UNIVERSITE MATIERE BRETAGNE MOLECULES LOIRE ET MATERIAUX

UNIVERSITÉ DE NANTES

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE NANTES
COMUE UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux
Spécialité : Chimie organique

Antoine MAZEL

Conception de solides hybrides poreux pour la photosynthèse artificielle

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 05 novembre 2018
Unité de recherche : Laboratoire CEISAM (UMR 6230)

Rapporteurs avant soutenance :

Stéphane BAUDRON, Chargé de recherche, CNRS, Université de Strasbourg
Olivier SIRI, Directeur de recherche, Université Aix-Marseille

Composition du Jury :

Président :	Marc FONTECAVE, Professeur, Collège de France
Examinateurs :	Alexandra FATEEVA, Maitre de conférences, Université de Lyon 1 Marc FONTECAVE, Professeur, Collège de France
Dir. de thèse :	Fabrice ODOBEL, Directeur de recherche, CNRS, Université de Nantes
Co-dir. de thèse :	Philipe DENIARD, Directeur de recherche, CNRS, Université de Nantes
Co-encadrant de thèse :	Stéphane DIRING, Chargé de recherche, CNRS, Université de Nantes

A Nicolas.

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au laboratoire CEISAM de l'Université de Nantes. Je remercie donc le Docteur Bruno Bujoli et le Professeur Jean-Michel Bouler pour m'avoir permis d'effectuer ma thèse au sein du laboratoire, ainsi que pour leur investissement pour l'amélioration constante des bonnes conditions de travail au sein du CEISAM.

Je souhaite remercier le Professeur Marc Fontecave et le Docteure Alexandra Fateeva pour avoir accepté la responsabilité d'examinateur durant la soutenance. Ainsi que le Docteur Olivier Siri pour avoir accepté d'évaluer les travaux relatés dans ce manuscrit. De plus, je souhaite remercier le Docteur Stéphane Baudron, en sa qualité de rapporteur, mais aussi en tant que membre de mon comité de suivi de thèse.

Mes remerciements vont tout naturellement envers mon directeur de thèse, le Docteur Fabrice Odobel, ta passion pour la recherche est communicative et je ne saurais comment te remercier de toute ton implication durant ma thèse. Je souhaite aussi remercier mon co-directeur de thèse, le Docteur Philippe Deniard car, bien que rare, mes moments passés à l'IMN restent des souvenirs très agréables, et cela est dû à ta gentillesse et ta patience. Si je ne devais regretter qu'une seule chose, c'est que mes travaux ne m'ont pas amené plus de monocristaux, ce qui m'aurait permis de travailler encore plus en ta compagnie.

J'adresse mes plus sincères remerciements à mon co-encadrant de thèse, le Docteur Stéphane Diring. Si je me suis senti aussi bien tant sur le plan professionnel que personnel, c'est en grande partie grâce à toi, et je t'en suis très reconnaissant. Ta sérénité n'a d'égale que ton sens de la pédagogie et je suis très heureux d'avoir été ton premier thésard, merci de m'avoir fait confiance pendant ces trois années.

Un grand Merci à Errol et Yann pour ces moments passés en votre compagnie, il est très clair que vous êtes responsables de la bonne ambiance au sein de l'équipe. Que cela soit pour des conseils scientifiques ou personnels, vous répondez toujours à « la Pelle » pour ne pas que l'on s'arrache les cheveux… à bon entendeur ! Merci à François-Xavier d'avoir contribué à la bonne ambiance permanente régnant au sein de l'équipe !

J'ai une pensée pour les « anciens » : Florent, Yoann, Dorine, Renaud…Merci de m'avoir accueilli dès mon premier jour dans le « far ouest » que représentait Nantes pour moi à l'époque. Une mention spéciale pour David avec qui j'ai partagé bureau, labo, jeux de

société, rires, moments musicaux et débats agréables... Je ne te l'ai jamais vraiment dit, mais ça a véritablement été un plaisir de te côtoyer pendant la majorité de ma thèse.

En parlant de personne avec qui j'ai partagé bureau et labo, et que j'ai apprécié côtoyer, j'aimerais vraiment te remercier Léa, avec ton caractère et ton accent du sud tu nous as amené un petit rayon de soleil qui fait vraiment plaisir ! Bon courage pour la fin de ta thèse et pour la suite, je suis sûr que tout va bien se passer.
J'en profite pour te souhaiter un bon démarrage de thèse Thibaut, tu es entre de très bonnes mains !

Bien évidemment, je n'oublie pas tous mes collègues doctorants du CEISAM que je ne vais pas m'aventurer à tous citer, de peur d'en oublier, mais vous vous reconnaitrez tous. Merci à vous pour tous les bons moments passés en votre compagnie !

Un grand merci à Aurélien Planchat pour avoir entretenu mon taux de caféine à un niveau très haut, et celui de la bonne humeur et des rires encore plus. Ces trois ans auraient été bien moins agréables sans ta présence ça c'est sûr !

Les travaux relatés dans cette thèse ont aussi été réalisés à l'aide de Louis, Lauren et Vincent, tous des stagiaires très agréables que je souhaite remercier. Louis, je n'aurais pas rêvé meilleur stagiaire pour commencer ma thèse, profite bien du pays des caribous, tabarnak ! Quant à toi Vincent, ce fut un véritable plaisir de travailler à tes côtés et je suis ravi de voir que la relève est assurée !

Ces travaux sont aussi le fruit d'une collaboration scientifique et je souhaite vraiment remercier nos collaborateurs aux KIT ; Christof Wöll, Harmut Gliemann, Manuel Tsotsalas et Ritesh Haldar, merci d'avoir rendu cette collaboration possible et fructueuse. Thank you, danke schön.

Enfin, j'aimerais remercier tous mes proches et amis pour leur soutien infaillible. Un merci tout particulier à Marie et Damien d'avoir rendu mes voyages en Allemagne encore plus agréables en me faisant une place sous votre toit Strasbourgeois. Merci de m'avoir permis de me ressourcer en votre compagnie dans cette ville qui me tient tant à cœur. Quentin, Vincent, JR, Mathieu et Sonia, merci de m'avoir fait me sentir comme si je n'étais jamais parti ! Et merci à toi Adèle, pour avoir maintenu mon moral à flot, encouragé et soutenu dans cette longue et dernière ligne droite.

Pour conclure, je remercie ma famille ; mon frère, ma belle-sœur, ma nièce et surtout mes parents. Merci infiniment d'avoir cru en moi, fait avec mes doutes et mes humeurs et de m'avoir permis de donner le meilleur de moi-même durant toutes ces années d'études.

Table des matières

Remerciements ***1***

Table des matières ***3***

Abréviations ***7***

Introduction générale ***9***

Chapitre I : Introduction ***11***

I. Solides hybrides poreux (MOFs) **11**

II. Immobilisation de MOFs sur surface **13**

1) Introduction 13

2) SurMOFs 14

a. Substrats pour la croissance de SurMOFs 14

b. Méthode de synthèse 15

α. Dépôt couche-par-couche de Langmuir-Blodgett (LB-LbL) *16*

β. Dépôt couche-par-couche par croissance épitaxiale en phase liquide (LPE-LbL) *17*

III. La photosynthèse **19**

1) La photosynthèse naturelle 19

2) Vers la photosynthèse artificielle 21

3) Rappels théoriques sur les processus de transferts photoinduits 22

a. Le transfert d'énergie 23

α. Le transfert d'énergie de type Förster *23*

β. Le transfert d'énergie de type Dexter *25*

b. Le transfert d'électrons photoinduits 26

IV. Etat de l'art **28**

1) Transfert d'énergie 28

a. Transfert d'énergie métal-vers-ligand et ligand-vers-métal 29

b. Transfert d'énergie vers une molécule invitée 31

c. Transfert d'énergie ligand-vers-ligand 32

2) Photocatalyse et transfert d'électrons 36

V. Conclusions et objectifs de la thèse **41**

Chapitre II : Synthèse d'une première génération de SurMOFs à base de ligands rylènes ***46***

I. Introduction **46**

II. Naphtalènes et perylènes diimides **47**

1) Naphtalènes diimides (NDIs) 47

2) Naphtalènes diimides substitués en positions *baies* (cNDIs) 49

a. cNDIs fonctionnalisés par des fonctions riches en électrons 50

b. cNDIs fonctionnalisés par des fonctions pauvres en électrons 52

3) Perylènes diimides (PDIs) 54
4) Conclusion 58
III. Synthèse des ligands 59
1) Synthèse du ligand NDI **L1** 59
2) Synthèse des ligands NDIs **L2** et **L3** 61
3) Synthèse du ligand PDI **L4** 63
4) Synthèse du ligand PDI **L5** 65
5) Synthèse du ligand PDI **L6** 66
IV. Caractérisations en solution 67
1) Etudes des propriétés d'absorption électronique et d'émission 67
a. Ligands NDIs 67
b. Ligands PDIs 69
2) Etudes des propriétés électrochimiques 71
V. Synthèse de SurMOFs 72
1) Méthode 72
2) SurMOFs à base de NDIs 73
a. Synthèse et propriétés structurales 73
b. Caractérisations photo-physiques des SurMOFs 76
c. Combinaison des trois ligands au sein d'un SurMOF 81
3) SurMOFs à base de PDIs 83
VI. Conclusions et perspectives du chapitre 85
Chapitre III : Synthèse d'une deuxième génération de SurMOFs à base de rylènes encombrés 87
I. Introduction 87
II. Conception et utilisation de NDIs encombrés 88
1) Synthèse des ligands 88
a. Ligands NDIs portant des fonctions *iso*propyles 88
b. Ligands NDIs portant des fonctions tolyles 90
c. Conclusion 92
2) Caractérisations en solution 93
a. Etudes des propriétés d'absorption électronique et d'émission 93
b. Etudes des propriétés électrochimiques 95
3) Nouvelle génération de SurMOFs 95
a. Synthèse et propriétés structurales 95
b. Propriétés photophysiques 97
c. Combinaison de deux ligands au sein d'un SurMOF 101
d. Hiérarchisation de trois chromophores au sein d'un SurMOF 104
4) Conclusion 108

III. Conception et utilisation de ligands PDIs encombrés 109
1) Synthèse 109
2) Caractérisations en solution 112
3) Conception de SurMOFs à partir de cPDIs à encombrement croissant 114
a. Synthèse et propriétés structurales 114
b. Propriétés photophysiques 115
4) Conclusion 118
IV. Conclusion du chapitre 119
Chapitre IV : Etude de transfert d'énergie au sein de SurMOFs 120
I. Introduction 120
II. Synthèse 124
III. Conception et étude de SurMOFs 125
1) Etude des propriétés des matériaux constitués d'une seule famille de ligand 125
a. Propriétés structurales 125
b. Propriétés optiques 128
2) Transfert d'énergie au sein de structures Zn-SurMOF-2 131
a. Hiérarchisation du donneur et de l'accepteur au sein du matériau 131
b. Répartition statistique de l'accepteur d'énergie 137
IV. Introduction d'un piégeur par modification post-synthétique 140
1) Introduction 140
2) Synthèse 142
3) Conception et étude de SurMOFs 144
V. Conclusion 148
Conclusion générale 150
Experimental part 153
I. Materials and general methods 153
II. Syntheses of the ligands 155
1) Synthesis of **L1** 155
2) Synthesis of **L1'** 158
3) Synthesis of **L2** and **L3** 160
4) Synthesis of **L2'** and **L3'** 163
5) Synthesis of **L4** 165
6) Synthesis of **L5** and derivatives 166
7) Synthesis of **DPP** 172
8) Synthesis of **DPP-N_3** 174
III. Syntheses of the SurMOFs 176
1) Handspray syntheses of **S1**/**S2**/**S3** 176

2) General method for spin-coated SurMOFs ____ 177
a. Pristine SurMOFs ____ 177
b. Doped SurMOFs Acceptor@Donor (**A@D**) ____ 177
Références ____ ***178***

Abréviations

A : Accepteur

ADB : *Anthracene Dicarboxylic Acid*, pour acide anthracène dicarboxylique

ApTs : Acide *para*Toluène sulfonique

D : Donneur

DET : Dexter Energy Transfer

DMF : N,N-Diméthylformamide

DPP : DicétoPyrroloPyrrole

DRX : Diffraction des rayons X

ESI : ElectroSpray Ionization

FRET : Förster Energy Transfer

FTO : *Fluorine doped Tin Oxide*, pour oxyde d'étain dopé fluor

HOMO : *Highest Occupied Molecular Orbital*, pour orbitale moléculaire la plus haute occupée

IR : Infra-Rouge

IRRAS : *Infra-Red Reflection Reflection Absorption*, pour infra-rouge par réflexion-absorption

KIT : Karlsruhe Institute of Technology

LB : Langmuir-Blodgett

LbL : *Layer-by-Layer*, pour couche-par-couche

LUMO : *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, pour orbitale moléculaire la plus basse vacante

LPE : *Liquid Phase Epitaxy*, pour (croissance) épitaxiale en phase liquide

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MHDA : *16-MercaptoHexaDecanoïc Acid*, pour acide mercapto hexadécanoïque

MLCT : *Metal to Ligand Charge Transfer*, pour transfert de charge métal ligand

MOFs : Metal-Organic Frameworks

NDI : Naphtalène diimide

NIS : N-IodoSuccinimide

NMP : N-Méthyl-2-pyrrolidone

o/n : *Overnight*, pour toute la nuit

PDI : Perylène diimide

PSM : *Post-Synthetic Modification*, pour modification post-synthétique

RMN : Résonnance Magnétique Nucléaire

RT : *Room Temperature*, pour température ambiante

SAMs : *Self-Assembled Monolayers*, pour monocouches auto-assemblées

SBU : *Second Building Unit*, pour seconde unité de construction

SN_{Ar} : Substitution Nucléophile Aromatique

SurMOFs : Surface anchored Metal-Organic Frameworks

TA : Température Ambiante

TCSPC : *Time-Correlated Single Photon Counting*, pour comptage de photons corrélé dans le temps

TFA : *TriFluoroacetic Acid*, pour acide trifluoroacétique

U.A. : Unité Arbitraire

UV : Ultra-Violet

Introduction générale

La production et le stockage d'énergie propre et renouvelable représente l'un des défis majeurs auxquels l'Humanité doit faire face durant notre ère. En effet, la demande énergétique des pays occidentaux et « émergents » ne cesse de croître et l'utilisation des combustibles fossiles ne permet plus d'assurer une production pérenne et propre d'énergie. La consommation mondiale est estimée à 14 050 millions de tonnes d'équivalent pétrole soit environs $1.6x10^{14}$ kWh[1], à titre de comparaison un foyer français moyen consomme environs 5000 kWh annuellement. Entre mars 2017 et 2018, une haute de 2.1% de cette consommation a été relevée[2] et ce chiffre passerait à 100% d'ici 2050[1].

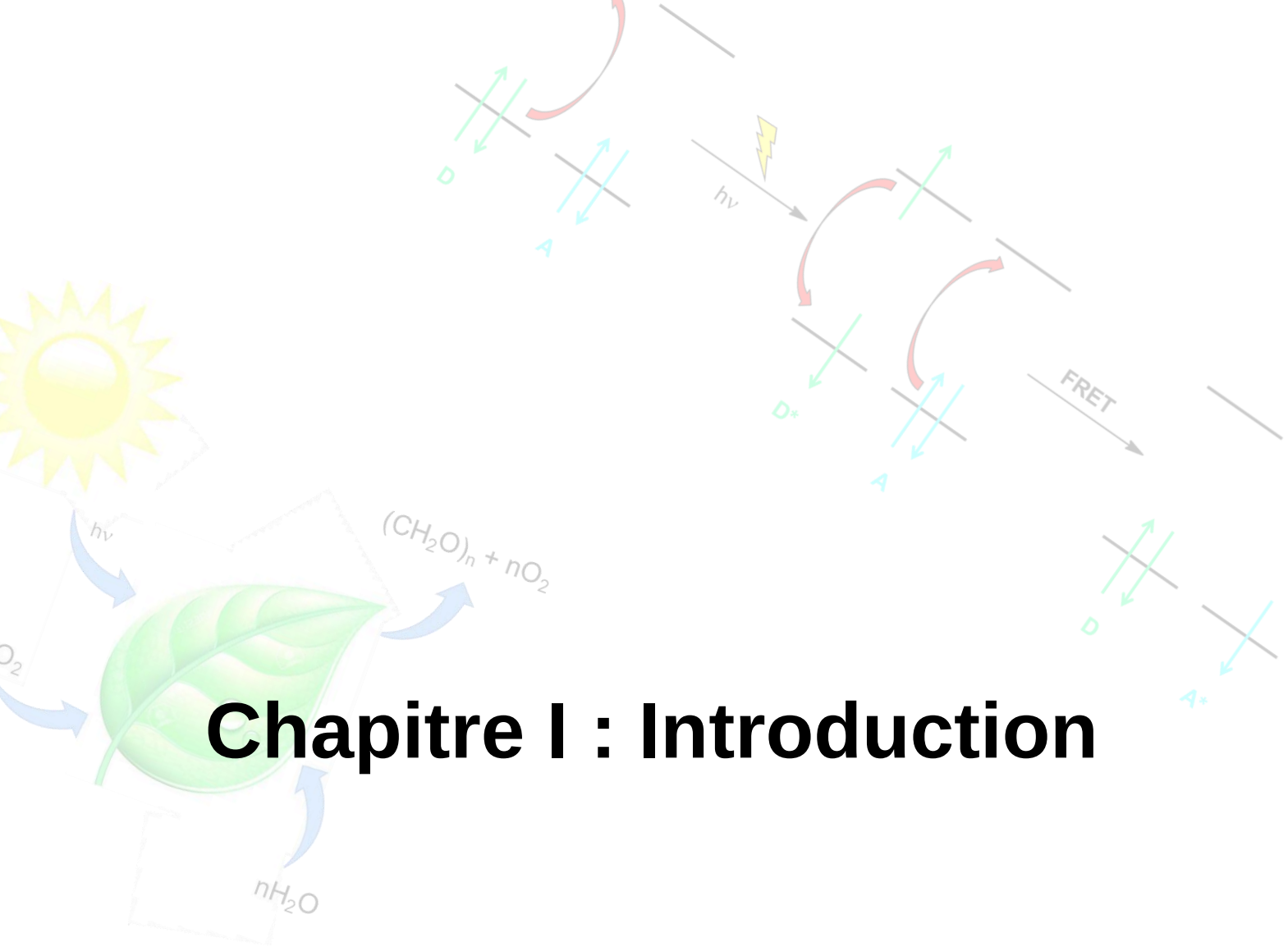
D'après les récents rapports de l'Agence Internationale de l'Energie, 81% de l'énergie consommée mondialement provient de combustibles fossiles (pétrole, charbon ou gaz). Ces énergies sont limitées, répartie inégalement sur la surface du globe et leur extraction et consommation détériorent notre planète. Elles ne sont donc pas compatibles avec le « trilemme » énergétique mondiale qui vise à une production d'énergie sûre, équitable et respectueuse de la biosphère[3]. Comme évoqué précédemment, la production et l'utilisation de ce type de combustibles génèrent une pollution immense se traduisant par une hausse globale des températures entraînant de plus en plus de catastrophes naturelles dans le monde. Outre les dégâts matériels, estimés à environ 300 milliards de dollars pour 2017[4], soit quasiment le double de l'année précédente[5], ce sont les impacts sur les êtres humains qui sont le plus dramatiques. En effet, entre 1995 et 2015, on estime à 606 000 le nombre de vies prises par des catastrophes naturelles liées au climat[6]. De plus, l'ONU estime que d'ici 2050, 250 millions de personnes seront forcées de s'exiler à cause des bouleversements climatiques.

Cependant, le premier accord universel sur le climat, signé à Paris le 12 décembre 2015 ainsi que l'augmentation significative de la place des énergies renouvelables dans la consommation mondiale énergétique (désormais égale à 25%) sont des preuves d'une prise de conscience de la nécessité de faire évoluer notre consommation d'énergie en allant vers des alternatives renouvelables et respectueuses de la Terre.

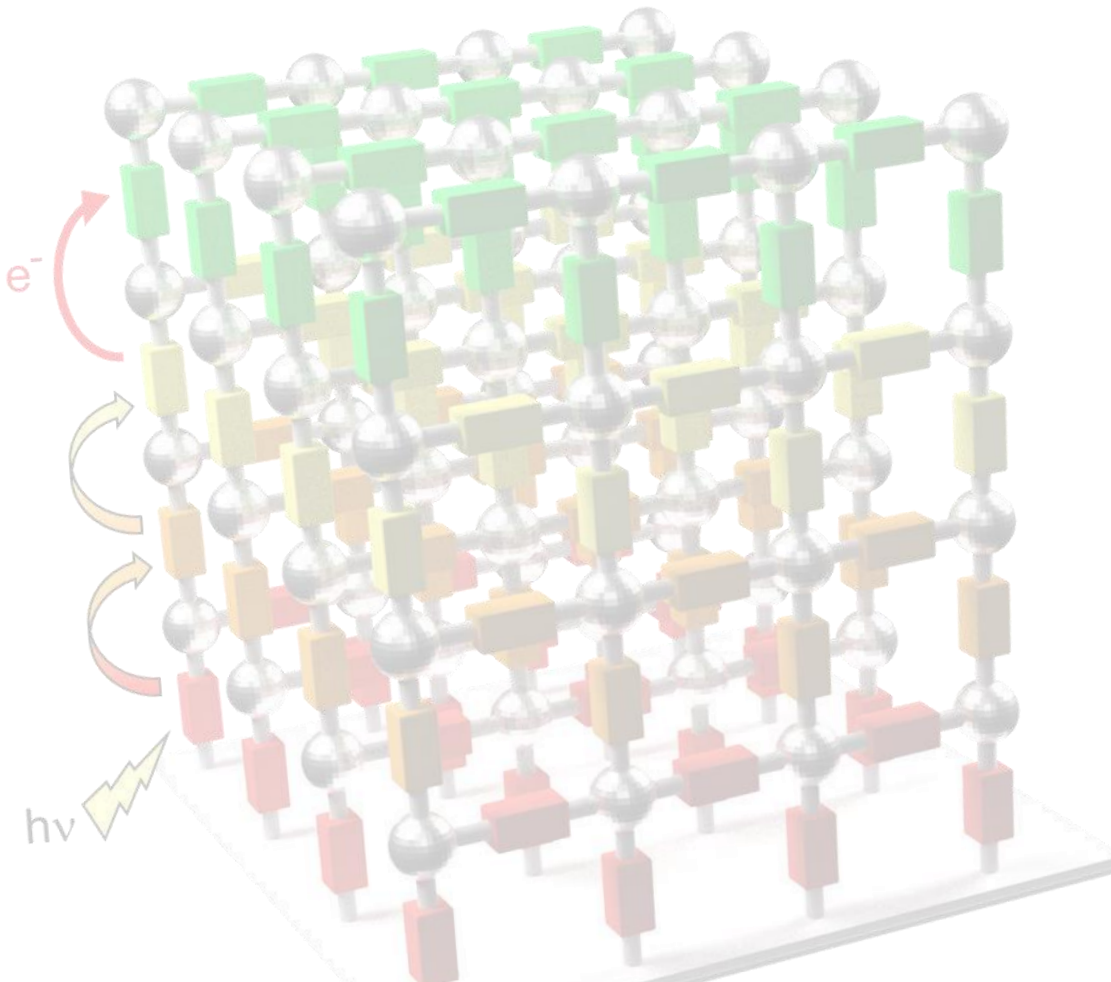
Parmi les énergies renouvelables disponibles (hydraulique, éolienne, géothermique…), l'énergie solaire est probablement l'alternative la plus crédible pour répondre aux besoins énergétiques de l'humanité. Effectivement, le soleil est une source d'énergie abondante et infinie. En seulement 90 minutes, l'énergie déployée sur le sol terrestre permettrait de couvrir l'intégralité de la demande énergétique mondiale annuelle. De plus, la durée de vie du soleil à nos jours est estimée à 5 milliards d'années, rendant cette

énergie inépuisable à l'échelle humaine. Cependant, l'énergie apportée arrive de manière diffuse et intermittente à la surface du globe. Il convient donc de développer des systèmes permettant de la récolter puis de la convertir en une énergie stockable et utilisable.

Il y a environ 4 milliards d'année, la Nature a réussi ce défi grâce à la photosynthèse. Ce processus permet de convertir l'énergie solaire en énergie chimique sous forme de biomasse utilisable par la quasi-totalité des êtres vivants peuplant la Terre. Ce procédé est une source extraordinaire d'inspiration pour le développement de matériaux donnant accès à une énergie propre et renouvelable. La thématique de cette thèse est en lien directe avec ce processus et les travaux présentés dans ce manuscrit décrivent la conception et la synthèse de Metal-Organic Frameworks (MOFs) propices à l'étude de processus photoinduits intervenant dans la photosynthèse.



Chapitre I : Introduction



Chapitre I : Introduction

I. Solides hybrides poreux (MOFs)

Depuis une vingtaine d'années, les solides hybrides poreux ou Metal-Organic Frameworks (MOFs) connaissent un intérêt croissant[7–9]. Ces matériaux cristallins et infinis résultent de l'interaction de molécules organiques et d'un nœud métallique. L'entité organique, aussi appelée ligand doit posséder une fonction coordinante, lui permettant de se lier à la partie inorganique. Ces molécules sont pour le plus souvent constituées d'acides (carboxyliques, phosphoniques, sulfoniques…) ou de fonctions azotées telles des pyridines ou des imidazoles. L'entité inorganique peut-être sous la forme d'un cation métallique seul ou d'un cluster composé de deux, trois voire quatre atomes et constitue ce que l'on appelle la seconde unité de construction ou SBU (Second Building Unit)[10,11].

Ces matériaux poreux et stables ce sont révélés extrêmement polyvalents et ont attiré l'attention de nombreux chercheurs. A ce jour, on recense plus de 30 000 publications sur les MOFs dans des domaines variés tels que la catalyse[12], le stockage et la séparation de gaz[8], le domaine médical[13,14], la conversion de l'énergie solaire[15,16] ou la détection[17]. Cette polyvalence, tant appréciée des scientifiques, provient de la modularité de ces composés. Leurs propriétés structurales sont gouvernées par plusieurs facteurs : la nature et la taille du ligand influent sur la dimension des pores ainsi que sur le mode de connectivité avec l'entité inorganique, permettant d'obtenir des composés mono, bi ou tridimensionnels. Le mode de complexation et la coordinence des cations métalliques présents au sein du MOF en définissent aussi la structure de ce dernier (Figure 1).

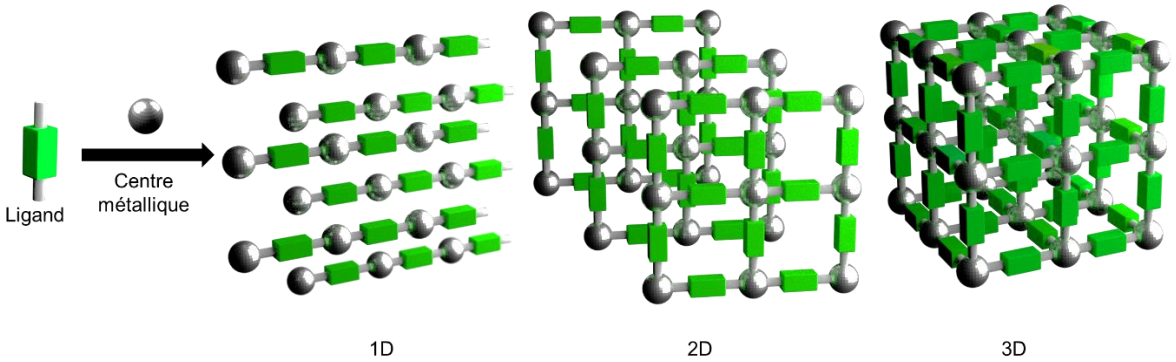


Figure 1. Représentation schématique des différentes structures de MOFs.

Leurs propriétés physico-chimiques peuvent provenir du ligand, du nœud métallique ou des interactions entre ces deux entités ou bien même des molécules présentent aux seins des pores. Par exemple, l'utilisation de ligands photoactifs permet d'obtenir des MOFs

présentant des propriétés photoniques[18–20]. On peut aussi noter l'utilisation de nanoparticules emprisonnées au sein des pores afin de catalyser des réactions[21,22]. La grande diversité de cations et de ligands permet alors d'envisager des combinaisons infinies donnant lieu à des matériaux aux propriétés physiques et structurales variées.

A ce jour, le MOF-5 du groupe de Yaghi[23] reste le MOF le plus cité dans la littérature. Ce matériau résulte de l'assemblage d'acide téréphtalique et de sels de Zn (II). Sa structure est tridimensionnelle et sa maille est constituée de clusters tétranucléaires de zinc ($Zn_4O(CO_2)_6$) (Figure 2). Ces métaux sont pontés par les fonctions carboxylates portées par les ligands. Ce MOF est l'ancêtre de tous ceux à base de ligands carboxylates et présente une très grande stabilité thermique ainsi qu'une grande porosité, le rendant intéressant quant à l'adsorption de solvant et/ou de gaz[24].

En plus de dépendre de la topologie des ligands et du sel métallique utilisés durant la construction du MOF leur structure peut aussi varier simplement à partir d'une modification des conditions de synthèse. Par exemple, le MOF-5 est classiquement obtenu en faisant réagir l'acide téréphtalique avec deux équivalents de nitrate de zinc à 120°C dans le DMF. Un simple abaissement de la température d'une quarantaine de degrés permet d'obtenir le MOF-2, qui présente une structure composée de feuillets bidimensionnels. On notera qu'une variation du solvant de la réaction permet d'obtenir un résultat similaire (Figure 2).

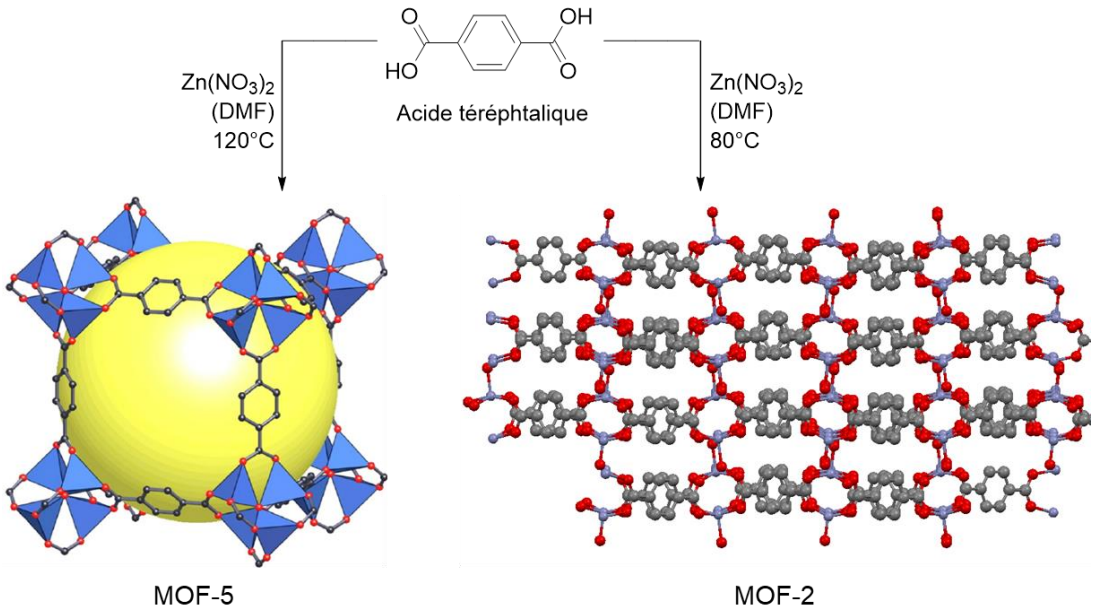


Figure 2. Synthèse et structure des MOF-5 (gauche) et MOF-2 (droite).

On remarque alors qu'un simple changement dans la SBU d'un MOF entraîne des changements radicaux au niveau de sa structure. En effet, dans le MOF-5 cette unité est constituée de quatre atomes de zinc tétracoordinés et permet d'obtenir cette structure tridimensionnelle. Dans le cas du MOF-2, la seconde unité de construction est constituée de

deux atomes de zinc pontés par quatre ligands carboxylates. La sphère de coordination des cations métalliques est complétée par des molécules de solvants. Cette SBU, désormais très connue est appelée *paddlewheel* d'après sa ressemblance avec une roue à aubes (Figure 3).

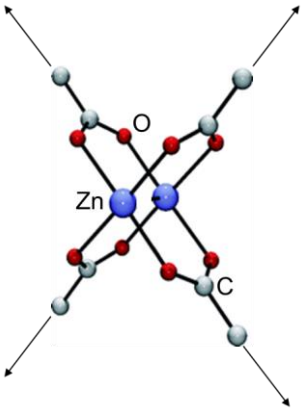


Figure 3. Structure du paddlewheel de zinc (les atomes d'hydrogènes ont été omis pour plus de clarté).

La structure du MOF-2 est d'une importance capitale pour nos études, car elle est l'une des plus connues lorsqu'il s'agit d'immobilisation des MOFs sur des surfaces.

II. Immobilisation de MOFs sur surface

1) Introduction

Pendant de nombreuses années, la recherche sur les MOFs consistait à développer de nouveaux matériaux, présentant de nouvelles structures ou des propriétés innovantes. Un nouvel axe de recherche sur ces architectures à vue le jour il y a maintenant une dizaine d'années. Ce nouveau domaine s'intéresse au développement de matériaux fondés sur l'immobilisation des MOFs sur des surfaces, permettant d'utiliser ces architectures dans des applications avancées en nanotechnologie. Les matériaux ainsi obtenus peuvent être déclinés en deux grandes familles : celle des couches polycristallines ou celles parfaitement orientées.

La méthode de synthèse employée durant la conception des matériaux va dicter le type de dépôt et permettra de distinguer ces deux familles. L'immobilisation directe du MOF par réaction solvothermale à l'aide d'une solution constituée du ligand et du cation métallique en présence d'une surface (fonctionnalisée ou non) donnera des couches polycristallines (Figure 4 gauche). Ces assemblages sont constitués de cristallites et/ou particules de MOFs plus ou moins orientés sur la surface. Un dépôt contrôlé et alterné des éléments clés de la synthèse du MOF permettra d'obtenir des matériaux très homogènes et dont les ligands et métaux présentent une orientation préférentielle (Figure 4 droite). Ce sont ces matériaux que l'on nommera SurMOFs[25,26] (Surface anchored Metal-Organic Frameworks). En plus de

pouvoir obtenir des matériaux parfaitement orientés et non-interpénétrés[27], cette méthode de dépôt permet aussi d'immobiliser de manière contrôlée différents ligands dans le but d'obtenir des SurMOFs présentant des structures dites « MOF-sur-MOF »[28]. Ce sont ces aspects qui nous ont encouragés à travailler exclusivement sur cette famille de MOFs.

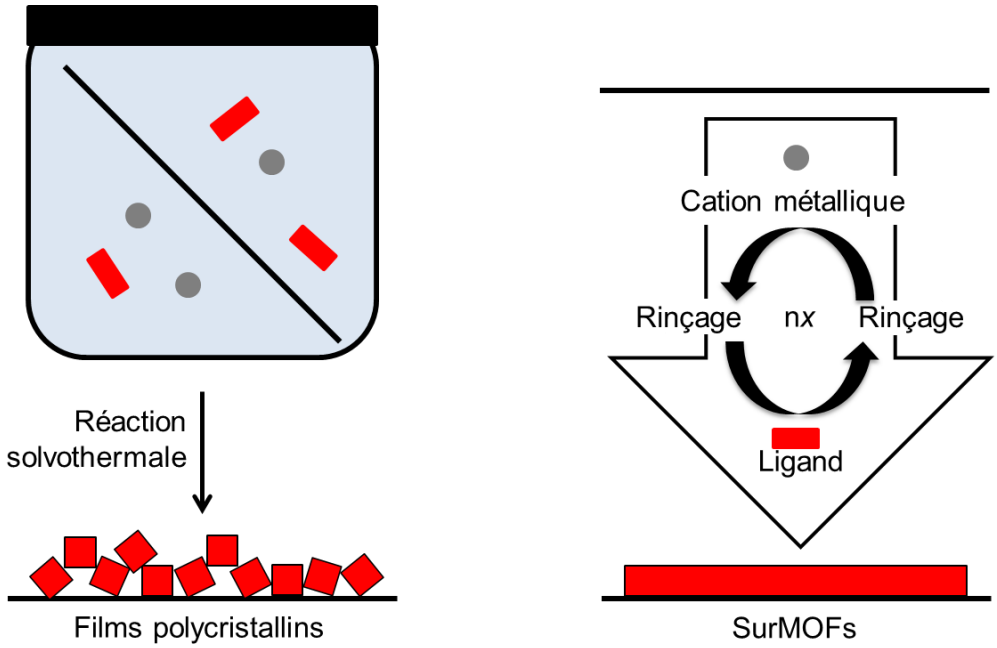


Figure 4. Représentation schématique de la synthèse solvothermale d'un film polycristallin (gauche) et d'un dépôt alterné pour l'obtention de SurMOFs (droite).

2) SurMOFs

Ces films fonctionnels consistent en de multiples couches minces de MOFs (de l'ordre du nanomètre) parfaitement orientées. La surface (ou substrat) sur laquelle est déposée le MOF possède un rôle crucial quant à l'orientation du matériau ainsi que ses propriétés. La technique de synthèse utilisée influence la qualité et l'épaisseur du SurMOF.

a. Substrats pour la croissance de SurMOFs

A ce jour, il existe une multitude de substrats sur lesquels des MOFs ont été immobilisés. Ces surfaces peuvent-être faites à partir de métaux, d'oxydes métalliques (conducteurs ou non) ou bien de polymères. Dans la plupart des cas, c'est le type d'application souhaitée ou la propriété à analyser qui va dicter le choix du substrat. Par exemple, pour étudier les propriétés optiques d'un SurMOF, des substrats optiquement neutres tels des surfaces de quartz seront nécessaires. L'utilisation d'un oxyde conducteur (ITO (Indium Tin Oxide) ou FTO (Fluorine Tin Oxide)) permettra d'effectuer des mesures

d'électrochimie ou de photoélectrochimie[29]. Durant notre étude nous avons utilisés quatre types de substrats différents : des surfaces d'or, d'oxyde de silicium, de quartz et de FTO.

Afin d'assurer une croissance homogène et un bon ancrage du métal il est nécessaire d'avoir des fonctions capables d'interagir avec les sels métalliques déposés à la surface du substrat. L'introduction de telles fonctions est très aisée grâce à la formation d'une couche auto-assemblée à base de thiol (SAMs, pour Self-Assembled Monolayers) sur les surfaces d'or. L'extrémité de ces thiols présente des fonctions capables d'interagir avec des ions métalliques[30] (alcools, acides carboxyliques, pyridines…). La diversité des fonctions greffables permet alors un contrôle sans précédent sur la croissance du SurMOF. Nous avons choisi de travailler avec l'acide mercapto hexadecanoïque (MHDA), permettant d'obtenir des surfaces d'or décorées par des fonctions acides carboxyliques (Figure 5). L'inconvénient majeur de ces substrats est leur dégradation lors de l'exposition à des températures moyennement élevées (~80°C)[31].

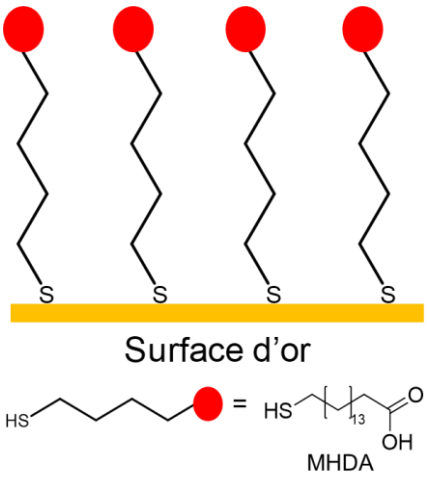


Figure 5. Représentation schématique d'une SAM d'or décorée par des fonctions acides carboxyliques.

Dans le cas des oxydes, du quartz ou du FTO, un lavage accru et une étape d'activation (physique ou chimique) sont nécessaires afin d'obtenir ces fonctions sous la forme de groupes hydroxyles. Contrairement aux substrats d'or, ce type de surfaces présente l'avantage d'être extrêmement robuste à haute température. Cependant, seules des fonctions –OH peuvent être introduites, ce qui par conséquent entraîne un moins bon contrôle de la croissance du SurMOF.

b. Méthode de synthèse

A notre connaissance, seules deux méthodes de synthèse ont permis d'obtenir des SurMOFs et se fondent sur une même technique de croissance en couche-par-couche (LbL, Layer-by-Layer) qui consiste au dépôt alterné des solutions de cations métalliques et du

ligand. Un rinçage entre chaque étape permet d'éliminer toutes traces de composés n'ayant pas réagi. On retrouve le dépôt à partir de couches de Langmuir-Blodgett[32–34] (LB) et la croissance épitaxiale en phase liquide[26] (LPE, *Liquid-Phase Epitaxy*).

α. Dépôt couche-par-couche de Langmuir-Blodgett (LB-LbL)

Ce type d'immobilisation est inspiré de la méthode de Langmuir-Blodgett, utilisée pour la conception de films à base de molécules amphiphiles, de porphyrines ou d'oxydes métalliques inorganiques. Elle repose sur l'utilisation de deux phases non miscibles, généralement une solution aqueuse et une solution organique. La déposition de la phase organique va former une fine couche à l'interface eau/air, ce système est ensuite compressé latéralement afin d'assembler les molécules à la surface de l'eau.

Dans le cas de la synthèse de SurMOFs en couche-par-couche, la phase aqueuse est constituée du sel métallique et la phase organique du ligand. La pression va générer la formation d'une couche de MOF sur un substrat, ce dernier est ensuite rincé et replacé dans les mêmes conditions afin d'obtenir un SurMOF constitué d'un empilement de plusieurs couches de MOFs. Des travaux ont été effectués en 2010 dans l'équipe de H. Kitagawa où les synthèses du NAFS-1 et 2 (des MOFs à base de cuivre (II) et de porphyrines) ont été réalisées selon cette méthode[33,34]. NAFS-2 est constitué de porphyrines de cobalt fonctionnalisées par quatre acides benzoïques liées entre elles par des *paddlewheels* de cuivre formant des couches bidimensionnelles. Des pyridines occupent les positions axiales de cette SBU, assurant des interactions π maintenant les feuillets en place et permettant ainsi d'obtenir un matériau particulièrement ordonné (Figure 6).

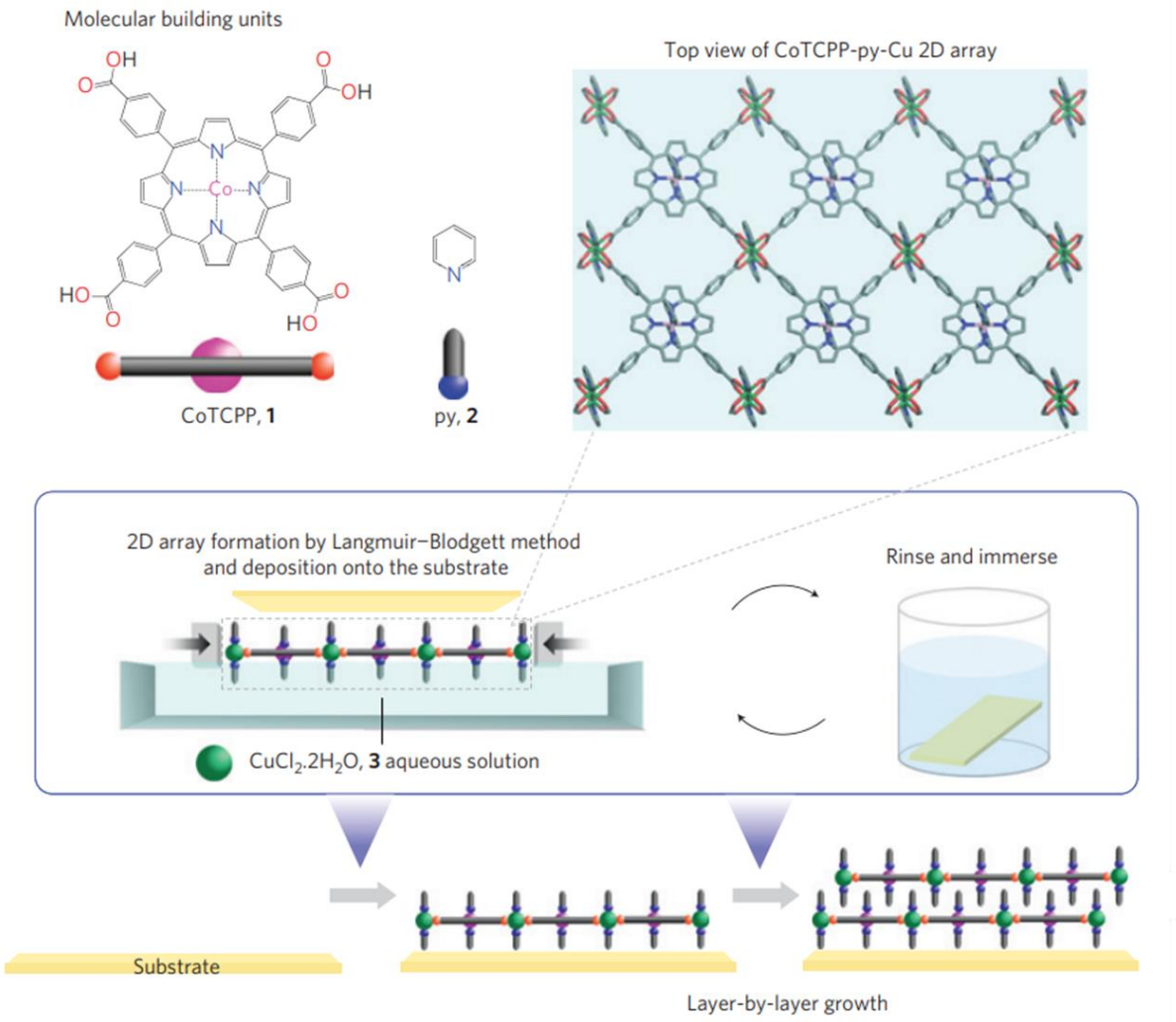


Figure 6. Travaux sur la synthèse de NAFS-2 dans l'équipe de H. Kitagawa (adaptée de la réf. 34).

β. Dépôt couche-par-couche par croissance épitaxiale en phase liquide (LPE-LbL)

Cette méthode, à l'origine utilisée pour la conception de films composés d'électrolytes[35], a été adaptée pour la synthèse de polymères de coordination déposés sur surface, bien qu'aucune preuve de la cristallinité de ces matériaux n'ait été fournie à cette époque[36]. Le dépôt des solutions peut être effectué à l'aide de différents systèmes. Les plus connus étant le trempage[37] ou le dépôt à l'aide de spray ou d'un appareil de spin-coating[22]. Plus de détails sur ces deux dernières méthodes seront donnés dans le chapitre II.

C'est en 2007 que l'équipe de Wöll a mis en avant la possibilité d'utiliser cette technique de dépôt pour obtenir des MOFs sur des surfaces[39]. Le premier exemple obtenu est un dérivé de l'HKUST-1 ($[Cu_3(btc)_2]$) monté sur des SAMs d'or. Au vu des diffractogrammes, il est très clair que les ligands au sein de ce matériau possèdent une orientation préférentielle (Figure 7).

