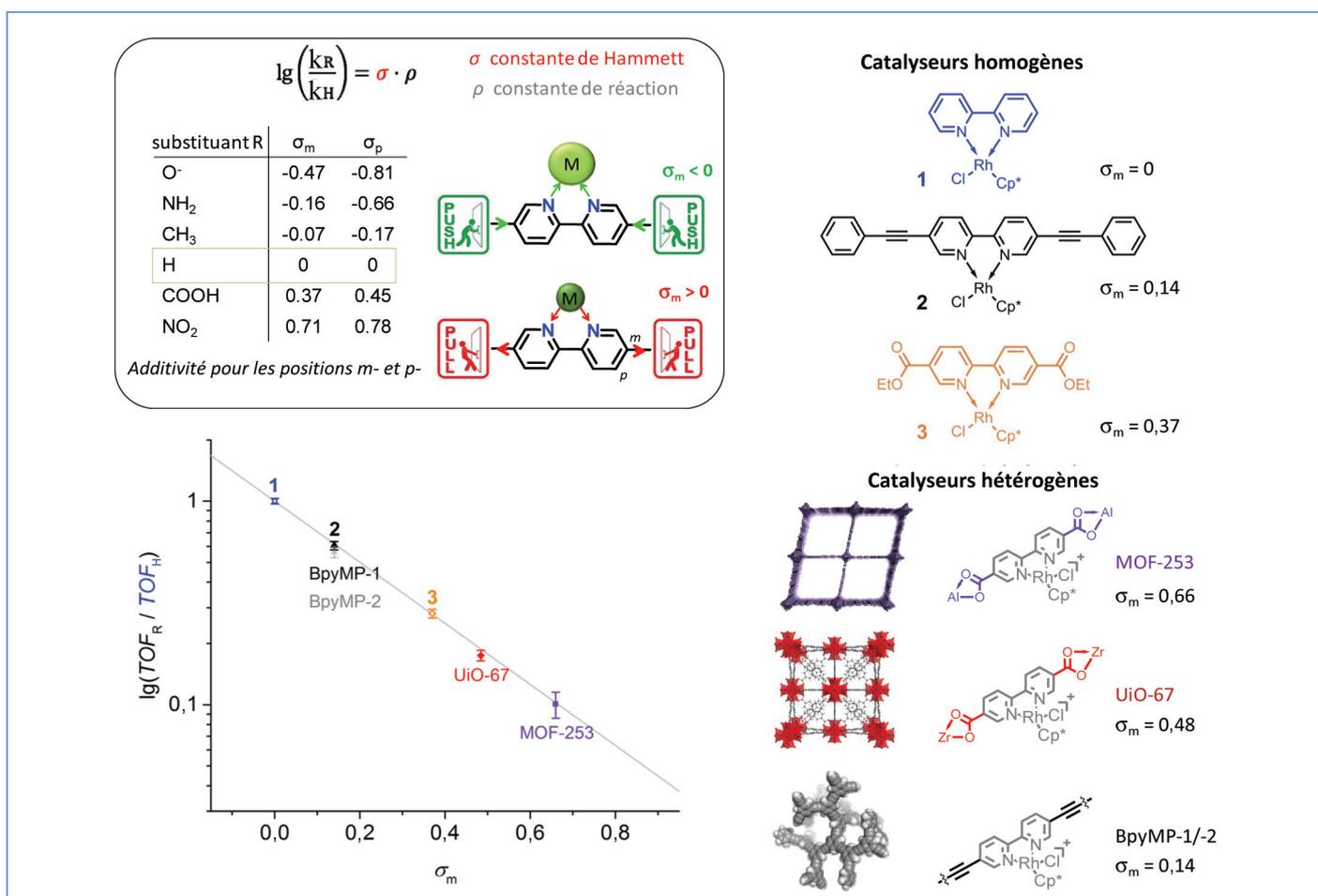


Figure 4 - Corrélation linéaire entre activité catalytique (TOF) des catalyseurs homogènes (1, 2 et 3) et hétérogènes (MOF-253, UiO-67 et BpyMP-1/-2) et les valeurs des constantes de Hammett des (macro)ligands correspondants (σ). Les valeurs σ_m non tabulées des métaux-carboxylates dans UiO-67 ($\text{Zr-O}_2\text{C}$, $\sigma_m = 0,48$) et MOF-253 ($\text{Al-O}_2\text{C}$, $\sigma_m = 0,66$) ont été déterminées grâce à la corrélation linéaire entre le nombre d'onde de la vibration CO et la constante de Hammett correspondante établie pour des complexes $\text{Re}(\text{CO})$ et $\text{Ru}(\text{CO})$ moléculaires et supportés dans les polymères BpyMP (adapté de [16]).

