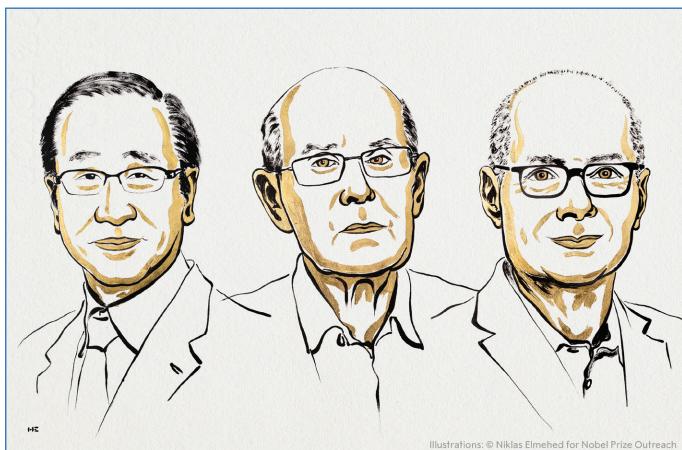


Prix Nobel de chimie 2025

Les réseaux métallo-organiques poreux « MOF » à l'honneur

Christian SERRE



Illustrations: © Niklas Elmehed for Nobel Prize Outreach.

Les lauréats du prix Nobel de chimie 2025, de gauche à droite : le Japonais **Susumu Kitagawa**, le Britanno-Australien **Richard Robson** et le Jordano-Américano-Saoudien **Omar M. Yaghi**. Illustration Niklas Elmehed, © Nobel Prize Outreach.

Le prix Nobel de chimie 2025 a été octroyé aux professeurs Richard Robson, Susumu Kitagawa et Omar M. Yaghi pour leurs travaux autour des solides poreux de type « metal-organic framework » (MOF) [1], appelés communément structures métallo-organiques dans la langue de Molière.

Quelques rappels élémentaires afin d'expliquer pourquoi le comité Nobel a jugé bon de distinguer cette discipline à l'interface entre la chimie de coordination et celle des matériaux

Les MOF sont, selon la définition de l'IUPAC, des solides hybrides inorganiques-organiques, bi- ou tridimensionnels présentant une porosité accessible à des molécules (gaz, principes actifs etc.) [2]. Si techniquement ces solides peuvent être amorphes, ils sont pour leur très grande majorité cristallisés. Ils sont constitués d'un assemblage (périodique) d'entités minérales, des cations métalliques, et de ligands organiques qui les connectent (figure 1) grâce à leurs fonctions complexantes (carboxylates, phosphonates, azolates, phénolates, sulfonates...), l'espace organique, généralement rigide, évitant lui la formation de phases denses. Ces composés sont généralement obtenus par un mélange de sels métalliques ou d'oxydes/hydroxydes et de ligands en solution que l'on chauffe ensuite pendant des durées variables (quelques minutes à plusieurs jours). Étant donné que l'on peut sélectionner presque tous les éléments du tableau périodique, du lithium aux actinides en passant par les métaux de transition ou 3p, une fois combiné avec la richesse quasi illimitée de la chimie organique,

cela conduit à plus de 150 000 structures reportées à ce jour [3]. Leur porosité ne devient accessible qu'une fois les molécules de solvant évacuées des pores, le plus souvent par chauffage ou sous vide. Ces solides délimitent ainsi des réseaux périodiques de tunnels ou de cages, d'une taille allant de quelques angströms à plus de 5 nanomètres, tandis que la partie minérale est constituée soit de cations isolés, soit de clusters, chaînes ou plans. Il est possible de fonctionnaliser aisément ces MOF, par synthèse directe ou modification post-synthèse, en greffant un groupement fonctionnel sur le ligand ou sur la partie métallique. Cette diversité chimique et structurale est sans précédent dans le domaine des solides poreux, même si les zéolithes, les charbons actifs et les polymères poreux sont eux aussi des matériaux versatiles. Cela ouvre ainsi la voie à une fonctionnalisation « à la carte » pour construire des MOF fonctionnels pour de nombreuses applications.

