

## Médailles de bronze du CNRS : nouvelles communications

Il est toujours instructif et enrichissant de se pencher sur les travaux de recherche les plus récents, produits par des chercheurs animés du frais enthousiasme de la découverte. C'est pourquoi *L'Actualité Chimique* est heureuse de publier, comme elle le fait chaque année, les travaux de médaillés de bronze du CNRS – ici trois médaillés 2007 (trois autres les rejoindront en janvier prochain) et un médaillé 2006. On peut saluer une présentation très pédagogique de travaux de chimie organique, ici de synthèse totale, une activité dont la difficulté et l'exigence scientifique sont si rarement appréciées par les non-spécialistes. Les matériaux sont brillamment représentés par de nouveaux progrès sur l'invention de nouveaux solides poreux, un domaine où l'excellente française est bien reconnue, et par l'exposé d'études *in situ* en conditions extrêmes qu'autorise l'utilisation du rayonnement synchrotron. Une nouvelle microscopie, basée sur les propriétés électrochimiques, est aussi présentée avec des perspectives d'applications à l'étude de cet irritant, mais universel, phénomène qu'est la corrosion.

Paul Rigny, rédacteur en chef

# Des solides hybrides poreux à flexibilité géante

Christian Serre

## Résumé

Les solides poreux constituent une importante famille de matériaux avec de nombreuses applications dans des domaines stratégiques tels que la catalyse ou la séparation des gaz et des liquides. Parmi eux, les solides hybrides constitués d'entités inorganiques (métaux de transition, terres rares...) et d'espaceurs organiques de type carboxylates, phosphonates... forment une nouvelle famille. En particulier émergent les composés hybrides flexibles dont l'ouverture des pores varie considérablement en présence de solvants, entre 40 et 230 % en volume selon la nature des interactions entre les espèces insérées et la charpente. Cela ouvre des perspectives considérables dans des domaines d'applications aussi variés que l'adsorption, la séparation ou la libération contrôlée de médicaments.

## Mots-clés

**Solides poreux, flexibilité, adsorption, libération contrôlée de médicaments.**

## Abstract

### Hybrid porous solids with high flexibility

Porous solids constitute an important class of materials with numerous applications in strategic domains such as catalysis or separation of gases and liquids. Among them, hybrid phases are a new class of solids built up from inorganic subunits (transition metals, lanthanides...) and organic linkers (carboxylates, phosphonates...). Particularly are emerging the hybrid flexible compounds whose cell volume vary considerably in the presence of solvents, between 40 and 230 % in volume, depending on the nature of interactions between the guest species and the framework. This paves the way for various applications such as adsorption and separation as well as the controlled delivery of drugs.

## Keywords

**Porous solids, flexibility, adsorption, controlled drug delivery.**

Les solides poreux sont des matériaux très importants sur le plan économique. Le chiffre d'affaires provenant de leurs applications directes (pétrochimie, chimie fine, catalyse, séparation...) ou indirectes représente près de 20 % du PNB des pays industrialisés [1]. Ces solides sont caractérisés à la fois par une charpente tridimensionnelle et par la présence de pores (cages ou tunnels) de dimensions à l'échelle nanométrique. Les cations métalliques de la charpente peuvent être substitués, en particulier par des métaux de transition. Cela modifie les propriétés acido-basiques, et parfois également les propriétés physiques (conductivité, magnétisme, optique) observées habituellement dans les phases inorganiques denses.

Si l'essentiel des applications actuelles concerne les charbons actifs ou les zéolithes, des aluminosilicates naturels ou synthétiques, la recherche s'est progressivement étendue aux métallophosphates, solides purement inorganiques, puis aux composés poreux hybrides. Leur structure est constituée d'entités inorganiques

(dimères, trimères, tétramères...) reliées par des liaisons fortes avec des groupements organiques possédant des fonctions complexantes de type carboxylates (ou phosphonates) (figure 1) [2-5]. Ainsi, la charpente de ces solides possède à

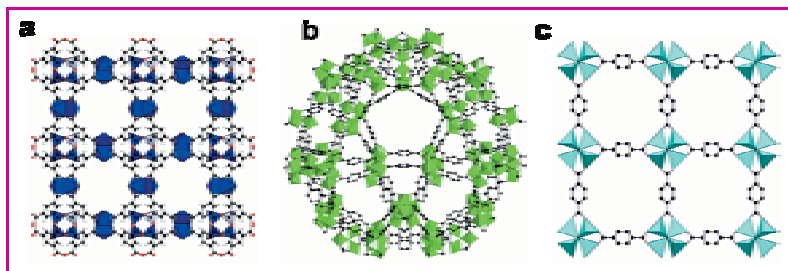


Figure 1 - Exemples de structures cristallographiques de solides poreux hybrides à base de dimères (a : HKUST-1), de trimères (b : MIL-101) et de tétramères métalliques (c : MOF-5).