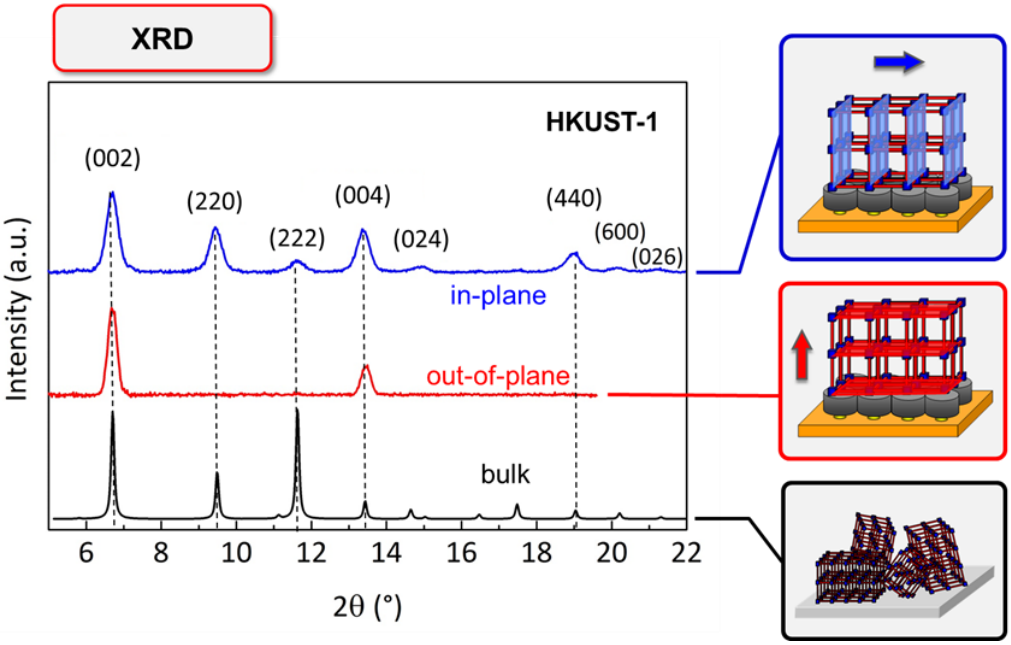


Figure 7. Diffractogrammes du SurMOF de type HKUST-1 obtenus dans l'équipe de Wöll (adaptée de la réf. 39).

Cette technique de dépôt permet d'obtenir des matériaux bien définis, présentant une bonne cristallinité et dont l'épaisseur et l'homogénéité peuvent être contrôlées. Cet aspect permet d'envisager le dépôt alterné et hiérarchisé des différents ligands au sein du matériau grâce à la technique de croissance hétéroépitaxiale en phase liquide. Cette méthode robuste et répétable permet la croissance sur une multitude de substrats différents tels que des verres conducteurs (ITO, FTO), des surfaces de quartz, silicium et d'or[27,40,41]. La principale limitation de cette technique repose dans le type de SurMOF synthétisable. En effet, à l'exception du ZIF-8[42], seuls des matériaux à base de *paddlewheel* de cuivre ou de zinc ont été obtenus à l'aide de cette méthode. En plus de l'HKUST-1, l'une des structures les plus réalisées avec la LPE-LbL est celle du SurMOF-2.

Ce MOF est synthétisé à partir d'acide téréphtalique et d'acétate de zinc. Sa structure se compose de grilles carrées bidimensionnelles constituées des ligands liés par des *paddlewheels* de zinc. L'arrangement des ligands au sein de ces grilles est périodique avec une distance bien définie entre ces derniers. La diffraction des rayons X hors du plan montre seulement des pics de diffraction dans le plan (001), cette observation permet d'affirmer que les grilles poussent de manière perpendiculaire à la surface. La diffraction dans le plan révèle seulement des pics supplémentaires dans le plan (010), la superposition des pics correspondant au plan (001) et (100) indique alors que les grilles sont de nature tétragonales et empilées de manière régulière. Toutes ces analyses suggèrent donc que ce SurMOF présente une symétrie P*4* où les grilles sont empilées selon le plan (010)[43] (Figure 8).

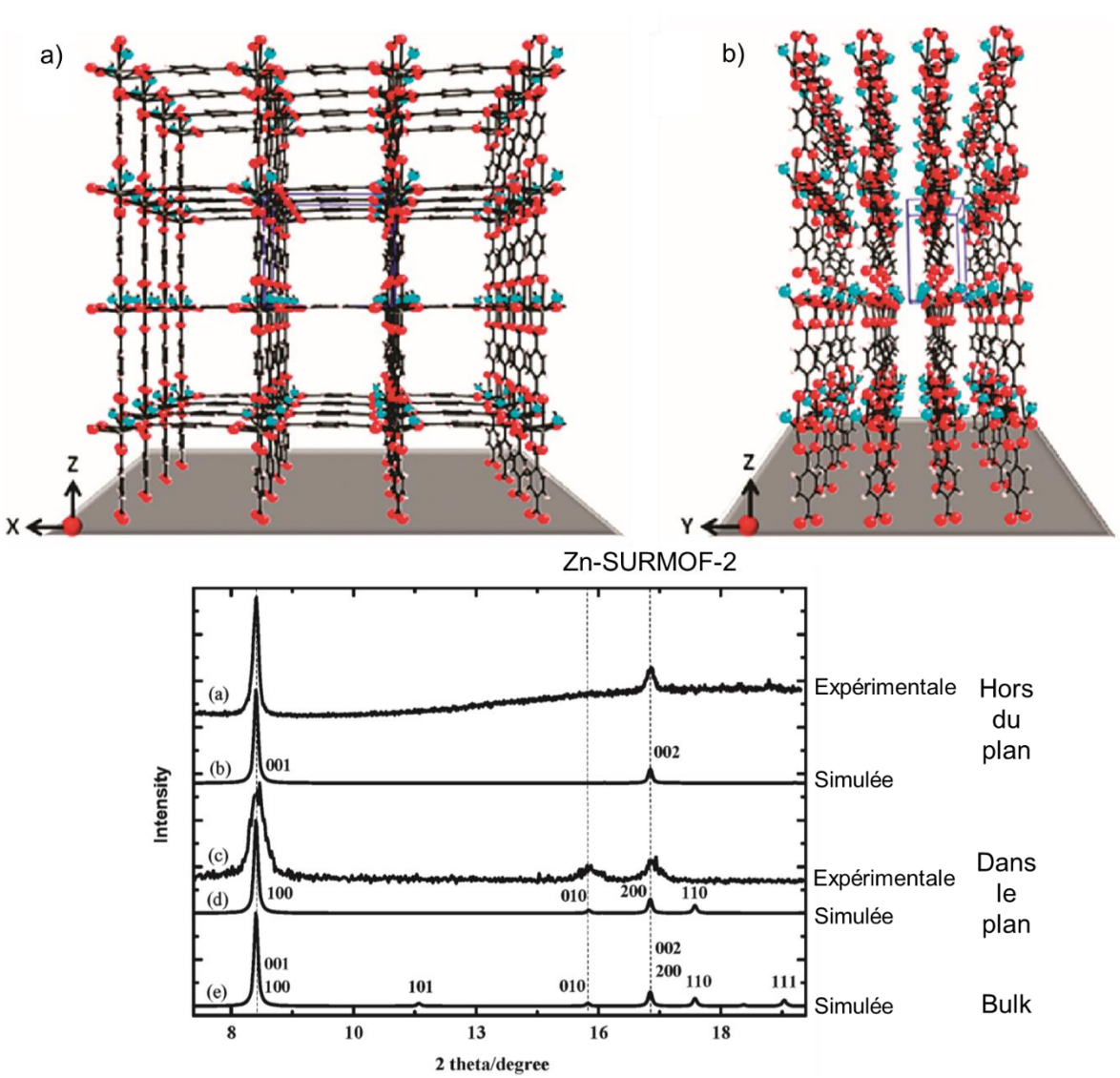


Figure 8. Structure du Zn-SurMOF-2 (haut). Diffractogrammes obtenus dans l'équipe de Wöll (bas) (adaptée de la réf. 39).

Comme évoqué précédemment, ce MOF est capital pour le reste de notre étude car tous les matériaux présentés dans ce manuscrit possèdent tous une structure de type Zn-SurMOF-2. En effet, durant cette thèse nous avons conçu et synthétisé des ligands photoactifs isostructuraux de l'acide téréphtalique. Ces ligands ont ensuite été utilisés pour la conception de SurMOFs propices au déroulement de processus photoinduits dans le but de mimer certaines étapes de la photosynthèse.

III. La photosynthèse

1) La photosynthèse naturelle

La photosynthèse est un processus fondamental dont se servent plantes et certains organismes afin de générer de l'énergie chimique à partir de la lumière du soleil. La

photosynthèse oxygénique permet l'oxydation de l'eau en oxygène et la conversion du dioxyde de carbone en matière organique, sous forme de molécules carbohydratées, en utilisant l'énergie provenant du soleil[44] (Figure 9). A lui seul, ce processus génèrerait une puissance moyenne de 130 térawatts, soit l'équivalent de huit fois la consommation énergétique annuelle de l'humanité[45,46]. De plus, à la différence des énergies fossiles, l'énergie solaire est répandue de manière plus équitable sur la surface du globe. C'est pour toutes ces raisons que ce processus est une source d'inspiration formidable pour la conception de systèmes propices à la génération d'énergies propres à l'aide du soleil.

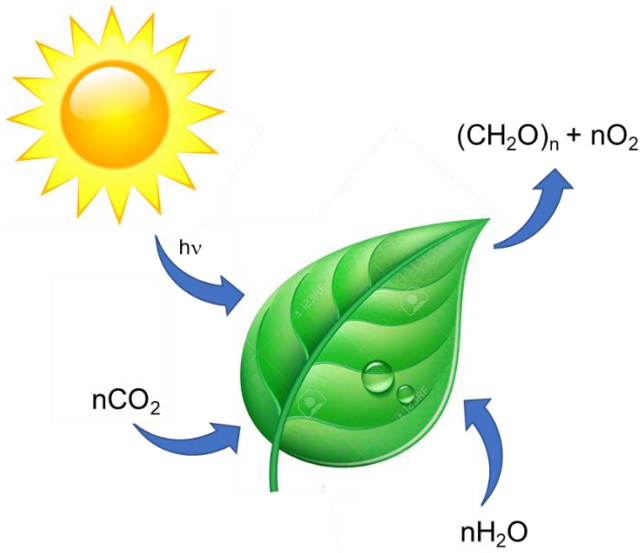


Figure 9. Représentation simplifiée du processus photosynthétique.

Reproduire la photosynthèse est considérée comme l'un des plus grands défis de la science moderne. Cependant, pour pouvoir mimer n'importe quel processus, la première étape consiste en la compréhension des différents processus le composant.

La photosynthèse naturelle[47], ayant lieu au sein des bactéries ou des végétaux, repose sur quatre fonctions clés illustrées en figure 10.

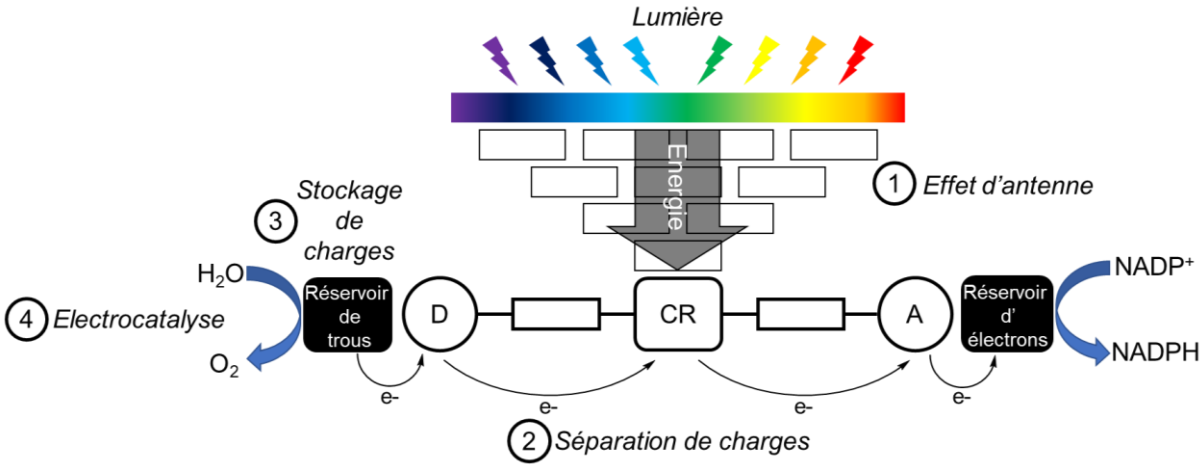


Figure 10. Représentation schématique des quatre fonctions clés d'un appareil photosynthétique.

Dans un premier temps, l'énergie solaire est absorbée et concentrée à l'aide d'antennes collectrices, nommées LHC (pour « Light Harvesting Complexes »). Ces antennes sont principalement constituées de trois pigments, les chlorophylles a et b et les caroténoïdes[48–51]. La diversité de ces colorants assure la collecte de la lumière sur une large gamme spectrale, augmentant l'efficacité du processus. Ensuite, une réaction en chaîne de transfert d'énergie va permettre de concentrer et diriger cette énergie vers le centre réactionnel (CR), c'est l'effet d'antenne. A cet endroit, l'état excité de l'accepteur final d'énergie (paire spéciale) va se désactiver par transfert d'électron photoinduit vers des accepteurs électroniques proches. Au terme de tous ces processus de transferts électroniques, un état crucial de la photosynthèse va être formé ; c'est l'état à charges séparées[52–55]. La grande distance séparant les charges positives (trous) des charges négatives (électrons) limite leur recombinaison et va permettre leur accumulation dans chacun des réservoirs.

Ce stockage permet alors la mise en œuvre de réactions d'électrocatalyses multiélectroniques aux extrémités du système photosynthétique où se situent, d'une part un catalyseur permettant de réaliser l'oxydation de l'eau en O_2 et d'autre part un catalyseur qui permet de réduire du $NADP^+$ en NADPH[56–58].

La beauté et la complexité de ce système reposent sur une optimisation de la collecte et du transfert de l'énergie lumineuse, du transfert et de l'accumulation des charges par le biais de processus monoélectroniques afin de réaliser des réactions faisant intervenir plusieurs électrons.

2) Vers la photosynthèse artificielle

La Nature étant meilleure chimiste que l'Homme, il serait impossible de reproduire l'appareil photosynthétique. En revanche, il paraît beaucoup plus réaliste d'en comprendre au mieux le fonctionnement dans le but d'en mimer les étapes clefs. En d'autres termes, l'objectif de la photosynthèse artificielle est de réussir à intégrer les quatre principes fondamentaux de la photosynthèse naturelle (Figure 10) au sein d'architectures synthétiques. Le but final étant de produire de manière économiquement viable des molécules à haute valeur ajoutée sous un flux lumineux à partir de constituants abondants et bon marché (H_2O, CO_2, N_2).

Au vu de la complexité de l'appareil photosynthétique, il paraît évident que rien n'est laissé au hasard et que chaque élément se situent à un endroit précis afin de maximiser le rendement de la photosynthèse. Un fort potentiel réside donc dans l'organisation des composants dans les systèmes artificiels. En effet, l'efficacité des transferts d'électrons et

d'énergie peut être grandement améliorée si les entités responsables de ces derniers sont assemblées de manière contrôlée.

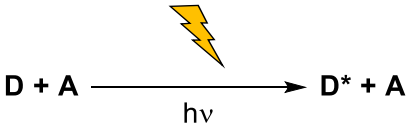
En plus d'offrir la possibilité d'incorporer et de hiérarchiser tous les éléments nécessaires à la photosynthèse artificielle, les (Sur)MOFs sont synthétisés selon une stratégie d'auto-assemblage. Cette dernière permet une obtention plus aisée d'édifices moléculaires fonctionnels comparée à la méthode conventionnelle d'assemblages covalents[59,60], dont la synthèse est souvent chronophage et plus difficile à mettre en œuvre.

Durant cette thèse, nous nous sommes intéressés à l'intégration contrôlée de molécules propices aux processus photoinduits, et plus particulièrement au transfert d'énergie, au sein de SurMOFs. Avant de développer l'état de l'art dans ce domaine, il est nécessaire de revenir sur les notions théoriques de ces processus.

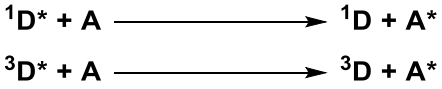
3) Rappels théoriques sur les processus de transferts photoinduits

L'origine de tout processus de transferts photoinduits est l'excitation d'une molécule à l'aide de la lumière pour la porter à son état électroniquement excité. Afin d'obtenir un transfert d'énergie ou d'électrons, il est nécessaire d'être en présence de deux espèces : un donneur et un accepteur. La liaison chimique ou l'incorporation de ces entités au sein d'architectures supramoléculaires permet de créer la proximité nécessaire à la réalisation de ces processus.

Considérons alors un couple donneur (**D**) et accepteur (**A**) d'électrons ou d'énergie. L'absorption d'un photon par **D** permet d'exciter ce dernier (**D***). Cet état peut amorcer les processus de transfert photoinduits :



A partir de cet état excité, différents processus peuvent avoir lieu. Un simple retour à l'état fondamental (**D+A**) avec émission d'un photon (désexcitation radiative) ou avec dégagement de chaleur (désexcitation non-radiative) peut se produire. Un transfert d'énergie de **D*** vers **A** peut aussi avoir lieu. En fonction de la nature de **D**, ce transfert peut être réalisé à partir d'un état singulet (^{1}**D***) ou triplet (^{3}**D***) :



On notera qu'une transition non-radiative de l'état singulet à l'état triplet (croisement intersystème) peut être observée. Lors de cette transition le spin de l'état excité est inversé. Ce genre de phénomène est courant au sein de molécules possédant des atomes lourds, en raison d'un couplage spin-orbite plus important, facilitant l'inversion de spin[61].

$$^1D^* + A \longrightarrow {}^3D^* + A$$

Enfin, le dernier processus peut être un transfert d'électrons de **D*** vers **A**, conduisant à un état à charges séparées (D^+/A^-).

$$D^* + A \longrightarrow D^+ + A^-$$

Dans ce manuscrit, nous nous intéresserons majoritairement aux transferts d'énergies prenant place au sein de MOFs.

a. Le transfert d'énergie

Le transfert d'énergie peut avoir lieu selon plusieurs mécanismes. Au vu des faibles interactions entre les chromophores au sein d'architectures supramoléculaires telles que les MOFs, les transferts d'énergie de type Förster[62] et Dexter[63] sont pour le plus souvent responsables de ces phénomènes[64,65]. La nature de ces derniers dépend de plusieurs facteurs et notamment de la distance séparant l'accepteur du donneur d'énergie ainsi que de leur communication électronique[66,67]. Un mécanisme de type Förster est privilégié lors d'interactions de longue portée (distance entre **D** et **A** de l'ordre de 1 à 10 nm) alors qu'une distance courte (1 à 10 Å) impliquera un mécanisme de type Dexter. Dans la majorité des structures auto-assemblées, les interactions coulombiennes sont prédominantes et le transfert d'énergie est souvent régit par un mécanisme de Förster[68,69].

α. Le transfert d'énergie de type Förster

Le mécanisme du transfert d'énergie de type Förster (ou FRET, pour Förster Resonance Energy Transfert) implique la désexcitation du donneur **D** pour promouvoir l'accepteur **A** dans son état excité par le biais d'interactions coulombiennes (Figure 11).

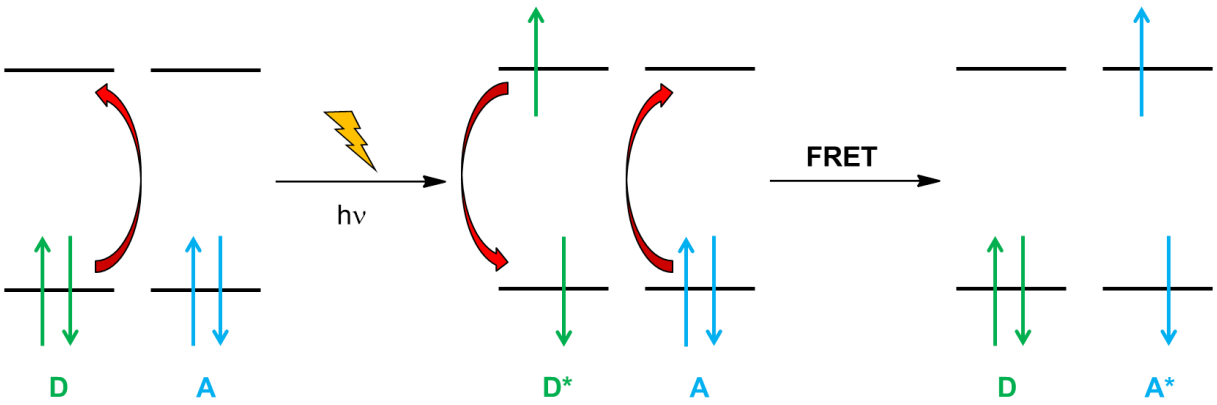


*Figure 11. Représentation schématique d'un transfert d'énergie de type Förster de **D*** vers **A**, après excitation sélective de **D**.*

La constante de vitesse associée à ce processus peut être exprimée par l'équation suivante :

$$k_{FRET} = 8{,}8.10^{-25}\left(\frac{k^2 Q_D J}{n^4 \tau_D R^6}\right)$$

Equation 1.

Avec :

Q_D : Le rendement quantique de luminescence du donneur à l'état excité (**D***) seul

τ_D : La durée de vie de **D*** seul

n : L'indice de réfraction du milieu

R : La distance entre **D** et **A**

J : L'intégrale de recouvrement spectrale entre le spectre d'émission de **D** et le spectre d'absorption de **A** (Figure 12)

k : Le facteur lié aux moments dipolaires de **A** et **D**

Dans ce cas, on constate que la vitesse du transfert (k_{FRET}) diminue en raison de la puissance 6 de la distance séparant le donneur de l'accepteur ($k_{FRET} \propto 1/R^6$), reflétant l'importance de celle-ci. Le facteur k, exprimant l'orientation des dipôles, peut être compris en 0 et 4. Lorsque celui-ci est nul, les dipôles sont orientés perpendiculairement entre eux et le FRET est alors impossible. La valeur maximale de 4 est atteinte lorsque les dipôles sont colinéaires[70]. De plus, l'intégrale de recouvrement entre les spectres d'absorption de l'accepteur et d'émission du donneur (J) joue un rôle primordial quant à la faisabilité et l'efficacité du transfert (Figure 12). Il est donc important de travailler dans des systèmes dans lesquels **D** et **A** se retrouvent proches et non perpendiculaires et présentant un recouvrement entre le spectre d'émission de **D** et d'absorption de **A**.

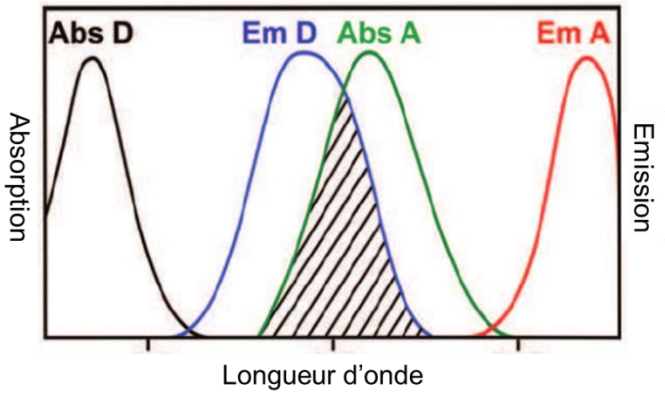


Figure 12. Profils d'absorption et d'émission du donneur et de l'accepteur avec intégrale de recouvrement (zone hachurée).

β. Le transfert d'énergie de type Dexter

Ce type de processus peut être décrit comme un transfert d'électrons simultané entre le donneur et l'accepteur. Ce transfert nécessite un recouvrement des fonctions d'ondes de ces deux motifs et ne peut donc se produire que sur des distances de l'ordre de 1 à 10 Å. Lors d'un transfert d'énergie de type Dexter (ou DET, pour Dexter Energy Transfer) un électron est transféré depuis la LUMO de **D*** vers la LUMO de **A**, en parallèle un électron situé sur la HOMO de **A** est transféré vers la HOMO de **D*** (Figure 13).

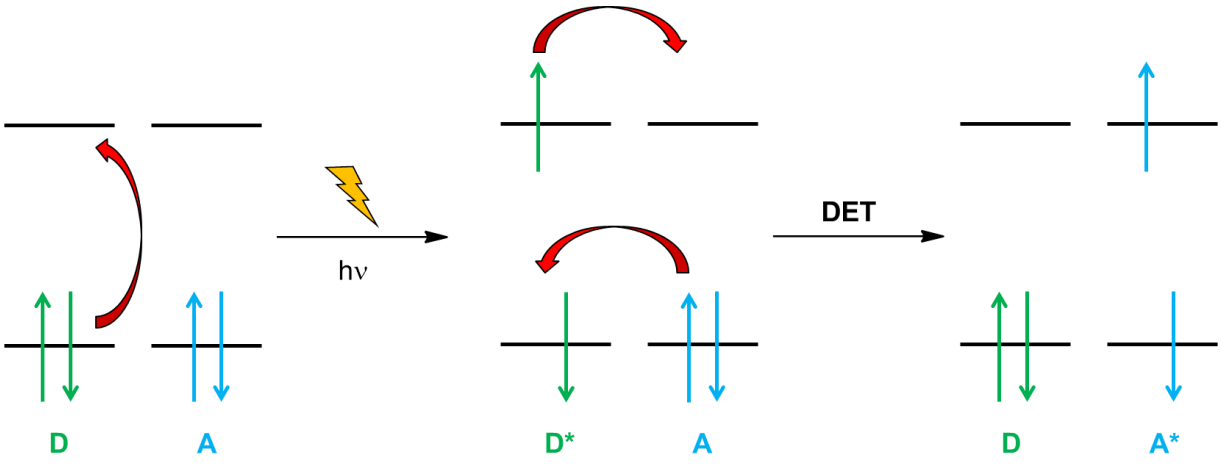


*Figure 13. Représentation schématique d'un transfert d'énergie de type Dexter de **D*** vers **A**, après excitation sélective de **D**.*

Contrairement au FRET, la vitesse du transfert décroît de façon exponentielle avec la distance séparant le donneur de l'accepteur ($k_{DET} \propto \exp(-2d_{D\text{-}A}/L)$ où L est la distance centre à centre entre **D** et **A**).

b. Le transfert d'électrons photoinduits

Bien que la majorité des processus étudiés durant cette thèse soient des transferts d'énergie, il est nécessaire d'introduire brièvement les concepts en lien avec le transfert d'électrons photoinduits. Contrairement au transfert d'énergie, le transfert d'électrons photoinduits est un processus monoélectronique. Un chromophore à l'état excité va présenter des propriétés oxydoréductrices exacerbées comparé à celles de son état fondamental. La présence d'électrons célibataires sur la HOMO et la LUMO du colorant excité fait de cette entité un très bon donneur ou accepteur d'électrons en fonction de la nature de ce dernier. Si le chromophore excité a un caractère donneur d'électrons et en fournit un à un motif accepteur, on parle de piégeage oxydant (Figure 14).

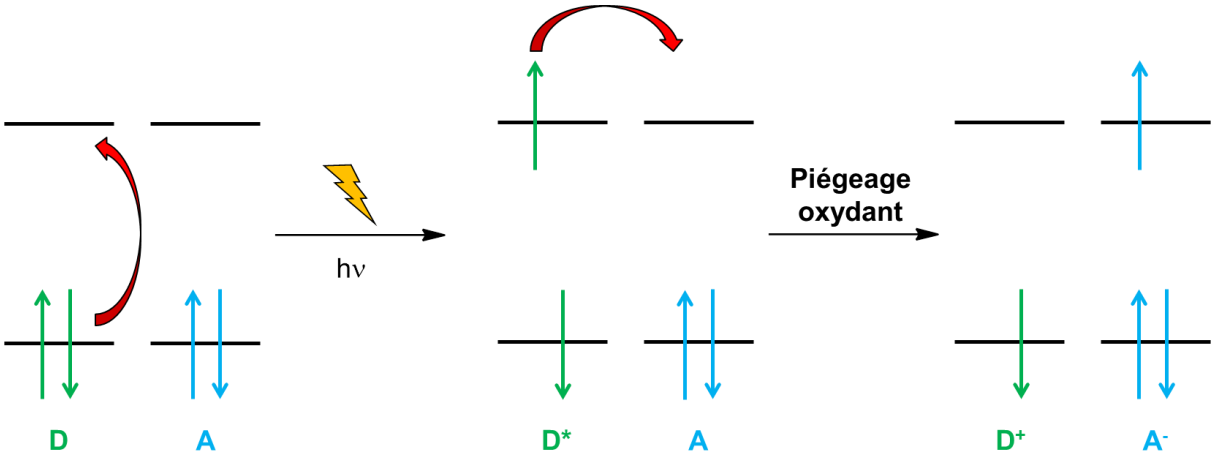


*Figure 14. Représentation schématique d'un transfert d'électrons de **D*** vers **A** (piégeage oxydant), après excitation sélective de **D**.*

A l'inverse, s'il présente un caractère accepteur et récupère un électron du motif donneur, on parle de piégeage réducteur (Figure 15).

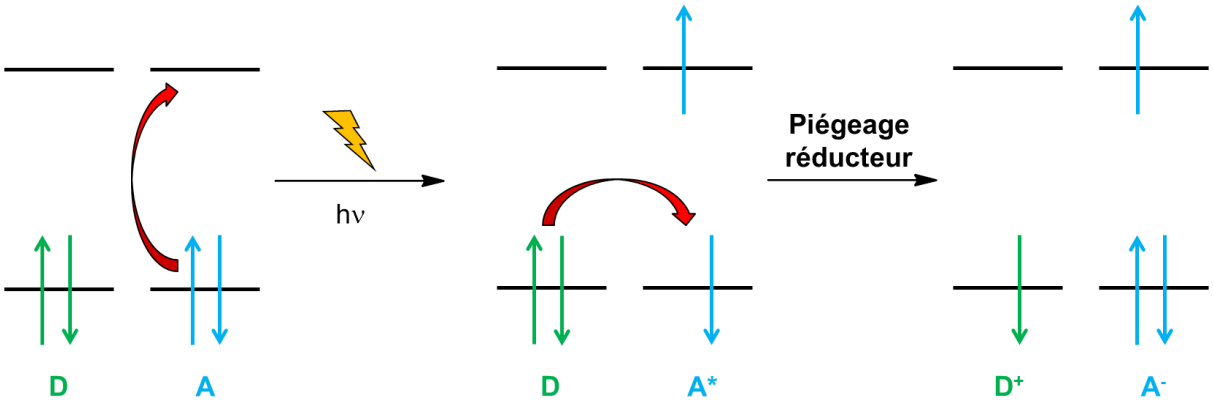


*Figure 15. Représentation schématique d'un transfert d'électrons de **D** vers **A*** (piégeage réducteur), après excitation sélective de **A**.*

La prévision de ces processus de transferts électroniques peut se faire d'un point de vu thermodynamique. Effectivement, une réaction de transfert d'électron est dite exergonique (*i. e*. thermodynamiquement favorable) et sera spontanée si l'enthalpie libre de ce transfert est négative ($\Delta G°_{ET} < 0$). Dans le cas contraire, la réaction est dite endergonique. Le calcul de cette enthalpie libre au sein d'un système donneur-accepteur peut être appréhendé grâce à l'équation simplifiée de Rehm-Weller[71] :

$$\Delta G°_{ET} = E_{Ox}(\boldsymbol{D}^+/\boldsymbol{D}^*) - E_{Red}(\boldsymbol{A}/\boldsymbol{A}^-)$$

Equation 2.

Où E_{Ox} et E_{Red} représentent les potentiels d'oxydation et de réduction des espèces mises en jeu. Ces valeurs peuvent être calculées à partir des équations suivantes[72–74] :

$$E_{Ox}(\boldsymbol{D}^+/\boldsymbol{D}^*) = E_{Ox}(\boldsymbol{D}^+/\boldsymbol{D}) - E_{00}$$
$$E_{Red}(\boldsymbol{D}^+/\boldsymbol{D}^*) = E_{Red}(\boldsymbol{D}/\boldsymbol{D}^-) + E_{00}$$

Equation 3.

Avec E_{00} le niveau d'énergie de l'état excité de **D** qui peut être estimé à l'aide de l'équation suivante :

$$E_{00} = \frac{1240}{\lambda_{inter}}$$

Equation 4.

Où λ_{inter} est la longueur d'onde de d'intersection entre les spectres d'absorption et d'émission normalisés de **D**.

D'un point de vu cinétique, la théorie classique, aussi appelée « théorie de Marcus » permet de relier l'enthalpie libre de la réaction de transfert d'électron à la cinétique du processus dans un système donneur-accepteur, grâce à l'équation suivante :

$$k_{ET} = \left(\frac{2\pi}{h}\right) H_{DA}^2 \left(\frac{1}{4\pi RT}\right)^{0.5} \exp[-\frac{(\Delta G^0 + \lambda)^2}{4\pi RT}]$$

Equation 5.

Avec H_{DA} le paramètre reflétant la communication électronique entre **D** et **A** et λ celui représentant l'énergie totale de réorganisation du système au cours du transfert d'électron.

Dans un souci de concision, la théorie derrière les transferts d'électrons ne sera pas explicitée davantage dans ce manuscrit, la totalité des phénomènes étudiés durant cette thèse étant des transferts d'énergie.

Bien que les phénomènes de transferts d'énergie ou d'électrons soient facilement identifiables au sein d'espèces composées de deux entités, il devient plus compliqué de les différencier lors d'études d'architectures plus complexes. Nous verrons dans la partie suivante, concernant l'état de l'art, que ces transferts peuvent se dérouler sous différentes formes au sein des MOFs et que la détermination du type de mécanisme est parfois moins évidente.

IV. Etat de l'art

1) Transfert d'énergie

Grâce à leur modularité, les MOFs sont de formidables outils pour étudier le transfert d'énergie. L'origine de ce phénomène peut se trouver sous plusieurs formes. Le donneur peut être le centre métallique et l'accepteur un ligand ou un métal, dans ce cas on parlera de transfert d'énergie métal-vers-ligand (1). Un transfert similaire peut avoir lieu lorsque les rôles sont inversés, on parlera dans ce cas de transfert ligand-vers-métal (1) ou ligand-vers-ligand (2). Dans le cas où une espèce donneuse est présente au sein des pores, on parlera alors de processus invité-vers-MOF et MOF-vers-invité (3), lorsque ce dernier est un accepteur (Figure 16).

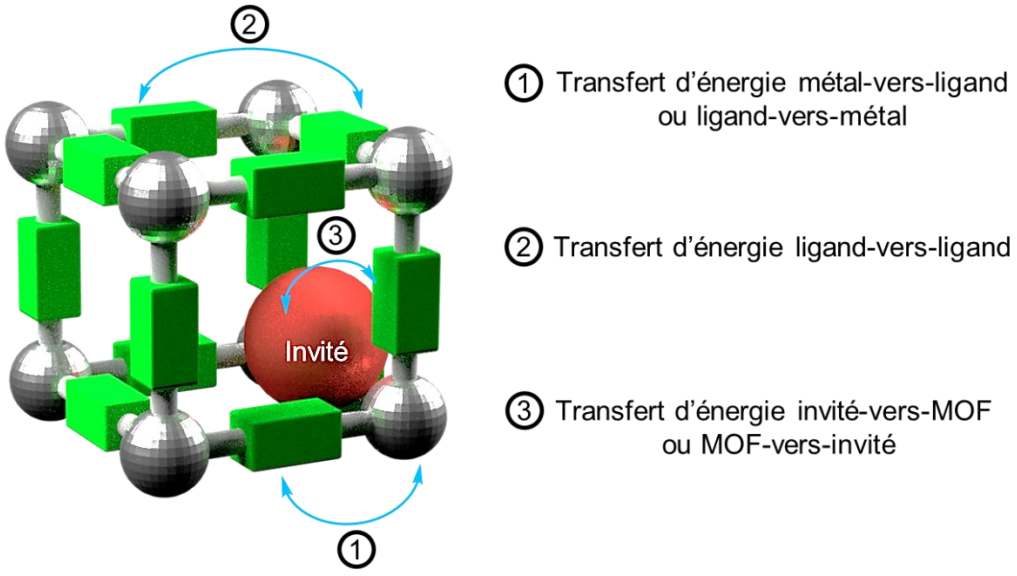


Figure 16. Représentation schématique des différents types de transfert d'énergie au sein de MOFs.

a. Transfert d'énergie métal-vers-ligand et ligand-vers-métal

α. Ligand-vers-métal

Le transfert d'énergie provenant du ligand vers le métal est un processus qui prend souvent place dans les MOFs à base de lanthanides (Ln-MOFs)[75–77]. En effet, l'excitation directe du lanthanide ne permettant pas d'obtenir des matériaux extrêmement luminescents, car le coefficient d'absorption des lanthanides est très faible, une sensibilisation du métal par le ligand est nécessaire afin d'obtenir des propriétés satisfaisantes. Cette sensibilisation, aussi appelée effet antenne est un processus qui, par le biais de transfert d'énergie, permet d'obtenir l'émission du métal après excitation du ligand[78–80]. Ce processus commence par la formation de l'état excité singulet du ligand **L** après absorption d'un photon par ce dernier. Un croisement inter-système (ISC) permet d'obtenir l'état triplet qui peut alors transférer son énergie (ET) vers le centre métallique (ici un lanthanide, **Ln**). Enfin, une désexcitation radiative du lanthanide permet de libérer l'énergie électronique emmagasinée dans l'état excité[81] (Figure 17).

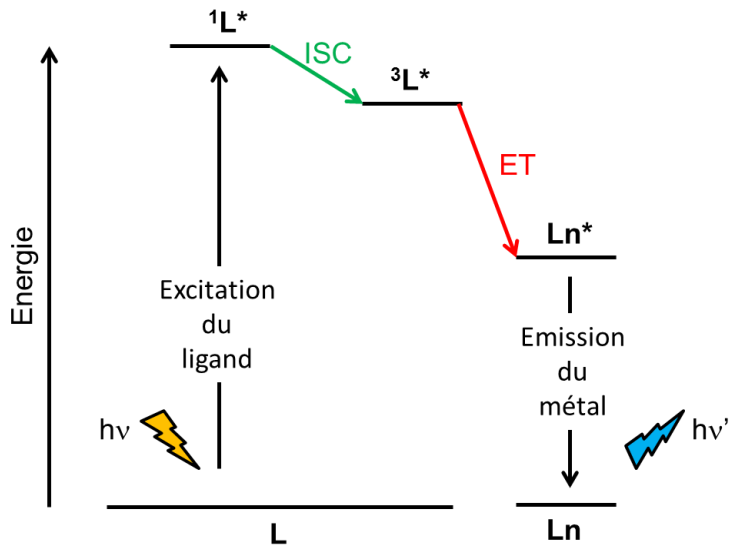


*Figure 17. Représentation schématique d'un effet antenne entre un ligand **L** et un Lanthanide **Ln**.*

En 2008, l'équipe de Song a utilisé ce phénomène afin d'obtenir des MOFs luminescents constitués d'europium (III) et de ligands 4,4'-ethyne-1,2-diyldibenzoate. Durant ces travaux, le MOF obtenu à l'aide de zinc présentait une émission typique du ligand, alors que l'émission du MOF à base d'europium avait pour origine le centre métallique, indiquant alors la présence d'un transfert d'énergie du ligand vers le métal lors de l'utilisation de lanthanide pour la construction du MOF[82] (Figure 18).

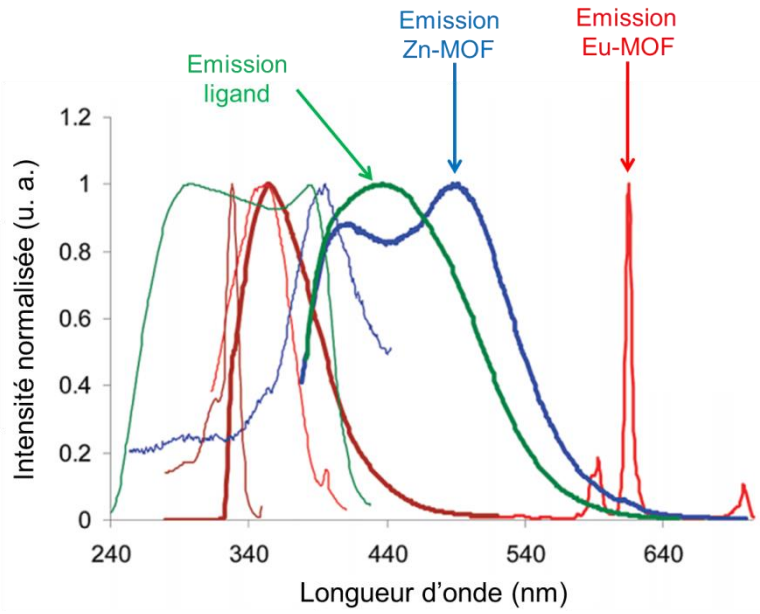


Figure 18. Spectre d'absorption du ligand et des deux MOFs obtenus dans l'équipe de Song (adaptée de la réf. 82).

β. Transfert d'énergie métal-vers-ligand

Toujours à partir de Ln-MOF, en 2011, Zhang *et al.* ont mis en avant un transfert d'énergie du métal vers le ligand en synthétisant un MOF à base d'europium (III) et d'un ligand contenant un motif bipyridinium. Ce genre de motif présente des propriétés photochromes, c'est-à-dire qu'il change de couleur après irradiation. Lorsque les ligands sont sous forme non-radicalaire, le MOF présente une émission typique d'Eu^{3+} à 616 nm. Après irradiation du matériau à 365 nm, la luminescence est piégée par les ligands désormais sous forme radicalaire, indiquant un transfert d'énergie du métal (Eu^{3+}) vers les ligands. La très bonne réversibilité de ce phénomène a permis la réalisation d'un interrupteur avec l'état « on » présentant l'émission à 616 nm et l'état « off » lorsque cette dernière est piégée[83] (Figure 19).

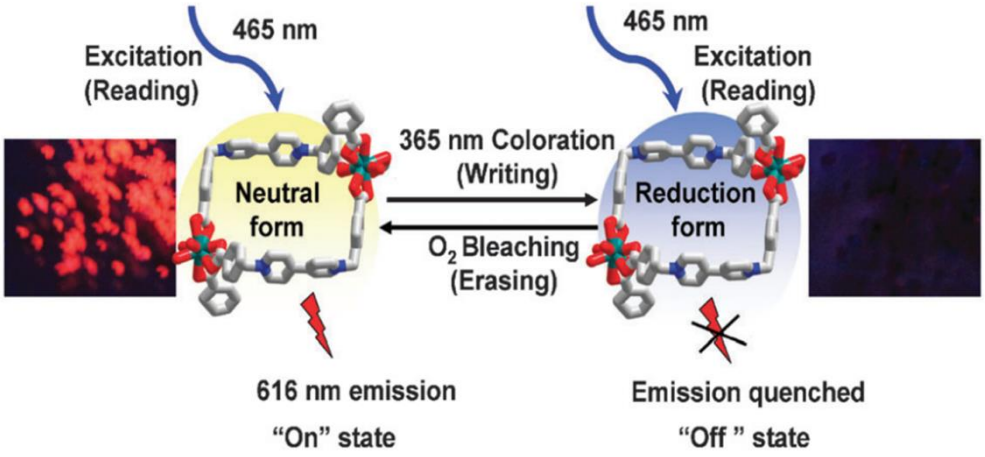


Figure 19. Illustration de l'interrupteur obtenu dans l'équipe de Zhang (adaptée de la réf. 83).

Ce type de transfert d'énergie est aussi très commun dans les MOFs à base de Cu (I) ou Ag (I) car contrairement aux cations Zn (II) et Cd (II), ils possèdent des électrons d dans leur couche de valence, ce qui permet un transfert de ces derniers vers les ligands situés à proximité. Ce phénomène a été mis en avant par l'équipe de Chen lors de la réalisation de polymères de coordination à base de cuivre et de ligands N-hétérocycliques (NHC). Durant ces travaux, différents ligands NHC ont été utilisés, et les matériaux obtenus présentent tous une émission assignée à une MLCT du cuivre (I) vers les ligands cyano complétant la sphère de coordination du cation métallique[84].

b. Transfert d'énergie vers une molécule invitée

Grâce à leur porosité, les MOFs peuvent contenir différents composés au sein de leur cavité. Ces derniers peuvent être des gaz, des nanoparticules ou des molécules organiques (polluants, solvants, chromophores…). Il en résulte le plus souvent des interactions invité-MOF (et MOF-invité).

Un exemple de transfert d'énergie provenant du MOF vers l'invité a été publié en 2014. Allendorf *et al.* ont réalisé l'encapsulation de deux molécules très connues pour la conception de cellules photovoltaïques tout organique (OPV). Le DH6T (α,ω-Dihexylsexithiophène) et le PCBM (un dérivé du C_{60}) ont été intégrés au sein du MOF-177 ($\{ZnO_4(BTB)_2\}$). Les études des propriétés photophysiques de cet assemblage ont mis en avant un transfert d'énergie de type FRET du ligand vers le DH6T. Concernant les transferts vers le PCBM, les auteurs proposent plusieurs types de processus dont des transferts de charges (CT) ou d'énergie (FRET) du MOF vers le PCBM, ou bien une cascade de transfert d'énergie du MOF vers DH6T puis vers le PCBM[85] (Figure 20).

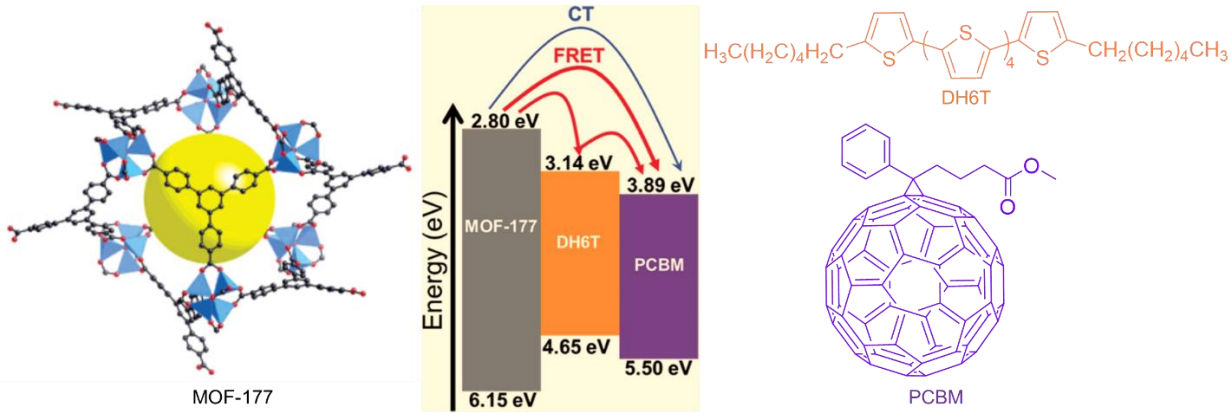


Figure 20. Structure du MOF-177 (gauche) utilisé pour l'encapsulation de DH6T et PCBM (droite). Illustration des processus photoinduits au sein du système d'Allendorf[85] *(centre).*

Un exemple de transfert d'énergie où l'invité initie le processus a été réalisé dans l'équipe de Shustova. Durant ces travaux, un dérivé du chromophore responsable de la luminescence de protéine fluorescente verte (GFP)[86] été encapsulé au sein d'un MOF à base de porphyrines. Un transfert d'énergie très efficace (72%) de l'invité vers les ligands constituant le MOF a ensuite été observé[68] (Figure 21).