Depuis la découverte des premiers MOF dans les années 1990, cette chimie a connu un développement considérable au cours des deux dernières décennies et les premières applications étudiées ont concerné majoritairement l'adsorption de gaz, que ce soit pour le stockage d'hydrogène ou de méthane, la capture du CO₂, la séparation d'alcanes/alcènes ou la déshumidification, entre autres. Si les premiers MOF à grande porosité étaient pour la plupart peu stables une fois exposés à l'humidité de l'air, des progrès considérables sur le plan chimique ont été réalisés par la suite avec l'émergence de familles de MOF plus robustes ; par exemple, selon la théorie HSAB (« hard and soft acids and bases »), en combinant des cations tri- ou tétravalents (Cr³⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺...) avec des ligands oxophiles « durs » de type polycarboxylates ou des ions divalents (Zn²⁺, Ni²⁺...) avec des ligands « mous » de type azolates. Cela a « catalysé » les efforts de la communauté scientifique pour étudier les propriétés de ces solides poreux dans des conditions d'utilisation se rapprochant des critères requis pour ces applications (température, pression, eau, contaminants, régénération...). En parallèle, des protocoles

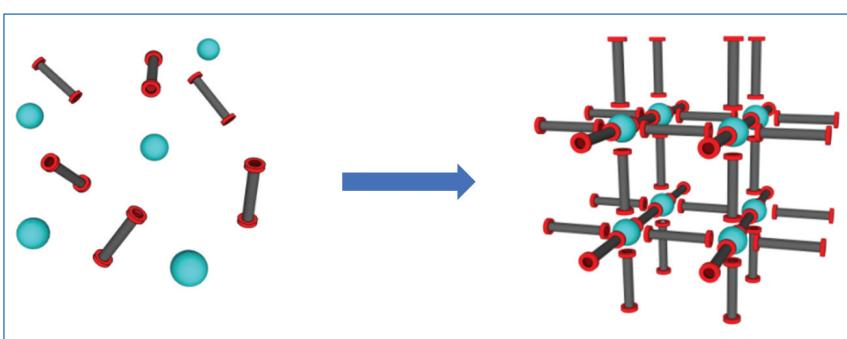


Figure 1 - Schéma de principe de la construction d'un MOF. Les cercles bleus représentent les cations métalliques et les bâtonnets, les ligands organiques (rouge : fonction complexante ; gris : espace organique). Ces espèces (gauche) s'assemblent, en solution ou par broyage mécanique, pour former un réseau de pores (droite).

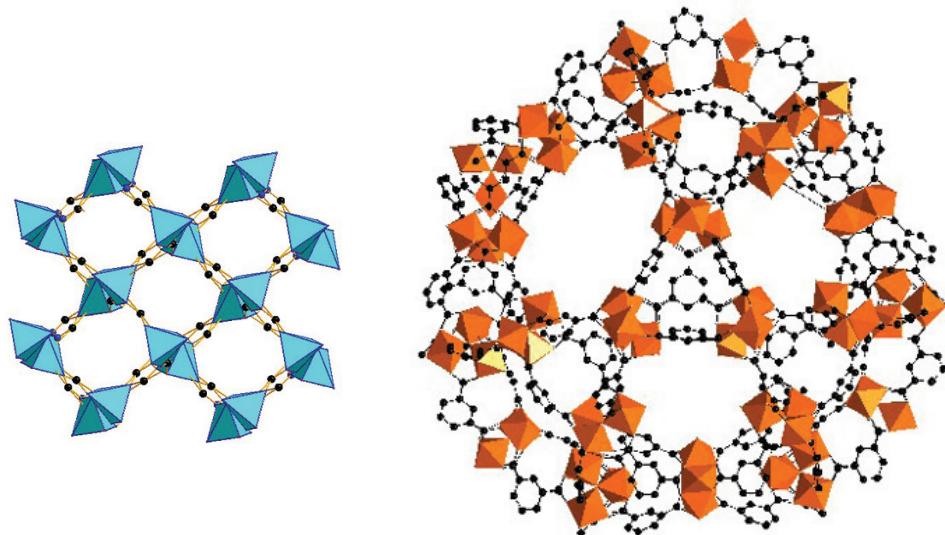


Figure 2 - **Structures cristallographiques du CALF-20** (gauche) et **du MIL-100(Fe)** (droite). Les atomes de Zn, Fe, O, C sont en bleu, orange, rouge, noir, respectivement (les atomes d'hydrogène ont été omis par souci de clarté).