Les polyèdres métalliques sont en bleu ou en vert, les atomes de carbones en noir (HKUST : Hong Kong University ; MIL : Matériau Institut Lavoisier ; MOF : Metal Organic Framework).

la fois des parties inorganiques et organiques dont les cavités sont occupées par des molécules d'eau et/ou de solvants faciles à extraire sans détérioration du squelette [6]. Cela se traduit par une stabilité thermique inférieure à celle des solides poreux inorganiques (typiquement 300 °C). En contrepartie, la densité des phases hybrides s'en trouve fortement diminuée, typiquement entre 0,2 et 1 g.cm<sup>-3</sup>, avec pour conséquence des surfaces spécifiques allant jusqu'à 4 500 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et des volumes poreux considérablement augmentés (< 2 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>).

Une autre particularité de certains solides hybrides est l'existence d'une flexibilité du réseau supérieure à celles rencontrées pour les phases purement inorganiques. Cela est dû généralement à l'utilisation de ligands organiques flexibles (chaînes aliphatiques), ou à la contraction des pores liée au départ de l'eau coordonnée au centre métallique, ce qui est courant dans les composés hybrides. Néanmoins, l'amplitude de la flexibilité mise en évidence est généralement limitée (typiquement 5 à 25 % en volume). Dans notre groupe, nous avons étendu ce concept de flexibilité par la synthèse et la caractérisation de phases hybrides avec une amplitude de gonflement d'une autre échelle, entre 40 et 230 %.

## Synthèse et structure des phases hybrides flexibles MIL-53

Le premier exemple de solide hybride à grande flexibilité est le carboxylate métallique poreux nommé MIL-53, obtenu en conditions hydrothermales, ayant pour formule M(OH)[O<sub>2</sub>C-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub>] (M = Al, Cr, Fe...). Sa structure est constituée de chaînes d'octaèdres reliées par des fonctions téréphthalates, conduisant à un réseau poreux mono-dimensionnel [7-8].

À température ambiante, le solide est hydraté et les pores sont fermés ; lorsque l'on déshydrate le matériau, les pores s'ouvrent et une porosité importante (~ 8 Å) devient accessible. La surface spécifique résultante est proche de 1 400 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. La variation de volume de maille entre la forme hydratée et la forme sèche est de l'ordre de 40 %. Cette transition s'effectue de manière remarquable, avec des mouvements atomiques supérieurs à 5 Å. L'étude de cette transition par thermodiffraction RX a permis de montrer qu'elle est totalement réversible (*figure 2*), avec un phénomène d'hystérésis lors de la désorption typique des phases flexibles. Par ailleurs, nous avons montré que l'ouverture des pores des composés MIL-53, en phase liquide ou vapeur, est fonction de la nature du solvant. Cela traduit bien sûr une adaptation géométrique de la structure à la taille de l'adsorbant, mais également une optimisation des interactions entre les molécules adsorbées et la charpente.

En présence d'eau, la contraction des pores s'explique principalement par la présence d'interactions par liaisons hydrogène entre la molécule d'eau et les groupements OH constitutifs des chaînes [8]. Nous verrons plus loin que ce phénomène n'est pas unique à l'eau et peut se manifester avec d'autres molécules polaires.

## Synthèse et structure des phases hybrides flexibles MIL-88

Dans un second temps, nous avons isolé une nouvelle famille de solides hybrides flexibles nommée MIL-88. Si la synthèse des phases MIL-53 s'effectue en conditions hydrothermales classiques, il n'en est pas de même pour les