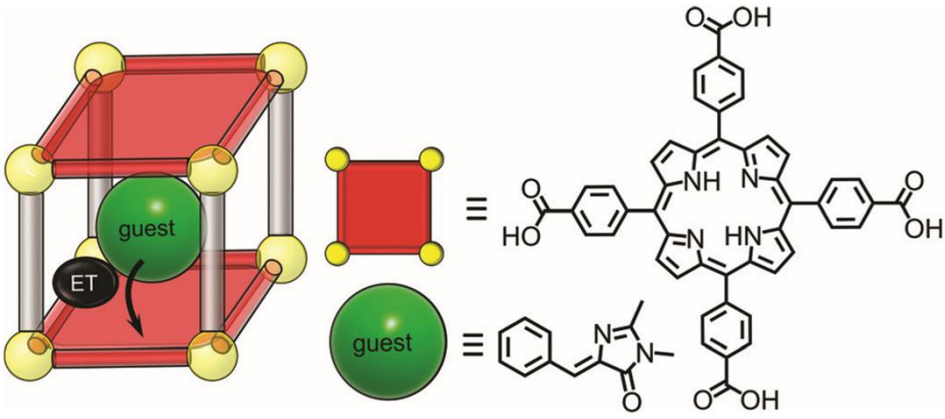


Figure 21. Représentation schématique du transfert d'énergie observé dans le groupe de Shustova (adaptée de la réf. 68).

c. Transfert d'énergie ligand-vers-ligand

De tous les types de transfert d'énergie ayant lieu au sein des MOFs, c'est celui qui nous concerne le plus quant à la réalisation des objectifs de cette thèse. En effet, afin de faciliter la compréhension des phénomènes prenant place dans les matériaux à synthétiser nous avons fait le choix d'utiliser une seule partie photoactive : les ligands.

Ce type de transfert repose principalement sur des interactions à longue distance entre les ligands et suit en général un mécanisme de type Förster.

L'un des groupes pionniers dans la conception de MOFs propices aux transferts d'énergie inter-ligands est l'équipe de Hupp. En 2011, ils ont synthétisé un MOF composé de deux ligands optiquement complémentaires : une porphyrine de zinc et un BODIPY (**BOP**) décoré par des fonctions pyridines. Ce matériau absorbe sur une grande plage du spectre de la lumière visible et permet donc une collecte optimale de l'énergie solaire. Un autre MOF isostructural construit à partir du même BODIPY et d'un ligand optiquement neutre a été utilisé comme matériau de référence (**BOB**) pour attester du transfert d'énergie inter-ligand. L'excitation du **BOB** à 543 nm (longueur d'onde d'absorption correspondant au BODIPY), génère une émission verte (λ_{em} = 560-615 nm) caractéristique du dérivé bipyrrolique. Alors que l'excitation du **BOP** à la même longueur présente une émission rouge (λ_{em} = 650-710 nm) caractéristique de la porphyrine, indiquant un transfert d'énergie du BODIPY vers cette dernière[18] (Figure 22).

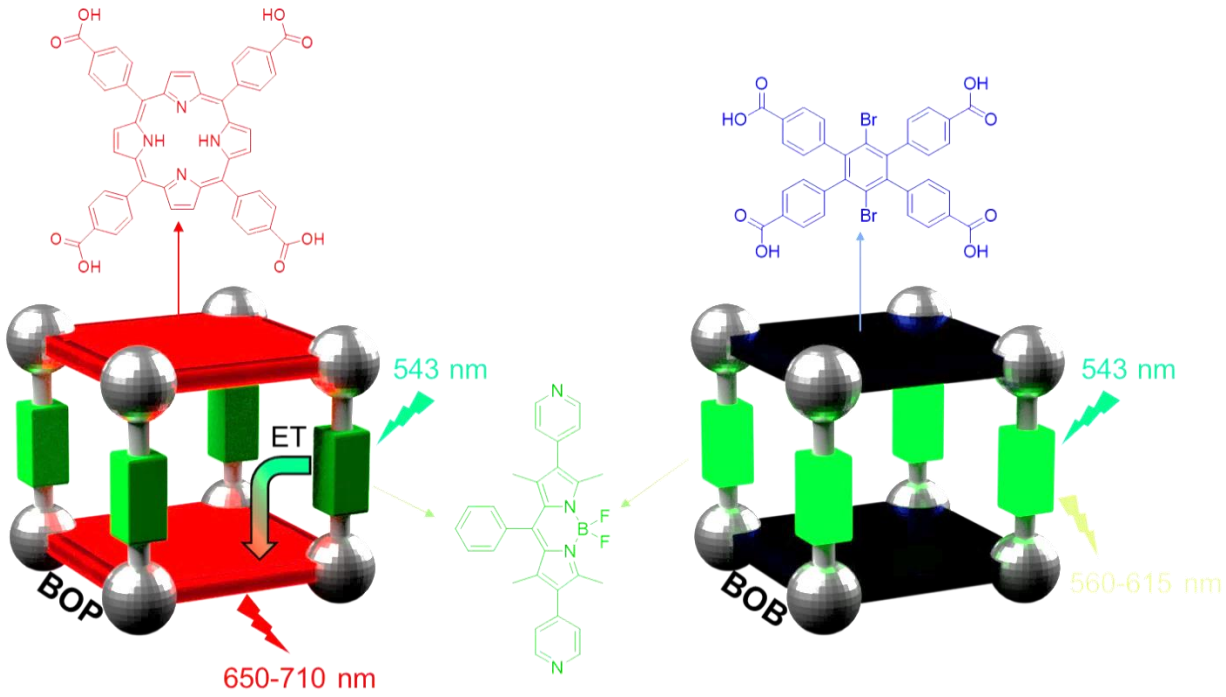


*Figure 22. Représentation schématique de la structure de MOFs et du transfert d'énergie du ligand BODIPY vers la porphyrine au sein du **BOP** (gauche) et de son émission au sein du **BOB** (droite).*

Quelques années plus tard, ce même groupe a réalisé deux MOFs propices à l'étude de transfert d'énergie sur de longues distances. Il est important de noter que la migration de l'énergie dans ce type de matériau implique plusieurs homo-transferts de chromophores en chromophores avant d'atteindre le piégeur, on parle alors de « *hopping* » ou diffusion de l'énergie d'excitation. Son *et al.* ont alors confectionné un MOF (**DA-MOF**) à base de porphyrines, d'un ligand tétratopique **TCPB** (1,2,4,5,-tetrakis(4-carboxyphenyl)benzene) et de Zn (II)[87]. Ils ont ensuite intégré un piégeur de la luminescence dérivé du ferrocène (**Fc-py**)

au sein du matériau par coordination axiale de la pyridine (Py) sur la porphyrine de zinc. L'immobilisation de ce dernier au sein du MOF constituait une première à l'époque, les études préliminaires de piégeage d'énergie au sein de MOF se faisant souvent à l'aide d'un piégeur en solution. L'introduction d'une très faible quantité (1%) de **Fc-py** est suffisante pour obtenir une extinction de la luminescence du MOF de l'ordre de 95% par piégeage réducteur de la porphyrine de zinc. Les auteurs ont pu évaluer la distance sur laquelle l'énergie pouvait migrer au sein de ces MOFs et est d'environs de 45 unités porphyrines pour **DA-MOF**. Des calculs ont permis d'estimer une vitesse du *hopping* de l'ordre de 1.4 ps pour **DA-MOF**. Ces estimations suggèrent qu'un mécanisme de type Förster régit ce genre de transfert. Ces études ont permis de mettre en évidence un transfert d'énergie anisotrope, dans le sens d'empilement des cœurs porphyrines, ce qui constitue, à notre connaissance, le premier exemple de transfert d'énergie directionnel sur longue distance au sein d'un MOF (Figure 23).

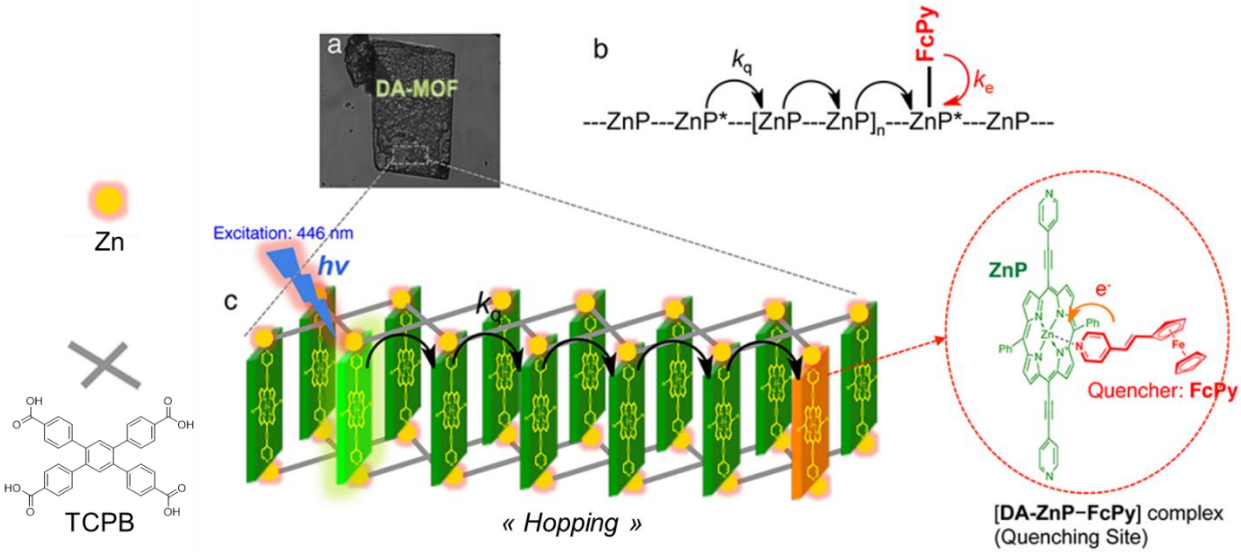


*Figure 23. Illustration du "hopping" au sein du **DA-MOF** (adaptée de la réf. 87).*

La nature cristalline des MOFs permet de connaître et de contrôler avec précision les distances relatives entre les différentes espèces au sein du matériau. Cette propriété a été utilisée dans le groupe de Lin afin d'étudier un transfert d'énergie d'un complexe de ruthénium vers l'équivalent osmium à partir de MOFs isomorphes contenant les complexes de coordination suivants : $\{M[4,4'\text{-}(HO_2C)_2\text{-}bpy]_2bpy\}^{2+}$ (avec M = Ru ou Os) (Figure 24). Ces molécules ont ensuite été mises en présence de nitrate de zinc afin d'obtenir le MOF propice à l'étude de ce transfert d'énergie. L'introduction d'une faible quantité d'osmium permet d'obtenir des structures dopées qui présentent une diminution du temps de vie de l'état excité de Ru au profit d'une augmentation de celui de Os, mettant ainsi en avant un transfert d'énergie du complexe de ruthénium vers celui à base d'osmium[88] (Figure 24).

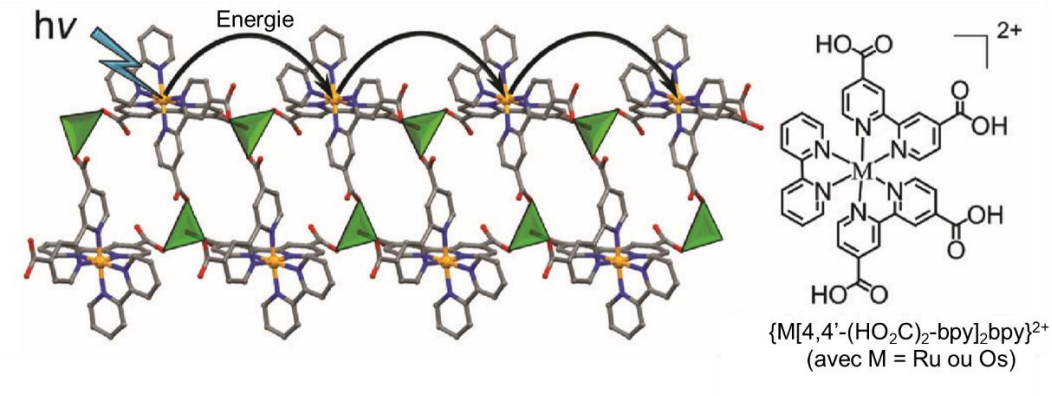


Figure 24. Représentation schématique du transfert d'énergie Ru-Os (adaptée de la réf. 88).*

Plus récemment, un SurMOF constitué de pérylènes diimides (PDIs), de squaraine (**S1**) et du même ligand **TCPB** présenté précédemment a été réalisé afin de collecter l'énergie solaire et de la transférer de manière directionnelle[89]. Les ligands PDIs, décorés par quatre fonctions chloro (**PDICl$_4$**) ou deux fonctions phénoxy (**PDIOPh$_2$**) servent à collecter la lumière du soleil et à transférer son énergie vers la molécule de squaraine. Le **TCPB** et le zinc ont un rôle purement structural et permettent de contrôler l'espacement entre les chromophores. Les mesures de spectroscopie sur le matériau monté sur une surface de quartz ont permis de mettre en avant la grande gamme spectrale sur laquelle le SurMOF absorbe et la très bonne migration de l'énergie de **PDICl$_4$** vers **S1** en passant par **PDIOPh$_2$** (Figure 25).

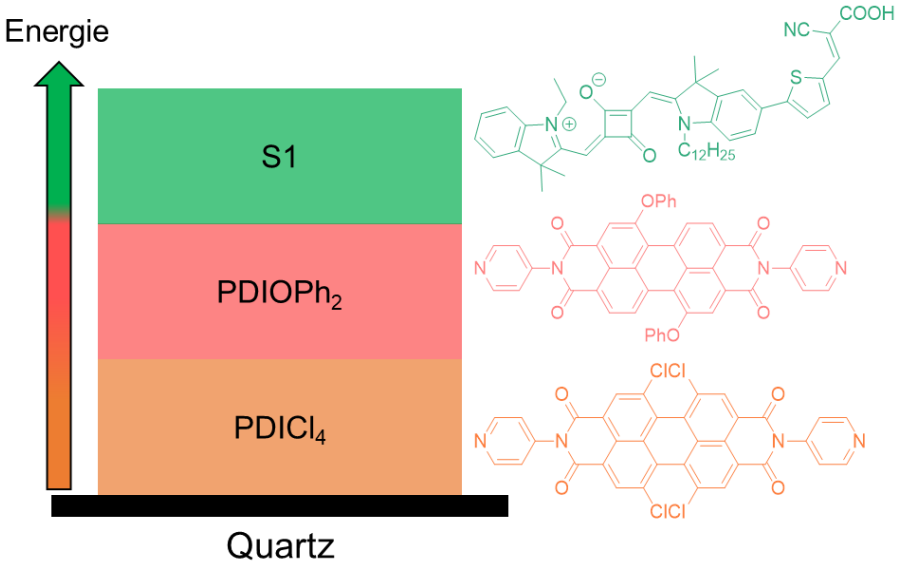


Figure 25. Représentation schématique du SurMOF obtenu dans l'équipe de Hupp.

Bien que les auteurs n'apportent aucune preuve de la cristallinité du matériau et de l'orientation des ligands en son sein, ces travaux mettent en avant la possible utilisation de SurMOFs pour la collection de la lumière et le transfert d'énergie directionnel.

2) Photocatalyse et transfert d'électrons

La collecte et le transfert de l'énergie lumineuse ne représentent qu'une partie des phénomènes intervenant durant la photosynthèse. L'utilisation de cette énergie à des fins de transformations chimiques en constitue l'autre versant. Cette étape s'appelle la photocatalyse et implique d'utiliser l'état à charges séparées pour activer un catalyseur permettant ensuite d'effectuer différentes transformations chimiques. Lorsque l'on parle de photosynthèse artificielle, on parle souvent des réactions de réductions des protons et d'oxydation de l'eau ou « *water-splitting* ». Dans notre cas, nous nous sommes intéressés à la production d'hydrogène par le biais de la réduction des protons.

$$2H^+ \xrightarrow{2e^-} H_2$$

En solution, le principe de la photocatalyse pour la production d'hydrogène repose généralement sur un système à trois composants constitué d'un photosensibilisateur, d'un catalyseur de réduction des protons et d'un donneur d'électrons sacrificiel[90,91] (Figure 26). Lors de l'utilisation de MOF pour la photocatalyse, on note parfois l'utilisation d'un co-catalyseur permettant d'améliorer significativement la production d'hydrogène. L'utilisation de relai d'électrons est aussi très commune dans ce genre de système et permet de passer outre le caractère isolant des MOFs en assurant une bonne mobilité des électrons.

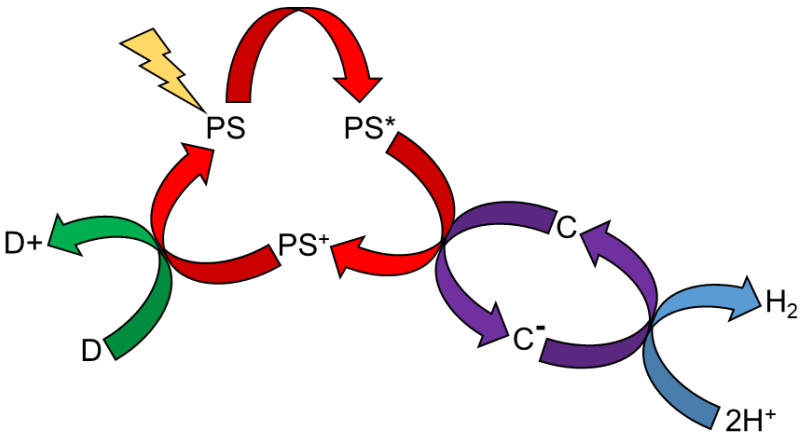


Figure 26. Représentation simplifiée du fonctionnement d'un système catalytique à trois composants. PS = Photosensibilisateur, C = Catalyseur, D = Donneur d'électron sacrificiel.

Evidemment, la collecte et le transfert de l'énergie lumineuse font partie inhérente de ces processus et les concepts explicités précédemment s'appliquent. Il est aussi important de noter que ce processus de photocatalyse s'accompagne souvent de mouvements d'électrons. De nombreux exemples de systèmes photocatalytiques ont été étudiés à partir

de MOFs et vont nous permettre d'appréhender le concept de transfert d'électrons ainsi que de catalyse au sein de ces derniers[65]. Tous les systèmes étudiés à ce jour reposent sur un principe de catalyse hétérogène en milieu aqueux. Les MOFs à base de métaux oxophiles (Zr, Al…), réputés pour leur stabilité en solution aqueuse, sont bien adaptés au développement de ce genre de systèmes.

On distingue trois cas où la photocatalyse prend place dans les MOFs. Le premier utilise le MOF comme photosensibilisateur par le biais de ligands ou de SBUs photoactives et transfert les électrons aux autres éléments présents à l'interface MOF/solution (Figure 27A). Le second cas est celui où le MOF joue le rôle de catalyseur, encore une fois les ligands ou les centres métalliques peuvent endosser ce rôle (Figure 27B). Ces deux premiers types de photocatalyses sont possibles grâce à la diffusion des autres espèces responsables du processus au sein des pores. Enfin, le MOF peut combiner le rôle de photosensibilisateur et de photocatalyseur au sein du MOF (Figure 27C). En règle générale, ce cas se présente souvent lors de transfert d'électrons photoinduits du ligand vers les SBUs, constituées de centres métalliques, qui vont générer des sites actifs propices à la catalyse de réactions.

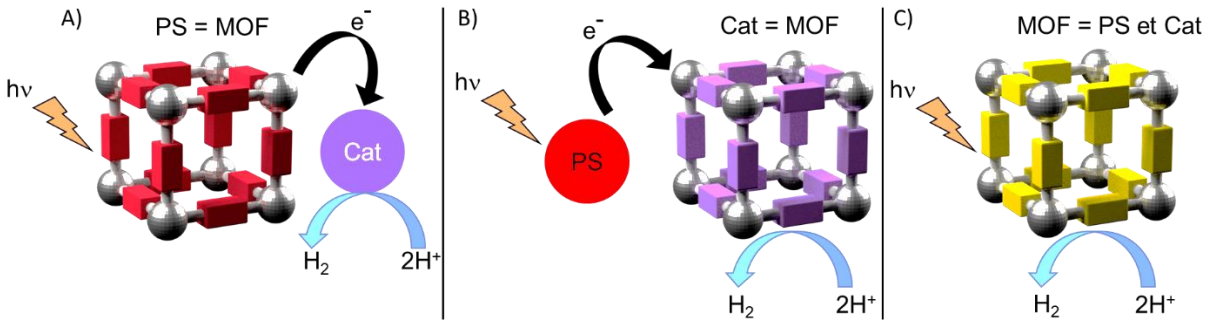


Figure 27. Exemple de systèmes photocatalytiques à partir de MOFs. A) Lorsque le MOF joue le rôle de photosensibilisateur. B) Lorsque le MOF joue le rôle de photocatalyseur. C) Lorsque le MOF joue le rôle du photosensibilisateur et du photocatalysateur.

Dans le premier cas évoqué, le MOF va pouvoir agir comme photosensibilisateur et transférer un électron à des espèces présentes à proximité, ces dernières peuvent être un accepteur d'électrons, un photocatalyseur ou un relais permettant le transfert séquentiel d'électrons vers un catalyseur. Une preuve de ce transfert photoinduit par les ligands a été réalisée en 2012 dans l'équipe de Dai[92], où l'introduction de méthylviologène (**MV^{2+}**), composé pauvre en électron, au sein du MOF **{Zn_3(m-BDC)$_4$}** a permis d'obtenir un transfert d'électrons photoinduits provenant de la partie carboxylate des ligands, riche en électrons, vers **MV^{2+}**. Ce transfert a pu être observé grâce à la signature spectrale caractéristique de **MV^{+}**, entraînant un changement de coloration du cristal. En résultat de ce transfert d'électron, une espèce à charge séparée est générée et présente un temps de vie, qualifié par les auteurs, « d'ultra-long » (des semaines). Cette durée de vie, hors normes, résulte

d'une encapsulation dans le MOF qui 1) va protéger $\mathbf{MV^+}$ grâce à sa structure cristalline robuste et 2) va séparer suffisamment les composants afin d'empêcher les recombinaisons de charges (Figure 28).

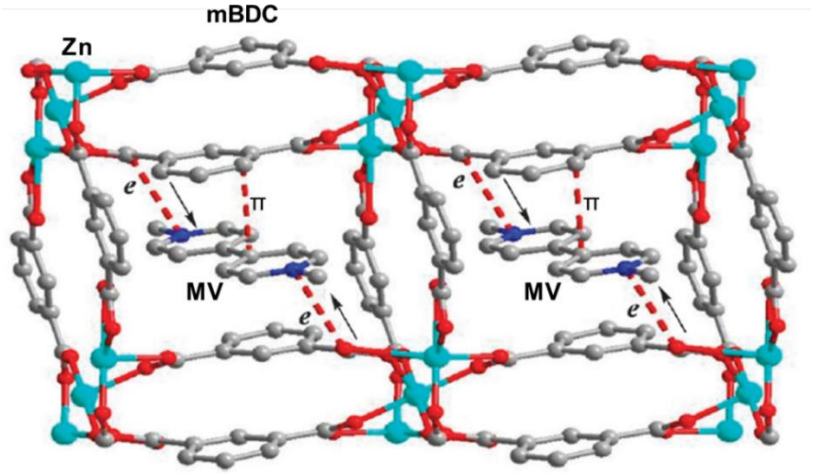


Figure 28. Structure de ***{Zn$_3$(m-BDC)$_4$}*** *et illustration du transfert d'électron entre le MOF et* ***MV*** *(adaptée de la réf. 92).*

L'application de ce phénomène à la photocatalyse a été réalisée par Fateeva *et al.* à l'aide d'un MOF à base de porphyrines et d'aluminium (Al-PMOF)[93]. L'introduction d'atomes de zinc au sein des cavités porphyriniques a permis d'obtenir des ligands émissifs capables de réaliser un transfert d'électrons photoinduit directement vers du platine métallique ou par le biais d'un relai, le méthylviologène ($\mathbf{MV^{2+}}$), permettant ainsi la réduction de $2H^+$ en H_2 en utilisant l'EDTA comme donneur sacrificiel. Etonnamment, l'utilisation du relais s'est avérée moins efficace que prévue et les auteurs attribuent ce résultat à une mauvaise diffusion de $\mathbf{MV^{2+}}$/$\mathbf{MV^+}$ à travers les pores (Figure 29).

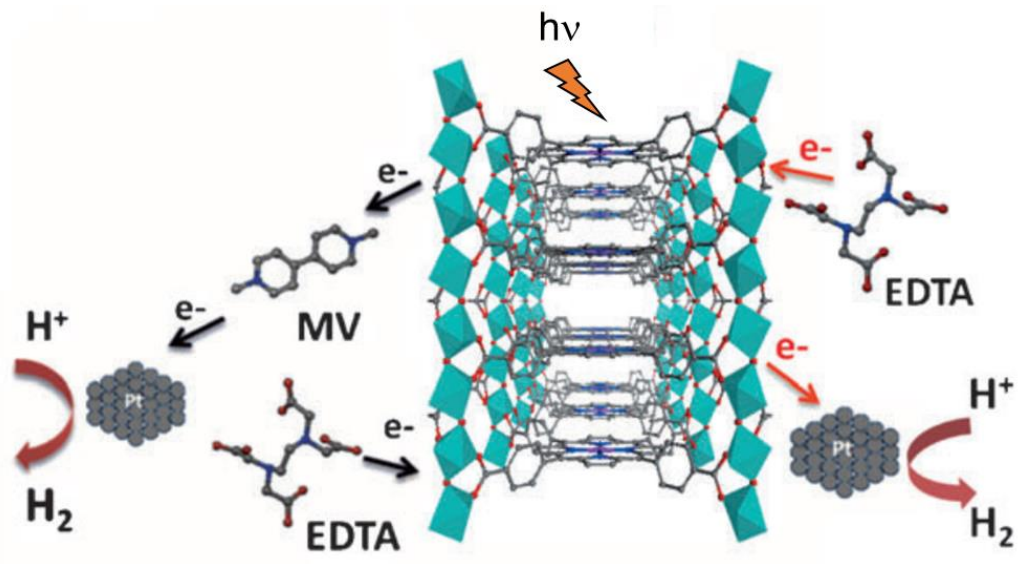


Figure 29. Mécanisme proposé pour la production d'hydrogène à l'aide Al-PMOF ; en présence (gauche) et en l'absence (droite) de ***MV*** *(adaptée de la réf. 93).*

Dans la plupart des cas, c'est le ligand qui va jouer le rôle de photosensibilisateur, on note cependant un exemple où l'excitation lumineuse se fait directement sur les clusters Fe-O constituant la SBU du MIL-101(Fe)[94]. Cette excitation va permettre un transfert d'électrons photoinduit d'O_2^- vers Fe^{3+} pour former Fe^{2+}, espèce capable de réduire le CO_2 en $HCOO^-$.

Lorsque le MOF endosse seulement le rôle de catalyseur, le site catalytique va, soit se trouver sur la partie inorganique[95], soit sur le ligand lorsque celui-ci est conçu à propos[96]. Un transfert d'électrons photoinduit d'un colorant à proximité du MOF (i. e. au sein des pores ou en surface) va permettre d'activer le catalyseur. En 2008, Mori *et al.* ont incorporé les différents éléments nécessaires à la génération d'hydrogène par activation solaire dans un MOF réalisé auparavant dans leur équipe. Ce matériau, constitué d'acide téréphtalique et de ruthénium est isostructural de MOF-2. Le complexe $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, de par son état excité triplet de longue durée de vie, est un candidat parfait pour jouer le rôle de photosensibilisateur et a été introduit comme tel au sein du système de Mori. Le rôle de donneur sacrificiel est joué par l'EDTA-2Na et l'introduction de méthylviologène permet de relayer les charges du colorant vers les *paddlewheels* de Ru qui vont catalyser la réduction des protons (Figure 28). Ces travaux représentent, à notre connaissance, les premiers mettant en avant l'utilisation d'un MOF en tant que site actif pour la réduction des protons[97].

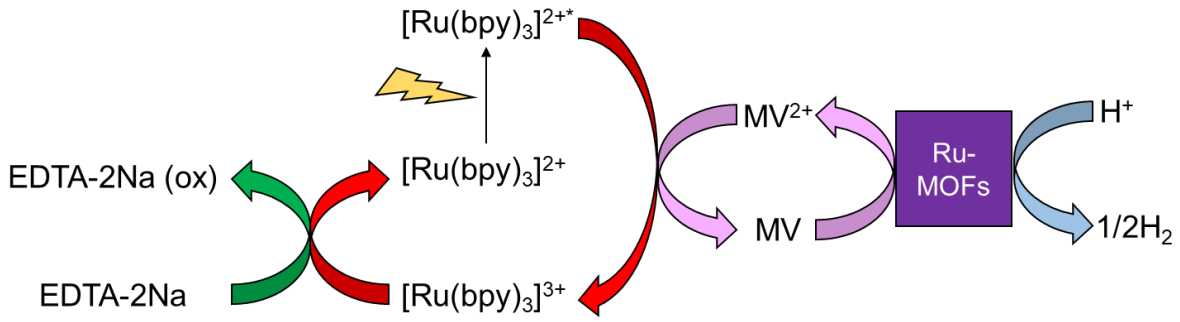


Figure 30. Représentation schématique des différents processus prenant place lors de la génération d'hydrogène à l'aide de $[Ru(bpy)_3]^{2+}$, EDTA-2Na, MV et Ru-MOFs.

Ces systèmes constituent les premières approches en vue de l'utilisation de MOFs pour la photocatalyse. On remarque qu'ils reposent tous sur des transferts d'électrons photoinduits depuis un invité vers le MOF (ou l'inverse) et sont souvent limités par une mauvaise diffusion des espèces mises en jeu (électrons, co-catalyseurs, photosensibilisateurs…) durant le processus photocatalytique. Une manière de passer outre ces problèmes est d'incorporer tous les éléments principaux nécessaires à la photocatalyse au sein du matériau. La conception d'un système où le MOF contient le photosensibilisateur et le photocatalyseur liés entre eux par liaison de coordination a été effectuée dans l'équipe de Matsuoka en modifiant les propriétés optiques du MIL-125. Cette modification a été

effectuée par l'ajout d'une fonction amino sur les ligands. De cette manière la bande d'absorption du MOF a pu être étendue jusque 550 nm et l'utilisation de la lumière visible a permis le transfert d'électrons photoinduits du ligand vers les clusters de titane ($Ti_8O_8(OH)_4(O_2CR)_{12}$) (Figure 31). Ce système a permis la génération de dihydrogène avec un rendement de 367 µmol par heure par gramme de MOF[16,98].

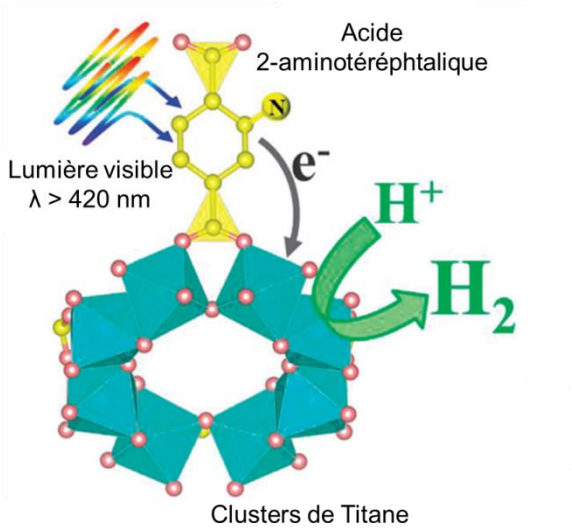


Figure 31. Représentation schématique de la production d'hydrogène à l'aide de Ti-MOF sous irradiation de la lumière visible (adaptée de la réf. 98).

Une autre manière de regrouper tous les éléments propices à la photocatalyse au sein d'un seul matériau est d'immobiliser l'un des composants au sein du MOF. C'est ce qui a été réalisé récemment au sein de l'équipe de Fontecave[99] où un polyoxometallate (POM) a été immobilisé au sein d'un MOF constitué de clusters de zirconium et de ligands porphyrines libres (MOF-545)[100] afin d'obtenir le POM@MOF suivant : $P_2W_{18}Co_4$@MOF-545. Ce photosystème a permis de générer du dioxygène à partir d'une solution aqueuse (pH 8) en présence de $Na_2S_2O_8$ comme accepteur d'électron sacrificiel. Ce système, exempt de métaux nobles, représente le premier exemple de l'utilisation de POM@MOF pour l'oxydation de l'eau.

On remarquera qu'aucuns SurMOFs constitués de photosensibilisateurs ou de photocatalyseurs n'ont été reportés à ce jour. Cependant, la réduction électrocatalytique du CO_2 à l'aide d'un SurMOF constitué de métalloligands à base de rhénium et de *paddlewheel* de zinc a été reportée récemment[101]. De plus, on note quand même l'utilisation de l'HKUST-1 déposé sur surface pour la synthèse de nanoparticules de bismuth (Bi_2O_3) dont la taille est parfaitement adaptée pour réaliser la photodégradation d'un colorant organique, le Nuclear Fast Red (NFR)[102].

En revanche, une autre manière d'exploiter l'énergie solaire repose sur l'effet photovoltaïque et on note à ce jour plusieurs publications à propos de l'utilisation de SurMOFs dans ce domaine[103–106]. En effet, l'utilisation d'oxydes transparents conducteurs tels que le FTO et l'ITO en tant que support pour la croissance de SurMOFs photoactifs a permis le développement de matériaux propices à l'effet photovoltaïque. Tout comme pour les cellules à colorants de type n[107], l'utilisation de tels substrats permet d'extraire les charges générées après excitation du photosensibilisateur (PS). Lorsque le système est relié à une contre-électrode (CE) en présence d'un médiateur redox (M), un mouvement d'électron est créé, générant alors un courant électrique (Figure 32). Par exemple, l'équipe de Han[104] a déposé l'HKUST-1 sur une surface de FTO au préalable recouverte d'un semi-conducteur de type n, l'oxyde de titane (TiO_2), utilisant alors le SurMOF comme photosensibilisateur. Une cellule composée de ce système relié à une contre-électrode de platine et en présence d'un médiateur redox (I_3^-/I^-) dissout dans un électrolyte a permis de convertir l'énergie solaire avec une efficacité de 0.26%. Cet exemple représente l'un des premiers travaux quant à l'utilisation de SurMOFs pour le photovoltaïque.

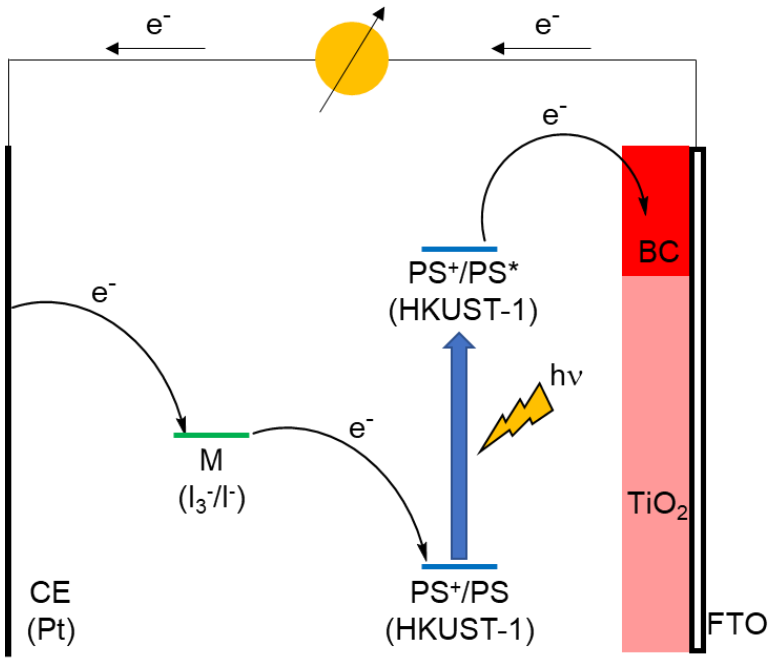


Figure 32. Principe de fonctionnement d'une cellule à colorant de type n, basé sur le système de la référence 104.

V. Conclusions et objectifs de la thèse

Des travaux réalisés en 2015[96] et les récents travaux de Fontecave[99] ont mis en avant l'effet bénéfique d'introduire un photocatalyseur et un photosensibilisateur au sein d'un MOF et le fort potentiel de ces matériaux pour la réalisation des phénomènes nécessaires au

processus photosynthétique. De plus, des effets coopératifs et synergiques ont déjà été mis en avant lors du confinement de telles espèces au sein de zéolites[108–111]. Il nous paraît donc judicieux d'essayer de regrouper tous ces composants au sein d'un même matériau.

L'objectif de cette thèse est donc le développement de nouveaux SurMOFs photoactifs présentant plusieurs composants au sein d'une seule et même structure. L'introduction des chromophores par le biais d'une technique de LPE-LbL peut permettre de contrôler la position relative de tous les éléments au sein du SurMOF dans le but de construire des matériaux pouvant absorber la lumière sur une large gamme spectrale et transférer l'énergie collectée sur un seul composant. Ces SurMOFs ont vocation à être utilisés comme antenne collectrice soit pour le photovoltaïque soit pour la photosynthèse artificielle. L'utilisation de ligands de même dimension présentant des niveaux d'énergie variés permettrait d'obtenir un transfert d'énergie directionnel de la base du SurMOF vers la couche supérieure ou inférieure (en contact avec le substrat). L'introduction d'un accepteur d'électron terminal aurait pour vocation de générer des états à charges séparés. Enfin, la production d'hydrogène pourrait être réalisée lors de l'introduction de photocatalyseur directement sur le MOF par modification post-synthétique ou bien à l'interface MOF/solution (Figure 33).

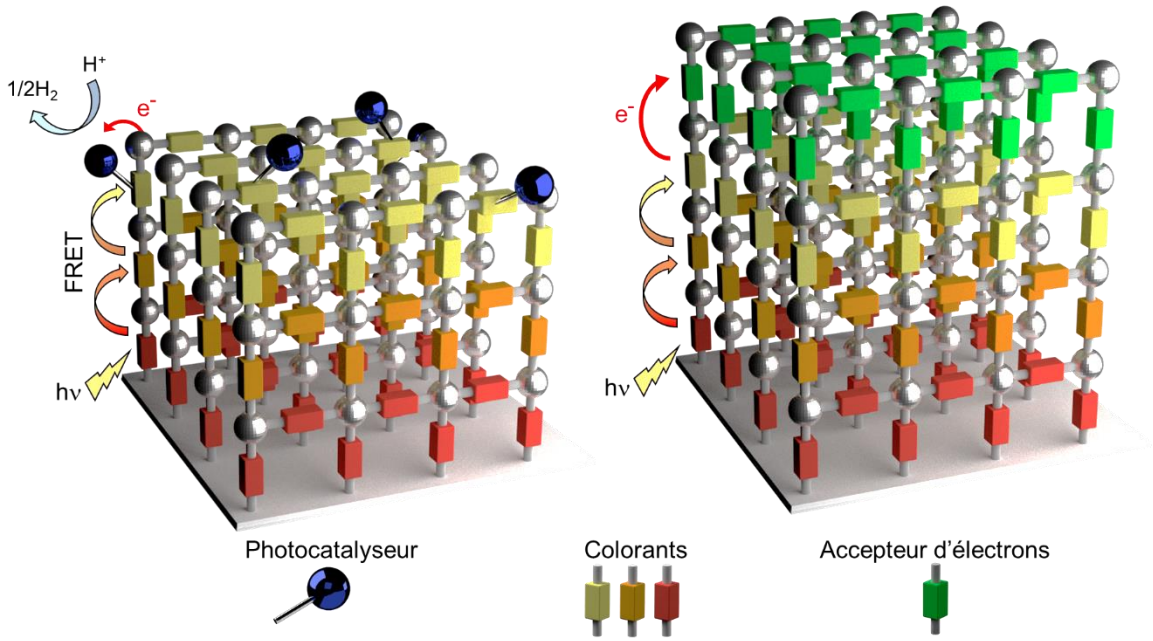


Figure 33. Représentation schématique des objectifs fixés durant la thèse. Utilisation d'un SurMOF pour la production d'hydrogène après ajout d'un photocatalyseur par modification post synthétique (gauche). Utilisation de SurMOFs pour la séparation de charges (droite).

Afin d'accomplir ces objectifs, la première étape a été la conception de SurMOFs présentant une absorption panchromatique et propice au transfert d'énergie entre différents

chromophores. Dans un premier temps, nous avons donc commencé par la synthèse de ligands photoactifs et leurs propriétés photo-redox ont ensuite été étudiées en solution. Nous nous sommes principalement intéressés à trois grandes familles de chromophores qui sont les naphtalènes diimides (NDIs), perylènes diimides (PDIs) et les dicétopyrrolopyrroles (DPPs) (Figure 34).

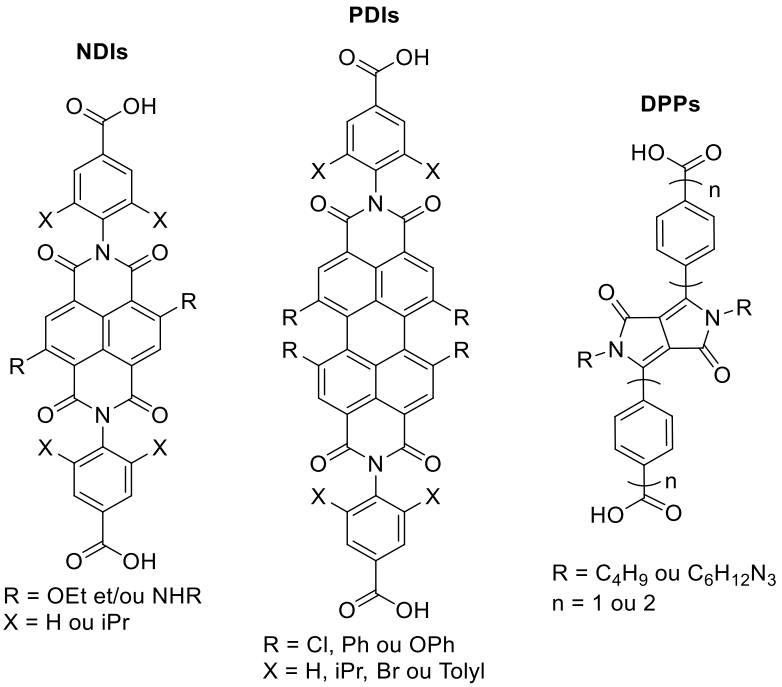


Figure 34. Structure des différents ligands synthétisés durant cette thèse.

Ensuite, l'immobilisation de chacun de ces ligands en SurMOFs en présence d'acétate de zinc par le biais de la LPE-LbL a été effectuée avec succès. L'étude des propriétés structurales a mis en avant des structures de type Zn-SurMOF-2 (Figure 35). Les études des propriétés photophysiques de ces matériaux ont mis en avant des interactions inter-chromophoriques influençant sur les propriétés optiques du matériau.

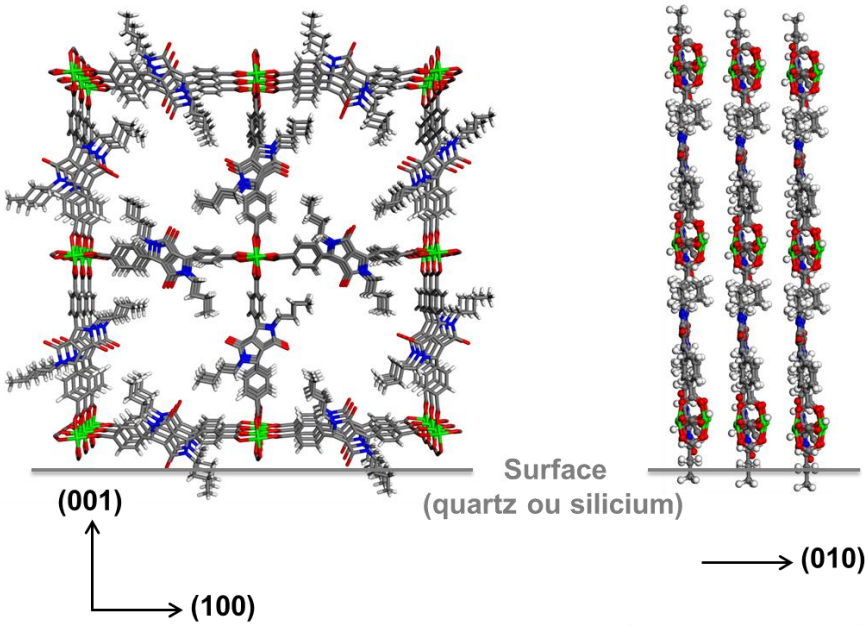


Figure 35. Représentation de l'une des structures obtenues durant cette thèse (l'exemple du DPP) (effectuée à l'aide du logiciel Material Studio 2017).

Enfin, la conception de matériaux à l'aide de plusieurs entités a permis d'étudier plus en détail les processus photoinduits ayant lieux entre un accepteur et un donneur d'énergie au sein des MOFs (Figure 36). Les ligands NDIs ont permis d'obtenir une assemblée panchromatique où les chromophores y sont organisés de manière hiérarchique et contrôlée. Les PDIs ont été utilisés dans le but d'obtenir une meilleure connaissance sur la relation propriété structurale / propriété photophysique. Enfin, les SurMOFs obtenus à partir de DPP ont été sujets à des calculs permettant de mieux comprendre la migration de l'énergie au sein des SurMOFs.