de synthèse plus verts (eau, alcools...) et moins gourmands sur le plan énergétique (pression ambiante, mécanosynthèse, flux continu...) ont été développés pour les MOF les plus prometteurs, conduisant à leur mise à l'échelle d'abord pilote puis industrielle [4] ; le tout, si l'on sélectionne des MOF avec cations abondants et des ligands déjà produits à l'échelle industrielle, avec des coûts de production estimés typiquement entre 10 et 30 €/kg pour une échelle autour de la kilotonne [5].

Les premières applications industrielles ont émergé ces dernières années ; citons ainsi le CALF-20 (*figure 2*), un oxalate triazolate de zinc ultra-microporeux, MOF ultra-stable pour capturer le CO₂ dans les fumées d'usine [6], ou le carboxyphénolate de magnésium à grands pores fonctionnalisé par des amines pour capturer le CO₂ dans l'air [7] ; ces deux MOF sont en train d'être produits à l'échelle de plusieurs centaines de tonnes par des industriels chimistes. Il y a aussi le trimésate de fer mésoporeux MIL-100(Fe) (*figure 2*) qui est intégré dans des systèmes de déshumidification de l'air intérieur avec le projet Air Joule [8]. Des MOF à base d'oxoclusters de zirconium sont également utilisés par l'armée américaine pour dégrader les agents neurotoxiques [9].

Les risques mis en avant par les industriels au cours des années 2000 autour du manque de stabilité chimique, leur coût de production potentiellement prohibitif, l'absence de mise à l'échelle des MOF se sont désormais majoritairement dissipés suite à ces succès commerciaux toujours plus nombreux. Plus d'une cinquantaine de startups ont émergé depuis le début des années 2010 afin de commercialiser et produire à grande échelle des MOF pour des applications allant de l'adsorption de gaz ou d'eau, la catalyse, la détection jusqu'à la biomédecine [10]. Citons en France la startup SquairTech [11], spécialisée dans le développement de nouveaux systèmes d'amélioration de la qualité de l'air intérieur, ainsi que l'industriel Saint-Gobain, associé à la startup MOFapps, qui ambitionne de développer une filière française de production de MOF [12]. L'émergence des outils d'intelligence artificielle et des moyens de production haut débit donne également de nouvelles perspectives afin d'accélérer la découverte de nouveaux MOF pour s'attaquer aux défis liés à la transition énergétique ;

ainsi la France, au travers notamment du PEPR Diadem [13], est en train de s'équiper d'outils de pointe pour relever ces nouveaux défis. L'avenir s'annonce donc sous les meilleurs auspices pour ces solides poreux, afin non seulement d'étendre la gamme d'applications autour des domaines traditionnels des MOF (adsorption...), mais aussi de relever de nouveaux défis tels que, par exemple, la dépollution de l'eau ou les membranes durables pour l'énergie.

Quelques mots sur les lauréats et leur contribution dans le domaine des MOF

L'Australien Richard Robson a exercé comme professeur à l'université de Melbourne [14]. Il a été le premier à proposer à la fin des années 1980 le concept de polymère de coordination avec une porosité potentielle, et il en a prédit la porosité et certaines propriétés. Cela a conduit au premier exemple de structure tridimensionnelle apparentée MOF à charpente ouverte, composée de cuivre et d'un ligand de géométrie tétraédrique, même si ce dernier s'est avéré instable à l'air [15]. Omar M. Yaghi, Jordanien naturalisé Américain, a exercé sa carrière aux États-Unis, allant de l'Arizona à l'Illinois (Chicago) puis en Californie (Los Angeles, Berkeley) [16]. Avec son collègue Michael O'Keeffe, il a défini les grands principes de la chimie « réticulaire » ; celle-ci permet, selon la géométrie et la connectivité des entités minérales et organiques, de définir la géométrie d'un MOF, ouvrant la porte au design de nouvelles architectures et à la modulation de leurs propriétés [17]. Par la suite, il s'est évertué à développer des applications potentielles des MOF. Citons par exemple ses travaux autour de MOF hydrophiles à base d'aluminium pour produire de l'eau fraîche à partir de l'air dans le désert [18], ou plus récemment ceux portant sur la capture du CO₂ dans l'air [19].