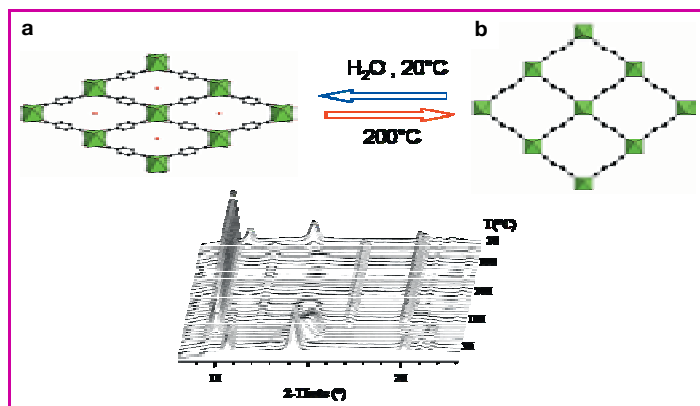


Figure 2 - En haut : respiration du composé MIL-53(Al, Cr) (a : forme hydratée ; b : forme sèche). En bas : thermodiffraction RX ( $\lambda \sim 1,79$  Å) du solide MIL-53(Cr) montrant la réversibilité de la respiration.

Les polyèdres métalliques sont en vert, les atomes de carbone en noir. Les formes sèches ou hydratées se caractérisent chacune par un ensemble de raies de diffraction qui lui est propre.

composés MIL-88. Notre objectif était de réaliser des phases hybrides à base de fer(III), élément peu coûteux et non toxique. Compte tenu de la tendance du fer(III) à former de l'oxyde en conditions hydrothermales, même en présence d'acide carboxylique, l'idée était d'utiliser des conditions douces avec des unités de construction à base de fer prédéfinies, et de les connecter par des fonctions dicarboxylates au cours de la synthèse pour former ainsi des phases hybrides poreuses à base de fer [9].

Nous avons porté notre choix sur l'acétate de fer(III). Ce dernier existe sous forme de trimères d'octaèdres, c'est-à-dire trois atomes de fer connectés par un oxygène central et par six fonctions carboxylates connectant deux à deux les atomes de fer (*figure 3*) ; une molécule d'eau terminale coordonnée à chaque atome de fer vient ensuite compléter la coordination octaédrique du métal. Afin de préserver l'intégrité des trimères au cours de la synthèse, nous avons utilisé des solvants organiques polaires (alcools, diméthylformamide, acétonitrile) à basse température. Cela nous a permis d'isoler les solides hybrides MIL-88A, B, C, D et MIL-89 à partir d'acides dicarboxyliques aliphatiques ou aromatiques (-A pour acide fumarique, -B pour acide téréphthalique, -C pour acide 2,6 naphtalènedicarboxylique, -D pour acide 4,4' biphenyldicarboxylique et MIL-89 pour l'acide trans,transmuconique) dont la charpente est construite à partir de cette entité trimère (*figure 4*) [10].

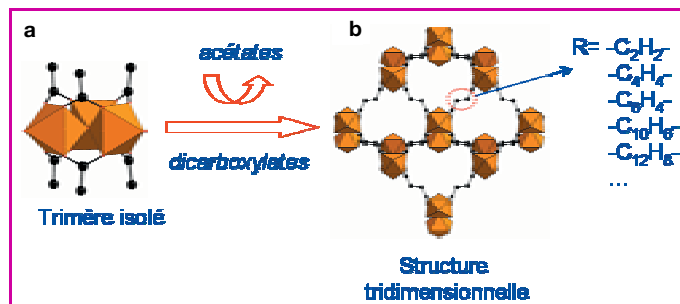


Figure 3 - Synthèse des phases hybrides MIL-88 et MIL-89.

a : Trimère dans l'acétate de fer ; b : Structure tridimensionnelle à base de trimères d'octaèdres avec un espaceur organique modulable. Les polyèdres métalliques sont en orange, les atomes de carbone en noir.

L'étude du comportement thermique de ces solides par diffraction RX a permis d'établir, avec l'aide de la simulation numérique, que ces composés sont flexibles avec des amplitudes de « respiration » considérables entre leur forme sèche et leur forme solvatée. Il en résulte des variations de volume de maille entre 85 et 230 % selon la nature de l'espaceur organique et le solvant choisi [11]. Il est paradoxal de constater que les formes sèches ne sont pas poreuses avec une taille de pores (tunnels) à peu près identique, quel que soit le ligand carboxylique utilisé. Par contre, le gonflement du solide hybride en phase liquide est fonction de la longueur de l'espaceur organique. Ainsi, la distance entre trimères dans la forme gonflée passe de 13,8 Å avec l'acide fumarique (MIL-88A) à 20,5 Å avec le ligand biphenyle (MIL-88D). La taille des pores des formes gonflées varie entre 7 Å pour le solide MIL-88A et 16 Å pour le composé MIL-88D. La réversibilité du gonflement a été étudiée par thermodiffraction RX (figure 4). Elle s'effectue de manière continue, sans rupture apparente de liaisons durant la respiration. Par ailleurs, de retour à température ambiante, le solide gonfle à nouveau par resolvatation, confirmant le caractère réversible de la respiration.