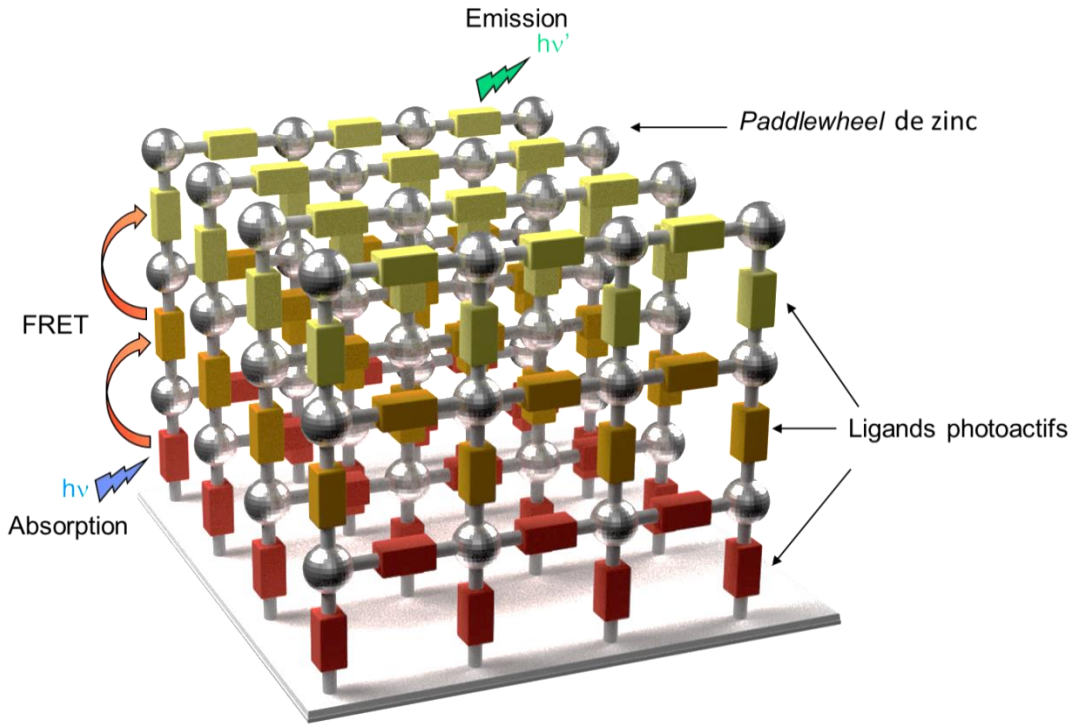
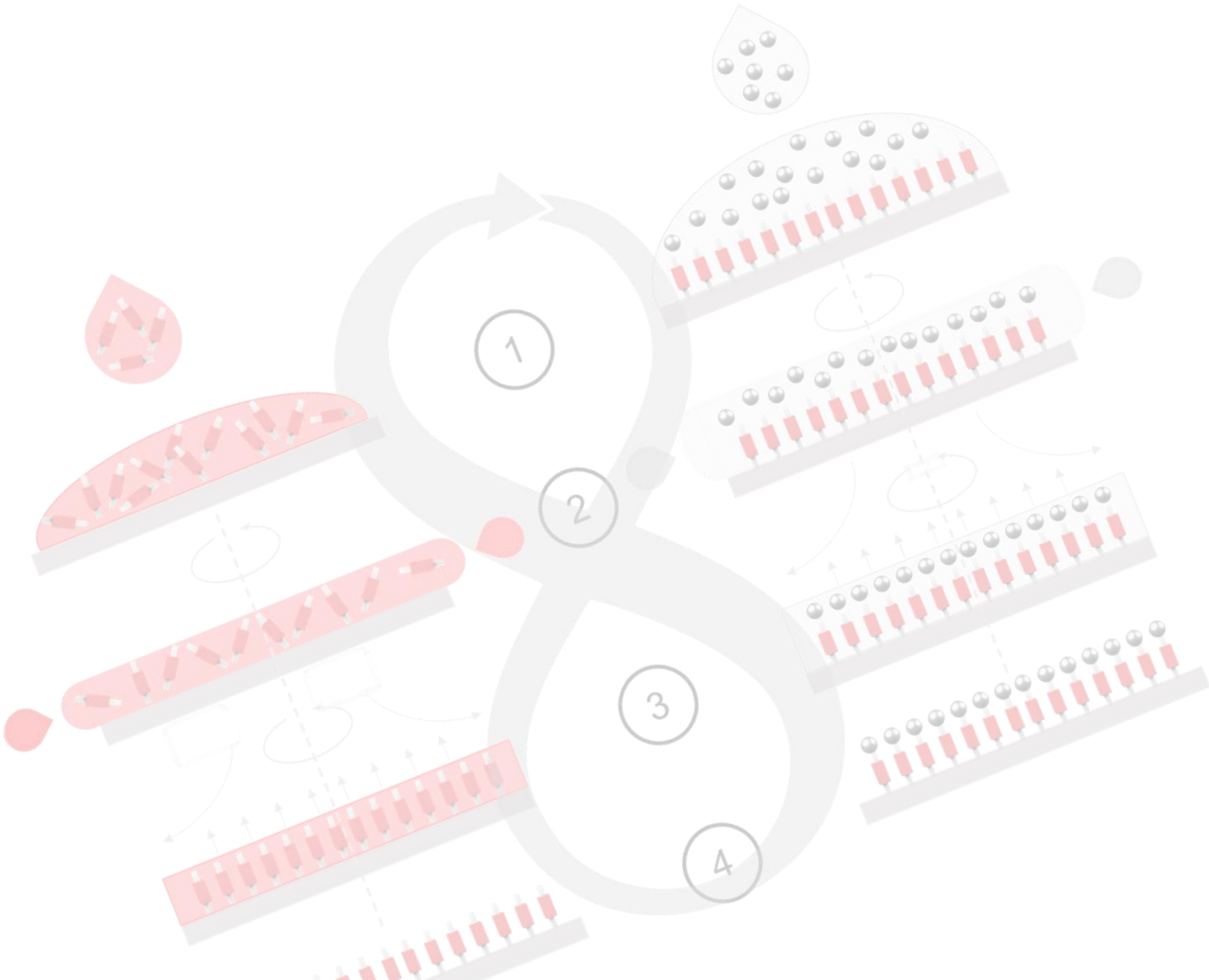


Figure 36. Représentation schématique des matériaux obtenus et des propriétés étudiées.

Tous les résultats obtenus ont permis une meilleure compréhension des phénomènes et processus prenant place au sein de SurMOFs, pavant la voie pour la conception de systèmes fonctionnels plus avancés pour la conversion de l'énergie solaire.

Chapitre II : Synthèse d'une première génération de SurMOFs à base de ligands rylènes



Chapitre II : Synthèse d'une première génération de SurMOFs à base de ligands rylènes

I. Introduction

Plusieurs critères sont à respecter pour la conception de ligands photo/redox actifs pour la fabrication de SurMOFs photoactifs. Les molécules utilisées doivent être isostructurales, c'est-à-dire posséder une topologie et des dimensions similaires, de cette manière les chances d'obtenir un matériau cristallin, homogène et bien ordonné sont plus grandes. De plus, la construction de SurMOFs par l'approche couche-par-couche est limitée à des structures de type « roues à aubes » (« *paddlewheel* » en anglais) avec le cuivre ou le zinc comme nœud métallique. L'utilisation de molécules portant des fonctions acides carboxyliques (pour des structures bidimensionnelles de type SurMOF-2) ou des fonctions pyridines (pour des structures tridimensionnelles de types pillared-SurMOFs) est requise.

Afin de maximiser le transfert d'énergie par résonnance selon un mécanisme de type Förster, il est important d'avoir un bon recouvrement du spectre d'absorption de l'accepteur d'énergie avec le spectre d'émission du donneur[62], il est donc nécessaire de travailler sur des molécules dont les propriétés optiques sont facilement modulables.

La famille des rylènes, et notamment leurs dérivés diimides, est adaptée à la conception de tels ligands. En effet, les propriétés optiques de ces molécules peuvent être modifiées finement en « décorant » les positions sur le cœur rylène aussi appelées positions *baies* (Figure 1), sans en modifier les propriétés structurales[112]. Par voie de conséquence, les potentiels rédox de ces composés sont aussi modulables par les substituants permettant d'en faire des accepteurs ou des donneurs d'électrons, ce qui en font des candidats de choix pour l'étude de transferts électroniques photoinduits[113]. Par ailleurs, la présence d'un nœud orbitalaire sur l'atome d'azote de la fonction diimide permet d'incorporer différents motifs sur les positions périphériques (positions dites *péris*), c'est-à-dire de part et d'autre du cœur photo/redox actif[114], en laissant les propriétés optiques inchangées. Nous nous sommes inspirés de la synthèse de SurMOFs, et plus particulièrement à celle de Zn-SurMOF-2[115], pour cette raison nous avons utilisé des analogues de l'acide téréphtalique. La figure 1 illustre la stratégie employée pour la conception de ces ligands.

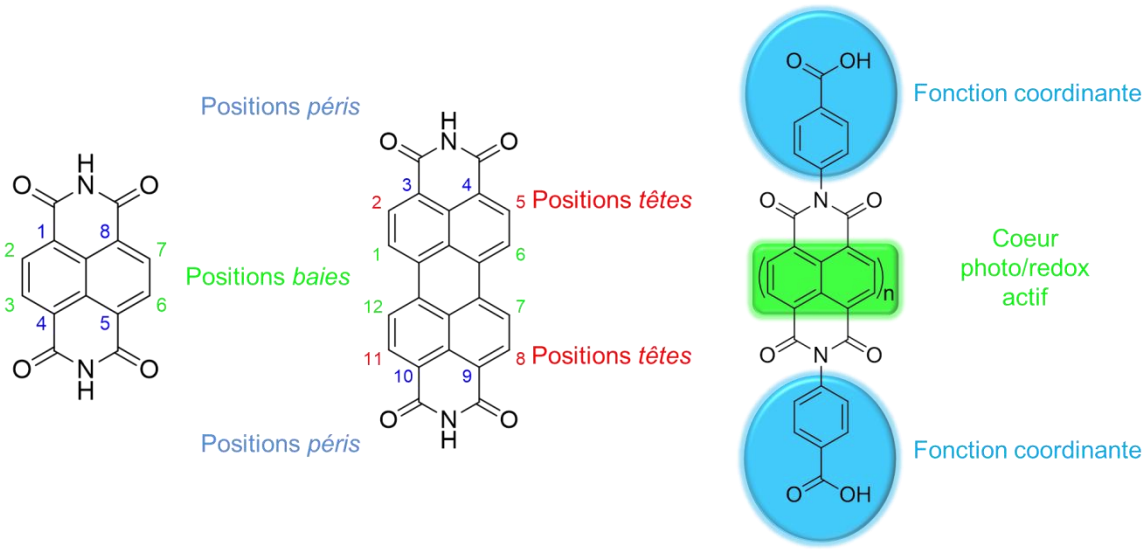


Figure 1. Schéma récapitulant la conception des ligands NDI (gauche) et PDI (centre).

II. Naphtalènes et perylènes diimides

1) Naphtalènes diimides (NDIs)

Les naphtalènes diimides (NDIs), aussi connus sous le nom de naphtalène bis imide (NBI) ou naphtalène carbodiimide, sont des composés neutres rédox actifs, plans et très stables chimiquement et photochimiquement. La condensation d'une amine aromatique ou aliphatique sur le composé **II-0** commercial permet d'obtenir les NDIs à l'échelle du gramme (Figure 2). Leur synthèse aisée ainsi que leurs multiples propriétés ont fait de ces composés des sujets d'études dans de nombreux domaines[116,117].

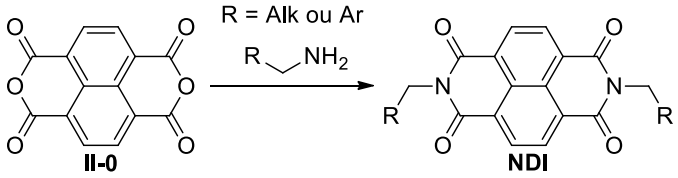


*Figure 2. Etape d'imidification à partir du composé commercial **II-0**.*

Leur tendance à former des agrégats stabilisés par des interactions π-π grâce à leur caractère aromatique et électro-déficient a attiré l'attention des chimistes intéressés par la conception d'architectures supramoléculaires, telles que des foldamères[118], des macrocycles pour l'étude d'interaction hôte-invité[119] ou des nanotubes[120].

Les propriétés redox de ces composés et la mobilité électronique significative des matériaux constitués de NDI en font de bons candidats pour le développement de semi-conducteurs organiques de type n[121,122]. De plus, ces composés présentent aussi deux

réductions mono-électroniques réversibles à de bas potentiels ($E_{1/2}^{red1}$ = -1.10 V et $E_{1/2}^{red2}$ = -1.51 V *vs* Fc/Fc^+ dans le dichlorométhane)[123]. Les réductions de ces composés donnent des espèces radicales possédant des signatures spectroscopiques caractéristiques[124]. Les radicaux anions obtenus après réduction possèdent des bandes d'absorption intenses aux alentours de 475 nm et 425 nm pour l'espèce mono et bi réduite respectivement[124] (Figure 3).

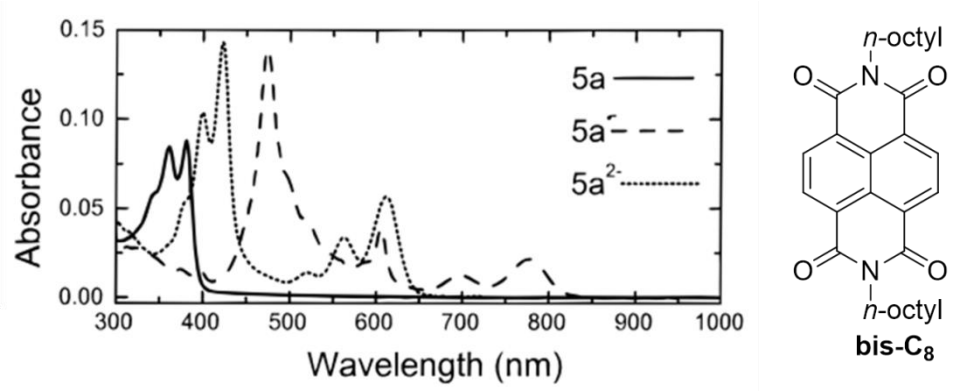


Figure 3. Spectre d'absorption des espèces : neutre (traits plein), mono réduite (tiret) et bi réduite (pointillé) (adaptée de la réf. 127).

Les signatures caractéristiques des espèces réduites font des NDIs de parfaits candidats pour l'étude de transferts d'électrons photoinduits, puisque l'état à charges séparées est facile à mettre en évidence par spectroscopie d'absorption transitoire[125-126]. Enfin, l'incorporation de différents groupements sur les positions 2, 3, 6 et 7 (Figure 1 et Figure 4), permet d'obtenir des composés possédant des propriétés photophysiques très différentes de leurs pendants non-substitués. Ces nouveaux NDIs substitués en positions *baies*, ou cNDIs (pour core-substituted NDIs) se sont très vite démarqués en tant que famille à part entière[112,117].

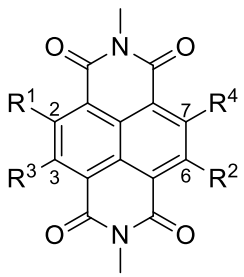


Figure 4. Structure générique d'un NDI substitué en positions baies (cNDI).

2) Naphtalènes diimides substitués en positions *baies* (cNDIs)

C'est en 1930[127] que les premiers cNDIs ont vu le jour dans l'équipe de Vollmann après imidification du composé **5a** (Figure 5). Ce dernier est obtenu à partir du pyrène **1** par une succession d'étapes impliquant des agents chimiques dangereux tels que le dichlore ou des acides et bases fortes. La présence des atomes de chlores en positions *baies* ouvre la voie à des substitutions nucléophiles aromatiques (SN_{Ar}) sur le cœur naphtalène. Les cNDIs obtenus à cette époque étaient « décorés » par l'aniline et se sont révélés être non-luminescents. Ce protocole dangereux au faible rendement (8%) combiné aux propriétés d'émission décevantes a contribué au manque d'intérêt porté à ces colorants pendant plus d'un demi-siècle.

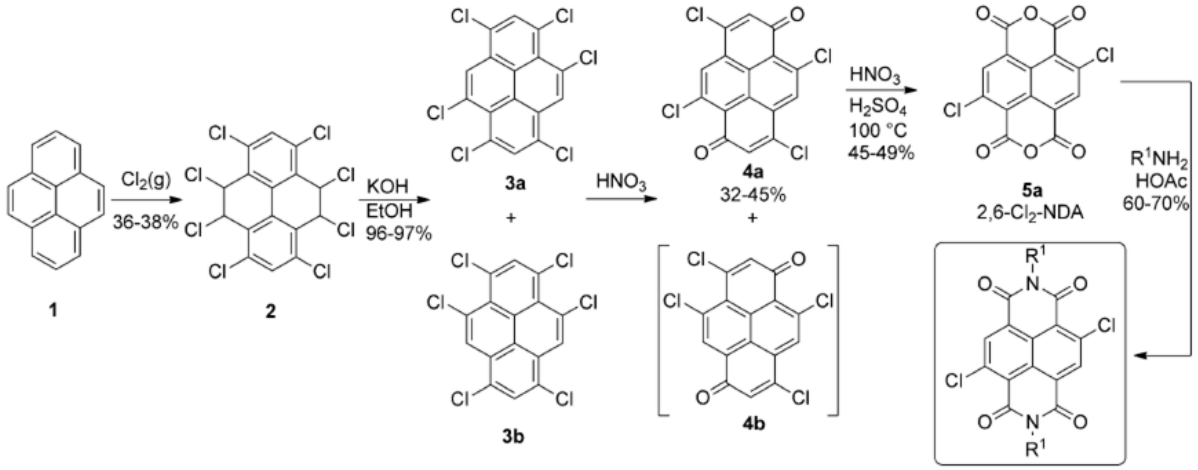


Figure 5. Première voie de synthèse des cNDIs établie en 1930 dans l'équipe de Vollmann[127].

C'est la découverte d'une voie d'halogénation directe dans les années 2000 permettant d'obtenir de manière simple, rapide et sans danger de nombreux cNDIs qui a redonnée du souffle à la recherche dans ce domaine[123,126] (Figure 6).

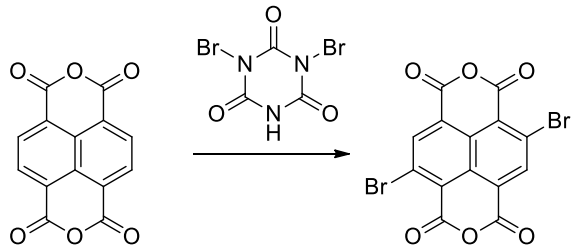


Figure 6. Nouvelle voie d'halogénation des NDIs ouvrant l'accès aux cNDIs.

Très rapidement les chimistes organiciens ont utilisé cette nouvelle méthode pour « décorer » les positions *baies* des NDIs avec différents groupements. L'introduction de fonctions aromatiques conjuguées a permis d'étendre l'aromaticité du cœur naphtalène.

L'incorporation de groupements riches ou pauvres en électrons a menée à l'obtention respectives de molécules très colorées aux propriétés électroniques variées[128,129]. Nous nous intéresserons principalement à ces deux derniers points dans le reste de notre étude.

a. cNDIs fonctionnalisés par des fonctions riches en électrons

L'introduction de fonctions riches en électrons sur les positions *baies* a permis la synthèse d'une gamme de NDIs émissifs aux couleurs très variées, aussi appelée « rainbow collection »[129] (Figure 7). La couleur de ces molécules a pour origine une transition S_0-S_1 liée à un transfert de charge intramoléculaire des groupements riches en électrons vers le cœur naturellement pauvre en électron du naphtalène (Figure 7). On remarque un déplacement bathochrome de cette bande en fonction du caractère électro-donneur des différents groupements portés en positions *baies*.

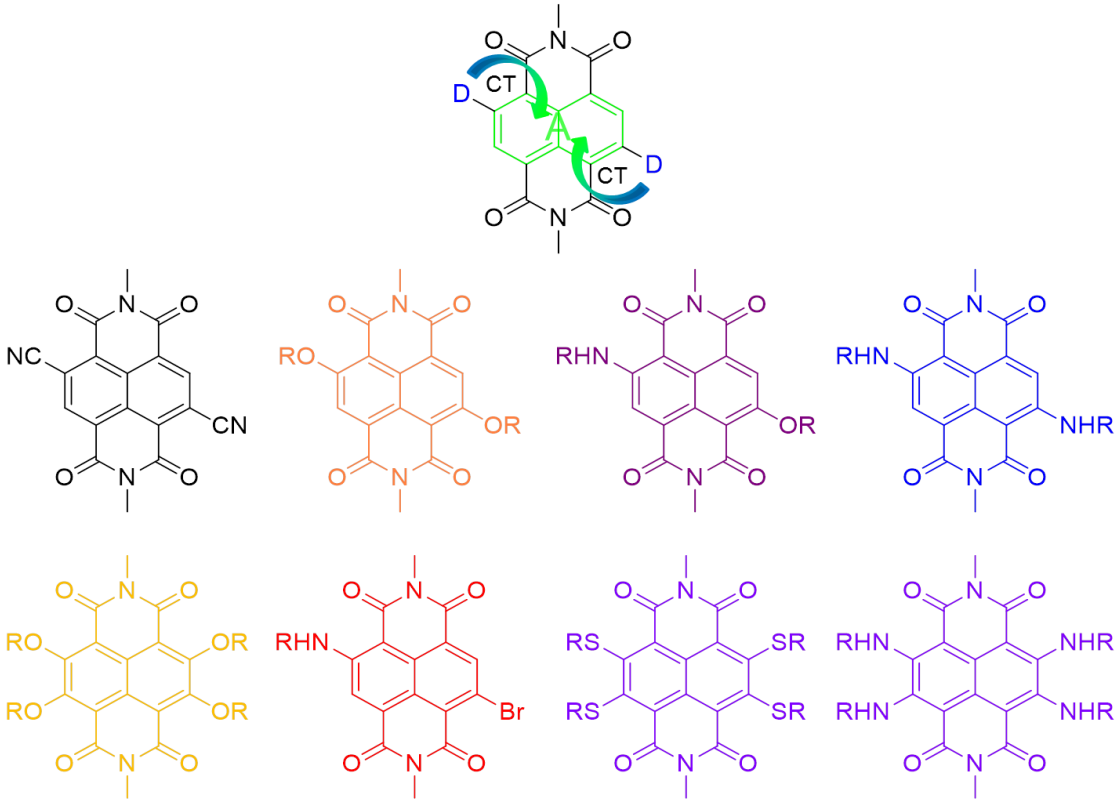


Figure 7. Schéma illustrant le transfert de charge ayant lieu dans les cNDIs (haut). Structure des cNDIs constituant la « rainbow collection » (bas)[129].

C'est l'équipe de Matile qui a mis en avant ce phénomène, en étudiant les propriétés électrochimiques et spectroscopiques de quatre NDIs différents possédant plusieurs groupements plus ou moins électro-donneurs en positions *baies* (Figure 8). Le NDI non-substitué est incolore et possède une première vague de réduction à -0.81 V et une seconde à -1.1 V *vs* Fc/Fc^+. Ces mesures ont permis de calculer le niveau LUMO de cette molécule, se situant à -4.01 eV par rapport au vide. Le potentiel d'oxydation n'a pas pu être mesuré par

électrochimie et l'énergie du niveau HOMO a dû être estimée à partir du niveau LUMO et de l'énergie de l'état excité (E_{HOMO} = -7.07 eV). L'introduction de deux fonctions éthers en positions *baies* permet d'obtenir une molécule jaune et augmente le niveau LUMO à -3.82 eV. L'oxydation est désormais possible électrochimiquement ce qui permet de déterminer directement l'énergie du niveau HOMO de -6.16 eV. Enfin, la substitution des deux fonctions éthers par des amines aliphatiques, beaucoup plus riches en électrons, augmente les niveaux énergétiques de la LUMO à -3.56 eV et ceux de la HOMO à -5.35 eV, décalant le maximum d'absorption de cette molécule à 625 nm.

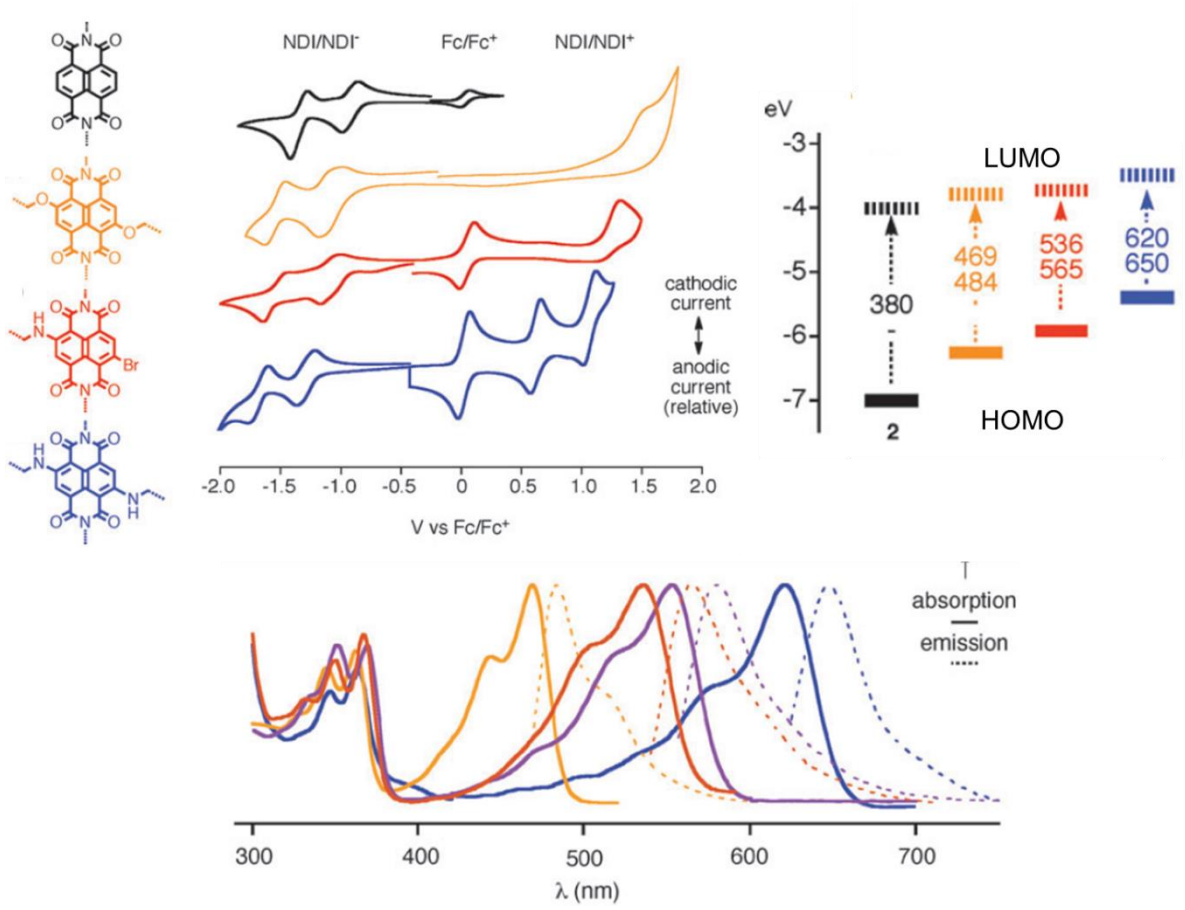


Figure 8. Récapitulatif des propriétés électroniques de différents cNDIs (adapté de la référence 115).

En d'autres termes, plus les substituants portés en positions *baies* sont riches en électrons, plus l'écart énergétique entre les niveaux HOMO-LUMO sera faible et plus les transitions des niveaux S_0-S_1 des cNDIs seront déplacées vers les grandes longueurs d'onde. La possibilité de moduler les propriétés optiques de ces molécules sans en modifier les dimensions font de cette famille des candidats idéals pour la conception de ligands photoactifs dans le cadre de notre étude.

b. cNDIs fonctionnalisés par des fonctions pauvres en électrons

Alors que l'introduction de fonction riche en électrons impacte fortement les niveaux HOMO et augmente légèrement les niveaux LUMO, l'introduction de fonctions pauvres en électrons permet de diminuer ces derniers de manière significative. La présence d'halogène permet dans un premier temps d'obtenir des molécules plus électro-déficientes que le NDI sans aucun substituant, déjà pauvre en électrons. Par exemple, le dérivé di-chloré **C_8H_{17}-NDI(Cl_2)** (Figure 9 gauche) possède une première réduction à un potentiel de -0.95 V vs Fc/Fc^+, ce qui représente une diminution de 0.15 V comparé à son analogue nu[130] (Figure 9 droite).

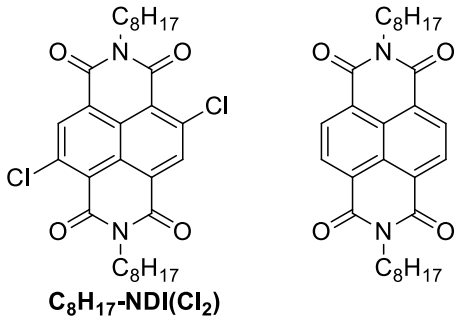


Figure 9. cNDI dichloré (gauche) et son analogue non-substitué (droite).

De manière analogue à l'introduction de fonctions riches en électrons, plus le caractère électro-attracteur sera prononcé plus la LUMO du cNDI sera stabilisée et donc plus la réduction sera aisée. Plusieurs groupements électro-attracteurs tels des fonctions cyanos[128], phosphoniums[131], sulfones ou sulfoxides[132] ont été introduits en positions *baies*. Les études effectuées sur les dérivés soufrés permettent de mettre en avant de manière très claire cette propriété[132]. Durant ces travaux, l'équipe de Matile a étudié les propriétés redox des cœurs naphtalène des quatre cNDIs porteurs de substituants organo-soufrés à différents degrés d'oxydation (Figure 10).

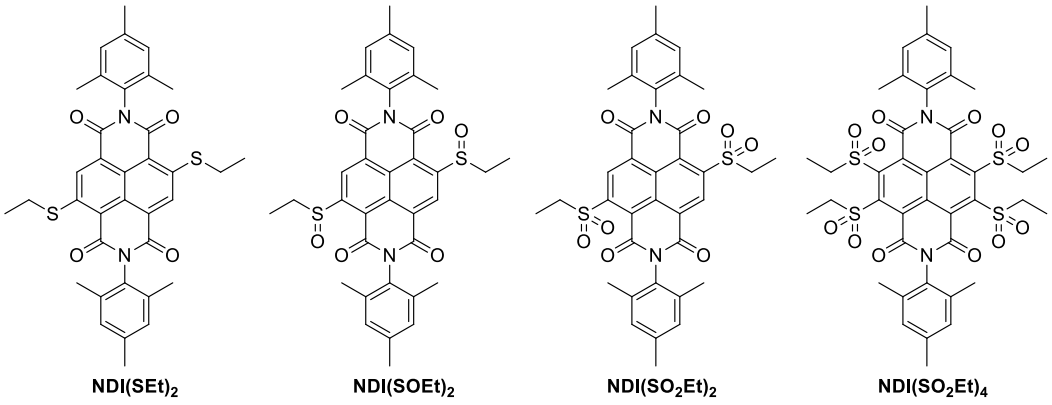


Figure 10. Structures des molécules substituées par des fonctions soufrées et étudiées dans le groupe de Matile[132].

La voltampérométrie cyclique de ces composés à mis en avant une diminution du potentiel redox de la première vague de réduction, en fonction du degré d'oxydation des atomes de soufre portés en positions *baies*. Sauf pour le NDI portant des fonctions thiols (**NDI(SEt)$_2$**) présentant plutôt un caractère donneur d'électron. Les potentiels sont de -1.17 V pour **NDI(SEt)$_2$**, -0.76 V pour **NDI(SOEt)$_2$,** -0.64 V pour **NDI(SO$_2$Et)$_2$** et -0.36 V pour **NDI(SO$_2$Et)$_4$** (*vs* Fc/Fc$^+$). Le calcul des niveaux d'énergies LUMO a permis de mettre en avant un phénomène identique à celui observé lors de l'introduction de fonctions riches en électrons ; plus le groupement introduit est pauvre en électron, plus les niveaux LUMO vont être stabilisés et donc être bas en énergie (Figure 11). Cela se traduit par des potentiels de réduction de moins en moins négatifs.

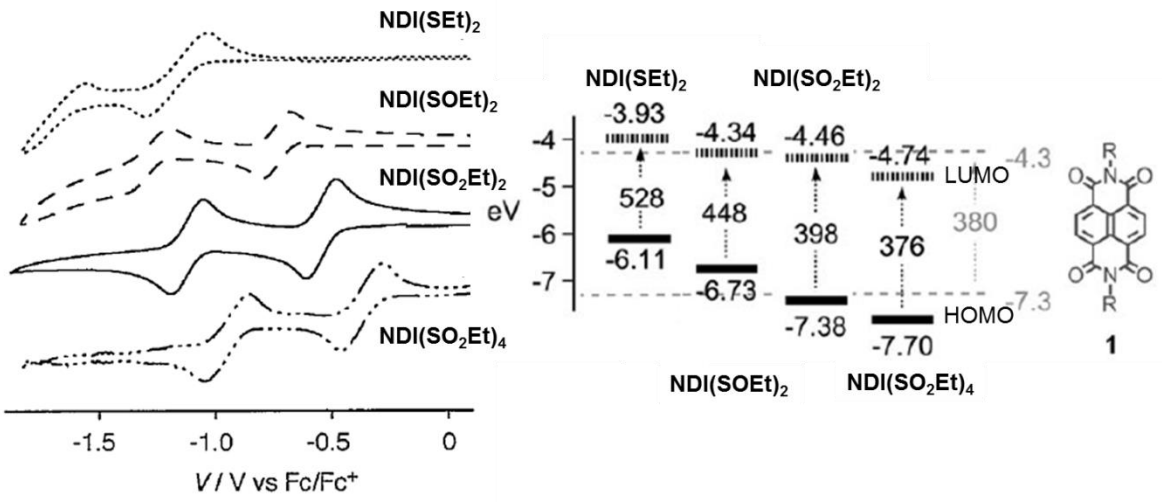


Figure 11. Voltampérométrie cyclique (gauche) et calculs des niveaux HOMO et LUMO (droite) des cNDIs décrits en figure 10 (adaptée de la réf. 132).

3) Perylènes diimides (PDIs)

Initialement utilisés en tant que colorants de cuve (principe de teinture qui implique un jeu de réduction et d'oxydation des colorants afin de fixer la couleur sur des fibres), les pérylènes diimides ont attiré l'attention de nombreux chercheurs au cours de la première moitié du vingtième siècle, dans de nombreux domaines tels que l'électronique organique[133,134], ou le photovoltaïque[135,136]. Ce n'est qu'en 1959 que leurs propriétés d'émission furent découvertes ; contrairement aux NDIs, ces colorants ce sont révélés être fluorescents avec de bons rendements quantiques en plus d'être photostables même lorsqu'aucun substituant n'est présent en positions *baies*, faisant de ces molécules de parfaits candidats pour l'étude de transfert d'énergie et d'électrons photoinduits[137–139]. Tout comme pour les cNDIs, des synthèses visant à l'introduction de groupements dans ces positions ont été mises au point. Le premier exemple consiste en la conception d'un perylène diimide portant quatre fonctions phénoxy, à partir du dérivé tétra-chloré[140] (Figure 12).

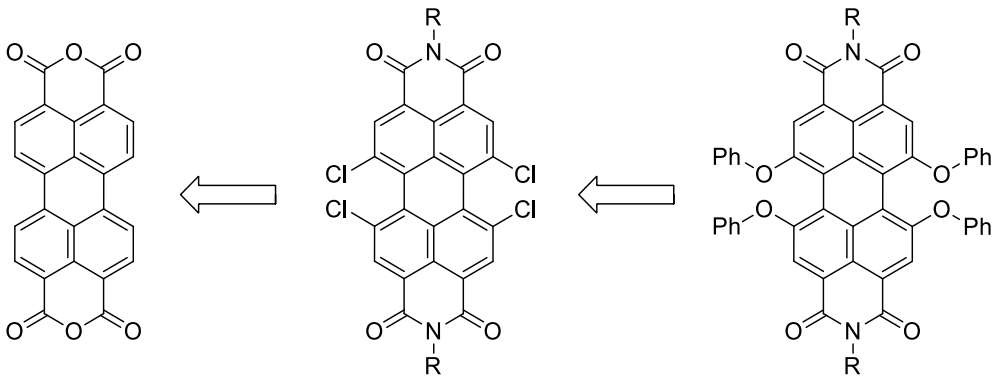


Figure 12. Voie de synthèse du dérivé PDI tétra-chloré et tétra-phénoxy.

La difficulté d'introduire des fonctions autres que des éthers aromatiques, la présence de dérivés tri et penta chlorés lors de la chloration du pérylène, additionné à l'impossibilité d'obtenir des composés di-substitués[141] limitent l'utilisation de cette voie de synthèse. Une autre méthode passant par la formation d'un dérivé di-bromé qui permet d'obtenir des cPDIs aux propriétés redox et optiques variées grâce à l'introduction d'une multitude de différentes fonctions (alkyle, nitrile, éther et amine)[122,142,143] a été développée (Figure 13).

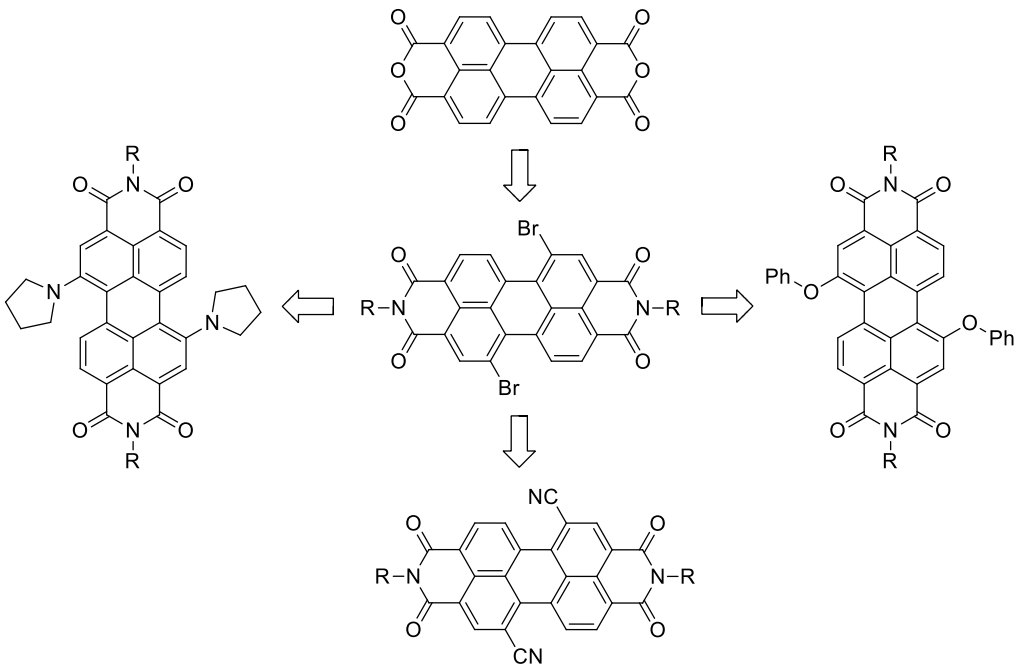


Figure 13. Bromation suivi de la fonctionnalisation des positions baies des PDIs.

Structurellement, ces composés diffèrent des cNDIs plans car ils possèdent un angle de torsion dépendant des substituants présents en positions *baies*. Par exemple l'analyse des structures obtenues par diffraction des rayons X sur monocristaux des dérivés tétra-chloro et tétra-phenoxy a révélée des angles de torsions de 37° et 25° respectivement[144,145] (Figure 14). Cette déformation présente l'avantage d'améliorer la solubilité de ces molécules en prévenant la formation d'agrégats par le biais d'interactions π.

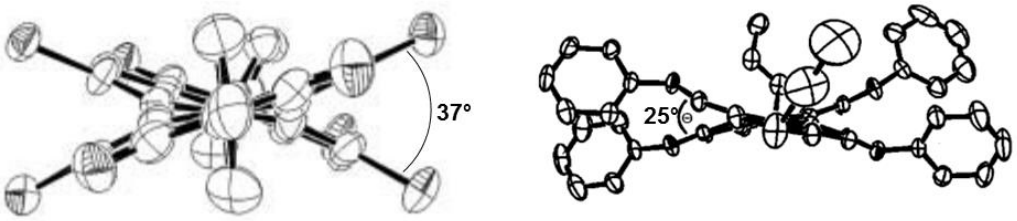


Figure 14. Structures obtenues par diffraction des rayons X sur monocristaux mettant en évidence les angles de torsions du dérivé tétra-chloré[144] (gauche) et tétra-phénoxy[145] (droite). Les hydrogènes ont été omis pour plus de clarté.

Des études sur les propriétés optiques ont mis en avant un comportement similaire à celui des cNDIs. La présence d'un nœud orbitalaire sur l'atome d'azote des fonctions imides contribue à découpler électroniquement le cœur pérylène des fonctions introduites lors de l'imidification. Ce phénomène permet donc d'utiliser les positions *péris* afin de modifier les propriétés structurales et d'agir sur les propriétés optiques et redox en ajoutant divers substituants en positions *baies*. Tout comme pour les cNDIs, l'introduction de fonctions riches en électrons sur ces positions provoque des modifications des propriétés d'absorption

et d'émission. Le nombre de substituants ainsi que leur densité électronique vont dicter les maxima d'absorption et d'émission des cPDIs. Par exemple, des perylènes diimides substitués par deux fonctions phénoxy en position 1,6 et 1,7 possèdent une longueur d'onde maximale d'absorption de 549 nm dans le chloroforme comme illustré en Figure 15, ces mesures montrent aussi que la position du substituant (1,6 ou 1,7) n'influence pas les longueurs d'onde maximales d'absorption et d'émission[146]. Un déplacement bathochrome de l'ordre d'une vingtaine de nanomètre est observé dans le cas du perylène bisimide fonctionnalisé par quatre fonctions phénoxy faisant passer sa couleur de l'orange au rouge. Il est intéressant de noter que ces deux composés possèdent des rendements quantiques de fluorescence de l'ordre de 100%.

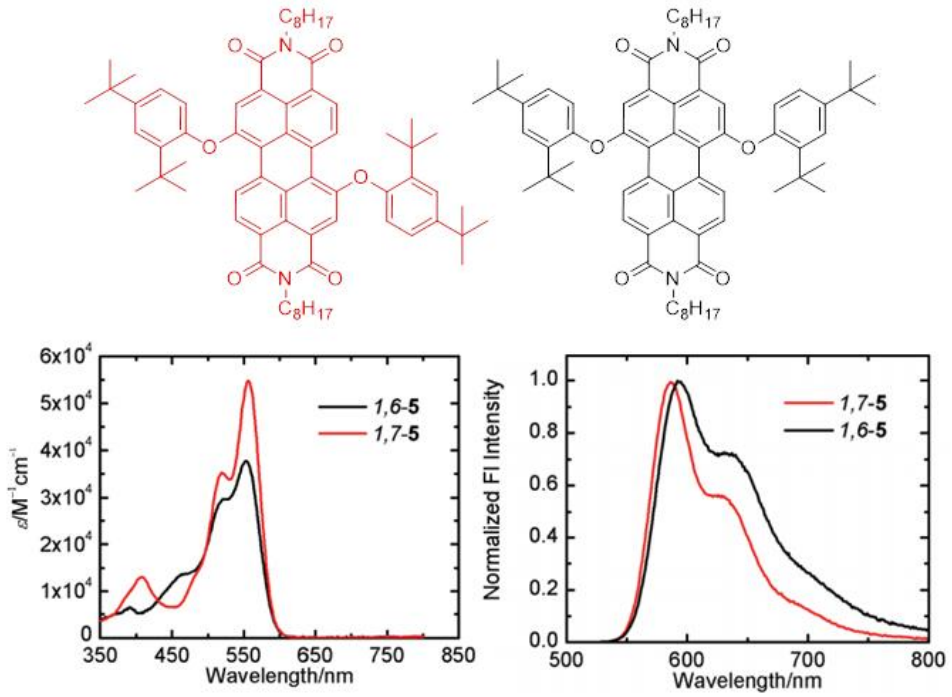


Figure 15. Spectres d'absorption (en bas à gauche) et d'émission (en bas à droite) (λ_{ex} = 474 nm) dans le chloroforme des isomères 1,7 (rouge) et 1,6 (noir) (adapté de la référence 146).

Les études électrochimiques sont en totale adéquation avec les propriétés optiques. La voltampérométrie cyclique effectuée sur un PDI non-substitué met en avant deux bandes de réduction réversibles vers -1 V et -1.2 V (*vs* Fc/Fc^+), la vague d'oxydation se situe en général hors des fenêtres électrochimiques des solvants communs (>1.2 V) et est irréversible. Ces premières observations permettent de confirmer le caractère électro-déficient du cœur pérylène. Sans surprise, l'introduction de groupements en positions *baies* a le même effet sur les propriétés redox que sur les cNDIs. Par exemple, le cPDI bis cyano avec sa première réduction à -0.59 V et sa deuxième à -0.92 V (vs Fc/Fc^+) est un colorant très oxydant[122] (Figure 16). *A contrario*, avec la présence de deux fonctions phénoxy, riche en électrons, la réduction est moins facile (E_{red}^1 = -1.11 V et E_{red}^2 = -1.29 V *vs* Fc/Fc^+)

cependant, l'apparition d'une vague d'oxydation réversible à +1.05 V met en avant l'enrichissement électronique du cœur pérylène.

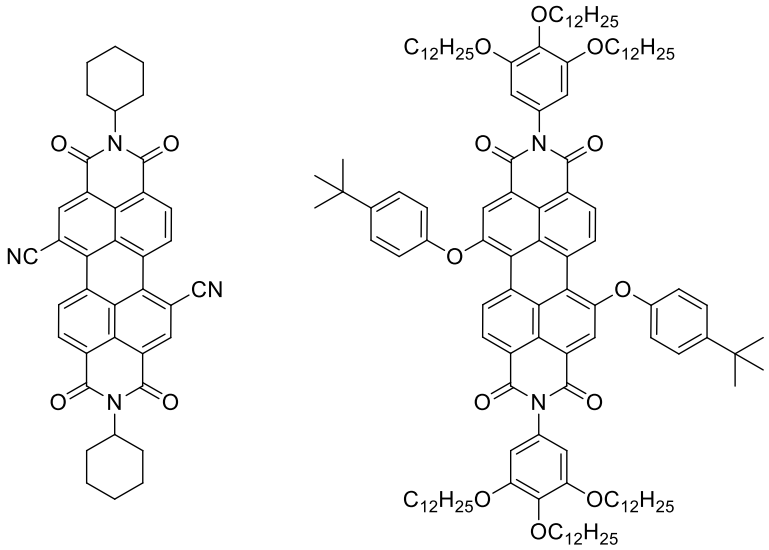


Figure 16. Structures du PDI bis cyano (gauche) et bis phénoxy (droite).

Enfin, il est à noter que des voies de synthèses ont été mises au point afin de décorer les positions dites de « têtes » (2, 5, 8 et 11 (Figure 1)) de manière sélective avec une grande variété de fonctions[144,147-148]. De manière intéressante, les modifications sur ces positions ne changent que très peu les propriétés optiques ; mis à part pour une diminution du rendement quantique lors de l'ajout de fonctions chloro ou amines. Contrairement aux positions *baies*, l'introduction de fonctions encombrantes sur les positions de tête n'entraine pas une distorsion du plan pérylène. Les propriétés électrochimiques sont impactées par l'introduction de groupements électro-attracteurs sur ces positions ; la synthèse d'un pérylène diimide extrêmement déficitaire en électrons a été effectuée en introduisant quatre fonctions cyano en *tête* et quatre atomes de chlore en *baie* (Figure 17), cette molécule présente un potentiel de réduction extrêmement faible à -0.07 V *vs* Fc/Fc^{+}[149].

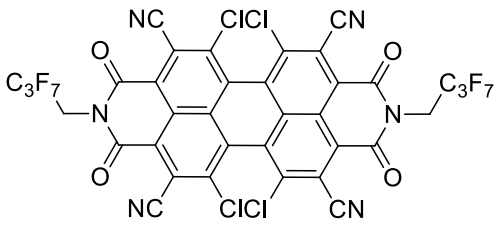


Figure 17. Pérylène bisimide extrêmement déficient en électrons synthétisé dans l'équipe de Würthner (adaptée de la réf. 149).

4) Conclusion

La modulation fine des propriétés redox et optiques des pérylènes et naphtalènes diimides par ajout de divers substituants en positions *baies* sans en modifier la structure, combinée à la possibilité d'introduire des fonctions acides benzoïques en positions *péri*, font de ces deux familles des candidats de choix pour la conception de ligands photo/redox actifs optiquement complémentaires et de même topologie et topicité que l'acide téréphtalique.

Au vu des données rapportées dans la littérature et principalement de celles sur les propriétés d'absorption et d'émission des composés décrits par l'équipe de Matile en 2009, (Figure 8) nous avons décidé de synthétiser, dans un premier temps, la famille de cNDIs illustrée en figureFigure 1818. Ces trois ligands sont isostructuraux et possèdent tous des fonctions acides benzoïques en positions *péris* alors qu'ils diffèrent par les groupements électro-donneurs portés en positions *baies*.