Susumu Kitagawa est un professeur japonais exerçant depuis 1998 à l'université de Kyōto [20]. Il a été le premier, dès la fin des années 1990, à mettre en évidence la porosité d'un MOF pour les gaz [21]. Il a également proposé des principes de base pour les MOF dits flexibles [22], c'est-à-dire possédant une porosité dynamique en fonction de différents stimuli (espèces adsorbées, température, pression...), ouvrant la voie

à de nouveaux mécanismes de séparation [23]. Il s'est aussi fortement investi dans la recherche de MOF pour séparer des mélanges de molécules de natures chimiques très proches ; citons le cas du stockage de l'acétylène – substance chimique explosive à pression proche de l'ambiante –, dont Kitagawa a démontré qu'il était possible de le stocker pur à haute densité en toute sécurité [24].

Enfin, il serait injuste de ne pas mentionner ici le chimiste français Gérard Férey (1941-2017) [25] qui, avec ses collègues de l'Institut Lavoisier à Versailles, a largement contribué au développement des MOF en établissant, entre autres, des procédés de synthèse rationnels. La combinaison d'un choix adapté de briques de construction prédéfinies et l'appui de la modélisation moléculaire, les « secondary building units » ou SBU, ont permis, entre autres, dès le début des années 2000, d'obtenir les fameux MIL (pour « Matériaux de l'Institut Lavoisier »), MOF très stables chimiquement. Citons ainsi les premiers MOF à grands pores MIL-100 et MIL-101 [26], et les MOF à flexibilité géante MIL-53 et MIL-88 [27]. Sans doute, s'il était encore parmi nous, Gérard Férey aurait amplement mérité de recevoir lui aussi cette prestigieuse récompense.

- [1] www.Chemistryworld.Com/News/2025-Chemistry-Nobel-Prize-Goes-to-the-Scientists-behind-Metal-Organic-Frameworks/4022287.article ; www.nobelprize.org/prizes/chemistry/2025
- [2] S.R. Batten *et al.*, Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines, *Pure Appl. Chem.*, **2013**, 85, p. 1715-24, <https://doi.org/10.1039/C2CE06488J>
- [3] <https://support.ccdc.cam.ac.uk/support/solutions/articles/103000306242-how-many-mofs-are-there-in-the-csd>
- [4] D. Chakraborty, A.Y. Ozturc, G. Moucham, F. Nouar, C. Serre, Synthetic aspects and characterization needs in MOF chemistry: from discovery to applications, *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 34, 2309089, <https://doi.org/10.1002/adma.202411359>
- [5] M.I. Severino, E. Gkaniatsou, F. Nouar, M.L. Pinto, C. Serre, MOFs industrialization: a complete assessment of production costs, *Faraday Discuss.*, **2021**, 231, p. 326-341, <https://doi.org/10.1039/d1fd00018g>
- [6] J.B. Lin *et al.*, A scalable metal-organic framework as a durable physisorbant for carbon dioxide capture, *Science*, **2021**, 374, p. 1464-69, <https://doi.org/10.1126/science.abi7281>
- [7] T.M. McDonald *et al.*, Capture of carbon dioxide from air and flue gas in the alkylamine-appended metal-organic framework mmn-Mg₂(dobpdc), *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, p. 7056-65, <https://doi.org/10.1021/ja300034j>
- [8] www.energy.gov/technologytransitions/articles/doe-and-montana-technologies-announce-breakthrough-hvac-and-water
- [9] www.numat.com/solutions/sentinel
- [10] www.businesswire.com/news/home/20250506432808/en/Metal-Organic-Frameworks-MOFs-Global-Market-Report-2025-2035-with-Detailed-Profiles-of-45-Active-Companies-in-the-MOF-Space-Including-Start-ups-Established-Manufacturers-and-End-users---ResearchAndMarkets.com