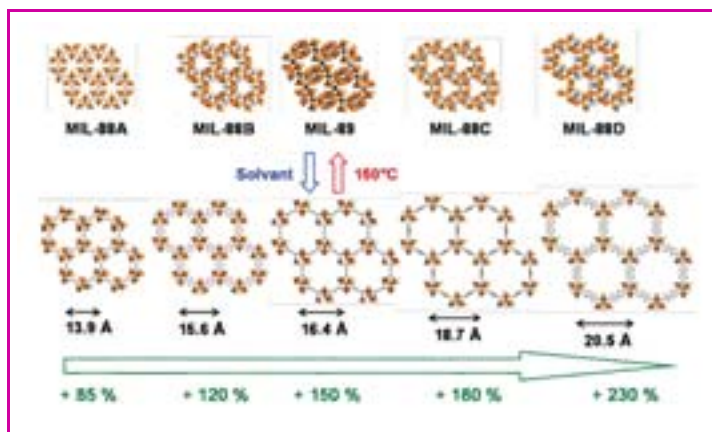


Figure 4 - Respiration des solides MIL-88A, B, C, D et MIL-89. L'amplitude de gonflement entre formes sèches (haut) et formes ouvertes (bas) est représentée en % en bas de la figure.

## Origine de la flexibilité

Comment expliquer une telle amplitude de gonflement sans qu'il y ait de cassure apparente de liaisons ? Prenons tout d'abord le cas des solides MIL-53. Ces derniers sont constitués de chaînes d'octaèdres reliées par des ponts dicarboxylates (figure 5a) ; l'examen des angles entre les fonctions carboxylates connectées aux centres métalliques et l'axe des chaînes inorganiques est très révélateur. Si le ligand carboxylate reste plan au cours de la respiration, ce dernier tourne de plusieurs degrés autour de l'axe des chaînes, permettant ainsi à la structure de changer l'ouverture de ses pores. Tout se passe comme si l'axe O-O des fonctions carboxylates jouait le rôle d'une rotule avec une rotation de la liaison C-C du carboxylate autour du cycle aromatique pour relaxer les contraintes dues à la contraction.

En ce qui concerne les composés MIL-88 et MIL-89, la situation est différente (figures 5b-c). En effet, si l'on regarde de près l'arrangement entre les trimères constitutifs de la structure, chaque trimère est relié à six autres trimères (trois en dessous et trois au-dessus) par les dicarboxylates, ce qui

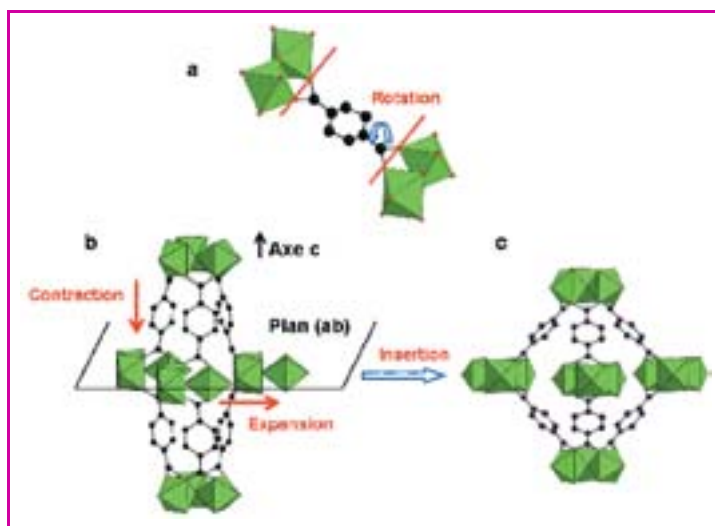


Figure 5 - Schéma explicatif de la flexibilité dans les phases hybrides MIL-53 (a) et MIL-88B (b et c).

conduit à la formation de cages bipyramidales de trimères. Au sein de ces cages, la connexion entre trimères s'effectue uniquement selon l'axe c et l'absence de tout lien dans le plan (ab) est à l'origine de la flexibilité. En effet, lorsque l'on insère un solvant dans le matériau, la cage se déforme avec un rapprochement des trimères selon l'axe c et un éloignement dans les directions a et b, ce qui provoque une augmentation globale du volume de la cage (figure 3).