La corrélation entre activité et constante de Hammett met ici en évidence l'impact crucial de l'environnement électronique local entourant le centre catalytique actif par rapport à la structure à plus large échelle du support poreux (porosité, dimensionnalité, conjugaison).

Par ailleurs, la tendance linéaire unique qui relie le TOF et la valeur de σ du ligand, suivie à la fois par les espèces homogènes en solution et hétérogénéisées, démontre l'absence de limitation diffusionnelle dans les macroligands poreux utilisés. La corrélation établie montre que dans ce type de catalyse,

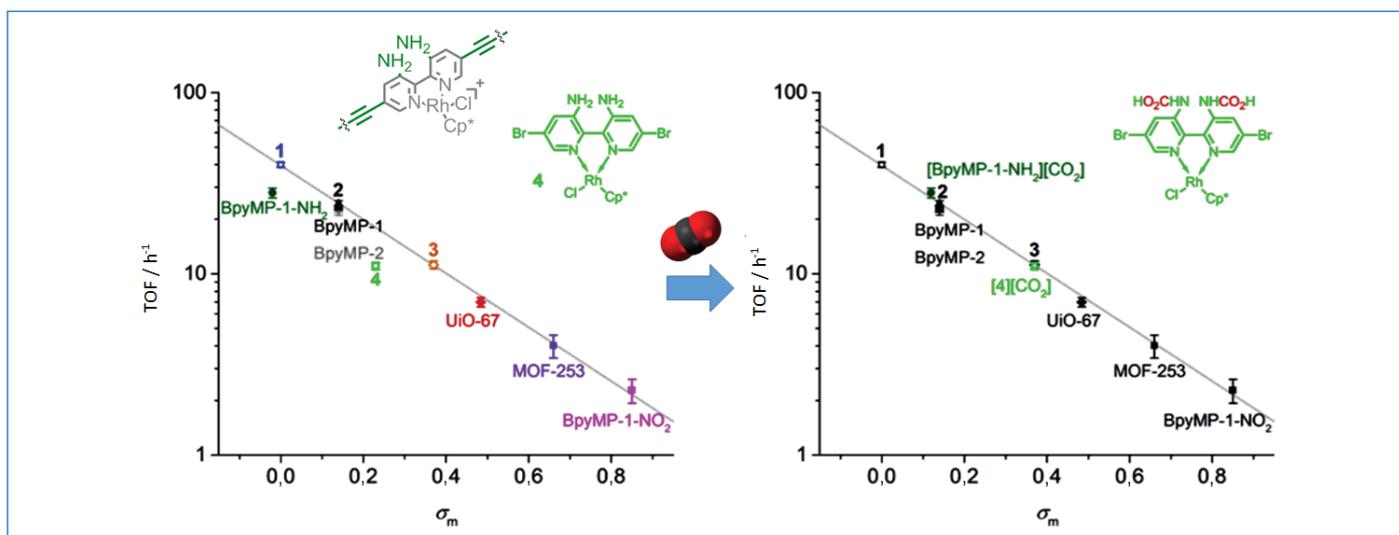


Figure 5 - Corrélation linéaire comme guide pour la conception rationnelle de macroligands et mise en lumière d'une réactivité inattendue (adapté de [19]).

une constante de Hammett faible (voire idéalement négative) donnerait accès à une activité élevée. Dans ce sens, les MOF, qui présentent une constante de Hammett de +0,5 à +0,6 due aux groupements carboxylate, apparaissent être de moins bons candidats que les CMP avec une constante de Hammett de seulement +0,14 liée aux groupements éthyne.