- [11] www.squair.tech
- [12] <https://axel-one.com/les-projets/defimof>
- [13] www.pepr-diadem.fr
- [14] https://fr.wikipedia.org/wiki/Richard_Robson
- [15] B.F. Abrahams, B.F. Hoskins, D.M. Michail, R. Robson, Assembly of porphyrin building blocks into network structures with large channels, *Nature*, **1994**, 369, p. 727-729, <https://doi.org/10.1038/369727a0>
- [16] https://fr.wikipedia.org/wiki/Omar_M_Yaghi
- [17] O.M. Yaghi *et al.*, Reticular synthesis and the design of new materials, *Nature*, **2003**, 423, p. 705-714, <https://doi.org/10.1038/nature01650>
- [18] N. Hanikel, M.S. Prévot, O.M. Yaghi, MOF water harvesters, *Nat. Nanotechnol.*, **2020**, 15, p. 348-355, <https://doi.org/10.1038/s41565-020-0673-x>
- [19] H. Lyu *et al.*, Carbon dioxide capture chemistry of amino acid functionalized metal-organic frameworks in humid flue gas, *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144, p. 2387-96, <https://doi.org/10.1021/jacs.1c13368>
- [20] https://fr.wikipedia.org/wiki/Susumu_Kitagawa
- [21] M. Kondo, T. Yoshitomi, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, Three-dimensional framework with channeling cavities for small molecules: $\{[M_2(4,4'-bpy)_3(NO_3)_4] \cdot xH_2O\}_n$ (M = Co, Ni, Zn), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, 36, p. 1725-27, <https://doi.org/10.1002/anie.199717251>
- [22] S. Horike *et al.*, Dynamic motion of building blocks in porous coordination polymers, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, p. 7226-30, <https://doi.org/10.1002/anie.200603196>
- [23] Y. Su *et al.*, Separating water isotopologues using diffusion-regulatory porous materials, *Nature*, **2022**, 611, p. 289-297, <https://doi.org/10.1038/s41586-022-05310-y>
- [24] R. Matsuda *et al.*, Highly controlled acetylene accommodation in a metal-organic microporous material, *Nature*, **2005**, 436, p. 238-241, <https://doi.org/10.1038/nature03852>
- [25] C. Serre, Gérard Férey (1941-2017) Obituary, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, p. 14802, <https://doi.org/10.1002/anie.201709508>
- [26] G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, F. Millange, Crystallized frameworks with giant pores: are there limits to the possible?, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, p. 217-225, <https://doi.org/10.1021/ar0401631>
- [27] (a) C. Serre, F. Millange, C. Thouvenot, M. Nogues, G. Marsolier, D. Loüer, G. Férey, Very large breathing effect in the first nanoporous chromium(III)-based solids: MIL-53 or Cr^{III}(OH)_xO₂C₆H₄-CO₂){HO₂C-C₆H₄-CO₂H}_xH₂O_y, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, p. 13519-26, <https://doi.org/10.1021/ja0276974> ; (b) C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surblé, N. Audebrand, Y. Fillinchuk, G. Férey, Very large swelling in hybrid frameworks: a combined computational and powder diffraction study, *Science*, **2007**, 315, p. 1828-31, <https://doi.org/10.1021/ja054900x>

Christian SERRE, membre de l'Académie des sciences, est directeur de recherche au CNRS, à la tête de l'Institut des Matériaux Poreux de Paris (IMAP) (ENS/ESPCI/CNRS/Université PSL).

* christian.serre@ens.ens



Société Chimique de France
Le réseau des chimistes

Une association fondée en 1857
par les chimistes,
pour les chimistes !

Rejoignez-nous !



www.societechimiquedefrance.fr

Société Chimique de France