Finalement, la flexibilité de ces solides hybrides est remarquable mais cependant comparable à celle de certains polymères. La principale différence concerne la cristallinité des solides hybrides, les polymères étant amorphes. Enfin, contrairement aux polymères, le gonflement se produit dans les solides hybrides de manière anisotrope.

## Adsorption et flexibilité

Regardons maintenant l'effet de la flexibilité de ces composés sur l'adsorption de gaz, de vapeurs ou de liquides. Les solides MIL-53(Cr, Al) présentent une adsorption de dioxyde de carbone avec une marche vers 6 bars à température ambiante (figure 6) [12]. Signalons qu'un solide microporeux rigide adsorbe normalement un gaz avec un isotherme de type I, selon la classification de l'IUPAC [13]. La présence d'une marche d'adsorption est donc inhabituelle pour un adsorbant microporeux. Une étude

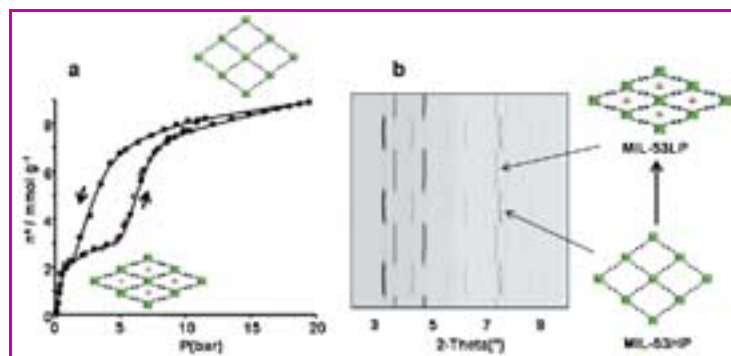


Figure 6 - (a) Isothermes d'adsorption-désorption de CO<sub>2</sub> à 303 K du composé MIL-53(Cr) ; (b) Cyclabilité du MIL-53(Cr) par diffraction RX *in situ* sous pression de CO<sub>2</sub> à 298 K.

*in situ* par diffraction RX et spectroscopie infrarouge de l'adsorption de CO<sub>2</sub> dans le solide MIL-53 a montré que cette marche est liée à une respiration du matériau, qui se contracte à basse pression avant de s'ouvrir à nouveau à plus haute pression de gaz. La cyclabilité de ce phénomène est par ailleurs excellente, ce qui est une condition préalable à toute application. Enfin, nous avons démontré que ce phénomène est dû à une interaction forte entre le carbone du CO<sub>2</sub> et l'oxygène des groupements -OH des chaînes métalliques, montrant, comme dans le cas de l'eau, le rôle clé des interactions entre les molécules adsorbées et la charpente dans la respiration [14].

Dans un second temps, des mesures d'adsorption de vapeur d'eau ont été conduites au sein du laboratoire MADIREL (Marseille) sur les solides MIL-88A, MIL-88B et MIL-53 [15]. Si le composé MIL-88A est un fumarate de fer hydrophile, les phases MIL-88B et MIL-53 sont à la fois hydrophiles et hydrophobes car contenant une partie polaire (trimère, chaîne métallique) et un espaceur aromatique. Les isothermes d'adsorption de vapeur d'eau sont complexes et montrent une adsorption très différente pour ces trois solides (figure 7). Si à basse pression, ces composés adsorbent tous progressivement une petite quantité d'eau (< 100 mg/g), correspondant à la prise en eau dans la partie polaire des composés (trimère ou chaîne métallique), une adsorption plus importante se produit à des pressions plus élevées, mais variables d'un composé à l'autre. Ainsi, le solide le plus hydrophile (MIL-88A) adsorbe une grande quantité d'eau (400 mg/g) à partir d'une pression intermédiaire ( $P/P_0 = 0,5$ ) ; pour les solides plus hydrophobes MIL-88B et MIL-53, la deuxième prise en eau se produit à haute pression, proche de la liquéfaction de l'eau. Dans tous les cas, un phénomène d'hystérésis est observé en désorption, ce qui est une caractéristique des phases flexibles. Nous observons, en particulier pour le solide MIL-88A, des marches supplémentaires en désorption, correspondant à des états de gonflement intermédiaires. Pour les deux solides MIL-88, il reste une proportion importante d'eau adsorbée de retour à basse pression ; cela correspond à de l'eau en forte interaction avec les trimères de fer. Dans tous les cas, des expériences d'adsorption couplées à la diffraction RX et/ou à la spectroscopie infrarouge sont prévues pour comprendre le comportement complexe de ces phases en présence de vapeurs.