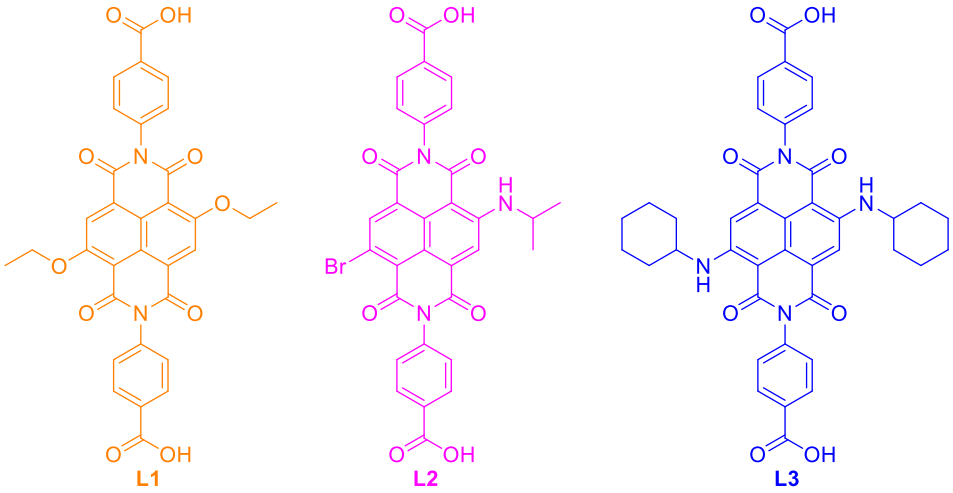


Figure 18. Structures des premiers ligands naphtalènes diimides étudiés dans cette thèse.

Pour la famille des pérylènes diimides, nous avons fait le choix d'étudier deux ligands possédant quatre fonctions en positions *baies*, l'un fonctionnalisé par quatre atomes de chlores, l'autre par quatre fonctions phénoxy (Figure 19). Notre choix s'est porté sur ces deux molécules car leurs synthèses et propriétés sont bien décrites dans la littérature[150]. De cette manière, nous avons pu nous concentrer essentiellement sur la conception des matériaux. Afin d'étudier un pérylène bisimide possédant seulement deux fonctions en positions *baies* et dans le but d'obtenir des matériaux absorbant la lumière sur la plus grande fenêtre spectrale possible nous avons aussi décidé d'étudier un ligand supplémentaire fonctionnalisé par deux fonctions phényles en positions 1 et 7 (Figure 19).

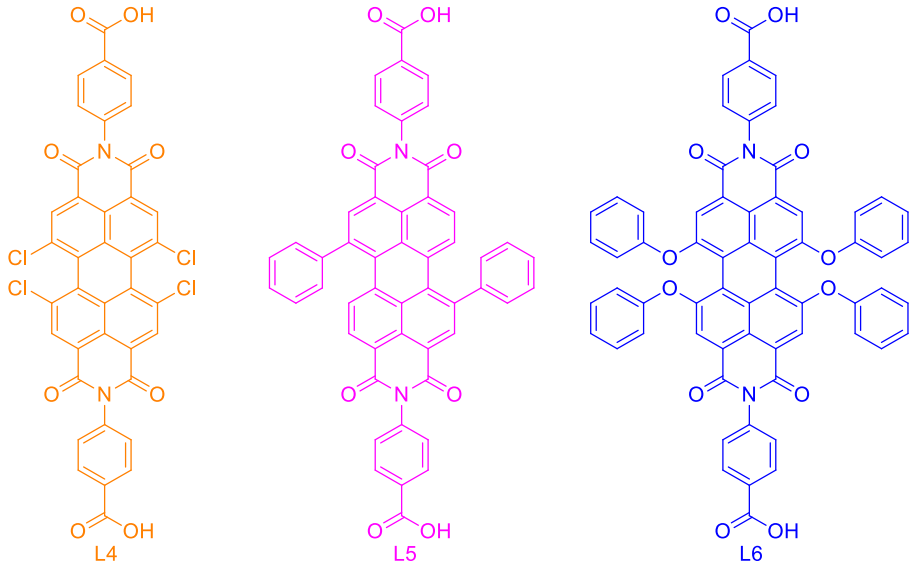


Figure 19. Structures des premiers ligands pérylènes diimides étudiés dans cette thèse.

III. Synthèse des ligands

1) Synthèse du ligand NDI **L1**

La première étape permettant d'obtenir des cNDIs consiste en l'introduction d'atomes de brome sur deux des quatre positions *baies* du naphtalène bis anhydride **II-0** commercial, par action de l'acide dibromoisocyanurique dans l'acide sulfurique. Cet agent bromant très puissant, découvert dans les années 1970, permet la bromation de composés aromatiques portant des groupements très désactivants[151–153]. Cette réaction permet d'obtenir de manière majoritaire l'isomère souhaité. On peut toutefois noter que des traces de composés mono et tri bromés ont été identifiés et éliminées par recristallisation dans l'éthanol (Schéma 1).

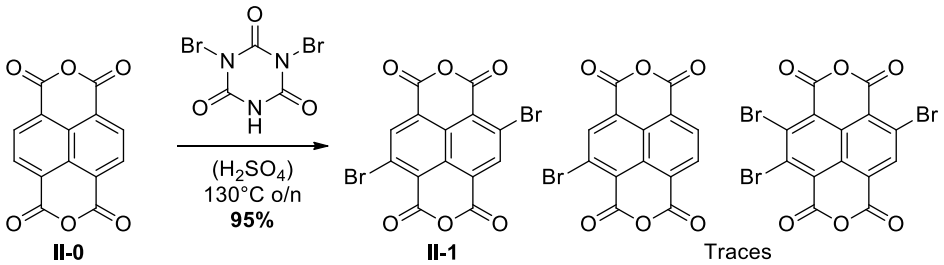


*Schéma 1. Synthèse du composé **II-1**.*

Afin de pouvoir effectuer la substitution nucléophile aromatique sur les positions bromées il est nécessaire d'améliorer la solubilité de **II-1** dans les solvants organiques communs par le biais d'une réaction d'estérification avec l'iodure d'éthyle. L'obtention de **II-2** se fait avec un rendement peu satisfaisant (40%), des traces de mono, bi et tri esters ont été identifiées et séparées à l'aide d'une purification sur colonne chromatographique de silice.

C'est la présence d'un composé hautement insoluble et non identifié qui est le problème majeur pour cette réaction. Différentes méthodes sont décrites dans la littérature[117,154] afin d'éliminer cette impureté, mais nous avons retenu l'extraction par Soxhlet[155] qui présente les meilleurs rendements. L'introduction des groupements électro-donneurs éthers s'effectue ensuite à l'aide d'éthanolate de sodium formé *in situ* (Schéma 2).

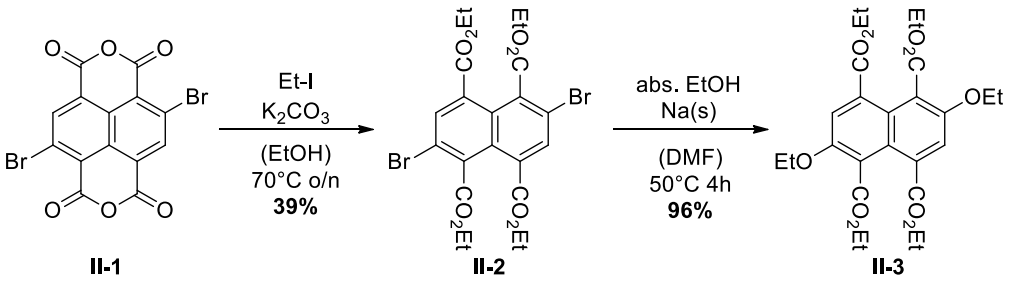


*Schéma 2. Synthèse du composé **II-3**.*

L'hydrolyse des esters éthyliques se fait dans des conditions basiques. Un traitement acide permet ensuite de neutraliser et de cycliser les carboxylates obtenus lors de la déprotection. Pour des raisons de solubilité, l'aniline portant une fonction ester *tert*butylique a été condensée sur **II-4**. Enfin, le composé **II-5** est mis en présence d'acide trifluoroacétique pour déprotéger, dans des conditions douces, les acides carboxyliques et obtenir le ligand **L1** (Schéma 3).

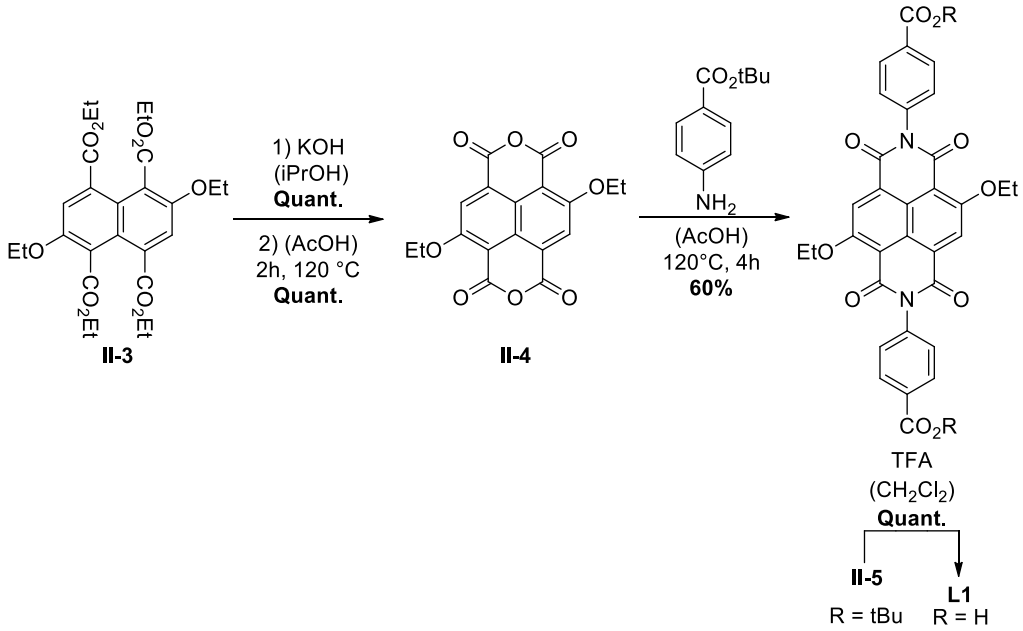


*Schéma 3. Synthèse du ligand **L1**.*

2) Synthèse des ligands NDIs **L2** et **L3**

Dans les cas de ligands portant des fonctions amines, la première étape est la condensation de la même aniline que pour le ligand **L1** sur le composé **II-1**. Le faible rendement de cette étape (11%) s'explique par la compétition entre la condensation et la substitution nucléophile aromatique. Cette dernière, favorisée dans les milieux très polaires, entraîne la présence d'un sous-produit rouge très coloré (produit **II-6'**) dans les mêmes proportions que le produit désiré (Schéma 4). Pour obtenir une quantité de **II-6** de l'ordre du gramme, la réaction est arrêtée dès l'apparition de la coloration rouge afin de pouvoir récupérer le produit de départ et le réengager dans la même réaction.

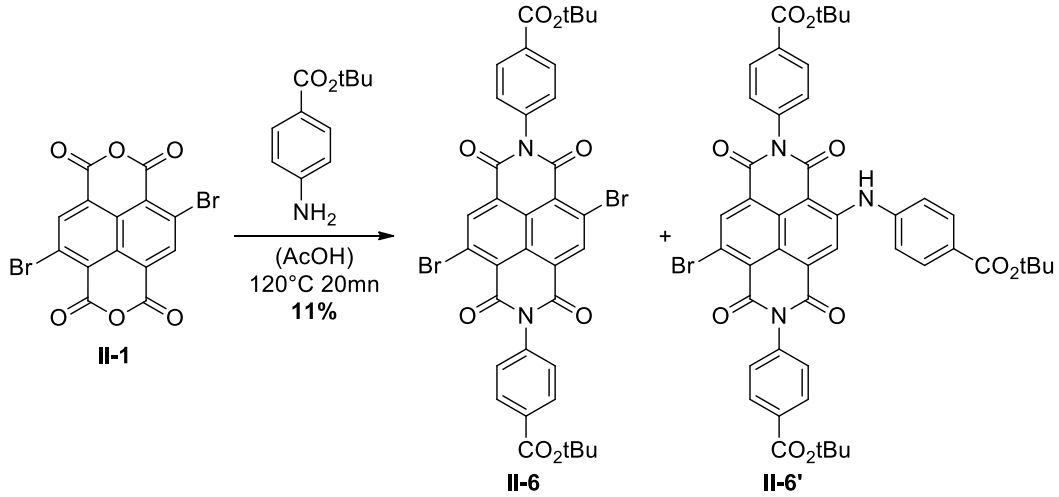


*Schéma 4. Synthèse de **II-6** et le sous-produit **II-6'**.*

L'introduction d'un seul groupement électro-donneur de type amine aliphatique se fait facilement par SN_{Ar} d'un atome de brome à température ambiante. Ici l'amine *iso*propylique est mélangée avec de la N-méthylpyrrolidone pour favoriser la substitution grâce à la forte polarité de ce solvant. Comme pour le ligand **L1**, la dernière étape consiste en l'hydrolyse des esters *tert*butyliques en présence de TFA (Schéma 5).

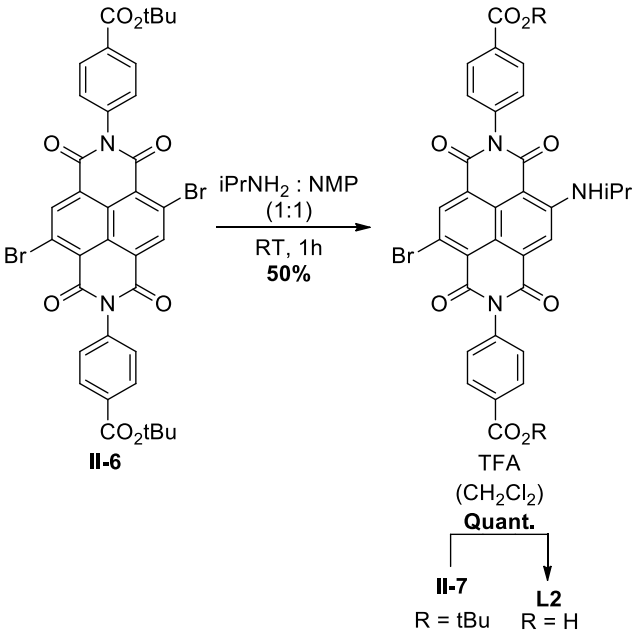


*Schéma 5. Synthèse de **L2**.*

Pour introduire deux groupements de type amine aliphatique, il est nécessaire de chauffer le milieu réactionnel afin de substituer la deuxième position bromée. Lors de l'utilisation d'amine *iso*propylique dans la NMP à 85°C, l'apparition de multiples sous-produits colorés a empêché l'obtention du ligand disubstitué avec de bons rendements. En effet, dans ces conditions nous avons observé une substitution des anilines sur les positions amides, cette sous-réaction est décrite dans la littérature[130]. L'utilisation de cyclohexylamine, en tant que solvant et réactif à 90°C, suivie de l'hydrolyse des esters *tert*butyliques a permis d'obtenir le ligand **L3**. De manière intéressante l'intermédiaire monosubstitué **II-7'** a aussi pu être isolé en tant que sous-produit de réaction (Schéma 6).

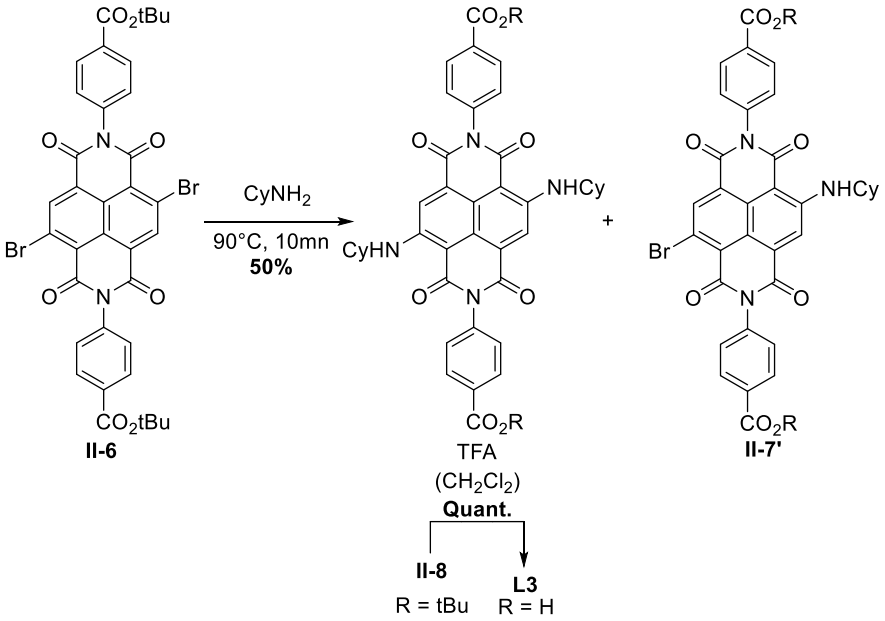


*Schéma 6. Synthèse de **L3** et le sous-produit **II-7'**.*

3) Synthèse du ligand PDI **L4**

La première étape pour obtenir **L4** consiste en la chloration du pérylène bis anhydride (**PDA**) commercial avec l'acide chlorosulfonique en présence de diiode (Schéma 7). Cette méthode bien décrite dans la littérature[156] nécessite de prendre de très grandes précautions lors des manipulations avec cet acide, qui a été utilisé en tant que gaz de combat durant la première guerre mondiale[157]. L'obtention du produit tétra-chloré souhaité **II-9** s'accompagne souvent des sous-produits penta et tri –chlorés (**II-5-9'** et **II-3-9'**), non-séparables de par leur très mauvaise solubilité dans les solvants organiques communs. Bien que la conversion soit totale, il est donc très difficile d'estimer un rendement pour cette réaction à cause de la présence de ces deux composés.

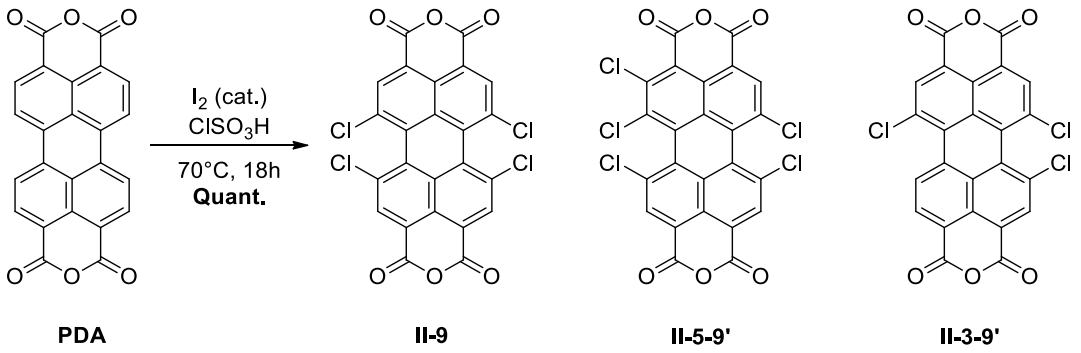


Schéma 7. (Tétra, penta et tri) -chloration du PDA commercial.

La conversion des acides en esters butyliques permet d'apporter la solubilité nécessaire pour pouvoir effectuer une purification par cristallisation lente dans un mélange acétonitrile – dichlorométhane, nous permettant ainsi d'isoler le composé **II-10**. Cette étape est suivie d'une hydrolyse des esters en milieux acide dans le toluène et d'une reformation des anhydrides, nous permettant d'obtenir le composé **II-9**, cette fois-ci, pur avec un rendement global de 86% (Schéma 8).

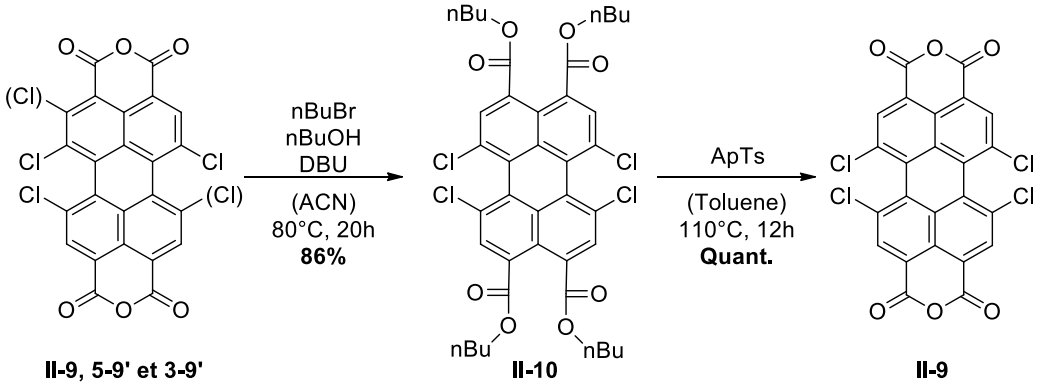


*Schéma 8. Protection/déprotection permettant de purifier **II-9**.*

Pour des raisons de solubilité, tout comme pour les NDIs, le dérivé estérifié de l'acide *para*-aminobenzoïque est utilisé lors de l'étape d'imidification. Un contrôle méticuleux de la température et du temps de réaction est important afin d'éviter l'hydrolyse des esters *tert*butyliques. Cette hydrolyse est ensuite réalisée de manière contrôlée par action du TFA sur **II-11** à température ambiante afin d'isoler le ligand **L4** (Schéma 9).

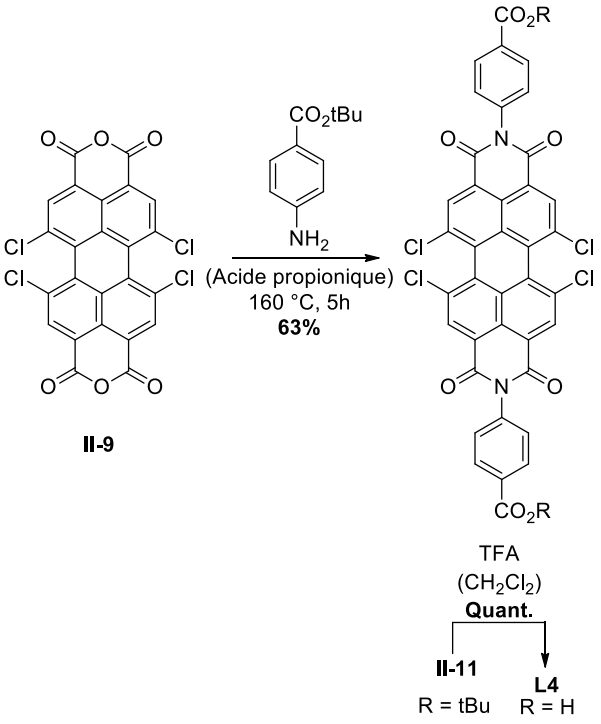


*Schéma 9. Synthèse de **L4**.*

4) Synthèse du ligand PDI **L5**

Tout comme pour **L1**, la première étape consiste en la fonctionnalisation des acides par des chaînes esters butyliques, le dérivé tétra-ester **II-12** est alors beaucoup plus soluble que son précurseur tétra-acide **PDA**. L'introduction de deux atomes de brome sur deux des quatre positions *baies* par action de dibrome, permet d'ouvrir la voie à des couplages croisés pallado-catalysés sur ces positions. Durant cette étape deux isomères sont formés : l'isomère 1,7 **II-13** et l'isomère 1,6 **II-13'** qui sont dans des proportions (3 :1). La molécule **II-13** est isolée par cristallisation dans un mélange acétonitrile / toluène (1 :1) avec un bon rendement de 64% (Schéma 10).

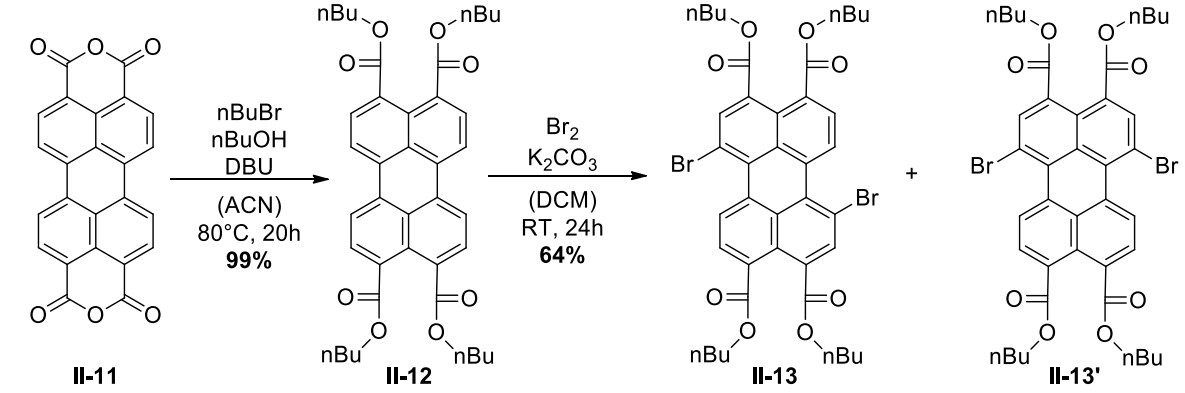


Schéma 10. Estérification et bromation menant à l'obtention des isomères bromés.

Un couplage de Suzuki-Miyaura avec l'acide phénylboronique permet d'introduire des fonctions phényles en positions *baies.* Ensuite, l'utilisation d'acide *para*-toluène sulfonique conduit à l'hydrolyse des esters butyliques, permettant d'obtenir le synthon **II-15**. (Schéma 11).

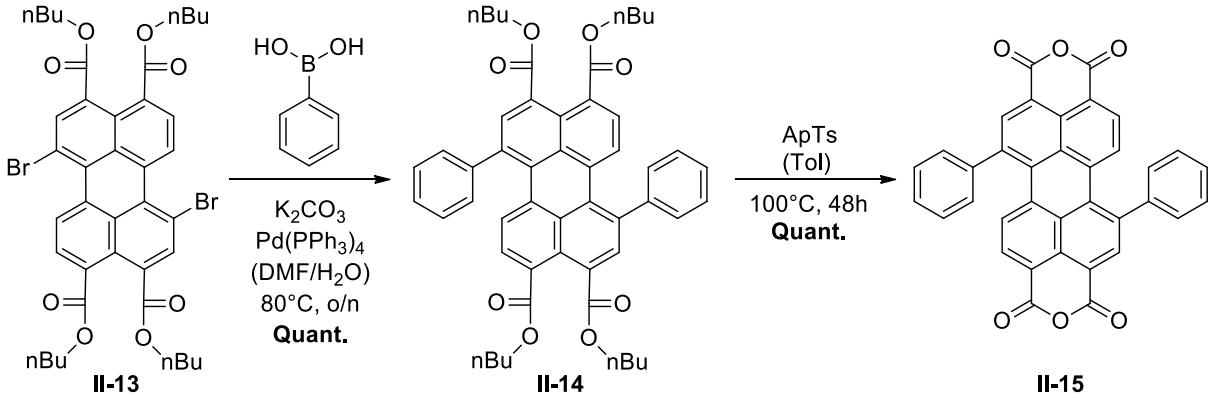


*Schéma 11. Synthèse de **II-15**.*

Enfin, une étape d'imidification est réalisée, contrairement au ligand **L4**, cette étape n'a pas pu être effectuée à reflux d'acide acétique ou propionique, en effet, dans ces conditions aucune réaction n'a eu lieu et seul le produit de départ a été isolé. C'est

l'utilisation d'imidazole fondu en tant que solvant qui a permis l'obtention du composé **II-16**[158]. S'en suit la déprotection des acides avec l'acide trifluoroacétique qui aboutit au ligand **L5** (Schéma 12).

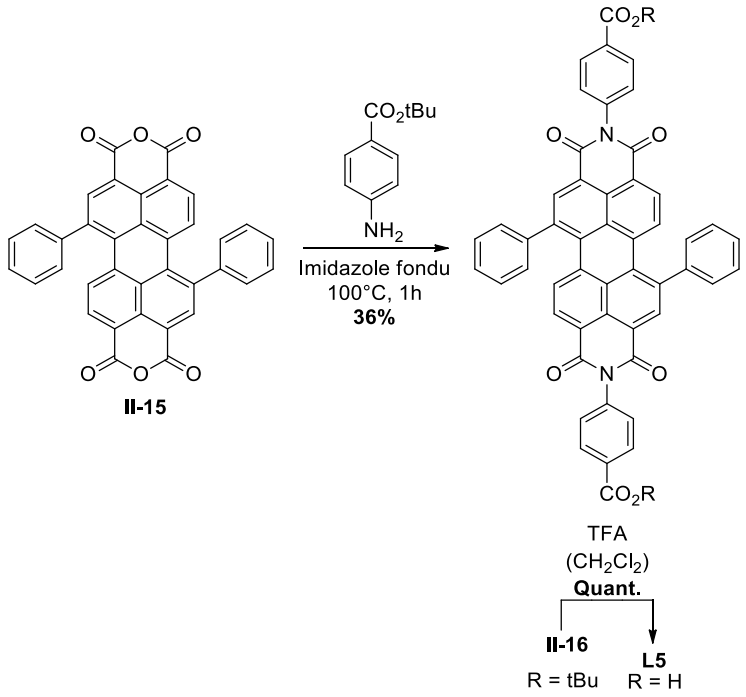


*Schéma 12. Synthèse de **L5**.*

5) Synthèse du ligand PDI **L6**

La synthèse du ligand **L6** est très rapide puisqu'elle est fondée sur une réaction de substitution nucléophile aromatique du phénolate de potassium formé *in situ* avec K_2CO_3 sur l'intermédiaire **II-11** préparé précédemment. Encore une fois, par action de l'acide trifluoroacétique les fonctions esters *tert*butyliques sont hydrolysées pour conduire au ligand **L6** avec un rendement quantitatif (Schéma 13).

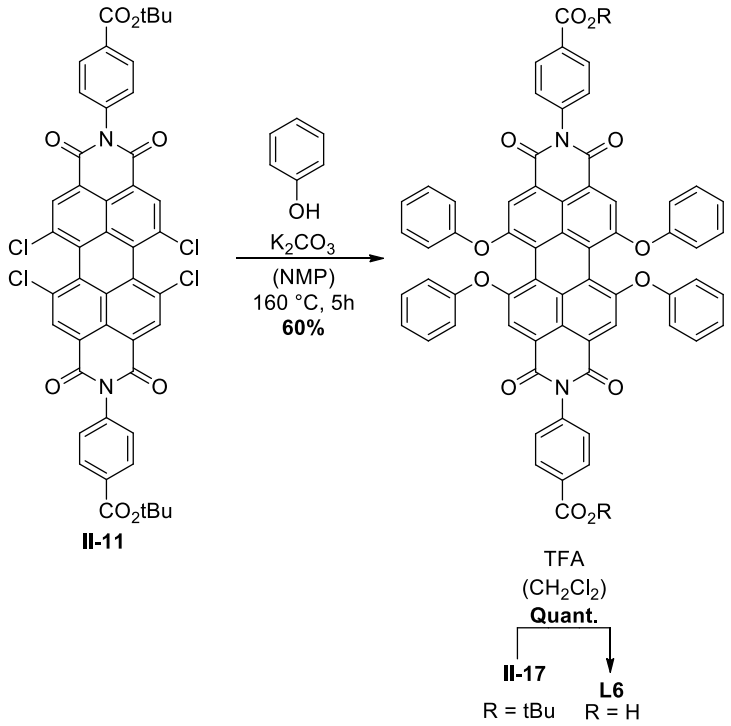


*Schéma 13. Synthèse du composé **L6**.*

IV. Caractérisations en solution

En plus des caractérisations classiques (RMN ^{1}H et ^{13}C et spectrométrie de masse) conduites durant la synthèse des ligands, nous en avons enregistré les spectres d'absorption UV-visible et d'émission. Un comptage de photon unique corrélé dans le temps (TCSPC) a permis de déterminer les temps de vie des états excités. Les mesures d'électrochimie ont servi à estimer les potentiels d'oxydation des états excités afin d'attester de la faisabilité d'un éventuel transfert d'électrons photoinduits.

1) Etudes des propriétés d'absorption électronique et d'émission

a. Ligands NDIs

Afin de s'assurer de la bonne complémentarité optique des ligands synthétisés les spectres d'absorption UV-visible et d'émission des ligands ont été enregistrés dans le diméthylformamide (DMF) à température ambiante (Figure 20). Le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde a également été déterminé dans les mêmes conditions expérimentales. Le faible déplacement de Stokes d'une cinquantaine de nanomètres indique la faible réorganisation structurale des NDIs à l'état excité, assurant alors l'intégrité structurelle du matériau une fois excité.

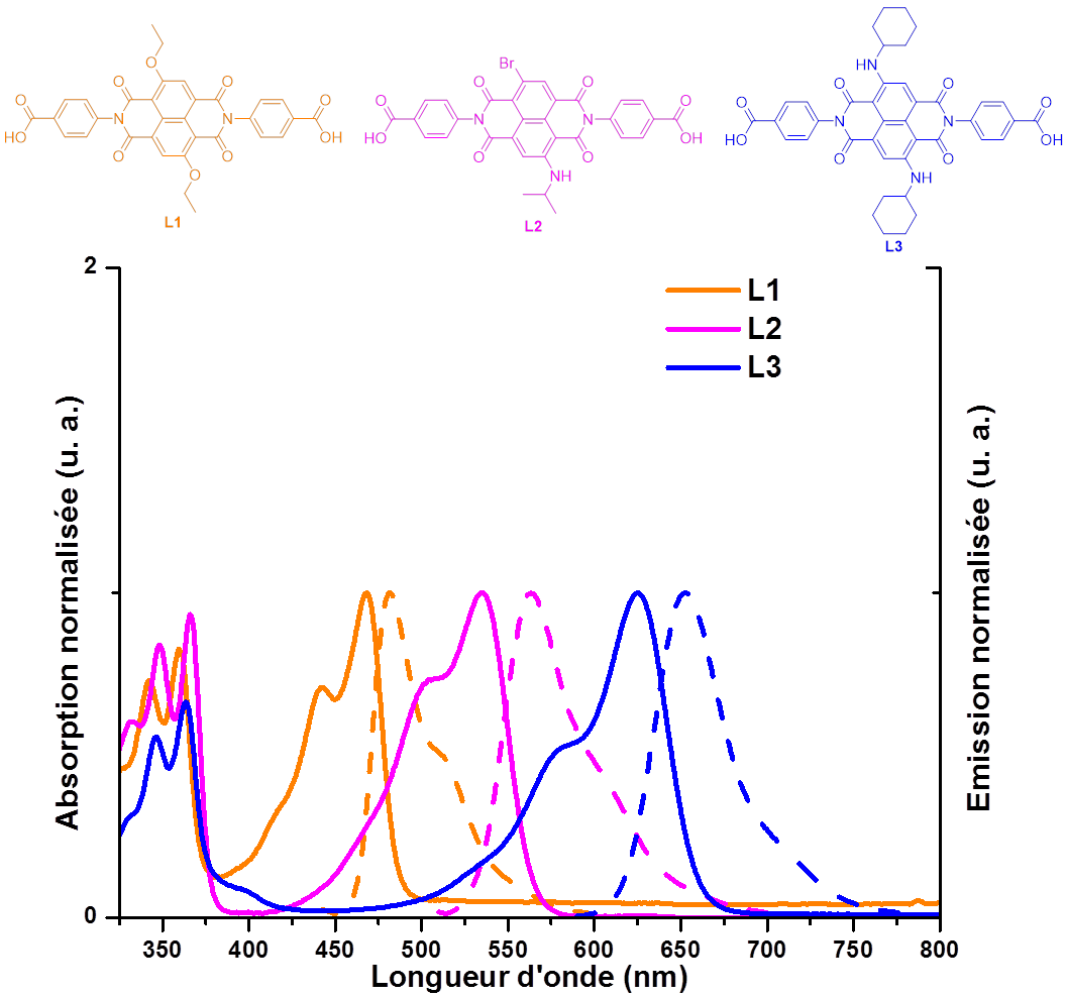


Figure 20. Spectre d'absorption (traits plein) et d'émission (traits pointillés) normalisés.

L'enregistrement des spectres de fluorescence nous permet aussi d'estimer le gap optique des chromophores (E_{00}) qui correspond à une évaluation de l'énergie de transition entre les orbitales frontières. Cet écart énergétique peut être estimé à l'aide de l'équation suivante :

$$E_{00} = \frac{hc}{\lambda_{inter}}$$

Avec ***h*** la constante de Planck, **c** la célérité de la lumière dans le vide et λ_{inter} la longueur d'onde correspondant à l'intersection des spectres d'absorption et d'émission normalisés.

Les spectres enregistrés en solution sont comparables à ceux de la littérature[112]. On retrouve des bandes d'absorption aux alentours de 350 nm correspondant aux transitions π-π* centrées sur les fonctions acides benzoïques et naphtalène, ces bandes sont identiques pour chacun des chromophores synthétisés. Les bandes d'absorption localisées entre 400 et 650 nm sont liées au transfert de charge centré sur le cœur naphtalène. Sans surprise, plus

les groupements en positions *baies* sont riches en électrons, plus la longueur d'onde maximale d'absorption du ligand est décalée vers les plus basses énergies. Les maxima d'émission suivent la même tendance que les maxima d'absorption. La bonne superposition des spectres d'absorption et d'émission témoigne de la bonne complémentarité optique des ligands obtenus, propriété clés pour la réalisation de transfert d'énergie au sein des matériaux envisagés.

Les mesures de TCSPC réalisées à température ambiante permettent d'estimer le temps de vie des états excités singulets en solution des ligands synthétisés. Ces valeurs sont dans le même ordre de grandeur que celle de la littérature pour des composés similaires[129,155,159] (Tableau 1)

*Tableau 1. Propriétés spectroscopiques de **L1**, **L2** et **L3** enregistrées dans le DMF à 298K.*

Ligand	λ_{abs}max (ε) [nm / $M^{-1}.cm^{-1}$]	λ_{em}max[a] [nm]	λ_{inter}[b] [nm]	E_{00}[c] [eV]	τ [ns]
L1	465 (18787)	486	474	2,61	1,9
L2	529 (14796)	587	554	2,24	4,2
L3	622 (14537)	657	640	1,94	8,8

a) longueur d'onde d'excitation correspondante au λ_{max} d'absorption du ligand b) λ_{inter} : longueur d'onde d'intersection des spectres normalisés d'absorption et d'émission c) calculé selon l'équation $E_{00} = 1240/\lambda_{inter}$.

b. Ligands PDIs

De la même manière que pour **L1**, **L2** et **L3** les propriétés d'absorption et d'émission des ligands de la famille des pérylènes diimides (**L4**, **L5** et **L6**) ont été étudiées (Tableau 2 et Figure 21).

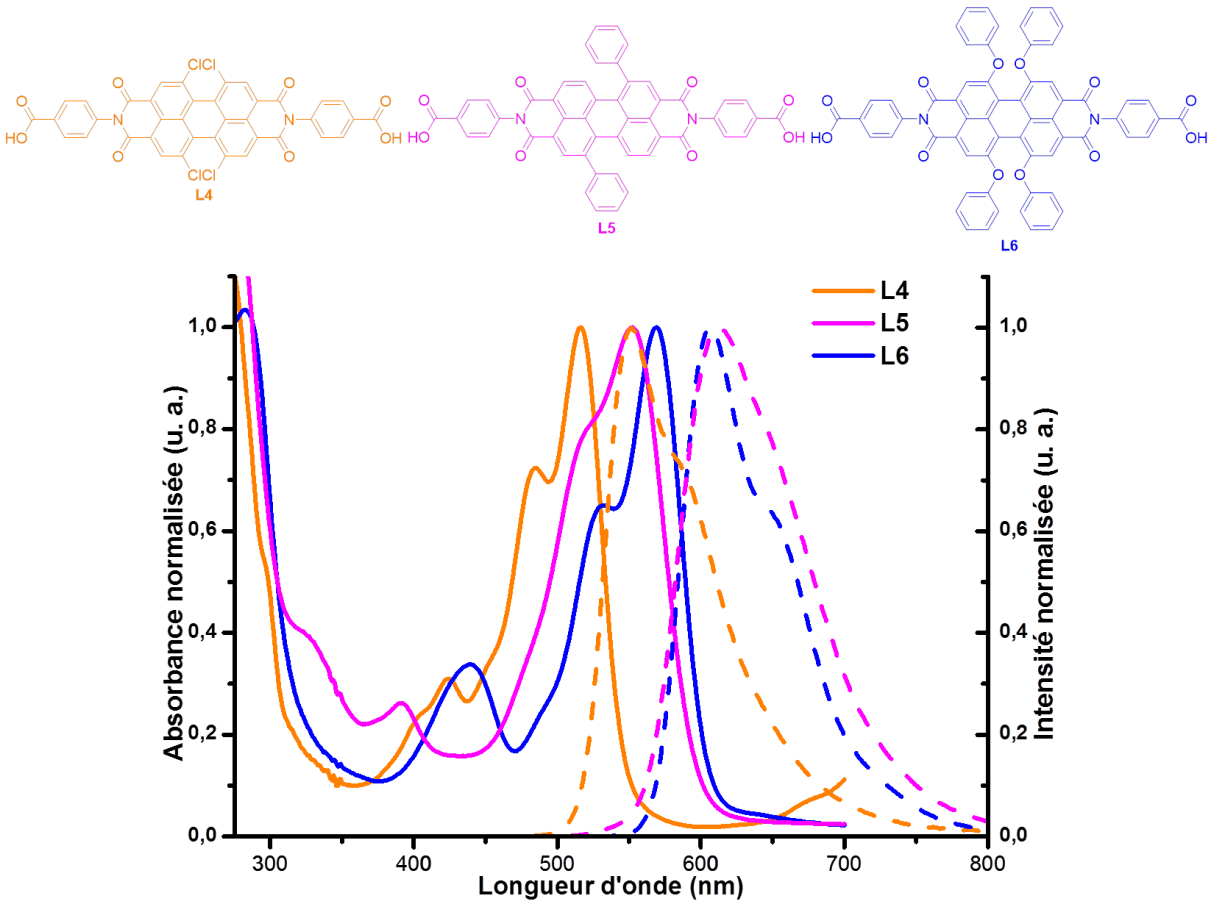


Figure 21. Spectre d'absorption (traits pleins) et d'émission (traits pointillés) normalisés.

Tout comme pour les molécules précédentes, les spectres obtenus sont similaires à ceux de la littérature[160–162]. Ils sont dominés par les bandes caractéristiques des transitions π-π* liée à une transition HOMO-LUMO centrée sur le cœur perylène entre 450 et 600 nm. Encore une fois on retrouve une bonne complémentarité énergétique entre les chromophores comme le montre le bon recouvrement des spectres d'absorption et d'émission. Le gap optique a été estimé selon la même méthode que pour les NDIs. Encore une fois on retrouve des déplacements de Stokes relativement faibles de l'ordre de la cinquantaine de nanomètres.

Les mesures de TCSPC réalisées à température ambiante ont permis d'estimer le temps de vie des états excités singulets en solution. Ces valeurs sont sensiblement égales à celle de la littérature pour des molécules similaires[160,163] .

*Tableau 2. Propriétés spectroscopiques de **L4**, **L5** et **L6** enregistrées dans le DMF à 298K.*

Ligand	λ_{abs}max (ε) [nm / $M^{-1}.cm^{-1}$]	λ_{em}max[a] [nm]	λ_{inter}[b] [nm]	E_{00}[c] [eV]	τ [ns]
L4	516 (45606)	552	533	2,33	2,9
L5	552 (41927)	613	580	2,14	6,5
L6	569 (34381)	607	587	2,11	5,8

a) longueur d'onde d'excitation correspondante au λ_{max} d'absorption du ligand b) λ_{inter} : longueur d'onde d'intersection des spectres normalisés d'absorption et d'émission c) calculé selon l'équation $E_{00} = 1240/\lambda_{inter}$.

2) Etudes des propriétés électrochimiques

Tous les ligands en solution dans le DMF sec et dégazé ont été analysés par voltampérométrie cyclique dans le système électrochimique à trois électrodes suivant :

- Sel de fond : $TBAPF_6$ (0.1M)
- Electrode de référence : Calomel saturée.
- Electrode de travail : Carbone vitreux.
- Contre-électrode : Pt.
- Référence : Ferrocène (couple Fc/Fc^+).
- Concentration : 10^{-4} M dans le DMF.

Pour des raisons de solubilité, ces mesures ont été effectuées dans le DMF. Malheureusement, la fenêtre d'activité électrochimique du DMF dans nos conditions, ne nous a pas permis de mesurer tous les potentiels d'oxydation de tous les colorants. En revanche, tous les potentiels de première réduction ont été mesurés et sont en parfaites adéquation avec les données reportées dans la littérature[112,160] dans le dichlorométhane. Pour information, il nous est apparu alors raisonnable de rappeler des potentiels d'oxydation dans ce solvant reportés dans la littérature (Tableau 3). Tous ces colorants ont pour vocation d'être des donneurs dans un éventuel cas de transfert d'électrons photoinduits, leurs potentiels d'oxydation à l'état excité (E_{ox}*) ont donc été calculés à partir de l'équation 3 et des potentiels de demi-vague (Cf. Chapitre I).

Tableau 3. Résumé des propriétés électrochimiques des ligands synthétisés.

Ligand	E_{Red}[a] [V vs Fc/Fc^+]	E_{Ox}[b](E_{ox}[a](xp)) [V vs Fc/Fc^+]	E_{00}[c] [eV]	E_{Ox}* [V vs Fc/Fc^+]
L1	-1,01	+1,36	2,61	-1,25
L2	-1,04	+1,10	2,24	-1,14
L3	-1,34	+0,65 (+0,63)	1,94	-1,29
L4	-0,89	/	2,33	/
L5	-0,85	+1,18	2,14	-0,93
L6	-0,99	+0,88	2,11	-1,23

a) Mesurées expérimentalement b) Données de la littérature[112,130,156].

V. Synthèse de SurMOFs

1) Méthode

Dans le but de préparer des SurMOFs contenant nos ligands, nous avons opté pour l'une des méthodes les plus utilisées pour la conception de ces matériaux ; celle de la LPE-LbL introduite dans le chapitre précédent. Cette méthode, réalisée à température ambiante, est particulièrement adaptée à l'utilisation de solutions peu concentrées et se prête donc très bien à l'immobilisation de nos ligands. En effet, leur faible solubilité dans les solvants organiques usuels empêche l'obtention de solutions concentrées. De plus, leur synthèse ne présentant pas un rendement global élevé, il est très difficile de produire des quantités importantes de ces molécules. Cette méthode ayant déjà fait ses preuves pour la formation de structures Zn-SurMOF-2, nous nous en sommes naturellement inspirés afin de fabriquer nos matériaux. Toutes les synthèses et analyses des matériaux ont été réalisées en collaboration avec Ritesh Haldar, post-doctorant dans l'équipe de Christof Wöll au KIT.

Plusieurs systèmes permettent de faire des dépôts alternés des solutions de ligands. Dans ce travail, nous avons utilisés les deux principales méthodes, qui sont : 1) l'induction centrifuge (spin-coating) et 2) la pulvérisation manuelle (handspray). La première stratégie consiste à déposer des solutions sur la surface d'un substrat avant de le faire tourner à haute vitesse (entre 2 000 et 10 000 tours par minute) afin d'en évacuer le surplus. Cette méthode est chronophage car il faut compter au minimum quatre heures pour obtenir un matériau analysable, mais elle permet en revanche d'utiliser un faible volume de solution de ligand (~10 mL / synthèse de SurMOF). Le deuxième appareil utilisé permet de déposer les solutions à l'aide de pistolets à peinture aérographe. Contrairement au spin-coating cette méthode permet d'obtenir des matériaux en une trentaine de minutes mais consomme

beaucoup plus de solution (~250 mL / préparation), un avantage non-négligeable réside dans la possibilité d'effectuer le dépôt sur plusieurs surfaces en même temps (Figure 22).