Quand la conception rationnelle se heurte à une réactivité inattendue

En nous basant sur l'additivité des constantes de Hammett, un CMP fonctionnalisé par un groupement électrodonneur amino ($\sigma = -0,16$) a été préparé afin d'obtenir un macroligand (BpyMP-1-NH₂) dont la constante de Hammett globale serait de -0,02. Cependant, la comparaison des activités mesurées en fonction de cette valeur de constante de Hammett a mis en évidence la réaction des groupes amino libres avec le CO₂ dissous (formation de groupements carbamate, -NHC(O)OH) dans le milieu. Cette hypothèse a été corroborée par l'étude d'un catalyseur homogène également fonctionnalisé par des groupes amino (figure 5).

En effet, les activités reportées en prenant en compte la constante de Hammett d'un groupe NH₂ dévient de la droite établie. En revanche, l'utilisation d'une contribution correspondant à un groupement carbamate pour le calcul de la constante de Hammett globale des ligands aminés (complexe 4) et des macroligands solides équivalents (BpyMP-1-NH₂) a permis l'alignement parfait des nouveaux points sur la droite de corrélation. Au-delà d'anticiper l'activité d'un nouveau macroligand conçu en suivant la tendance linéaire établie, l'utilisation de la constante de Hammett corrélée à l'activité catalytique a permis de mettre en évidence une réactivité inattendue des (macro)ligands dans les conditions catalytiques.

Le principe d'utilisation de la constante de Hammett comme guide pour la conception rationnelle de macroligands a été également appliqué à la réaction de réduction de cétones par transfert hydrogénéant [19]. Dans ce cas, le catalyseur conçu à partir du macroligand ayant la plus faible constante de Hammett (BpyMP-1-NH₂) a montré la performance catalytique la plus élevée, comme anticipé par la corrélation entre l'activité et la constante de Hammett calculée pour le macroligand.

Une infinité de structures pour des catalyseurs toujours plus performants

Ainsi, dans deux réactions catalytiques, les solides poreux utilisés pour hétérogénéiser un catalyseur moléculaire ont présenté un effet électronique, influençant l'activité catalytique, identique à celui d'un ligand moléculaire analogue. Les MOF et les POP peuvent donc bien servir de macroligands pour la conception de catalyseurs hétérogènes. L'utilisation de la constante de Hammett comme descripteur de la structure électronique du macroligand solide, corrélée à l'activité catalytique, a permis de donner des indications sur la contribution de la limitation de la diffusion à l'intérieur du réseau poreux, ou encore sur la réactivité inattendue des groupements fonctionnels au niveau du macroligand.

La conception rationnelle à l'échelle moléculaire de catalyseurs hétérogènes efficaces peut désormais atteindre un degré de sophistication proche de celui développé pour des catalyseurs moléculaires tout en bénéficiant des avantages des solides en termes de recyclabilité et de mise en œuvre dans des procédés continus. Pour l'instant, les activités catalytiques et sélectivités obtenues restent au moins égales à celles des équivalents moléculaires, mais nul doute que les développements actuels dans le domaine des MOF et des polymères poreux permettront d'atteindre des performances encore inégalées avec pour seule limite la capacité synthétique à préparer leurs briques élémentaires.

[1] Olivier-Bourbigou H. *et al.*, The pivotal role of catalysis in France: selected examples of recent advances and future prospects, *ChemCatChem*, Special issue: French Conference on Catalysis, **2017**, 9, p. 2029.

[2] *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp (eds), Wiley-VCH, **2008**.

[3] Bhaduri S., Mukesh D., Chemical industry and homogeneous catalysis, in *Homogeneous Catalysis*, S. Bhaduri, D. Mukesh (eds), John Wiley & Sons, **2014**, p. 1-12.

[4] Yang X.-F. *et al.*, Single-atom catalysts: a new frontier in heterogeneous catalysis, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, 46, p. 1740.

[5] Hübner S., De Vries J.G., Farina V., Why does industry not use immobilized transition metal complexes as catalysts?, *Adv. Synth. Catal.*, **2016**, 358, p. 3.

[6] Copéret C. *et al.*, Bridging the gap between industrial and well-defined supported catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57, p. 6398.

[7] Pelletier J.D.A., Basset J.-M., Catalysis by design: well-defined single-site heterogeneous catalysts, *Acc. Chem. Res.*, **2016**, 49, p. 664.

[8] Thomas J.M., Raja R., Exploiting nanospace for asymmetric catalysis: confinement of immobilized, single-site chiral catalysts enhances enantioselectivity, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, *41*, p. 708.