En dernier lieu, nous avons étudié le comportement des phases flexibles en présence de liquides. Une étude par diffraction RX a été effectuée, en dispersant le solide dans

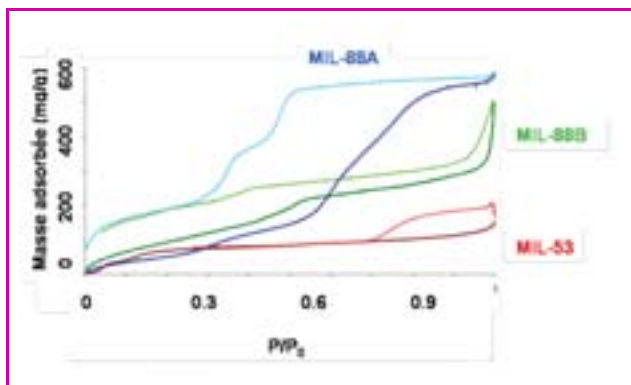


Figure 7 - Isothermes d'adsorption-désorption de vapeur d'eau à 303 K avec le MIL-88A (bleu foncé, bleu clair), MIL-88B (vert foncé, vert clair) et MIL-53(Cr) (marron, rouge).

$P_0$  : pression de vapeur saturante.

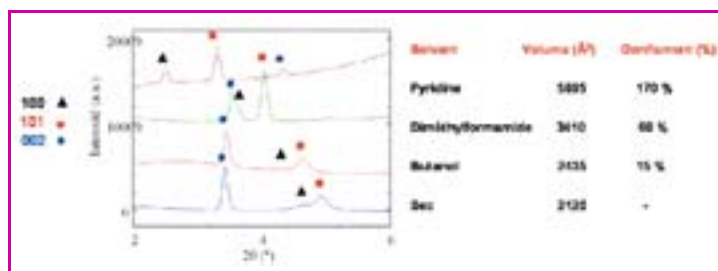


Figure 8 - Diffractogrammes RX ( $\lambda \sim 0,71 \text{ \AA}$ ) du composé MIL-88C dans différents liquides ; les indices de Miller sont représentés ainsi que les volumes de maille et % de gonflements.

des solvants. S'il s'avère que le solide MIL-53 gonfle dans à peu près tous les liquides polaires ou apolaires usuels [16], avec certes des différences en termes de volume de gonflement, le comportement en phase liquide des solides MIL-88 est différent [11]. En effet, si les solides les plus hydrophiles MIL-88A et MIL-88B gonflent systématiquement en présence de liquides polaires, les solides les plus hydrophobes (MIL-88C et MIL-88D) gonflent de manière beaucoup plus sélective avec ces mêmes solvants. Ainsi, le composé MIL-88C « respire » avec une amplitude de gonflement de + 15 % pour les alcools, + 60 % avec le diméthylformamide et près de + 170 % pour la pyridine ou le diéthylformamide (figure 8). Cela se traduit expérimentalement (RX) par un déplacement vers les bas angles des raies homologues 100 et 101, en accord avec une augmentation du volume poreux. De telles différences s'expliquent par la multiplicité des interactions mises en jeu ici : interactions à la fois avec la partie polaire (coordination sur le métal, liaisons hydrogène) et la partie hydrophobe (Van der Waals, interactions avec le centre aromatique (CH- $\pi$ ,  $\pi$ - $\pi$ ). Certains liquides ne vont interagir qu'avec la partie polaire de la structure tandis que d'autres vont le faire avec l'ensemble des composantes du solide.