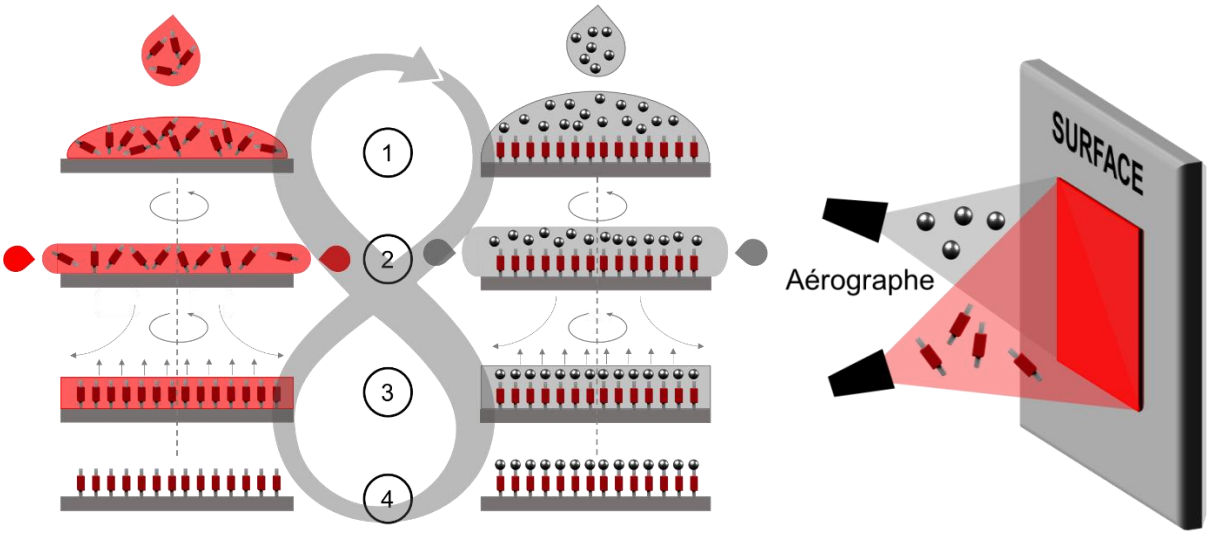


Figure 22. Schéma des techniques de dépôt utilisées : le spin coating (gauche) et le handspray (droite).

2) SurMOFs à base de NDIs

a. Synthèse et propriétés structurales

Les différentes solutions de ligands (**L1**, **L2** et **L3**) à 20 µM dans un mélange DMF/EtOH (9/1 v/v) ont été déposées à température ambiante en alternance avec une solution d'acétate de zinc à 1 mM dans l'éthanol par spin coating ou par handspray afin d'obtenir les SurMOFs correspondants aux ligands ({Zn_2(**L1**)$_2$} (**S1**), {Zn_2(**L2**)$_2$} (**S2**) et {Zn_2(**L3**)$_2$} (**S3**)). Ces matériaux ont immédiatement été analysés par diffraction des rayons X sur couche mince. Tous les ligands ont été immobilisés avec succès sur cinq substrats différents (quartz, silicium, or, FTO et verre). Pour tous ces matériaux, les analyses par DRX mettent en avant une bonne cristallinité ainsi qu'une orientation des ligands comparable à celle obtenue dans le SurMOF-2. Les dimensions perpendiculaires et parallèles (plan cristallographique (100) et (001) respectivement) au substrat sont identiques (2θ = 3.35°) et correspondent à un paramètre de maille d'environ 25 Å, qui corrèlent parfaitement avec la longueur des ligands utilisés. Enfin, ces données expérimentales sont en accord avec celles des structures simulées (Figure 23).

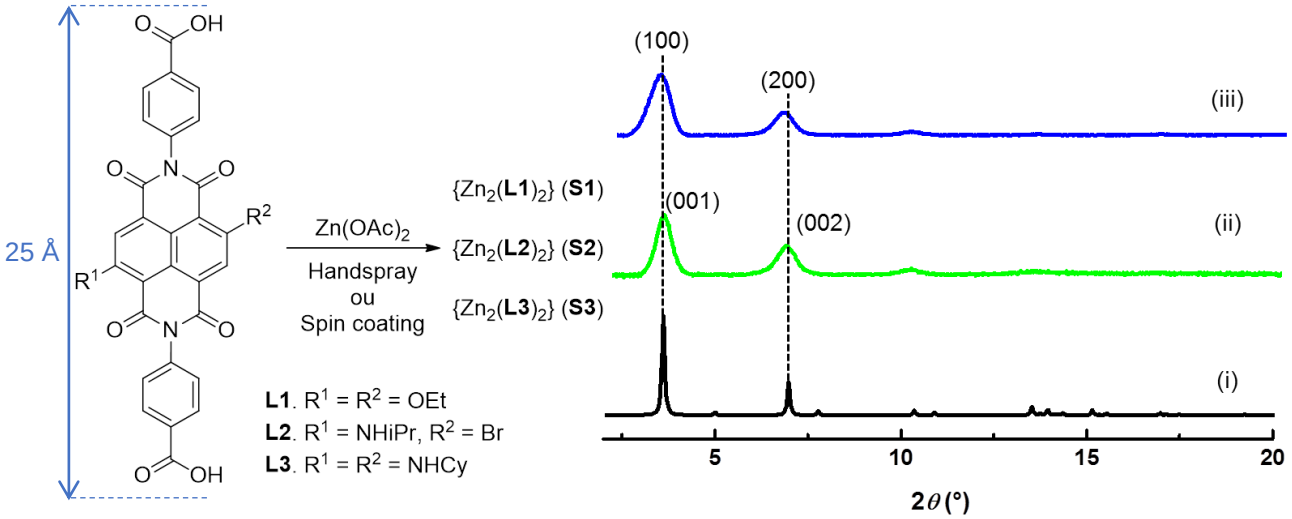


Figure 23. Diagramme de diffraction des rayons X des SurMOF sur couche mince simulée (i), expérimentale hors du plan (ii) et dans le plan (iii).

En comparant les données cristallographiques avec celles de composés similaires, il est assez clair que nos matériaux possèdent des grilles bidimensionnelles tétragonales constituées des ligands et sont isostructuraux au Zn-SurMOF-2. La présence des bandes de vibration symétriques et asymétriques des groupements carboxylate (respectivement 1590 et 1456 cm^{-1}) sur les spectres obtenus par spectroscopie infrarouge par réflexion-absorption (IRRAS) suggère la présence de motifs « *paddlewheels* » de zinc en tant que seconde unité de construction. Les bandes à 1675 et 1719 cm^{-1} sont attribuées aux fréquences de vibrations symétriques et asymétriques des fonctions imides présentes sur les ligands (Figure 24d). Ces feuillets sont arrangés dans un empilement AA, comme attendu dans un SurMOF de symétrie P*4* et des mesures de diffraction des rayons X dans le plan (bien que difficilement exploitables) ont permis de déterminer la distance interfeuillet (plan (010)) à environ 5.4 Å (Figure 24).

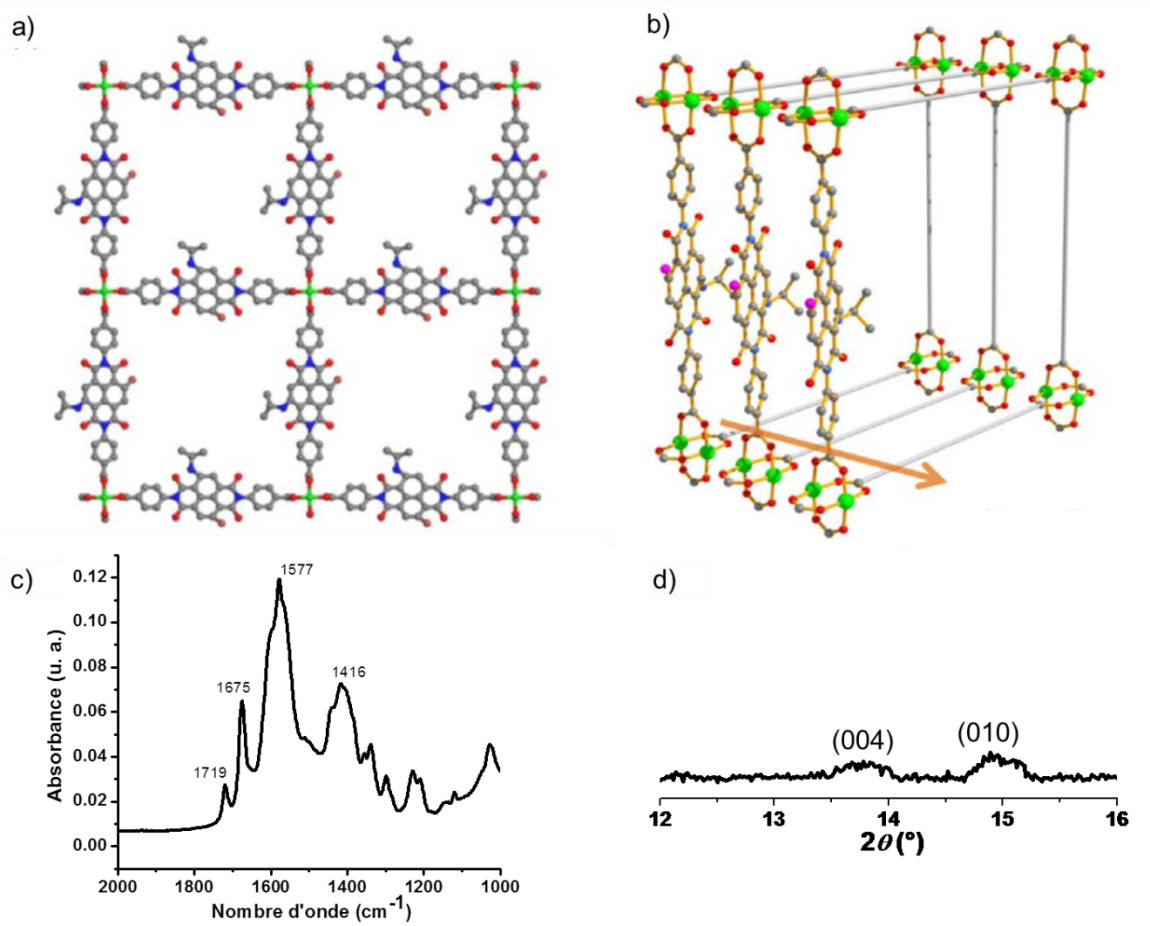


*Figure 24. Représentations effectuées à l'aide du logiciel Material Studio 2017. Vue de face de **S2** (a), et direction de l'empilement (b). IRRAS (c) et diagramme de diffraction des rayons X dans le plan (d).*

C'est seulement lors de l'analyse par Microscopie Electronique à Balayage (MEB) qu'une différence entre la technique du spin coating et du handspray a été remarquée. Lors de la synthèse de SurMOFs par spin coating on obtient une surface plus lisse et homogène par rapport à l'utilisation du spray, comme mis en évidence sur les clichés en vue de dessus (Figure 25 haut). Les clichés en coupe (Figure 25 bas) ont permis de mesurer l'influence du nombre de cycles sur l'épaisseur du matériau. En effet, 20 cycles de handspray permettent d'obtenir des épaisseurs d'environs 300 nm alors que 40 cycles de spin coating donnent des films avec une épaisseur d'environ 50 nm.

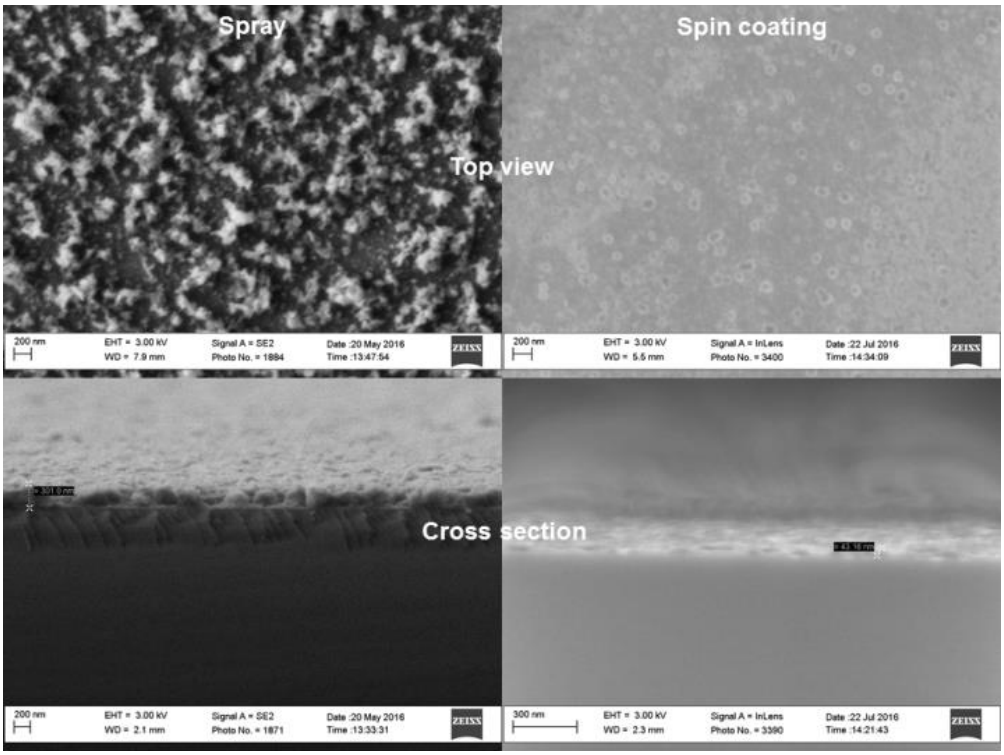


Figure 25. Clichés MEB des SurMOFs obtenus par spray coating (gauche) et spin coating (droite). Vu de haut (haut) et vu de coupe (bas).

b. Caractérisations photo-physiques des SurMOFs

Les matériaux obtenus ont été caractérisés par absorption UV-vis et les spectres ont été comparés à ceux des ligands en solution. Les bandes caractéristiques des transitions π-π* se retrouvent inchangées à 250 nm et 350 nm, cependant les bandes correspondant au transfert de charge (>450 nm) se retrouvent légèrement décalées d'environ 12 nm vers les hautes longueurs d'onde. De plus, une inversion des bandes vibroniques (à 505 et 535 nm) est observée mettant en évidence l'agrégation des ligands au sein du SurMOF[164]. Les longueurs d'onde maximales d'émission de ces matériaux se sont aussi révélées différentes de celles des ligands en solution, chacune présentant des déplacements bathochrome de l'ordre d'une dizaine de nanomètres pour **S2** et **S3** et allant jusqu'à 70 nm pour **S1**. Aussi, le rendement quantique de fluorescence du ligand immobilisé est très fortement amoindri et un phénomène de piégeage extrêmement rapide rend les temps de vie des états excités singulets très courts (< 1 ns) (Figure 26).

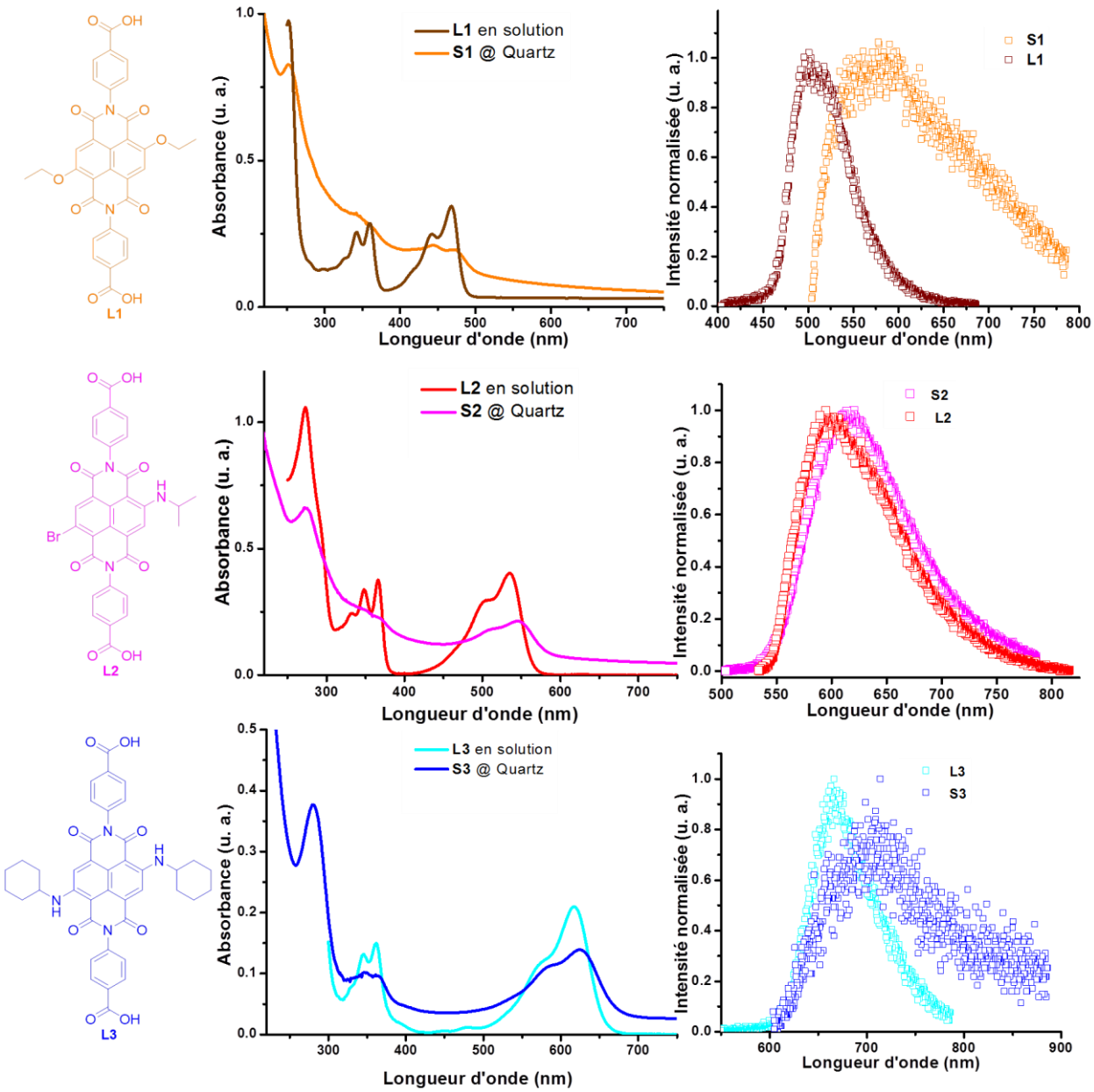


*Figure 26. Comparaison des spectres d'absorption et d'émission de **S1** (λ_{ex} = 450 nm) (haut), **S2** (λ_{ex} = 550 nm) (milieu) et **S3** (λ_{ex} = 625 nm) (bas).*

Afin de comprendre l'origine de cette extinction de la luminescence, des études d'absorption UV-visible ont été conduites sur **S2** déposé sur du quartz ainsi que sur le ligand seul en solution. La figure 27 (droite) présente la décroissance du signal à 625 nm de **L2** en solution et de **S2** à température ambiante. Les constantes de temps modélisées par un déclin biexponentiel (courbe noire) mettent en avant une réduction drastique du temps de vie de **S2** (90 ps) comparé à celui de **L2** en solution (4.2 ns), ce qui correspond à une réduction de l'ordre de 97% pour **S2**. Comme attendu au vu des changements remarqués sur les spectres d'absorption, ces résultats suggèrent un fort impact de l'empilement des ligands

dans le MOF sur les propriétés photophysiques. Des résultats identiques ont été relevés pour **S1** et **S3** (Tableau 4).

Tableau 4. Résumé des propriétés photophysiques des SurMOFs.

SurMOF	λ_{abs}max (nm)	λ_{em}max (nm)	τ (ns)
S1	450	650	0.3
S2	545	620	0.09
S3	624	720	0.2

Pour s'assurer que ces observations ne sont pas dues exclusivement à la présence de zinc (II) nous avons étudiés le comportement de **L1** en solution en présence d'acétate de zinc. L'addition de plusieurs équivalents de ce dernier diminue le coefficient d'extinction molaire, provoque un déplacement bathochrome des transitions S_0-S_1 et change le ratio des bandes vibroniques (Figure 27 gauche). En d'autres termes, lors de l'ajout d'acétate de zinc le profil d'absorption en solution tend vers celui du SurMOF, cependant les mesures de déclin de fluorescence montrent un piégeage de la luminescence de seulement 19%. Enfin, un retour au profil d'absorption initial ainsi qu'une restauration de la luminescence est observée lors de l'ajout d'acide acétique en excès. Ce dernier va complexer l'intégralité des atomes de zinc empêchant alors les interactions Zn-**L1**. De manière intéressante l'ajout d'acétate de sodium n'entraîne pas de changement dans la structure vibronique ni de déplacement bathochrome, suggérant que la présence d'acétate n'est pas responsable du piégeage.

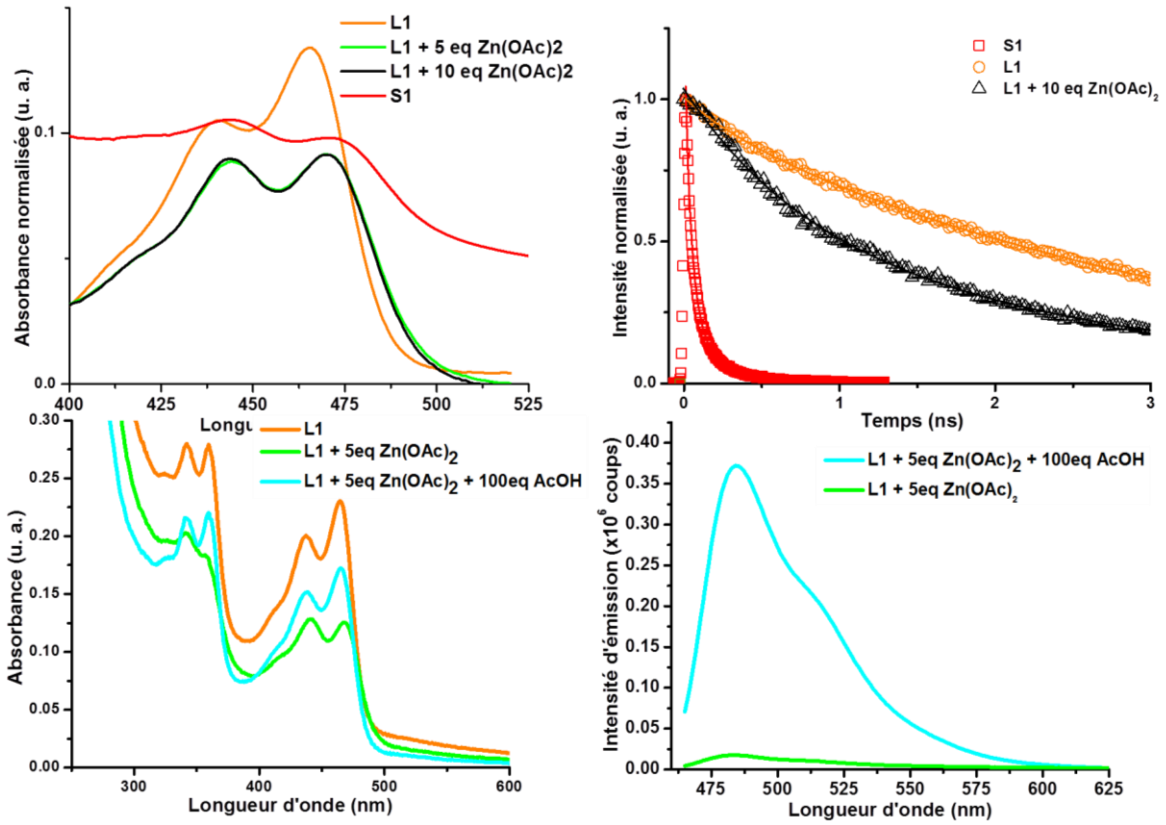


Figure 27. Spectres d'absorption UV-vis lors d'ajout d'acétate de zinc (haut gauche). Spectre de fluorescence résolue dans le temps (λ_{ex} = 420 nm) (haut droite). Spectre d'absorption UV-vis lors d'ajout d'acide acétique (bas gauche). Spectre d'émission (λ_{ex} = 420 nm) lors de l'ajout d'acide acétique et d'acétate de zinc (bas droite).

Ces expériences permettent de confirmer que l'extinction de la luminescence ne provient pas d'un piégeage de la fluorescence des chromophores par le zinc, mais que cette dernière est probablement causée par des interactions entre ligands. La présence de zinc en solution pourrait induire une pré-organisation des ligands proche de celle retrouvée au sein des SurMOFs et influencer les propriétés photo-physiques des chromophores en solution de manière similaire à celles observées dans les matériaux. Ces observations indiquent que la structure générée par le zinc mène au couplage excitonique responsable de l'extinction de la fluorescence. De plus, des mesures d'absorption transitoire ont permis de valider davantage cette hypothèse en mettant en avant la présence d'espèces non-émissives peuplant l'état excité. Ces espèces sont à mi-chemin entre les espèces transitoires observées en solution et à l'état solide.

Pour confirmer cette hypothèse, nous avons volontairement introduit de faibles quantités d'un ligand optiquement inactif et possédant une topologie et une taille similaire à celle des NDIs au sein du matériau en remplaçant certains chromophores par de l'acide quadraphenyl dicarboxylique (**QPDC**). Nous avons pu obtenir deux SurMOFs dopés en utilisant des solutions avec 10% de QPDC (**1 :10%**) et 30% (**1 :30%**). D'un point de vu

structurale, un léger élargissement du pic de diffraction (001) est observé dans les mesures de diffraction des rayons X hors du plan, cet élargissement est dû à la présence d'un signal à 2θ = 3.66° correspondant au ligand QPDC au sein du matériau (Figure 28).

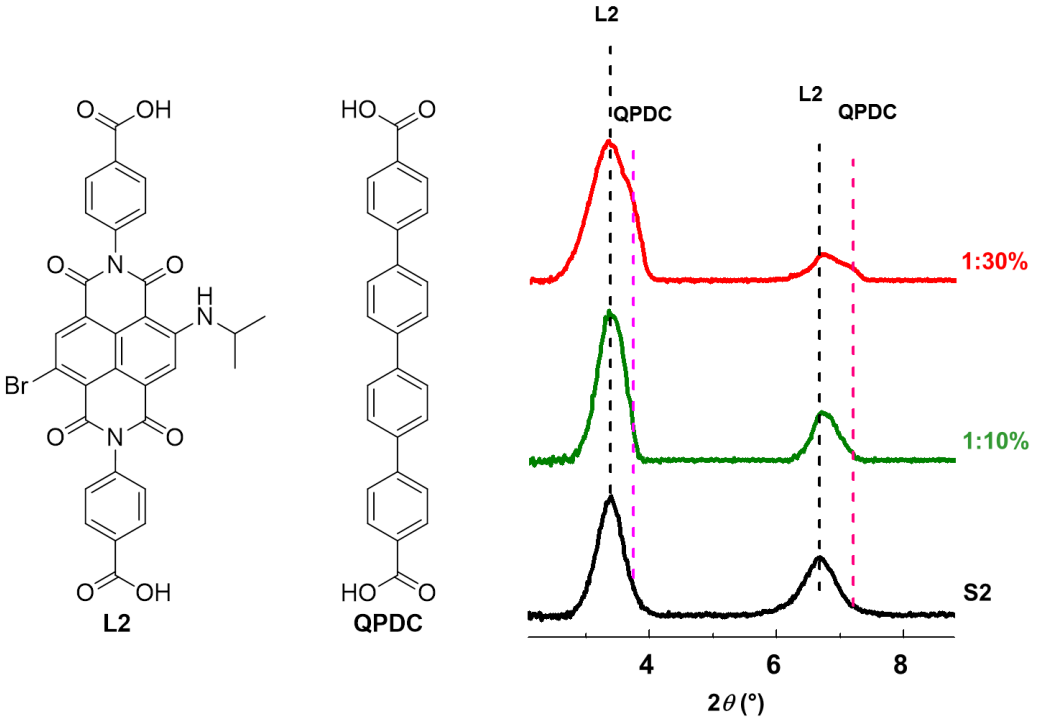


*Figure 28. Diffraction des rayons X hors du plan des SurMOFs à base de **L2** dopés au **QPDC**.*

Les mesures du déclin de luminescence entre 550 et 700 nm sur les SurMOFs montrent une augmentation du temps de vie à 335 ps pour **1 :10%** et 365 ps **1 :30%** comparé à celui de **S2** ainsi qu'une diminution du piégeage de fluorescence de 7 et 11%. Ces observations suggèrent que le couplage excitonique est bien dû à un arrangement particulier des chromophores au sein du MOF, effectivement, l'augmentation du temps de vie et la diminution du piégeage de fluorescence sont des preuves que ce couplage est moins prononcé. Le dopage à l'aide de **QPDC** conduit à la « dilution » des chromophores au sein des grilles et donc réduit la possibilité d'avoir tous les ligands NDIs situés côte à côte (Figure 29).

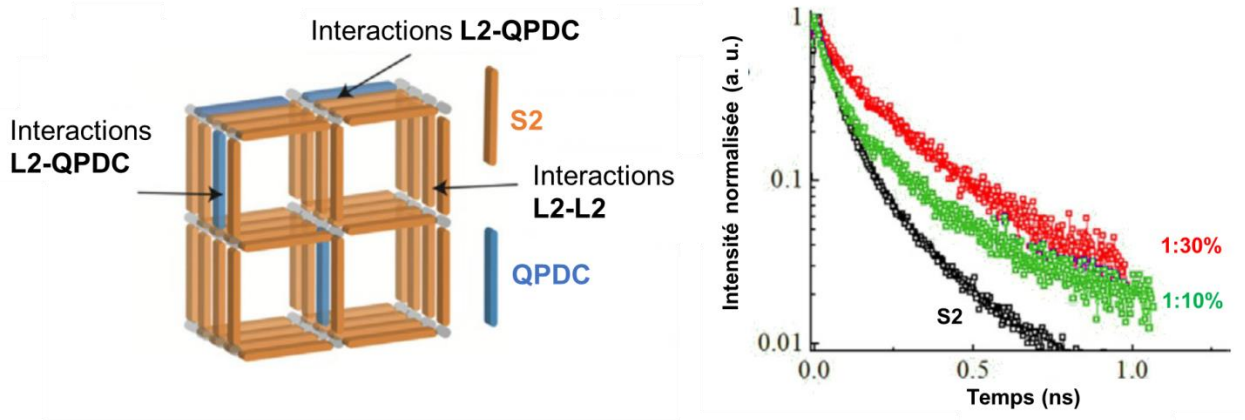


Figure 29. Illustration de la "dilution" des chromophores au sein du matériau (gauche). Déclin de luminescence de ces SurMOFs.

En conclusion, ces mesures nous ont permis d'identifier que des interactions intermoléculaires des ligands NDI dans les SurMOFs sont proches de celles observées à l'état solide et qu'elles sont la cause de l'extinction de la luminescence. Ce phénomène ayant lieu à cause de la faible distance séparant les feuillets bidimensionnels (5.4 Å) au sein des SurMOFs.

c. Combinaison des trois ligands au sein d'un SurMOF

Malgré la perte de luminescence des fluorophores, la conception d'un SurMOF comportant des couches successives de **L1**, **L2** et **L3** a été effectuée afin de vérifier que l'obtention de matériaux panchromatiques composés de trois ligands différents organisés de manière hiérarchique était possible. Ce matériau a été réalisé sur une surface de quartz en combinant une solution d'acétate de zinc à 1 mM dans l'éthanol et trois solutions des différents ligands à 20 µM dans un mélange DMF/EtOH (9/1 v/v) par spin coating. Afin de contrôler le dépôt de chaque molécule sur le matériau, 15 cycles de chaque solution de ligand ont été effectués dans l'ordre suivant : **L1**, **L2** puis **L3** (Figure 30).

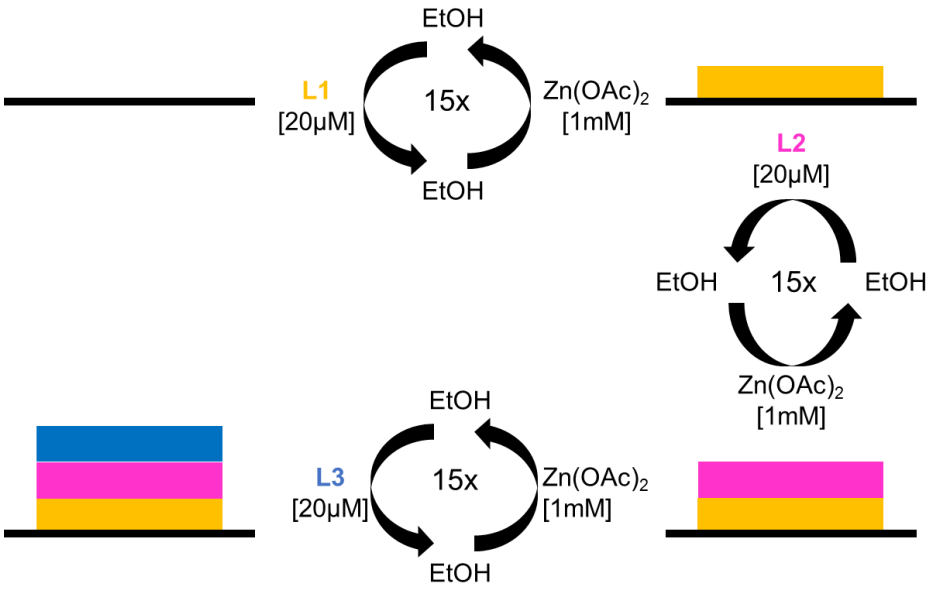


Figure 30. Conception d'une assemblée panchromatique.

La finesse des pics de diffraction des rayons X obtenus dans la mesure hors du plan met en avant la très bonne cristallinité de ce nouveau SurMOF. Sans surprise, les paramètres structuraux restent les mêmes que pour **S1**, **S2** et **S3** (2θ = 3.55°, a = 25 Å) (Figure 31). La mesure du spectre d'absorption UV-vis permet de confirmer la présence des trois ligands au sein de ce matériau. Bien que non-émissif, ce SurMOF représente une preuve de concept concrète quant à l'immobilisation contrôlée de trois cNDIs optiquement complémentaires pour la construction de matériaux hybrides poreux à la fois panchromatiques et ainsi propices à l'étude de processus photoinduits.

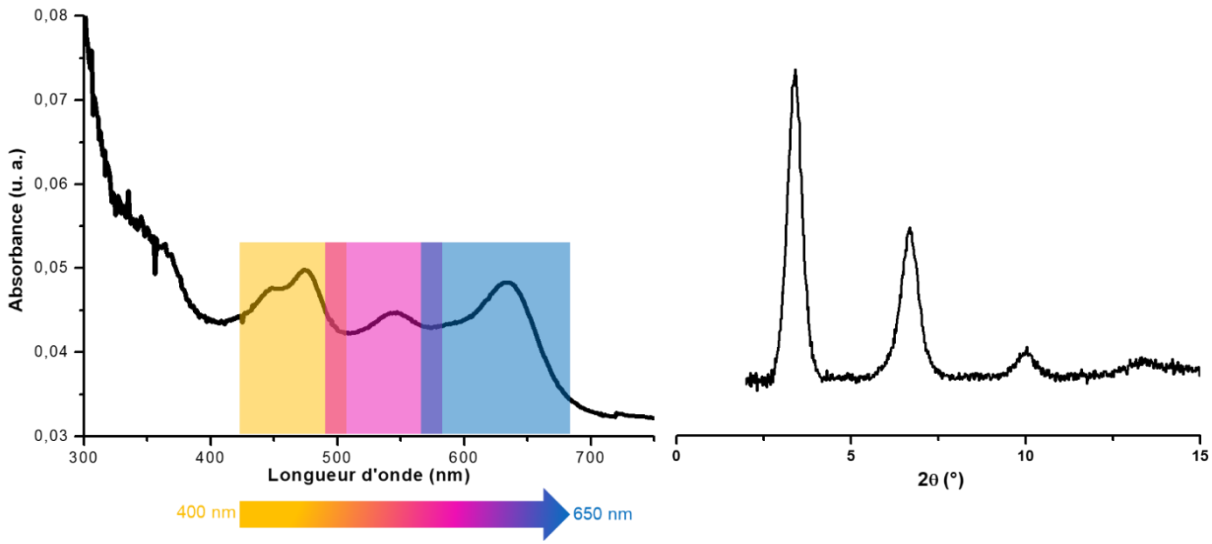


Figure 31. Spectre d'absorption UV-vis (gauche) et diffractogramme du SurMOF constitué des trois ligands NDIs (droite).

3) SurMOFs à base de PDIs

Tout comme pour les NDIs, les ligands **L4**, **L5** et **L6** ont été utilisés pour la construction de SurMOFs. Ces matériaux ont été réalisés dans les mêmes conditions qu'évoqué précédemment. Les molécules **L4** et **L5** ont été immobilisées avec succès sur différentes surfaces. La diffraction des rayons X hors du plan a permis encore une fois de mettre en avant la bonne cristallinité des films obtenus, un paramètre de maille de 28 Å en accord avec la taille des ligands utilisés a été calculé à partir du plan cristallographique (001) situé à $2\theta = 3.11°$ (Figure 32). Il est très clair que les matériaux obtenus sont isostructuraux aux SurMOFs synthétisés précédemment. En revanche, aucun matériau cristallin n'a été obtenu avec le ligand **L6**, les quatre fonctions phénoxy encombrant le ligand ont probablement empêché la stabilisation par interactions π entre feuillets de se produire. Cette observation met en avant un critère supplémentaire à prendre en compte lors de la synthèse des ligands ; des fonctions trop encombrantes en positions *baies* ont l'air d'empêcher l'immobilisation ordonnée des chromophores au sein du matériau. Avant de réaliser des études structurales plus poussées et au vu de l'extinction de luminescence observée dans les SurMOFs obtenus avec les NDIs, l'étude des propriétés optiques de **S4** et **S5** a été réalisée en priorité.

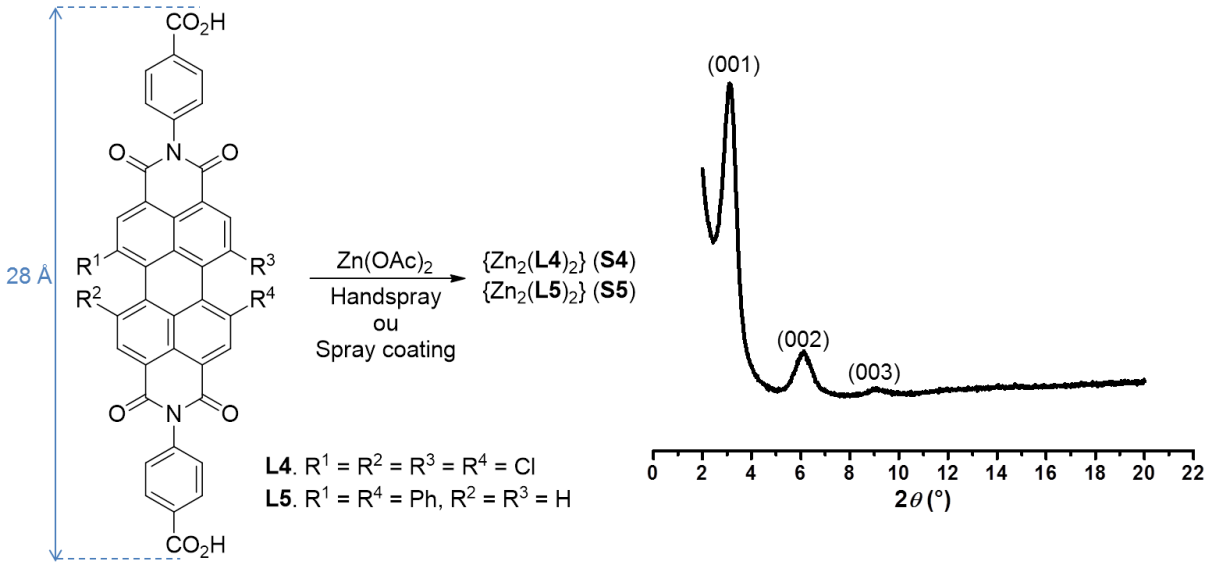


Figure 32. Synthèse des SurMOFs (gauche). Diffraction des rayons X hors du plan (droite).

Dans un premier temps, la comparaison des spectres d'absorption des ligands en solution et au sein des SurMOFs correspondants a permis de confirmer la présence du chromophore au sein du matériau (Figure 33). Tout comme les NDIs, l'observation de la bande caractéristique des transitions π-π^* des PDIs étudiés (>450 nm) nous assure la présence du ligand souhaité. De la même manière que pour **S1**, **S2** et **S3**, ces bandes présentent une inversion de leurs structures vibroniques. Dans le cas de **S5** on remarque un

déplacement bathochrome de l'ordre d'une dizaine de nanomètres. Toutes ces observations indiquent un comportement similaire à celui des NDIs, c'est donc sans surprise que l'émission se retrouve elle aussi piégée au sein de ces matériaux.

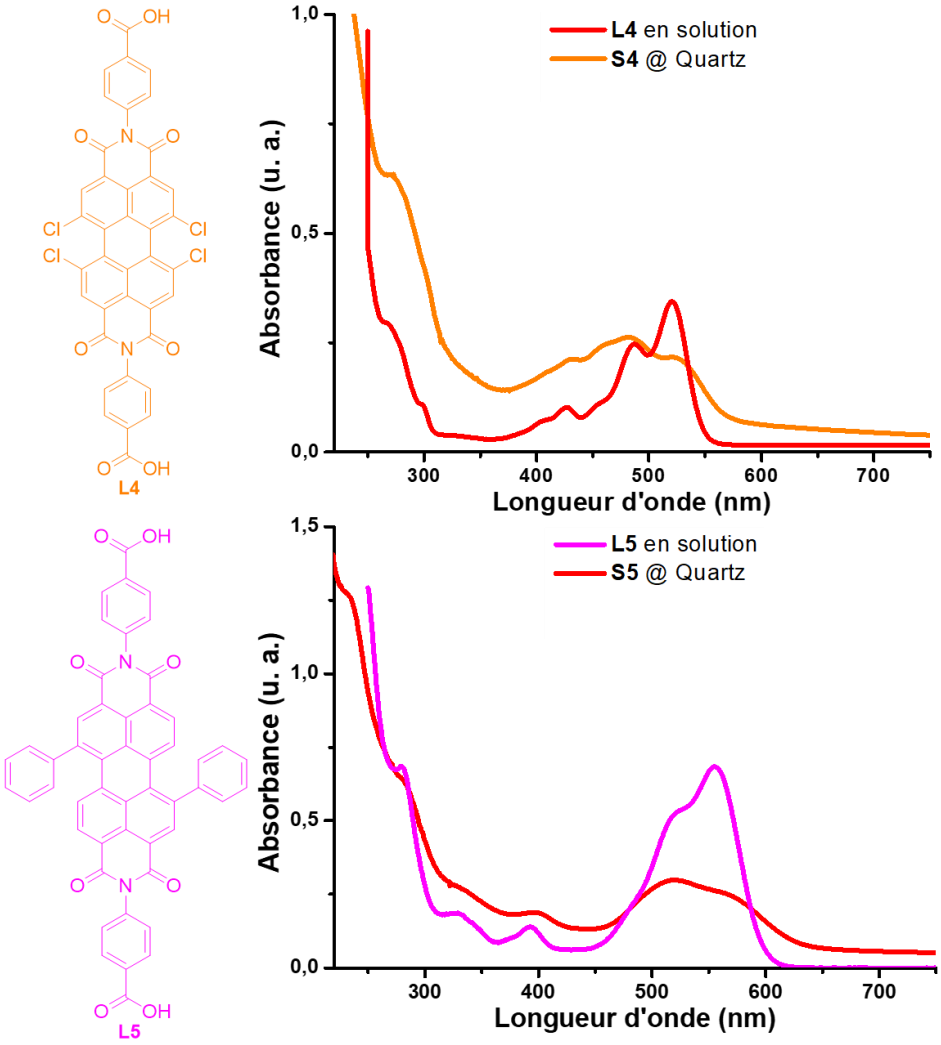


*Figure 33. Comparaison des spectres d'absorption UV-vis de **S4** (haut) et **S5** (bas).*

Pour conclure sur les ligands perylènes diimides, tout comme leurs analogues naphtalènes diimides, la conception de SurMOFs a été possible bien que le PDI fonctionnalisé par quatre fonctions phénoxy (**L6**) n'ait pas pu être immobilisé avec succès probablement à cause du fort encombrement stérique généré par ces fonctions. Leurs propriétés optiques sont tout à fait similaires à celle de leurs pendants NDIs. La cause de l'extinction de luminescence est donc probablement liée à la présence d'agrégats.

VI. Conclusions et perspectives du chapitre

En conclusion, des ligands rylènes ont pu être synthétisés à l'échelle de la centaine de milligrammes et leurs propriétés optiques et redox ont été caractérisées en solutions. Des SurMOFs photo-actifs ont été préparés en combinant tous les ligands excepté **L6** avec de l'acétate de zinc par le biais d'une synthèse couche-par-couche par croissance épitaxiale en phase liquide.

Les études structurales des matériaux ont permis d'identifier une structure identique à celle du SurMOF-2, les ligands de type rylène remplaçant l'acide téréphtalique dans les feuillets bi-dimensionnels. L'étude des propriétés optiques a confirmé la présence des ligands désirés au sein des MOFs, mais malheureusement ces matériaux se sont avérés être non-émissifs. Les études photophysiques suggèrent que la faible distance qui sépare les chromophores entre deux feuillets est responsable de forts couplages excitoniques qui provoquent une désactivation rapide et non radiative des états excités et donc l'extinction de la luminescence. A ce stade, il semble que la restauration de la luminescence dans ces matériaux passe par l'augmentation de la distance séparant les feuillets bidimensionnels.

Pour atteindre cet objectif, plusieurs stratégies s'offraient à nous. Premièrement, l'incorporation de piliers de type bipyridine ou DABCO au sein du MOF a été envisagée. En effet, en complétant la sphère de coordination du zinc dans le *paddlewheel*, ce genre de ligand va s'intercaler entre les feuillets et donc en augmenter leur écartement[165] (Figure 34).