[9] Romanenko I. *et al.*, Iridium(II)/N-heterocyclic carbene hybrid materials: surface stabilization of low-valent iridium species for high catalytic hydrogenation performance, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, p. 12937.

[10] Pomogailo A.D., Woźniak D., Synthesis and structure of macromolecular metal complexes, in *Macromolecule-Metal Complexes*, F. Ciardelli, E. Tsuchida, D. Wöhrle (eds), Springer-Verlag, **1996**, p. 11-129.

[11] Férey G., Hybrid porous solids: past, present, future, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, p. 191 ; Férey G., Les nouveaux solides poreux ou le miracle des trous, *L'Act. Chim.*, **2007**, *304*, p. 1.

[12] Schoedel A., Ji Z., Yaghi O.M., The role of metal-organic frameworks in a carbon-neutral energy cycle, *Nat. Energy*, **2016**, *1*, p. 16034.

[13] Duan J., Jin W., Kitagawa S., Water-resistant porous coordination polymers for gas separation, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *332*, p. 48.

[14] Tan L., Tan B., Hypercrosslinked porous polymer materials: design, synthesis, and applications, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*, p. 3322.

[15] Cooper A.I., Conjugated microporous polymers, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, p. 1291.

[16] Wisser F.M., Berruyer P., Cardenas L., Mohr Y., Quadrelli E., Lesage A., Farrusseng D., Canivet J., Hammett parameter in microporous solids as macroligands for heterogenized photocatalysts, *ACS Catal.*, **2018**, *8*, p. 1653.

[17] Paille G., Fontecave M., Mellot-Draznieks C., Réduction du CO₂ dans des matériaux à charpentes hybrides : contrôle de l'absorption de lumière et incorporation de catalyseurs moléculaires, *L'Act. Chim.*, **2016**, *408-409*, p. 64.

[18] Hansch C., Leo A., Taft R.W., A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters, *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, p. 165.

[19] Wisser F.M., Mohr Y., Quadrelli E.A., Farrusseng D., Canivet J., Microporous polymers as macroligands for Cp*Rh transfer hydrogenation catalysts, *ChemCatChem*, **2018**, *10*, p. 1778.

Jérôme CANIVET*,
Chargé de recherche au CNRS à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON, UMR 5256), Université Claude Bernard Lyon 1.
Il a reçu le prix Jeune chercheur 2018 de la division Catalyse de la Société Chimique de France.
Florian M. WISSER,
Postdoctorant à IRCELYON, récipiendaire d'une bourse Momentum 2018 du CNRS.



J. Canivet

* jerome.canivet@ircelyon.univ-lyon1.fr
Twitter : @MOFs_IRCELYON

CHIMIE ET...

Une collection intelligente à vocation pédagogique
à mettre en toutes les mains !!



Commandez en ligne sur laboutique.edpsciences.fr

edp sciences

Classification Périodique

légende

masse atomique en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (1)

numéro atomique

nom

symbole (2)

notes : (1) basé sur le ^{12}C

(2) état physique du corps pur simple à 25°C et 1,013 bar :