Finalement, la composition et la structure de la phase hybride flexible, au travers de la nature de l'espaceur organique et de l'entité inorganique constituant la charpente, vont permettre de moduler de manière considérable les propriétés d'adsorption, avec la présence de marches d'adsorption de gaz, vapeurs ou de liquides dont la position et l'amplitude vont varier. Cela présente un grand intérêt puisque l'on peut envisager de séparer des fluides avec une quantité adsorbée maximale dans un minimum de variation de pression et donc un coût énergétique moindre. Des procédés de ce type existent pour la récupération des gaz, tels que les PSA (« pressure swing adsorption »). Leur extension à des solides hybrides flexibles pourra représenter un avantage considérable, avec la possibilité de définir une composition de phase flexible adaptée à chaque procédé de séparation. Enfin, un autre avantage des phases hybrides poreuses flexibles par rapport aux solides poreux traditionnels réside dans la possibilité de fonctionnaliser l'espaceur organique par le greffage direct d'un groupement organique supplémentaire, afin d'optimiser les interactions pour une adsorption ou une séparation souhaitée.

## La flexibilité et la libération contrôlée de médicaments

Si l'intérêt des solides hybrides flexibles dans le domaine de l'adsorption est clair, nous avons néanmoins testé ces derniers pour d'autres applications, par exemple l'utilisation de solides hybrides poreux pour la libération de molécules

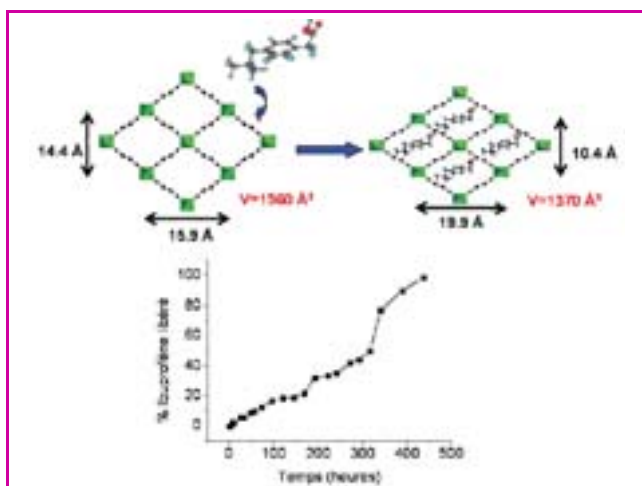


Figure 9 - En haut : insertion d'ibuprofène dans le solide MIL-53(Cr) ; en bas : courbe de relargage d'ibuprofène en milieu physiologique simulé à 37 °C.

d'intérêt pharmaceutique. Rappelons brièvement que la libération contrôlée de principes actifs consiste à encapsuler le médicament par une matrice organique (polymères...) ou inorganique (silices poreuses) de façon à augmenter la durée de vie de la molécule pharmaceutique dans le corps, conduisant à une meilleure biodisponibilité [17]. L'utilisation de solides hybrides poreux pour la libération contrôlée de principes actifs a été démontrée récemment, avec une adsorption record d'ibuprofène pour le solide MIL-101 de 1,4 gramme de médicament par gramme de solide sec [18]. Le relargage de principe actif est total avec une libération en milieu physiologique en six jours. La même approche a été appliquée avec les solides MIL-53(Cr, Fe) et l'ibuprofène (figure 9) [19]. Si le taux d'encapsulation est plus faible (0,21 g/g), en accord avec un volume poreux réduit ( $\sim 0,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour le MIL-53 au lieu de  $2 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour le MIL-101), il apparaît que l'ouverture des pores du composé MIL-53 chargé en ibuprofène est intermédiaire entre la forme totalement gonflée et la forme fermée. La charpente flexible optimise donc l'ouverture des pores pour obtenir une interaction maximale avec le principe actif. Cela se traduit par un relargage très lent et sans précédent de près de trois semaines en milieu physiologique. La phase flexible conserve la même ouverture de pores tout au long de la libération, expliquant ainsi la conservation d'un régime de relargage inchangé, indépendant de la quantité de médicament présent dans le solide.

L'utilisation de phases hybrides flexibles à base de métaux biocompatibles (Fe, Zn, Ti...) laisse entrevoir des perspectives très séduisantes pour la libération contrôlée de molécules pharmaceutiques. Cela permettrait d'obtenir une libération de longue durée avec une seule administration, assurant à la fois un meilleur confort des patients et une réduction des effets secondaires dus à de fortes variations des niveaux plasmatiques consécutifs à des administrations répétées. De plus, la libération lente du principe actif limiterait son processus de biodégradation *in vivo* et augmenterait ainsi son temps de demi-vie plasmatique, sa biodisponibilité et donc son efficacité.