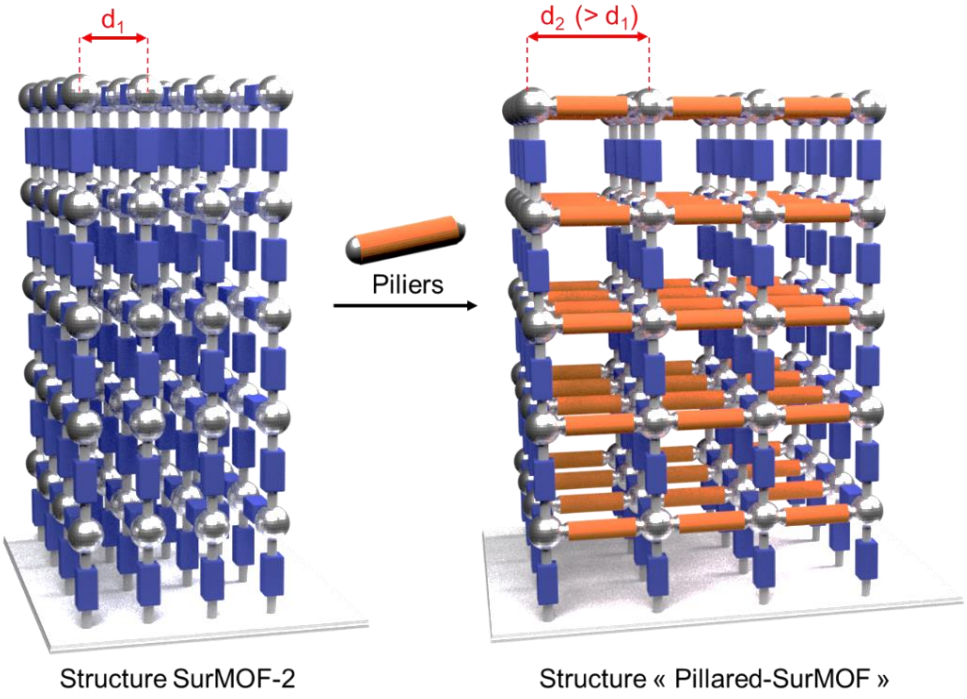


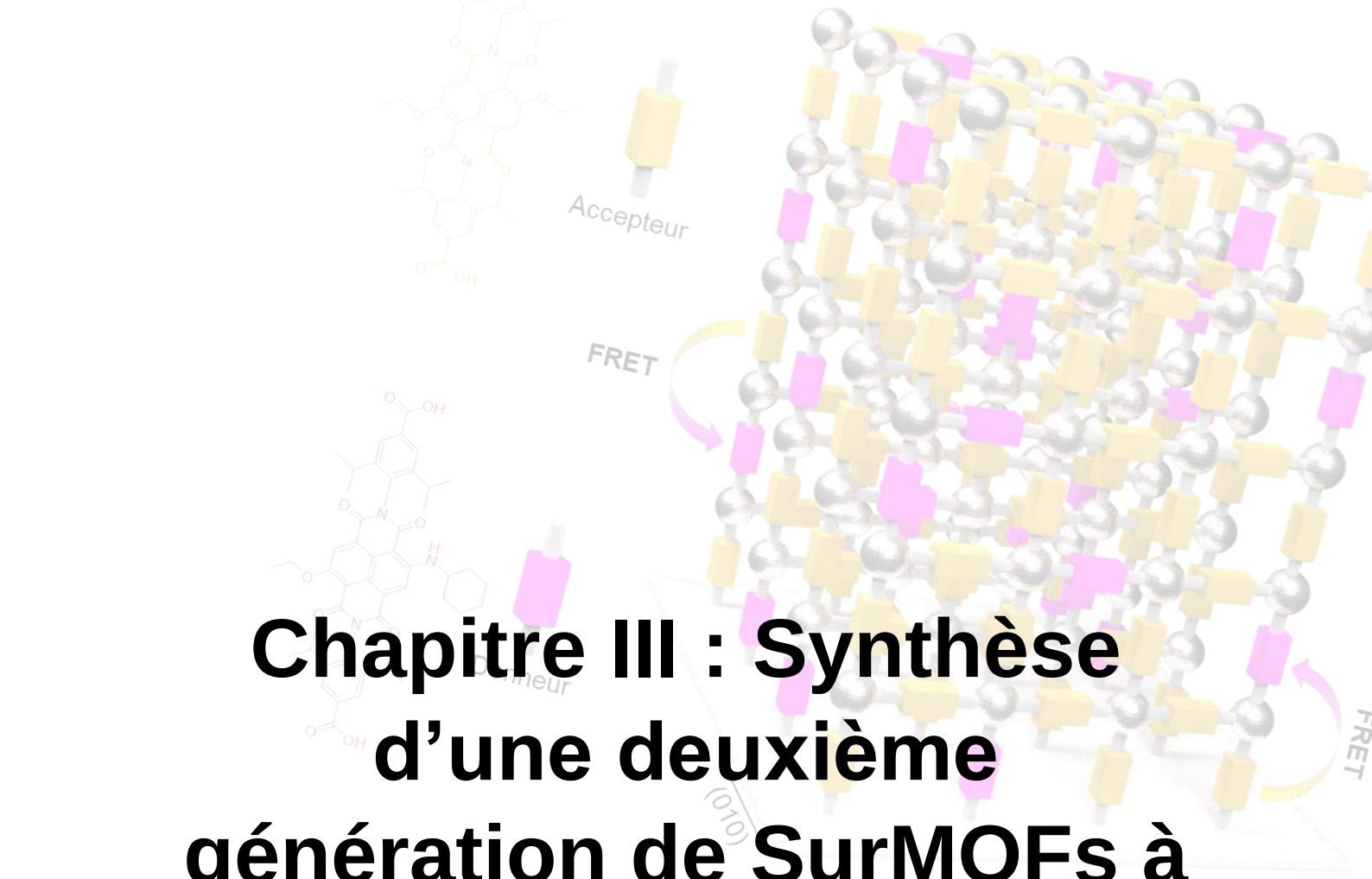
Figure 34. Représentation schématique de l'impact de l'incorporation de piliers au sein de structures SurMOF-2.

Cette stratégie présente l'avantage de pouvoir moduler la distance en fonction de la dimension du pilier utilisé, cependant elle demande aussi l'utilisation d'une méthode de synthèse de SurMOFs différente de celle utilisée précédemment. En effet, il est décrit dans la littérature que la conception de ces derniers nécessite une activation thermique afin d'apporter l'énergie nécessaire à la réaction et donc l'utilisation d'un système comprenant des pompes et un système à double couche[166]. Plusieurs tests ont été conduits dans ce sens, mais aucun n'a été concluant. L'optimisation des conditions de fabrication de telles structures aurait demandé la préparation d'une trop grande quantité de ligands, pour le moment incompatible avec les voies de synthèse développées ici.

Deuxièmement, l'utilisation d'un autre ion métallique possédant un mode de coordination différent du zinc (II) était aussi une possibilité. En changeant la répartition des ligands dans la structure, le couplage excitonique prenant place dans les structures de type SurMOF-2 pourrait être supprimé et permettrait d'empêcher l'extinction de luminescence. Dans ce cas l'obtention de structure cristalline en bulk est primordiale afin de pouvoir interpréter correctement les différentes mesures de diffraction des rayons X sur couche mince. Encore une fois, des tests de cristallisation avec le zirconium ont été conduits et ne se sont pas révélés concluants. Il est aussi à noter qu'à ce jour seuls des systèmes à base de cuivre ou de zinc ont été développés avec succès en déposition couche-par-couche.

La dernière stratégie envisagée était celle de l'utilisation de ligands plus encombrés. En ajoutant des fonctions de type alkyles ou phényles en périphérie des ligands on pourrait augmenter la distance inter-grille ou induire un décalage suffisant entre les chromophores pour diminuer les interactions entre les feuillets et de ce fait limiter l'extinction de la luminescence. C'est cette stratégie que nous avons retenue car, bien que représentant un défi de synthèse, c'est celle qui paraissait la plus facile à mettre en œuvre au vu du travail de synthèse déjà réalisée lors de la conception de ces premiers ligands.

Chapitre III : Synthèse d'une deuxième génération de SurMOFs à base de rylènes encombrés



Chapitre III : Synthèse d'une deuxième génération de SurMOFs à base de rylènes encombrés

I. Introduction

Dans le chapitre précédent nous avons souligné l'importance de rétablir l'émission du fluorophore intégré au sein des SurMOFs afin de pouvoir obtenir des matériaux fonctionnels. Pour cela, la stratégie employée a été d'utiliser des ligands encombrés pour accroitre la distance inter-feuillets et donc éloigner les chromophores les uns des autres et par voie de conséquence limiter ou supprimer les interactions π responsables de l'extinction de luminescence.

Afin de synthétiser des ligands volumineux nous avons fait le choix d'utiliser des anilines encombrées lors de l'étape d'imidification des ligands. L'utilisation de groupements de tailles variables devrait nous permettre d'étudier l'influence de celle-ci sur les propriétés structurales et optiques des matériaux (Figure 1). De plus les propriétés électroniques des ligands devraient être inchangées grâce au découplage électronique induit par le nœud orbitalaire présent sur l'atome d'azote de la fonction bisimide[112,117].

Pour cela, nous avons voulu étudier des cNDIs encombrés aux propriétés optiques similaires à ceux du chapitre précédent. L'introduction des fonctions isopropyles ou tolyles en périphérie des ligands, ne modifiant pas leurs propriétés optiques, permettrait de les comparer à celles des ligands « nus » en solution et après immobilisation en SurMOF

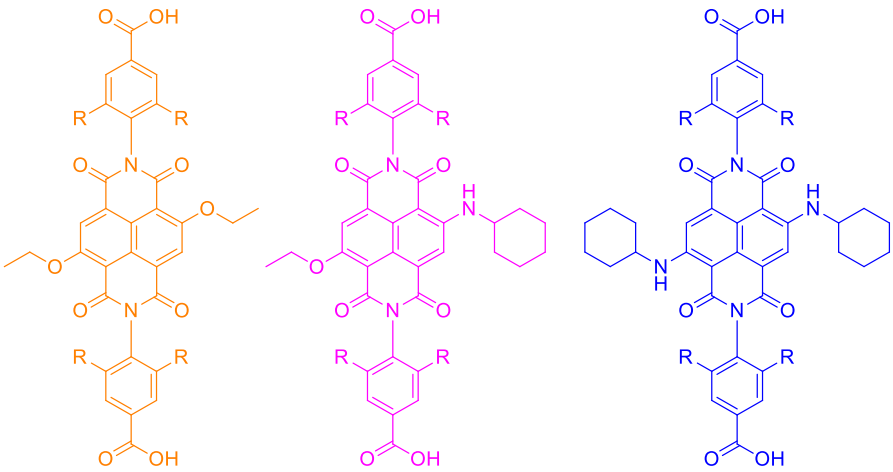


Figure 1. Structures de la nouvelle génération de ligands à base de NDIs.

II. Conception et utilisation de NDIs encombrés

1) Synthèse des ligands

a. Ligands NDIs portant des fonctions *iso*propyles

La première étape consiste en l'introduction d'un atome d'iode en position 4 sur la di*iso*propyle aniline **III-0**, réaction aisée en raison de l'enrichissement électronique apporté par la fonction amine et chimio-sélective car les positions *ortho* sont bloquées par des groupes iPr (Schéma 1). Cette fonctionnalisation ouvre la voie à plusieurs types de couplages croisés pallado-catalysées qui nous permettront d'introduire la fonction de coordination nécessaire à la synthèse des SurMOFs.

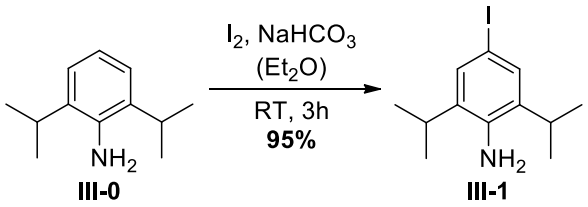


Schéma 1. Iodation de l'aniline.

L'aniline **III-1** est ensuite utilisée dans la réaction d'imidification sur le composé **II-4** dont la synthèse a déjà été décrite dans le chapitre précédent (Cf. Chapitre II). Après condensation, plusieurs produits résultant de déhalogénation ont été isolés ; malheureusement, l'utilisation de la même procédure que celle réalisée sur l'aniline (Schéma 1) ou de conditions classiques de la littérature à partir de N-iodosuccinimide n'ont pas permis d'ioder la position *para* de l'aniline après imidification. Ce phénomène nous a contraints à diminuer la température et le temps de réaction afin de n'obtenir que le produit diiodé (**III-2**) (Schéma 2). Par voie de conséquence, la réaction n'est pas totale mais les composés **II-4** et **III-2** ont été séparés grâce à leur grande différence de solubilité. De cette manière, nous avons pu nous affranchir du faible rendement de cette étape (20%) en recyclant le produit de départ. Cette étape permet l'obtention d'une plateforme de synthèse (composé **III-2**), qui ouvre la voie aux trois cibles finales.

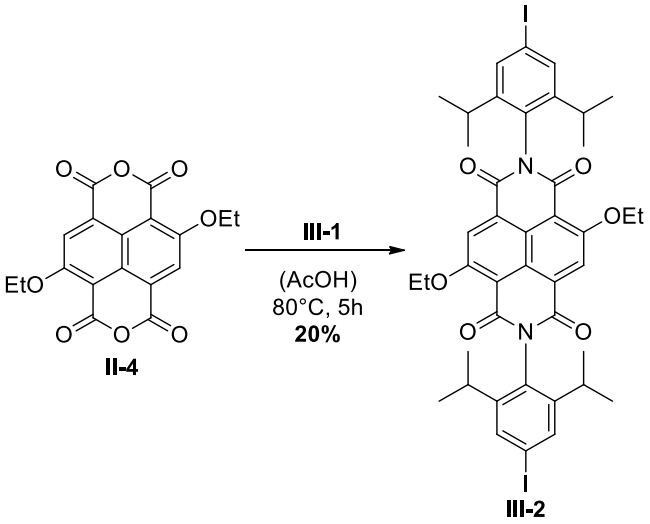


*Schéma 2. Synthèse du synthon **III-2**.*

Le synthon **III-2** peut être engagé dans une réaction de pallado-carbonylation pour obtenir directement le ligand **L1'$_{iPr}$** (Schéma 3). Les conditions, dont nous nous sommes inspirés, consistent à générer le monoxyde de carbone *in situ* par le biais d'un complexe de cobalt qui se décompose lors de la réaction[167]. Cela présente l'avantage d'éviter l'utilisation de monoxyde de carbone en bombonne et offre aussi la possibilité d'obtenir des fonctions acides carboxyliques, ou bien des esters en introduisant l'alcool dans le milieu réactionnel. La réaction s'est aussi avérée être sélective des positions iodées ce qui va se révéler être un grand avantage pour la conception de molécules plus complexes.

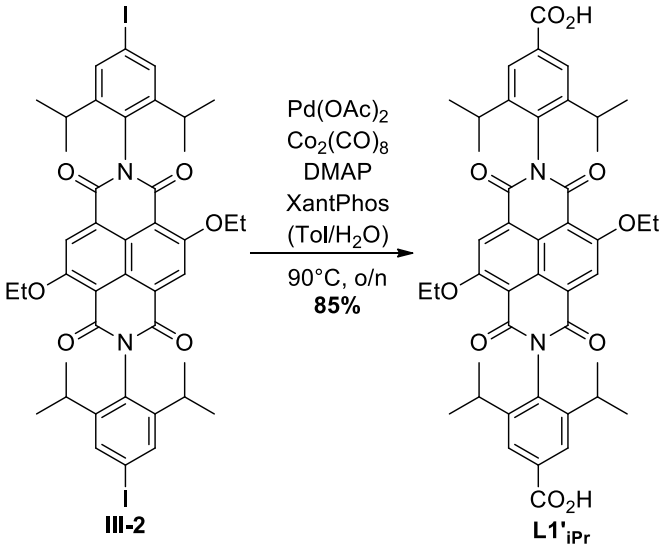


*Schéma 3. Obtention de **L1'$_{iPr}$** par le biais d'une pallado-carbonylation.*

Les fonctions éthers portées par **III-2** peuvent être substituées par la cyclohexylamine afin d'introduire des groupements plus riches en électrons. Ces dernières se sont avérées être beaucoup plus réactives que les atomes de brome portés par le dérivé **II-6** lors de la synthèse de la première génération de ligand (Cf. Chapitre II). En effet, des traces de produit

disubstitué ont été identifiées et séparées lors de la synthèse de **III-3** à 0°C. La même réaction à température ambiante permet de substituer de manière *quasi* quantitative les deux fonctions éthers et d'obtenir le composé **III-4**. Enfin, la pallado-carbonylation a été effectuée sur les intermédiaires **III-3** et **III-4** pour obtenir, respectivement, les ligands **L2'$_{iPr}$** et **L3'$_{iPr}$** avec de très bons rendements (Schéma 4).

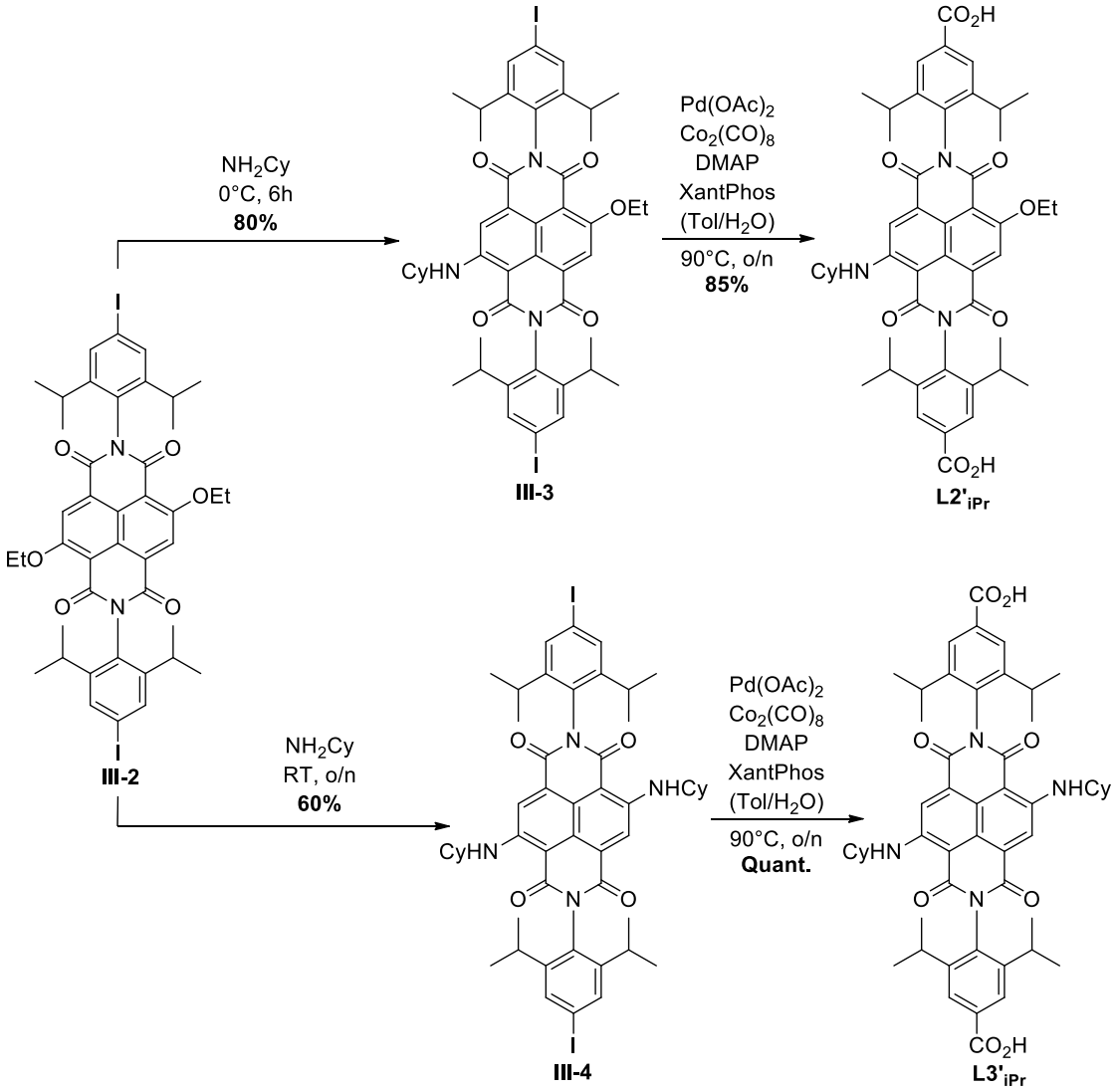


*Schéma 4. Synthèse des ligands **L2'$_{iPr}$** et **L3'$_{iPr}$**.*

b. Ligands NDIs portant des fonctions tolyles

Pour réaliser la synthèse des ligands les plus encombrés, nous avons commencé par la synthèse d'une nouvelle aniline portant des atomes de bromes en position *ortho* et un atome d'iode en position *para* (composé **III-5** Schéma 5). Cette approche permet de s'affranchir des difficultés qu'on aurait très vraisemblablement rencontrées lors de la réaction d'imidification en utilisant une aniline fortement encombrée. La nucléophilie de l'aniline étant

dépendante des substrats en positions *ortho,* l'introduction de groupements encombrants et électro-attracteurs pourraient effectivement nuire à la réussite de l'étape d'imidification. Nous avons alors choisi d'ioder la 2,6-dibromoaniline par action d'iodure de potassium dans un mélange d'acide sulfurique et d'eau oxygénée. Ce mélange pouvant réagir violemment il est nécessaire de prendre des précautions lors de la manipulation[168]. Cette étape nous a permis d'obtenir l'aniline **III-5** avec de très bons rendements (Schéma 5).

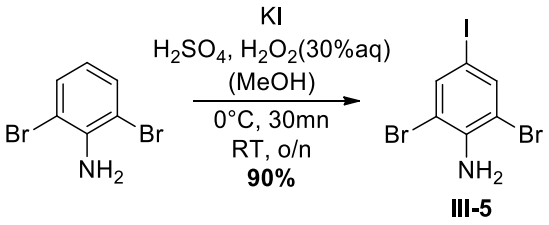


*Schéma 5. Synthèse de **III-5**.*

Malheureusement, malgré les précautions prises pour conserver une nucléophilicité convenable de l'aniline, les différentes tentatives d'imidification ont soit conduit à une récupération du produit de départ intact, soit à sa destruction (Schéma 6 et Tableau 1). Ces échecs sont probablement en lien avec la présence de **II-4**, puisque des réactions similaires ont été réussies avec succès sur des dérivés PDIs durant cette thèse.

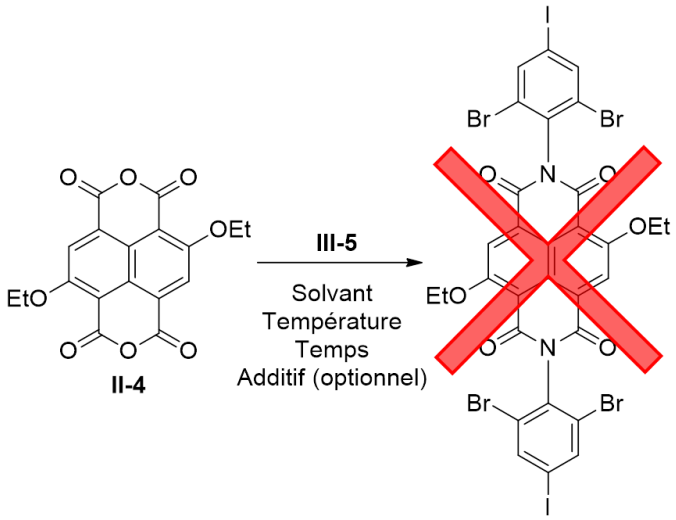


*Schéma 6. Tentatives d'imidification à partir de l'aniline **III-5**.*

*Tableau 1. Conditions des différentes tentatives d'imidifications à partir de **III-5**.*

Entrée	Solvant	Température [°C]	Temps [h]	Additif (Optionnel)
1	Acide acétique	120	12	/

2	Acide propionique	160	12	/
3	Acide propionique	160	24	/
4	Acide propionique	180	12	/
5	Imidazole fondu	165	12	/
6	Imidazole fondu	165	24	/
7	Imidazole fondu	180	12	/
8	Imidazole fondu	165	12	$Zn(OAc)_2$
9	Imidazole fondu	165	12	Na(OAc)
10	Imidazole fondu	165	12	Pyridine

Si cette étape d'imidification avait réussi, la réaction de pallado-carbonylation des composés **Ln'$_{iPr}$** (n = 1, 2 ou 3) aurait certainement été sélective des positions iodées et aurait permis d'obtenir les fonctions acides carboxyliques attendues. Ensuite, les positions bromées libres auraient pu être soumises à un couplage croisé de type Suzuki[169], Stille[170] ou Kumada[171] afin d'introduire différentes fonctions encombrantes, dont des fonctions tolyles (Schéma 7).

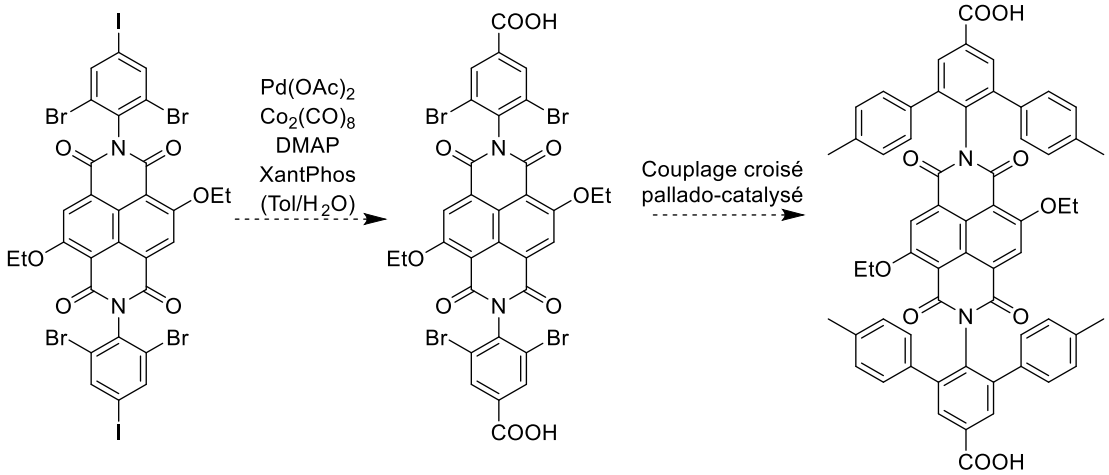


Schéma 7. Stratégie envisagée pour l'introduction des fonctions tolyles.

c. Conclusion

En raison des problèmes de synthèse rencontrés lors de l'imidification du composé **II-4** par l'aniline **III-5**, seule la gamme des ligands possédant des fonctions *iso*propyles a pu

être synthétisée avec succès. Dans un souci de concision, ces ligands seront désormais référés dans le texte par **L1'**, **L2'** et **L3'**. La non-obtention des ligands décorés par des fonctions tolyles n'est pas surprenante, en effet, aucun naphtalène diimides possédant ce type de structure n'est reportés dans la littérature. Cependant des structures de ce genre à partir de perylènes diimides ont été publiées[172,173] et pourraient être considérées comme une bonne alternative pour étudier l'effet de la taille sur le degré d'agrégation du fluorophore dans les SurMOFs.

2) Caractérisations en solution

a. Etudes des propriétés d'absorption électronique et d'émission

Dans le but de confirmer la conservation des propriétés d'absorption et d'émission entre la première et deuxième génération de ligand NDIs nous avons enregistré puis comparé les spectres d'absorption UV-visible et d'émission des ligands en solution. Aussi, des mesures de déclin de luminescence par comptage de photons (TCSPC) ont été réalisées afin de connaître les temps de vie des états excités en solution.

Les spectres d'absorption et d'émission enregistrés dans le DMF à température ambiante prouvent la conservation des propriétés optiques d'une génération à une autre (Figure 2). On remarque un déplacement bathochrome de l'ordre d'une vingtaine de nanomètres entre les bandes d'absorption caractéristiques du transfert de charge de **L2** et **L2'**. Cette observation n'est pas surprenante, la fonction éther étant plus riche en électrons qu'une fonction halogène. Le faible déplacement de Stokes ainsi que le bon recouvrement des spectres d'absorption et d'émission sont également conservés. Tout comme pour la première génération de NDIs, les coefficients d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde ont été calculés, ainsi que l'énergie de l'état excité singulet (Tableau 2).

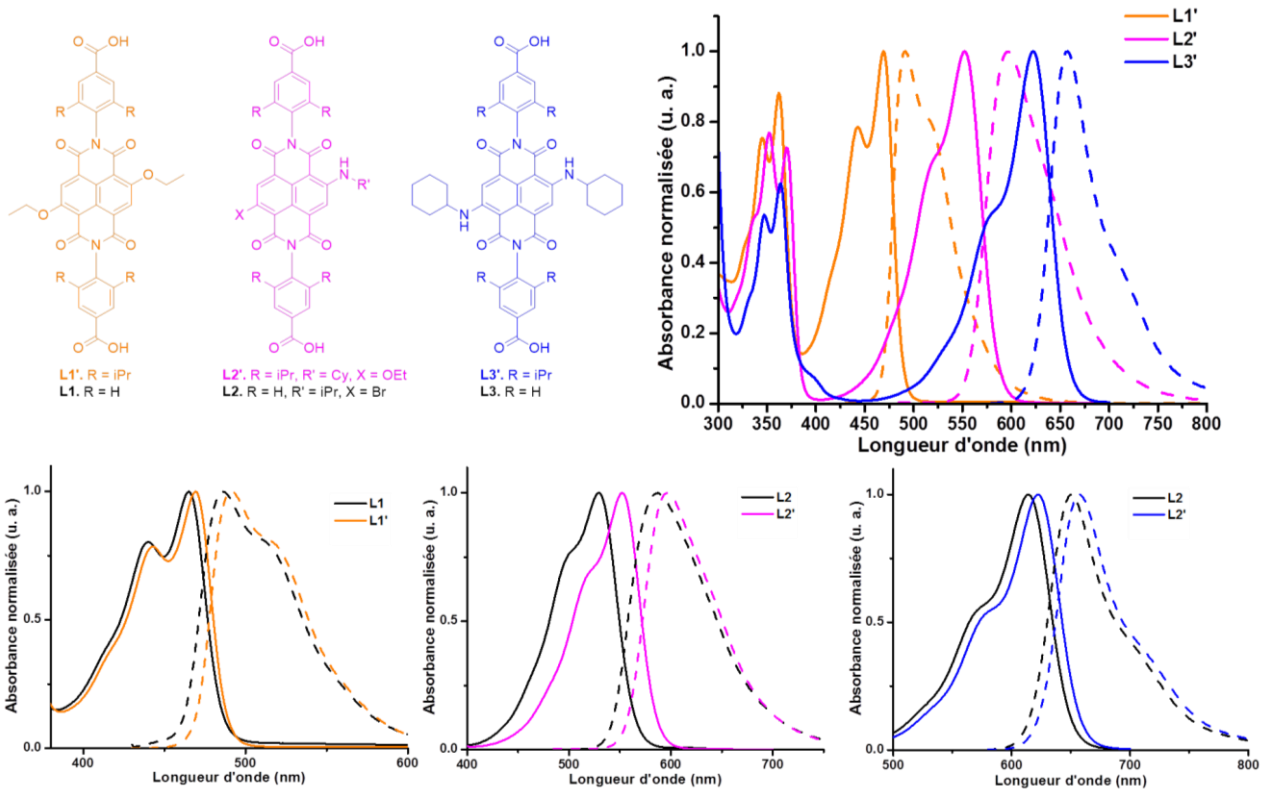


Figure 2. Comparaison des spectres d'absorption (traits pleins) et d'émission (traits pointillés) des ligands NDIs de 1ère et 2ème génération.

Les mesures de TCSPC réalisées à température ambiantes aux longueurs d'onde maximale d'émission mettent en avant des temps de vie en solution des états excités singulets similaires à ceux des ligands de première génération. On note un temps de vie plus long de **L2'** comparé à celui de **L2**, cette différence est encore due à la présence d'une fonction éther au lieu d'un atome de brome qui doit augmenter la vitesse du croisement intersystème ce qui est en accord avec les données de la littérature[174].

*Tableau 2. Propriétés spectroscopiques de **L1'**, **L2'** et **L3'** enregistrées dans le DMF à 298K.*

Ligand	λ_{abs}max (ε) [nm / $M^{-1}.cm^{-1}$]	λ_{em}max[a] [nm]	λ_{inter}[b] [nm]	E_{00}[c] [eV]	τ[d] [ns]
L1'	469 (17000)	492	479	2,59	1,1
L2'	552 (18800)	596	572	2,17	8,0
L3'	622 (21100)	658	640	1,94	8,2

a) longueur d'onde d'excitation correspondante au λ_{max} d'absorption du ligand b) λ_{inter} : longueur d'onde d'intersection des spectres normalisés d'absorption et d'émission c) niveau d'énergie de l'état excité singulet calculé selon l'équation $E_{00} = 1240/\lambda_{inter.}$ d) durée de vie de l'état excité singulet.

b. Etudes des propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques des ligands NDIs ont été étudiées dans les mêmes conditions que les premières générations de ligand (Cf. Chapitre II, partie IV.2). Les mêmes difficultés rencontrées lors des premières mesures électrochimiques (solubilité, fenêtre d'activité du solvant) nous ont parfois empêchés de mesurer certains potentiels d'oxydations. Sans surprise, les ligands **L1'** et **L3'** présentent des propriétés identiques à celles de leurs parents **L1** et **L3** (Tableau 3). Les substituants en positions *baies* étant différents pour **L2'**, on remarque un léger changement dans les potentiels de réduction et d'oxydation. La fonction éther enrichissant plus le cœur naphtalène qu'un atome de brome, il est logique d'obtenir un composé plus facile à oxyder et plus difficile à réduire. Cela se traduit par une diminution du potentiel d'oxydation et une augmentation de la valeur absolue du potentiel de réduction.

Tableau 3. Résumé des propriétés électrochimiques des ligands synthétisés.

Ligand	E_{Red}[a] [V vs Fc/Fc^+]	E_{Ox}[b] ($E_{ox}(xp)$[a]) [V vs Fc/Fc^+]	E_{00}[c] [eV]	E_{Ox}* [V vs Fc/Fc^+]
L1'	-1,12	+1,28	2,61	-1,33
L2'	-1,12	+0,95	2,16	-1,21
L3'	-1,41	+0,68 (+0,63)	1,94	-1,26

a) Mesurées expérimentalement b) Données de la littérature[112,130,174].

Comme attendu, la nouvelle génération de NDIs synthétisée présente les mêmes propriétés optiques et redox en solution que celle obtenue précédemment. La présence des fonctions *iso*propyles devrait induire une gêne stérique suffisante pour modifier les propriétés structurales des SurMOFs associés à ces ligands.

3) Nouvelle génération de SurMOFs

a. Synthèse et propriétés structurales

Les nouveaux SurMOFs ont été synthétisés en suivant une procédure identique à celle employée lors de la conception de la première génération. Les différentes solutions de ligands (**L1'**, **L2'** et **L3'**) à 20 µM dans une solution d'éthanol ont été déposées à température ambiante en alternance avec une solution d'acétate de zinc à 1 mM dans l'éthanol par spin coating. Tous les ligands ont été immobilisés sur toutes les surfaces (quartz, silicium, SAMs

d'or, FTO et verre) avec succès. Sans surprise, la diffraction des rayons X sur couche mince de ces matériaux a mis en évidence l'obtention de SurMOFs isostructuraux à **S1**, **S2** et **S3** (Figure 3). Il parait alors évident que les matériaux obtenus sont eux aussi constitués de feuillets bidimensionnels composés des ligands maintenus entre eux par un *paddlewheel* de zinc.

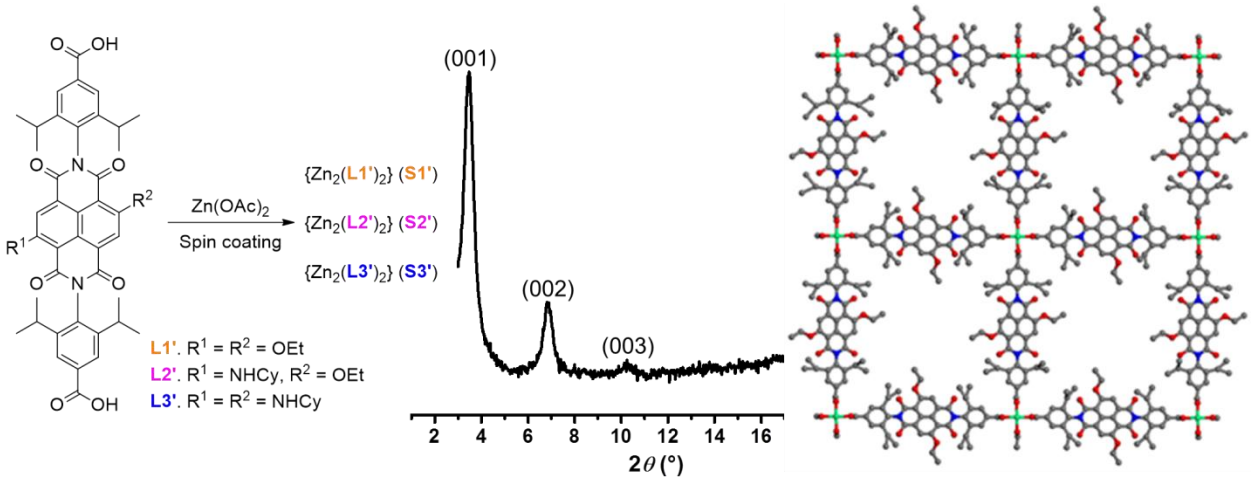


*Figure 3. Synthèse des SurMOFs (gauche). Diffraction des rayons X hors du plan (centre). Représentation de la vue de face de **S2'** effectuées à partir du logiciel Material Studio 2017 (droite).*

Afin de confirmer l'impact des fonctions *iso*propyles périphériques sur l'écartement des feuillets bidimensionnels, des mesures de diffraction de rayon X dans le plan ont été réalisées. Un pic de diffraction du plan (010) a été mesuré à 2θ = 13°, correspondant à un paramètre de maille *c* = 6.8 Å (Figure 4). Lors des mêmes mesures réalisées sur la première génération de SurMOF, les valeurs relevées étaient celle-ci : 2θ = 16° et *c* = 5.4 Å. D'un point de vu structural, l'introduction de fonction *iso*propyle a donc induit une séparation d'environ 1 Å entre les feuillets.

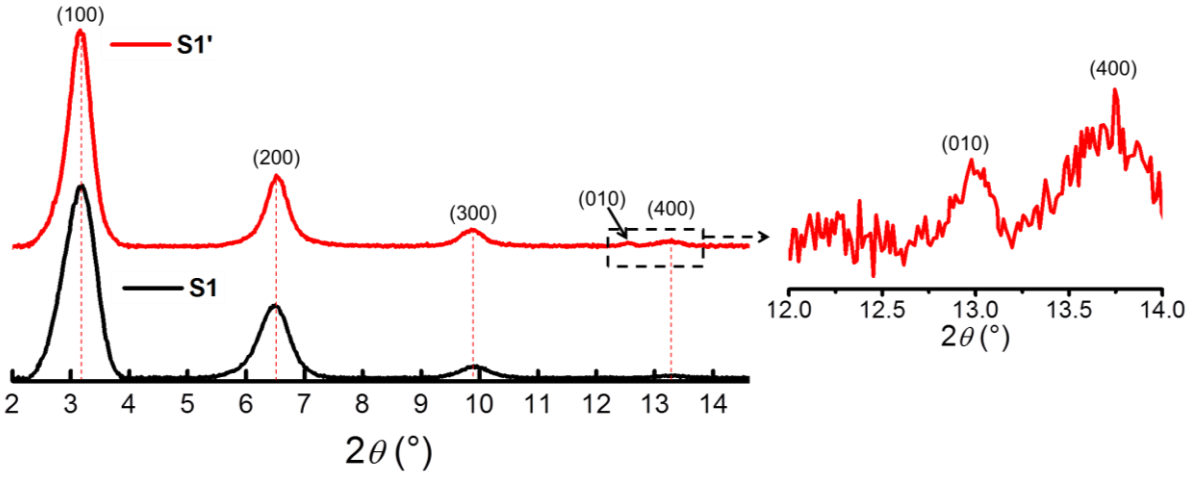


*Figure 4. Diffraction des rayons X dans le plan de **S1** (noir) et **S1'** (rouge).*

b. Propriétés photophysiques

Des spectres d'absorption UV-vis ont été enregistrés sur les différents SurMOFs montés sur quartz, la présence des bandes caractéristiques de transfert de charge des ligands permet encore une fois de confirmer leur présence au sein du matériau (Figure 5). De manière intéressante, la comparaison des spectres d'absorption de **S1** et **S1'** a montré que l'inversion des bandes vibroniques ainsi que le déplacement bathochrome évoqués lors du précédent chapitre sont moins marqués que sur les spectres des matériaux précédents (Figure 6). Ces premières observations vont dans le sens d'une diminution du couplage qui causait l'extinction de luminescence dans **S1**, **S2** et **S3**. Les mêmes phénomènes ont été observés sur les spectres d'absorption de **S2'** et **S3'**.

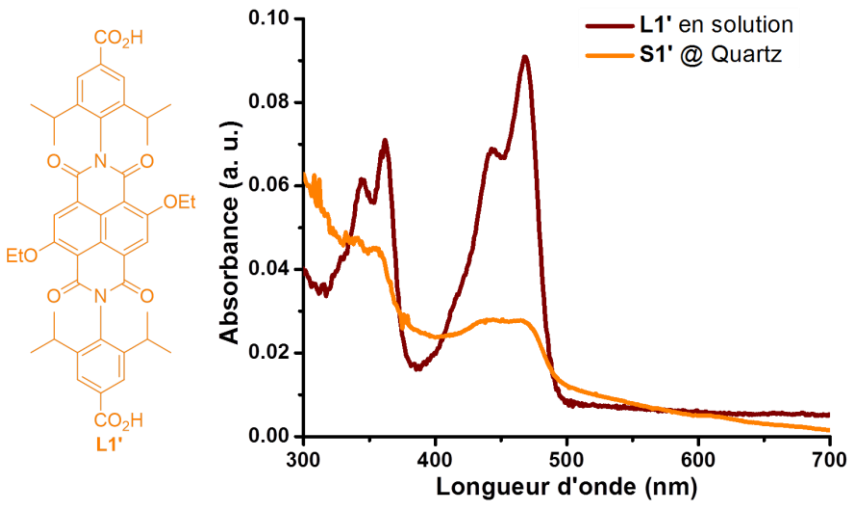


*Figure 5. Comparaison des spectres d'absorption UV-vis de **S1'** et **L1'**.*

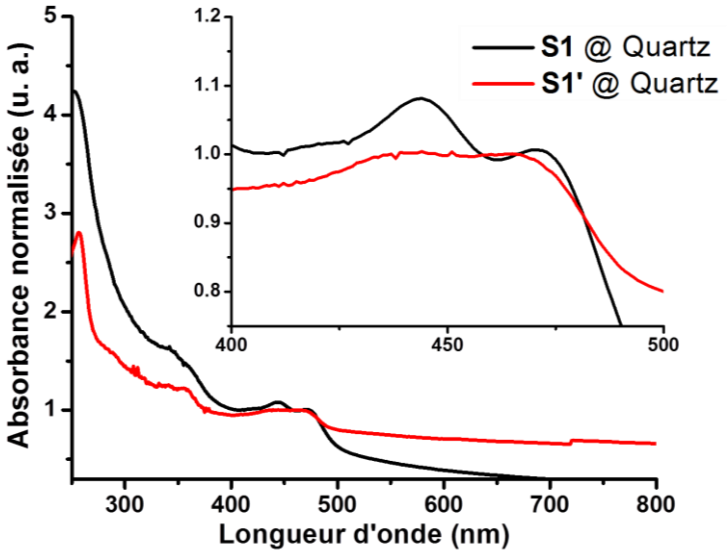


*Figure 6. Comparaison des spectres d'absorption UV-vis de **S1** et **S1'**. Zoom sur la région des bandes vibroniques.*

Comme le laissait espérer le profil des spectres d'absorptions, l'émission du ligand a été restaurée au sein des matériaux et a pu être enregistrée à l'aide d'un détecteur à balayage. La synthèse des SurMOFs ayant été exclusivement effectuée par spin coating, les matériaux obtenus sont peu épais, et donc la quantité de chromophores y est très faible, c'est pour cette raison que l'utilisation d'un détecteur plus sensible a été requise. La comparaison des spectres d'émission de **L1'** en solution et de **S1'** a révélé la présence de deux espèces émissives différentes au sein du matériau (Figure 7). La première espèce identifiée est clairement celle correspondant au monomère (**L1'$_M$**), sa longueur d'onde maximale d'émission est identique à celle du ligand en solution et suggère un niveau d'énergie similaire. L'origine de la seconde émission située à 550 nm est un peu plus ambiguë, elle peut être liée à la présence d'excimères (**L1'$_{EX}$**) ou d'agrégats de type J. Le spectre d'excitation enregistré à 550 nm permet d'exclure la présence de ces derniers ; ce spectre est complétement superposable à celui du ligand en solution à la même longueur d'onde et est lui-même identique au spectre d'absorption de **L1'** prouvant qu'aucune interaction n'a lieu à l'état fondamental (Figure 7).

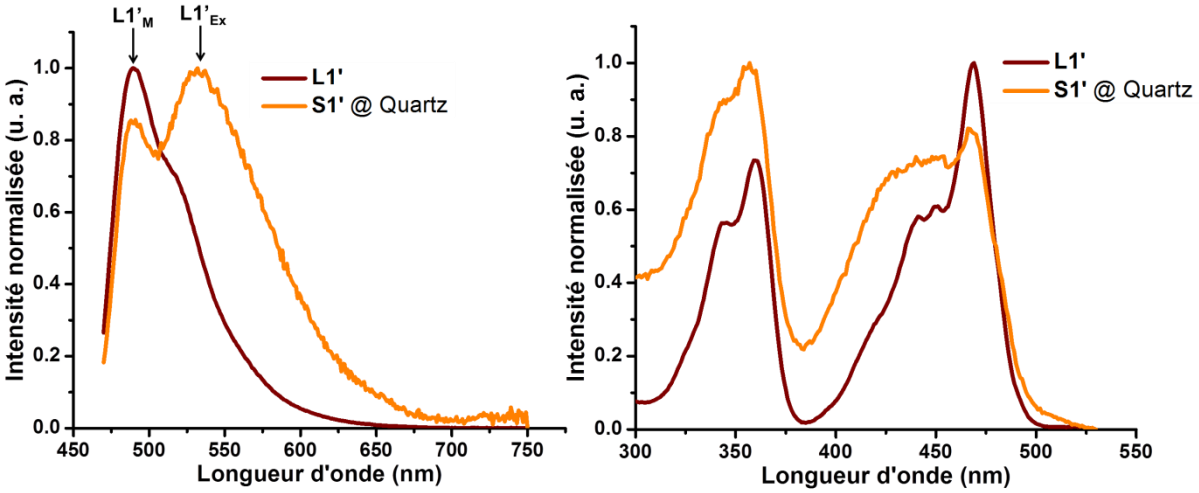


Figure 7. Spectre d'émission (λ_{ex} = 450 nm) (gauche). Spectre d'excitation (λ_{ex} = 550 nm) (droite).

Bien que ces observations confirment l'absence d'agrégats J, elles ne permettent pas de conclure de manière certaine sur l'origine de cette émission. A notre connaissance, aucun exemple d'excimères de cNDIs au sein de SurMOFs n'a été reporté dans la littérature. Cependant nous avons déjà rencontré ce genre de comportement dans le cas de SurMOFs à base d'anthracène ou de pérylène, nous laissant penser que la présence d'excimères est l'hypothèse la plus probable quant à l'origine de l'émission à 550 nm. Des résultats similaires ont été obtenus lors des mêmes mesures sur **S2'** et **S3'** (Figure 8), bien que moins prononcée que celle de **L1'$_{EX}$**, l'émission de **L2'$_{EX}$** est présente. Le cas de **S3'** est moins frappant car la bande d'émission ne présente pas de structure fine, mais est juste élargie. Il est probable que l'encombrement stérique généré par les groupements cyclohexyles portés par les amines défavorise la formation d'excimères, expliquant leur moindre contribution dans ces matériaux.