Fe = solide ; O = gaz ; Br = liquide ; Te = préparé par synthèse

période	Classification Périodique																																															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																														
I	1 1,0 H Hydrogène																	2 4,0 He Hélium																														
II	3 6,9 Li Lithium	4 9,0 Be Béryllium											5 10,8 B Bore	6 12,0 C Carbone	7 14,0 N Azote	8 16,0 O Oxygène	9 19,0 F Fluor	10 20,2 Ne Néon																														
III	11 23,0 Na Sodium	12 24,3 Mg Magnésium											13 27,0 Al Aluminium	14 28,1 Si Silicium	15 31,0 P Phosphore	16 32,1 S Soufre	17 35,5 Cl Chlore	18 39,9 Ar Argon																														
IV	19 39,1 K Potassium	20 40,1 Ca Calcium	21 45,0 Sc Scandium	22 47,9 Ti Titane	23 50,9 V Vanadium	24 52,0 Cr Chrome	25 54,9 Mn Manganèse	26 55,8 Fe Fer	27 58,9 Co Cobalt	28 58,7 Ni Nickel	29 63,5 Cu Cuivre	30 65,4 Zn Zinc	31 69,7 Ga Gallium	32 72,6 Ge Germanium	33 74,9 As Arsenic	34 79,0 Se Sélénium	35 79,9 Br Brome	36 83,8 Kr Krypton																														
V	37 85,5 Rb Rubidium	38 87,6 Sr Strontium	39 88,9 Y Yttrium	40 91,2 Zr Zirconium	41 92,9 Nb Niobium	42 95,9 Mo Molybdène	43 99 Tc Technétium	44 101,1 Ru Ruthénium	45 102,9 Rh Rhodium	46 106,4 Pd Palladium	47 107,9 Ag Argent	48 112,4 Cd Cadmium	49 114,8 In Indium	50 118,7 Sn Étain	51 121,8 Sb Antimoine	52 127,6 Te Tellure	53 126,9 I Iode	54 131,3 Xe Xénon																														
VI	55 132,9 Cs Césium	56 137,3 Ba Baryum	57 138,9 La Lanthane	72 178,5 Hf Hafnium	73 180,9 Ta Tantale	74 183,9 W Tungstène	75 186,2 Re Rhénium	76 190,2 Os Osmium	77 192,2 Ir Iridium	78 195,1 Pt Platine	79 197,0 Au Or	80 200,6 Hg Mercure	81 204,4 Tl Thallium	82 207,2 Pb Plomb	83 209,0 Bi Bismuth	84 210 Po Polonium	85 210 At Astate	86 222 Rn Radon																														
VII	87 223 Fr Francium	88 226 Ra Radium	89 227 Ac Actinium	<table border="1"> <tr> <td>58 140,1 Ce Cérium</td> <td>59 140,9 Pr Praséodyme</td> <td>60 144,2 Nd Néodyme</td> <td>61 145 Pm Prométhium</td> <td>62 150,4 Sm Samarium</td> <td>63 152,0 Eu Europium</td> <td>64 157,3 Gd Gadolinium</td> <td>65 158,9 Tb Terbium</td> <td>66 162,5 Dy Dysprosium</td> <td>67 164,9 Ho Holmium</td> <td>68 167,3 Er Erbium</td> <td>69 168,9 Tm Thulium</td> <td>70 173,0 Yb Ytterbium</td> <td>71 175,0 Lu Lutétium</td> </tr> <tr> <td>90 232,0 Th Thorium</td> <td>91 231,0 Pa Protactinium</td> <td>92 238,0 U Uranium</td> <td>93 237,0 Np Neptunium</td> <td>94 242 Pu Plutonium</td> <td>95 243 Am Américium</td> <td>96 247 Cm Curium</td> <td>97 247 Bk Berkélium</td> <td>98 251 Cf Californium</td> <td>99 254 Es Einsteinium</td> <td>100 253 Fm Fermium</td> <td>101 256 Md Mendélévium</td> <td>102 254 No Nobélium</td> <td>103 257 Lr Lawrencium</td> </tr> </table>																	58 140,1 Ce Cérium	59 140,9 Pr Praséodyme	60 144,2 Nd Néodyme	61 145 Pm Prométhium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutétium	90 232,0 Th Thorium	91 231,0 Pa Protactinium	92 238,0 U Uranium	93 237,0 Np Neptunium	94 242 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 254 Es Einsteinium	100 253 Fm Fermium	101 256 Md Mendélévium	102 254 No Nobélium	103 257 Lr Lawrencium
58 140,1 Ce Cérium	59 140,9 Pr Praséodyme	60 144,2 Nd Néodyme	61 145 Pm Prométhium	62 150,4 Sm Samarium	63 152,0 Eu Europium	64 157,3 Gd Gadolinium	65 158,9 Tb Terbium	66 162,5 Dy Dysprosium	67 164,9 Ho Holmium	68 167,3 Er Erbium	69 168,9 Tm Thulium	70 173,0 Yb Ytterbium	71 175,0 Lu Lutétium																																			
90 232,0 Th Thorium	91 231,0 Pa Protactinium	92 238,0 U Uranium	93 237,0 Np Neptunium	94 242 Pu Plutonium	95 243 Am Américium	96 247 Cm Curium	97 247 Bk Berkélium	98 251 Cf Californium	99 254 Es Einsteinium	100 253 Fm Fermium	101 256 Md Mendélévium	102 254 No Nobélium	103 257 Lr Lawrencium																																			

(H Bépa, chimie PCSI)