## Conclusion

Les solides hybrides poreux à flexibilité géante sont construits à partir de chaînes ou de trimères métalliques et de

ligands organiques dicarboxylates. La taille de leurs pores change de manière réversible et sans cassure de liaisons, avec des variations de volume entre 40 et 230 %, lors de l'insertion de molécules de solvants, de gaz, de vapeurs ou de molécules pharmaceutiques, selon des critères à la fois géométriques et énergétiques. La grande diversité des motifs organiques constitutifs de la charpente de ces solides conduit à une modulation de la balance hydrophile/hydrophobe des pores, ce qui modifie considérablement les propriétés d'insertion, de séparation ou de relargage des espèces adsorbées. Cela ouvre des perspectives importantes dans de nombreux domaines d'applications tels que l'adsorption de gaz, la séparation ou la libération contrôlée de médicaments.

## Remerciements

L'auteur tient à associer à ces résultats ses collègues qui ont participé à ce travail : le groupe Solides poreux de l'Institut Lavoisier dirigé par le professeur Gérard Férey, ses collègues du Laboratoire MADIREL (Marseille), du Laboratoire de catalyse et spectrochimie (Caen), de l'Institut Gerhardt (Montpellier), des Synchrotron Daresbury Laboratories (R.-U.) et ESRF (Grenoble) et de la Faculté de Pharmacie de l'Université Complutense de Madrid.

## Références

- [1] Davis M., Maxwell I.E., *Curr. Op. Solid State Mater. Sci.*, **1996**, 1, p. 35.
- [2] Férey G., Mellot-Draznieks C., Serre C., Millange F., *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, p. 217.
- [3] Eddaoudi M., Moler D.B., Li H., Chen B., Reineke T.M., O'Keeffe M., Yaghi O.M., *Acc. Chem. Res.*, **2001**, 34, p. 319.
- [4] Kitagawa S., Kitaura R., Noro S.-H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, p. 2334.
- [5] Férey G., *L'Act. Chim.*, **2007**, 304, p. 1.
- [6] Férey G., *C.R. Acad. Sci. Paris, série IIc*, **1998**, 1, p. 1.
- [7] Serre C., Millange F., Thouvenot C., Nogues M., Marsolier G., Loüer D., Férey G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, p. 13519.
- [8] Loiseau T., Serre C., Huguenard C., Fink G., Taulelle F., Henry M., Bataille T., Férey G., *Chemistry, a European Journal*, **2004**, 10, p. 1.
- [9] Serre C., Millange F., Surblé S., Férey G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, p. 6286.
- [10] Surblé S., Serre C., Mellot-Draznieks C., Millange F., Férey G., *Chem. Comm.*, **2006**, p. 284.
- [11] Serre C., Mellot-Draznieks C., Surblé S., Audebrand N., Fillinchuk Y., Férey G., *Science*, **2007**, 315, p. 1828.
- [12] Bourrelly S., Llewellyn P.L., Serre C., Millange F., Loiseau T., Férey G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127(39), p. 13519.
- [13] Gregg S.J., Sing K.S.W., *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, Londres, **1982**.
- [14] Serre C., Bourrelly S., Vimont A., Ramsahye N., Maurin G., Llewellyn P.L., Daturi M., Fillinchuk Y., Leynaud O., Barnes P., Férey G., *Adv. Mater.*, **2007**, 19, p. 2246.
- [15] Bourrelly S., Llewellyn P.L., Denoyel R., Serre C., Horcajada P., Devic T., Fillinchuk Y., Férey G., à soumettre.
- [16] Millange F., Serre C., Guillou N., Férey G., Walton R.I., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, p. 4100.
- [17] Freiberg S., Zhu X.X., *Internat. J. Pharmac.*, **2004**, 282, p. 1.
- [18] Horcajada P., Serre C., Vallet-Regí M., Sebban M., Taulelle F., Férey G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, p. 5974.
- [19] Horcajada P., Serre C., Maurin G., Ramsahye N.A., Vallet-Regí M., Sebban M., Taulelle F., Férey G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, p. 6774.



### Christian Serre

est chargé de recherche à l'Institut Lavoisier, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines\*. Il a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2006.

\* Institut Lavoisier, UMR CNRS 8637, Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines, 45 avenue des États-Unis, 78035 Versailles Cedex.  
Courriel : serre@chimie.uvsq.fr