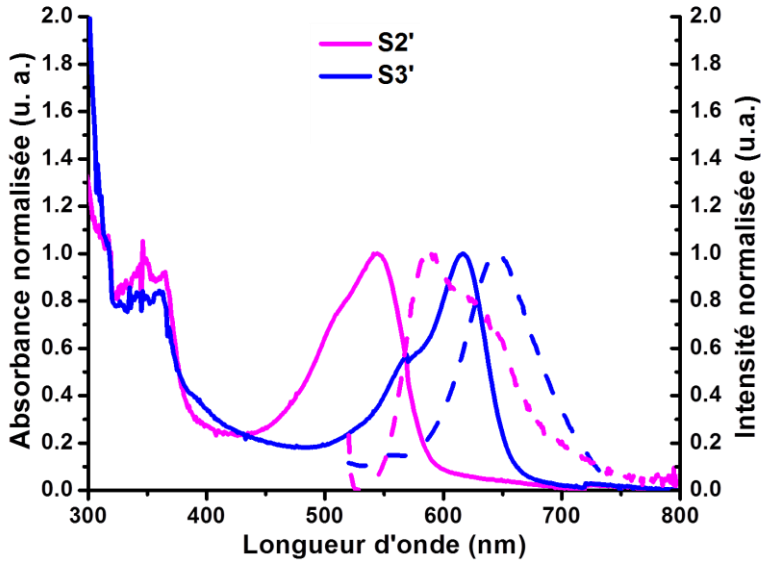


*Figure 8. Superposition des spectres d'absorption normalisée (traits plein) et d'émission (pointillés) de **S2'** (λ_{ex} = 550 nm) et **S3'** (λ_{ex} = 625 nm).*

Enfin, des mesures de fluorescence résolue dans le temps à température ambiante ont été conduites (Figure 9). La modélisation du déclin par une fonction biexponentielle (ligne noire) a permis de calculer les différents temps de vie des états excités des SurMOFs obtenus. On remarque une augmentation marquée de la durée de vie des états excités de tous les matériaux, comparé à ceux de la première génération. On remarque aussi une augmentation du temps de vie de **L1'** lors de son immobilisation, comparé à celui de cette espèce en solution. Cette augmentation pourrait être due à la présence d'excimères au sein du SurMOF, espèce difficile à obtenir en solution, et qui présenterait un temps de vie plus long que celui du monomère. Toutes les propriétés photophysiques de ces matériaux sont résumées dans le tableau 4.

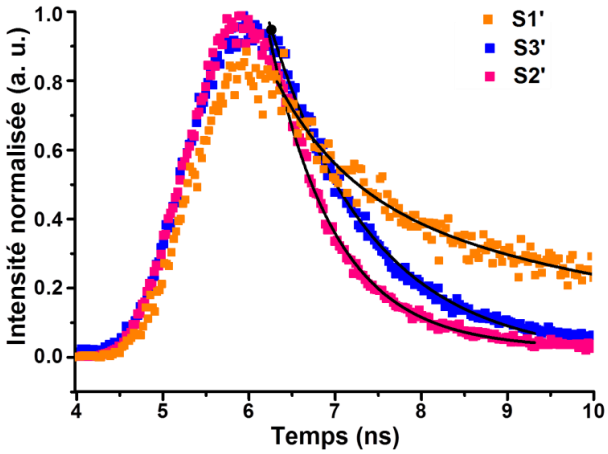


Figure 9. Spectre de fluorescence des SurMOFs résolue dans le temps.

Tableau 4. Résumé des propriétés photophysiques des SurMOFs.

SurMOF	λ_{abs}max [nm]	$\lambda_{em}{}^{M}$max [nm]	$\lambda_{em}{}^{EX}$max [nm]	τ [a] [ns]
S1'	463	491	532	1.9
S2'	544	590	624	1.1
S3'	616	650	-	0.75

[a]Mesure réalisée sur l'espèce prépondérante (monomère ou excimère).

Pour conclure, l'introduction des fonctions *iso*propyles a eu l'effet escompté puisque la fluorescence a bien été rétablie au sein des matériaux à base de NDIs. Au vu des données expérimentales, il nous parait évident que l'écartement d'1 Å, bien que faible, permet de limiter les interactions entre les chromophores et par conséquent de diminuer le piégeage par agrégation dans les SurMOFs. Le rendement quantique à l'état solide de **L1'** est nul, montrant bien un piégeage complet de la luminescence par agrégation. Cependant, bien que dix fois plus faible qu'en solution, le rendement quantique de **S1'** de l'ordre de 2% reste acceptable pour les applications visées dans cette thèse. Aussi, il faut remarquer que les propriétés des fluorophores ont été fortement modifiées dans les SurMOFs puisqu'il y a désormais plusieurs espèces émissives, probablement le monomère et l'excimère.

c. Combinaison de deux ligands au sein d'un SurMOF

Le retour de la luminescence représente aussi un pas en avant pour l'étude du transfert d'énergie et permet d'envisager ultérieurement le transfert de charges au sein du matériau. Dans un premier temps, nous avons voulu étudier le transfert d'énergie entre **L1'** (donneur d'énergie) et **L2'** (accepteur) au sein d'une même couche. La stratégie employée est similaire à celle utilisée sur les systèmes **L1/QPDC** évoquée dans le chapitre II, cette fois-ci en intégrant **L2'** en tant que dopant dans **S1'**. De cette manière nous avons pu étudier le transfert d'énergie de deux NDIs voisins dans les structures de types Zn-SurMOF-2 (Figure 10).

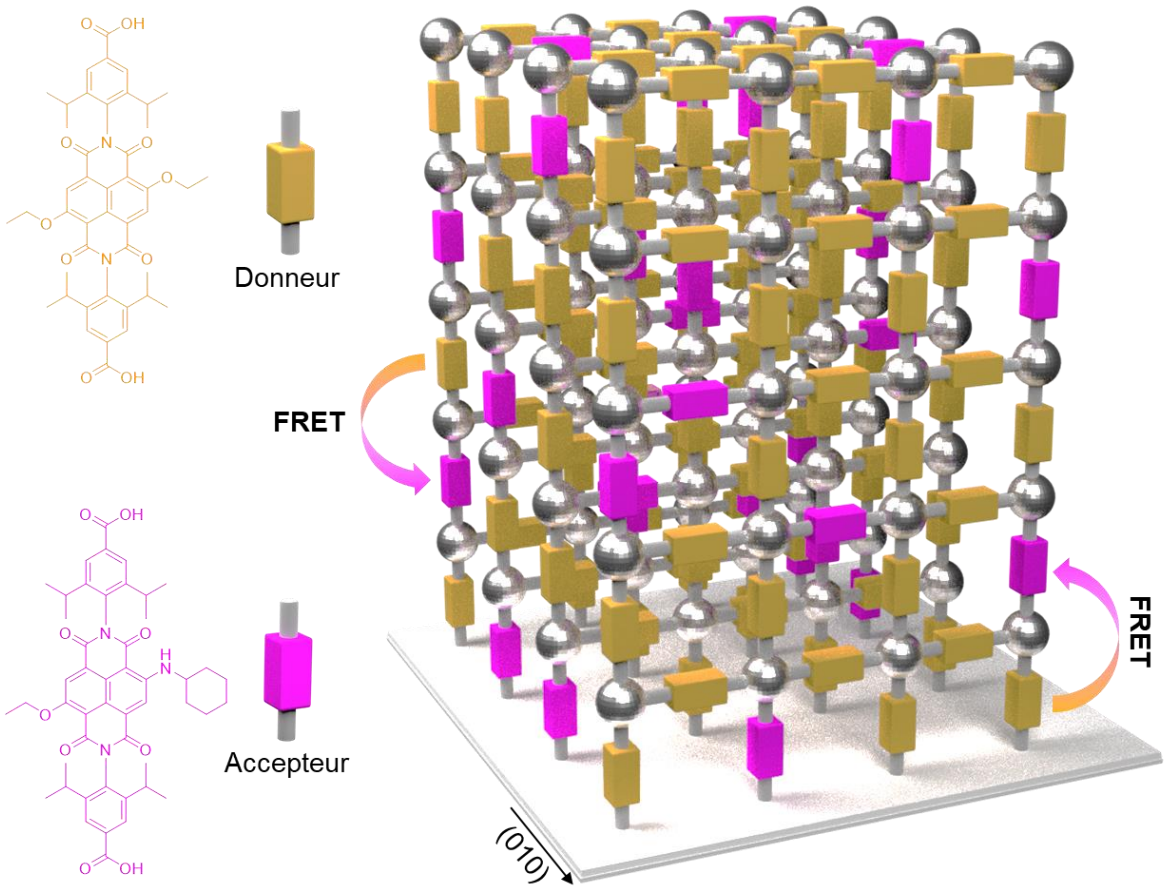


*Figure 10. Représentation des structures **S1'** où **L1'** est dopée par **L2'**.*

Nous avons construit six structures dopées en faisant varier la concentration de **L2'** de 0.08, 0.3, 0.8, 1.6, 3.2 et 50% de celle de **L1'**. La figure 11 illustre l'émission de ces différents matériaux, en plus des émissions de **S1'** et **S2'** après excitation à 450 nm. Dès l'introduction d'une très faible quantité de dopant (0,08%) on observe un déplacement bathochrome (24 nm) de la bande d'émission du matériau ainsi qu'une diminution de la contribution de l'espèce monomère **L1'$_M$**.

L'incorporation de 0.3, 0.8 et 1.6% d'accepteur d'énergie induit un déplacement bathochrome encore plus important (40 nm) et une disparition totale de l'émission de **L1'** lorsque la proportion de **L2'** atteint les 1.6%, indiquant un transfert d'énergie total.

Dès l'introduction de plus de 3% de dopant, on observe l'émission caractéristique de **L2'** indiquant que seule cette espèce contribue à l'émission. De plus, la présence des bandes entre 400 et 475 nm, caractéristiques **S1'**, sur le spectre d'excitation à 610 nm confirme clairement que l'origine de l'émission à cette longueur d'onde provient de **S1'**, il est en revanche très délicat d'affirmer s'il s'agit de **L1'$_M$**, **L1'$_{EX}$** ou un mélange des deux.

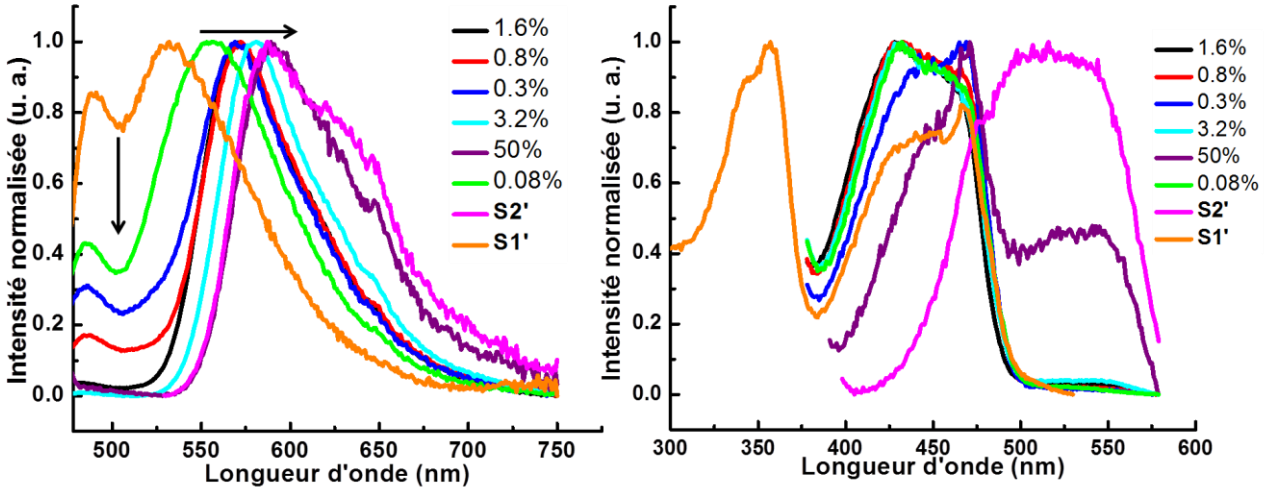


Figure 11. Spectre d'émission (λ_{ex} = 450 nm) (gauche) et d'excitation (λ_{em} = 610 nm) (droite) des différents matériaux dopés.

L'analyse des temps de vie à mis en avant un phénomène inattendu : le temps de vie de l'état excité à 458 nm du matériau constitué à moitié du dopant s'est révélé être bien plus court qu'espéré (Figure 12). La raison de ce phénomène n'est pas encore très claire à nos yeux, mais au vu des résultats décrits dans le chapitre précédent, le piégeage de la luminescence par les interactions π entre ligands parait hautement probable. Sans surprise, une quantité de l'ordre du pourcent de **L2'** permet d'obtenir un temps de vie raisonnablement long, le chromophore étant « dilué » tout comme illustré dans le chapitre précédent, empêchant les ligands d'interagir entre eux.

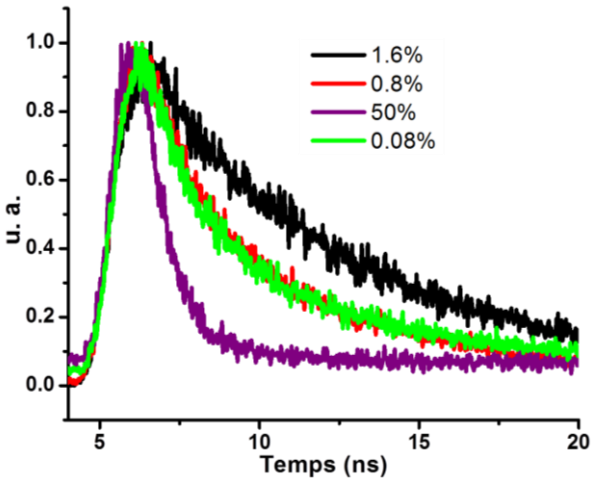


Figure 12. Déclin de l'état excité dans les matériaux dopés.

Bien que l'extinction de la luminescence ait lieu dans les matériaux chargés en dopant, ces expériences ont permis de montrer que l'introduction de fonction encombrante en périphérie des NDIs influence suffisamment les propriétés structurales des matériaux et permet de restaurer une bonne partie de la fluorescence du ligand. Cette propriété permet

d'étudier le transfert d'énergie entre différents chromophores au sein du SurMOF. Il apparaît que l'incorporation d'une faible quantité d'accepteur permet, d'une part, de piéger la totalité des donneurs d'énergie et, d'autre part, de conserver la luminescence de l'accepteur. Cependant, l'introduction de seulement quelques pourcents d'accepteur d'énergie n'est pas optimale car l'efficacité du transfert d'énergie n'est pas le seul facteur à prendre en compte. La collecte de la lumière incidente doit aussi être efficace et pour cela une quantité équivalente des deux colorants doit donc aussi être présente au sein du matériau pour avoir un absorbeur panchromatique.

d. Hiérarchisation de trois chromophores au sein d'un SurMOF

Afin d'obtenir un matériau panchromatique avec la couche acceptrice d'énergie située au sommet du SurMOF nous avons combiné les ligands **L1'**, **L2'** et **L3'** au sein d'une seule structure Zn-SurMOF-2 en utilisant la stratégie MOF-sur-MOF décrite dans le chapitre précédent (Figure 13). Dans l'objectif de fabriquer un matériau avec une quantité suffisante de chromophores, tous les dépôts par spin-coating ont été réalisés quarante fois pour chaque ligand.

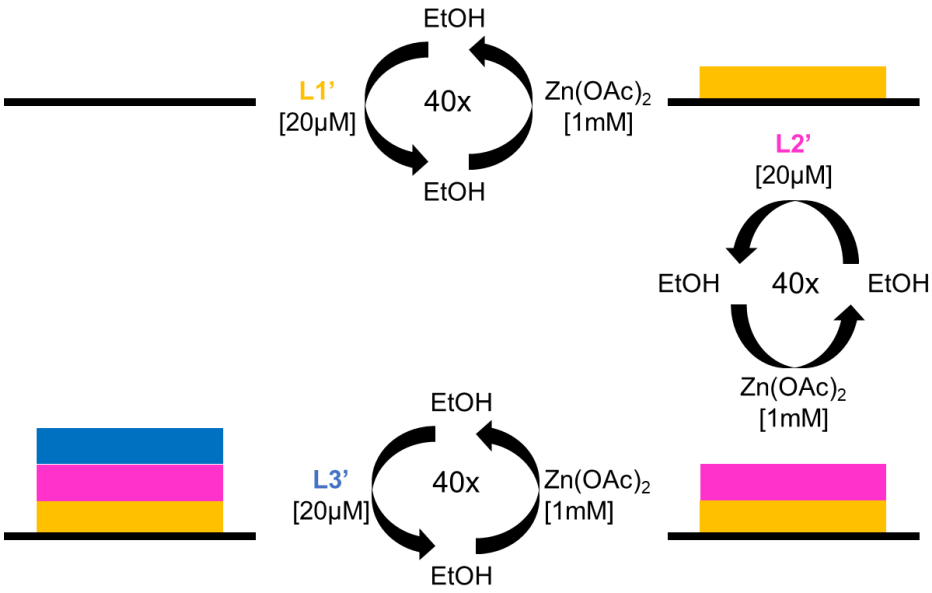


*Figure 13. Représentation schématique de la structure et du mode de fabrication du SurMOF panchromatique avec les trois ligands **L1'**, **L2'** et **L3'**.*

Les mesures de diffraction des rayons X hors du plan (Figure 14) mettent en avant une structure identique à celle de tous les SurMOFs à base de NDIs décrits précédemment (2θ = 3.55°, a = 25 Å).

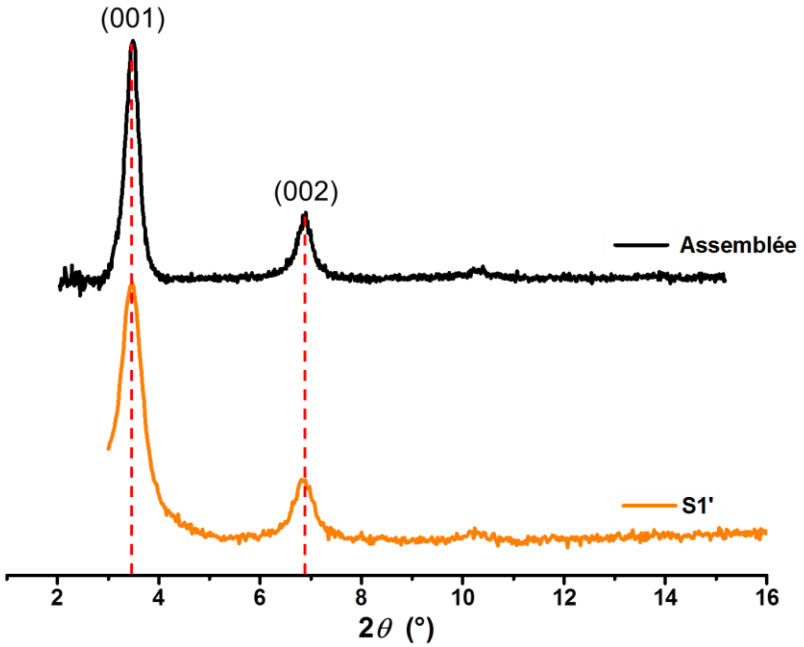


Figure 14. Diffraction des rayons X hors du plan.

Bien que moyennement exploitable, le spectre d'absorption UV-visible de ce SurMOF a permis de confirmer la présence des trois ligands au sein du matériau (Figure 15). La piètre qualité du spectre est probablement due à la faible quantité de chromophores déposée sur la surface malgré les 40 cycles de dépôts. L'utilisation d'un détecteur à balayage ou la conception d'un nouveau matériau par handspray ou en augmentant le nombre de cycle lors du spin coating permettrait surement d'outrepasser ce problème. Ces expériences sont en cours au laboratoire et devraient nous permettre d'obtenir plus d'information sur le type d'espèces présentes dans ce matériau.

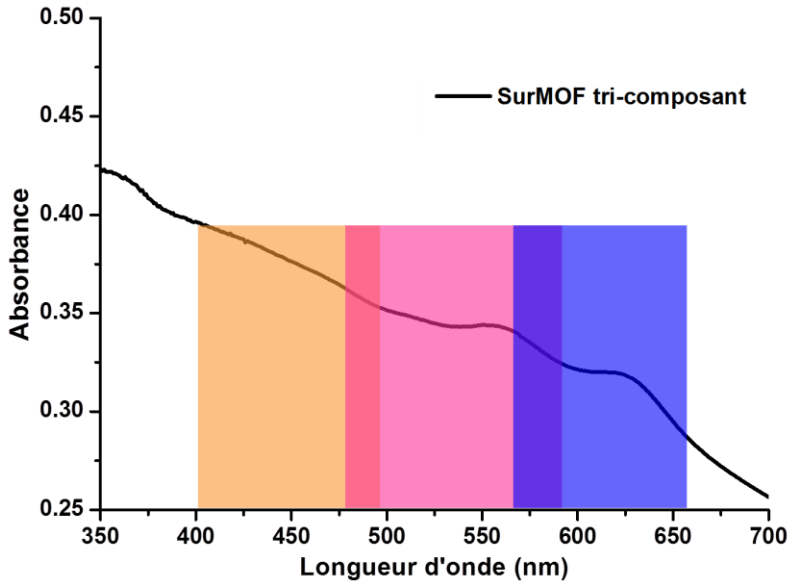


Figure 15. Spectre d'absorption UV-visible du SurMOF tri-composant.

Les spectres d'émission réalisés sur le matériau ainsi obtenus ont révélé un transfert d'énergie ligand vers ligand au sein du SurMOF (Figure 16). En effet, on remarque que lors d'une excitation à 450 nm (λ_{abs}max de **S1'**) le matériau présente deux bandes d'émission à 570 et 650 nm, caractéristiques respectivement, de **S2'** et **S3'**. On note aussi la présence de celle de **S1'** aux alentours de 530 nm. A partir d'une excitation à 480 nm, seules les bandes d'émissions de **S2'** et **S3**' sont visibles et leur intensité augmente. La disparition complète de la bande de **S1'** met en avant un transfert d'énergie efficace entre **S1'** et **S2'**. Bien que l'intensité de la bande caractéristique de **S2'** diminue, sa présence résiduelle lors de l'excitation à 520 nm reflète un transfert d'énergie incomplet entre **S2'** et **S3'**. Lors d'une excitation à 550 nm, c'est-à-dire directement sur le maximum d'absorption de **S2'**, on observe majoritairement l'émission caractéristique de **S3'** avec une présence minoritaire de celle de **S2'**, suggérant cette fois-ci un transfert d'énergie efficace entre ces deux espèces.

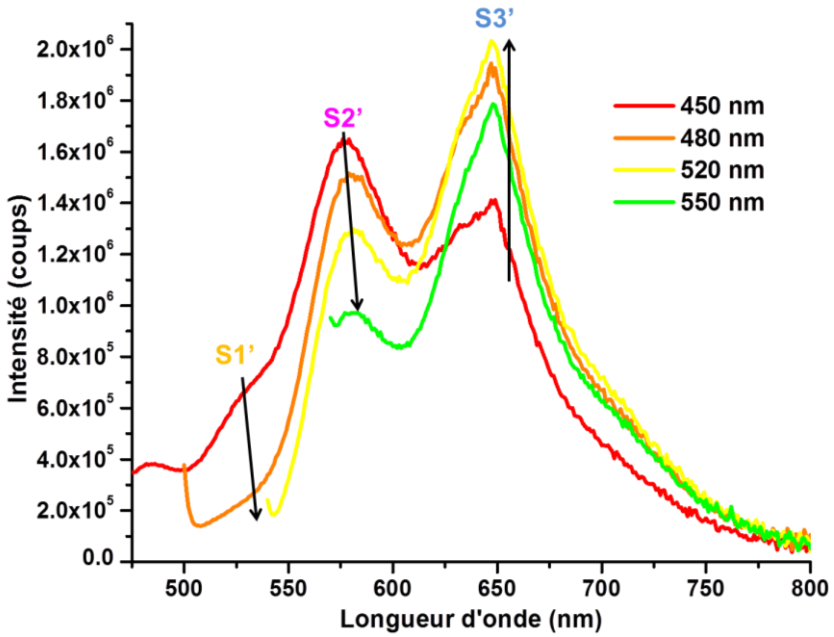


Figure 16. Spectre d'émission du SurMOF tri-composant excité à différentes longueurs d'ondes.

On remarque alors une différence d'efficacité du transfert d'énergie entre **S2'** et **S3'** en fonction de la longueur d'onde d'excitation du matériau. Lorsque celle-ci permet d'exciter **S1'**, un transfert d'énergie de ce dernier vers **S2'** va générer l'état excité nécessaire au transfert de **S2'** vers **S3'**, moins efficace que lors de l'excitation directe de **S2'**. Ce phénomène est facilement explicable lorsque l'on prend en compte la morphologie du matériau et les distances que l'énergie doit alors traverser. En effet, en considérant un modèle simplifié du SurMOF constitué de trois couches distinctes d'environs 50 nm (40 cycles de spin-coating = 50 nm, Cf. Chapitre II) on remarque que lorsque **S1'** est excité, l'énergie transférée par **S2'** doit alors traverser l'intégralité de la couche pour rencontrer **S3'**

alors que dans le cas d'une excitation directe de **S2'**, les espèces excitées se retrouvent directement à l'interface **S2'**/**S3'** (Figure 17).

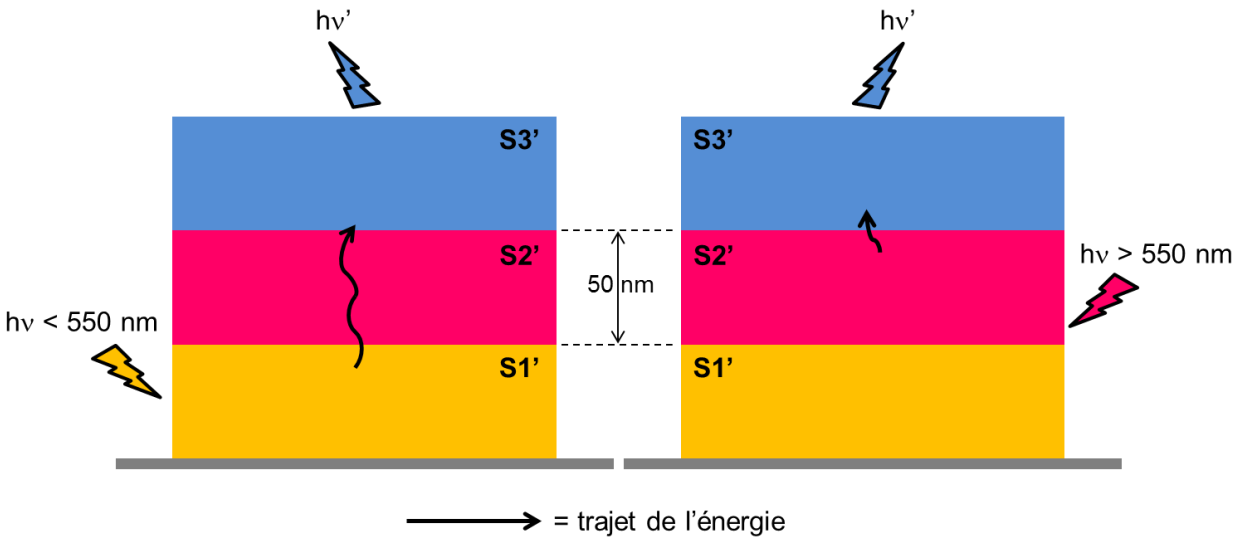


*Figure 17. Représentation schématique de la migration de l'énergie dans le matériau obtenu. Dans le cas d'une excitation de **S1'** (gauche) ou de **S2'** (droite).*

Les spectres d'excitation à 570 et 650 nm sont en accord avec les observations des spectres d'émission (Figure 18). En effet, on retrouve la contribution des bandes d'absorption de **S1'** et de **S2'** pour l'émission à 570 nm. En revanche, on observe une forte diminution de la contribution de **S1'** lors de l'émission caractéristique de **S3'** (650 nm), confirmant l'inefficacité du transfert de **S1'** vers **S3'** en passant par **S2'**. Etrangement, la bande caractéristique de **S3'** est absente sur ce spectre, on attribue cette absence à une photo-dégradation de ce colorant lors des expériences conduites sur le matériau. En effet, des effets similaires avaient été rencontrés lors d'analyses prolongées sur **S1** et **S1'**. Des mesures d'absorption avant et après ces expériences vont être réalisées sur de nouveaux SurMOFs fraîchement synthétisés afin d'attester de la validité de cette hypothèse. De plus, des mesures sont en cours sur les bandes au-delà de 700 nm dans le but d'obtenir des indications supplémentaires quant au transfert d'énergie entre **S2'** et **S3'**.

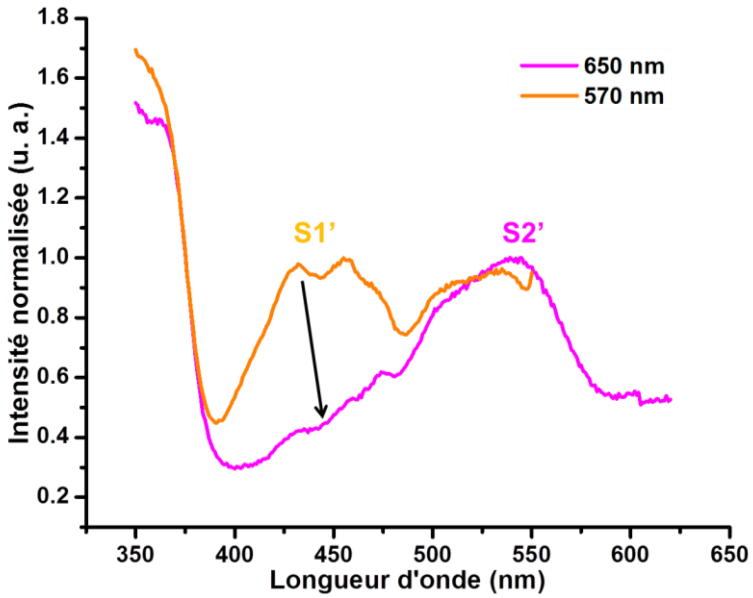


*Figure 18. Spectres d'excitation du SurMOF tri-composant enregistré à 570 nm (maximum d'émission de **L1'**) et à 650 nm (maximum d'émission de **L2'**).*

De la même manière que pour les études de photo-stabilité et ainsi que des spectres d'excitation au-delà de 700 nm, des études de spectroscopie résolue dans le temps sont en cours et devraient nous fournir des indications cruciales sur les temps de vie des états excités des espèces mises en jeu lors des transferts d'énergies ayant lieu dans ce matériau.

4) Conclusion

Une nouvelle génération de ligands NDIs, plus encombrés a été synthétisée et ces derniers présentent des propriétés optiques en solution identiques à celle de la première génération, démontrant ainsi l'absence d'impact des fonctions *iso*propyles portées par les anilines sur celles-ci. Ces molécules ont ensuite été utilisées en tant que ligands dans la synthèse de SurMOFs photoactifs. La diffraction des rayons X hors du plan à mis en avant des matériaux présentant des structures similaires à celles obtenues avec la première génération de ligand. Les mesures dans le plan ont révélé un écartement supplémentaire d'un angström des feuillets bidimensionnels, lié à la présence des fonctions périphériques. La stratégie de l'encombrement des ligands s'est avérée payante car les matériaux obtenus ce sont révélés luminescents. Cependant, cette stratégie présente des limites. Bien qu'un transfert d'énergie ligand-vers-ligand ait été observé lors de la conception de matériaux dopés, un piégeage de la luminescence apparaît lors de l'introduction de 50% d'accepteur d'énergie. Il est donc possible que les fonctions *iso*propyles ne soient pas assez encombrantes pour totalement inhiber le piégeage. Par ailleurs, de nombreuses tentatives d'introduction de groupements plus volumineux (tolyle) sur ces positions des NDIs se sont avérées infructueuses. Au vu de la littérature, la synthèse de ce genre de molécules paraît beaucoup plus réaliste à partir de périylène diimides, c'est pourquoi nous avons cherché à

réaliser une gamme à encombrement croissant à partir de ligands PDIs, dans le but d'évaluer l'impact des groupements périphériques sur les propriétés structurales et optiques des matériaux.

Malgré tout, ces travaux ont permis la réalisation d'un matériau présentant une absorption panchromatique à trois composants dont les positions relatives sont contrôlées et où une cascade de transferts d'énergie intervient entre ces trois ligands. Des analyses complémentaires sont en cours afin de mieux comprendre l'efficacité des transferts intervenant au sein de ces matériaux.

III. Conception et utilisation de ligands PDIs encombrés

Afin d'obtenir une série de perylènes diimides possédant des fonctions plus volumineuses que celles employées dans les NDIs présentés dans les parties précédentes, nous avons choisi de fonctionnaliser le ligand **L5** à l'aide de groupements tolyles. Naturellement, un autre ligand sera fonctionnalisé par des fonctions *iso*propyles afin de pouvoir les comparer avec les NDIs présentés précédemment. (Figure 19).

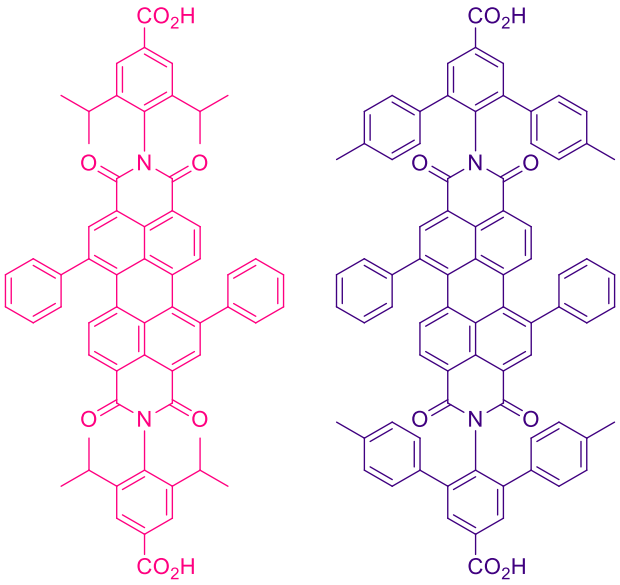


Figure 19. Structures de la nouvelle génération des ligands PDIs envisagée.

1) Synthèse

Pour obtenir le ligand décoré par des fonctions *iso*propyle, l'imidification de **II-15** a été effectuée à l'aide de **III-1** dans l'imidazole fondu. Les fonctions *iso*propyles rendent l'aniline moins nucléophile à cause de l'encombrement qu'elles génèrent. Il a donc été nécessaire de

forcer les conditions comparées à la réaction décrite dans le chapitre précédent (Cf. Chapitre II). La température ainsi que le temps de réaction ont été augmentés afin d'obtenir l'intermédiaire **III-7**. Tout comme pour les NDIs, l'introduction de l'acide carboxylique se fait par pallado-carbonylation, et permet d'obtenir **L5-iPr** (Schéma 9).

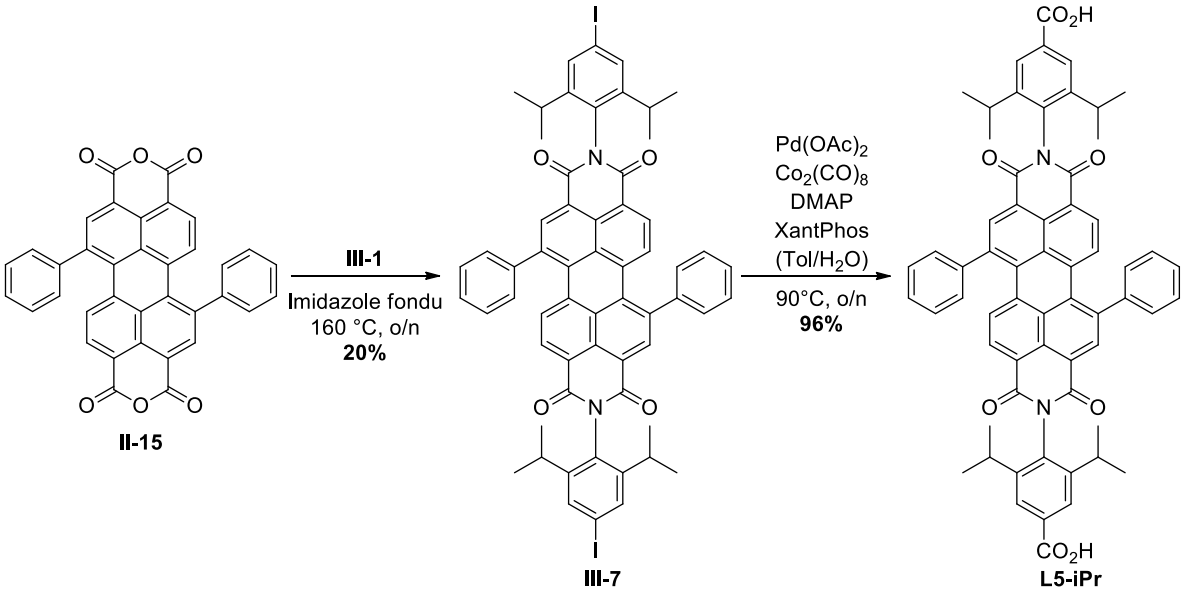


*Schéma 8. Synthèse de **L5-iPr**.*

La synthèse du dérivé portant les fonctions tolyles requiert l'aniline **III-5**, déjà présentée précédemment, pour sa condensation avec le pérylène bisanhydride **II-15** dans les mêmes conditions que pour **III-7** (Schéma 9). La pallado-carbonylation réalisée sur **III-8** s'effectue exclusivement sur les positions iodées et nous a permis d'obtenir une molécule au potentiel intéressant (Schéma 9). Effectivement la présence des deux atomes de bromes permet d'obtenir une molécule dont l'encombrement périphérique est intermédiaire entre **L5-iPr** et **L5-Tol** et sera donc aussi utilisée comme ligand, nommé **L5-Br**. De plus, cette molécule ouvre aussi la porte à de multiples fonctionnalisations en périphérie par le biais de différents couplages croisés pallado-catalysés.

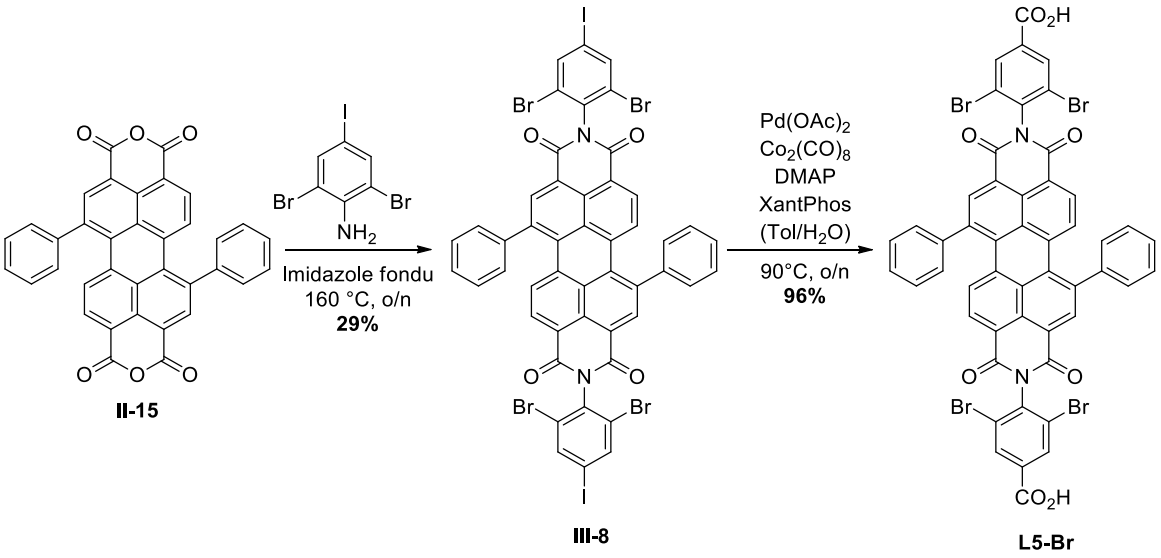


*Schéma 9. Synthèse de **L5-Br**.*

L'introduction des fonctions tolyles a été réalisée par un couplage de Suzuki-Miyaura avec un rendement très satisfaisant de 50 %, puisque 4 couplages successifs sont intervenus en une seule étape (Schéma 10). Nous avons fait le choix d'utiliser des fonctions tolyles plutôt que phényles en périphérie du ligand afin de simplifier l'interprétation des spectres RMN de **L5-Tol**.

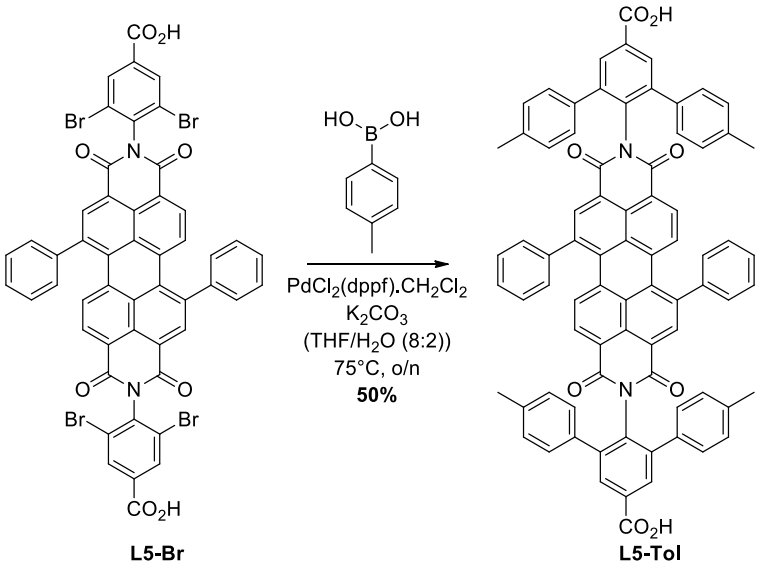


*Schéma 10. Synthèse de **L5-Tol**.*

En conclusion, contrairement au naphtalène diimides, leurs cousins pérylènes diimides se prêtent mieux à l'introduction de fonctions encombrantes telles des tolyles. Trois nouveaux ligands ont ainsi pu être synthétisés qui, combinés à **L5**, offrent une gamme

présentant un encombrement croissant en périphérie (Schéma 11). Tous ces PDIs portent les mêmes fonctions phényles en positions *baies* et devraient conserver les mêmes propriétés photo-redox, ce qui permettra de connaître et rationnaliser l'impact des différents groupements sur ces propriétés.

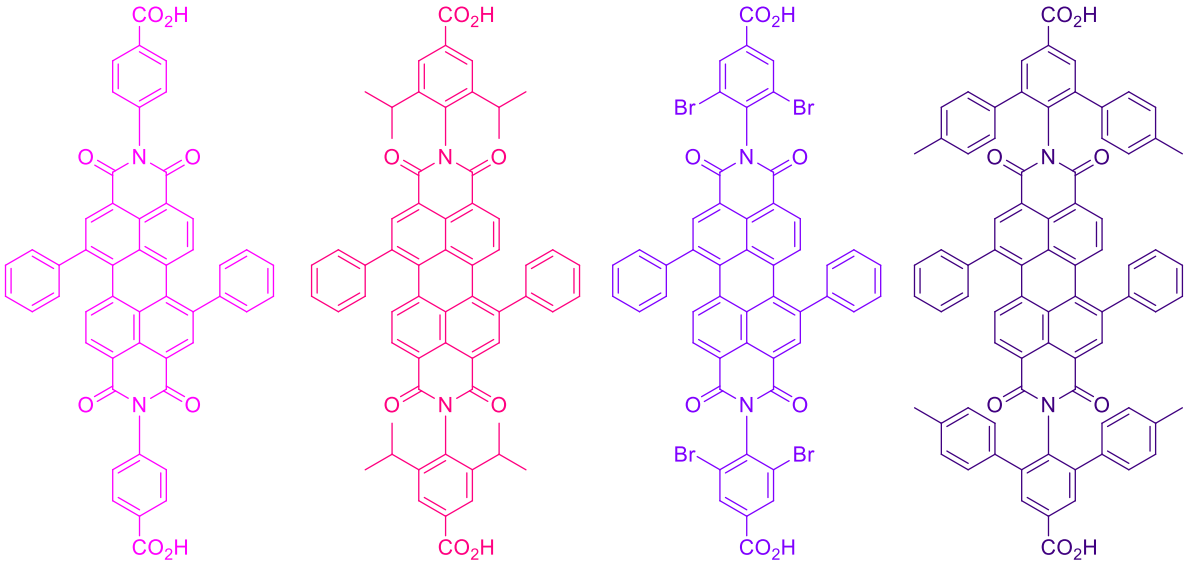


*Schéma 11. Gamme à encombrement croissant synthétisée dérivée de **L5**.*

2) Caractérisations en solution

Les spectres d'absorption et d'émission de tous les dérivés de **L5** enregistrés dans le DMF à température ambiante ont confirmé l'absence d'impact de l'encombrement sur les propriétés d'absorption en solution des ligands, et mis en avant un impact négligeable sur les propriétés d'émission (Figure 20). En effet, de faibles déplacements bathochromes de l'ordre d'une dizaine de nanomètre ont été relevés sur les bandes caractéristiques de l'émission de ces fluorophores. Tous les spectres d'absorption et les coefficients d'extinction molaires des dérivés de **L5** sont identiques (Tableau 5).

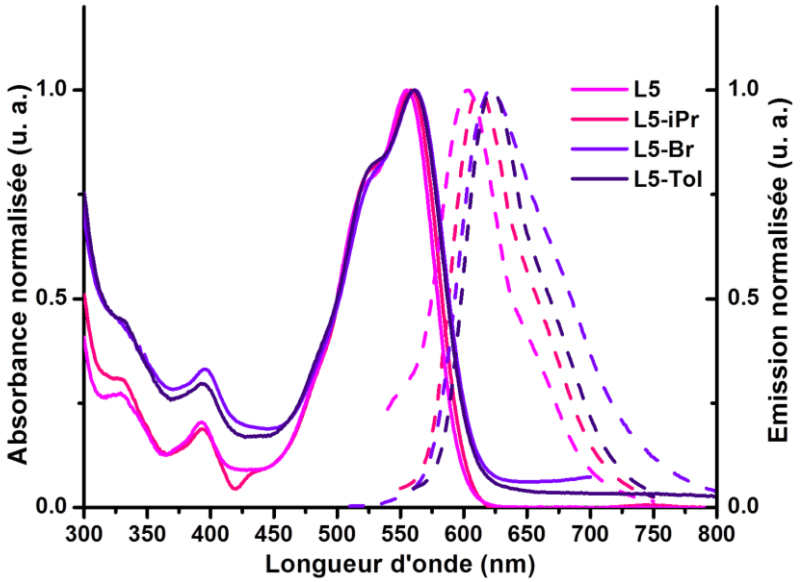


Figure 20. Spectres d'absorption (traits pleins) et d'émission (λ_{ex} = 550 nm) (traits pointillés) en solution des ligands synthétisées.

Sans surprise, les temps de vie des états excités singulets en solution sont eux aussi indépendant des substituants portés par l'aniline et du même ordre de grandeur que pour **L5**, c'est-à-dire d'environs 6-7 ns, en accord avec ceux reportés dans la littérature pour des espèces similaires[162].

Tableau 5. Résumé des propriétés électroniques d'absorption et d'émission des ligands, enregistrées dans le DMF à température ambiante.

Ligand	λ_{abs}max (ε) [nm / $M^{-1}.cm^{-1}$]	λ_{em}max[a] [nm]	λ_{inter}[b] [nm]	τ [ns]
L5	516 (45606)	552	533	6,5
L5-iPr	559 (40539)	620	586	6,1
L5-Br	561 (41725)	621	591	7,1
L5-Tol	560 (42065)	622	594	6,7

a) longueur d'onde d'excitation correspondant au λ_{max} d'absorption du ligand b) λ_{inter} : longueur d'onde d'intersection des spectres normalisés d'absorption et d'émission

Comme attendu, les propriétés électrochimiques, enregistrées dans les mêmes conditions que pour **L5** (Cf. Chapitre II) suivent exactement la même tendance, et les potentiels de réduction mesurés sont identiques à ceux de **L5**. Il est alors possible d'utiliser les valeurs de la littérature pour déterminer les potentiels d'oxydation et, par conséquent, le potentiel des états excités dans le but d'évaluer la faisabilité d'un éventuel transfert d'électron photoinduit (Tableau 6).

Tableau 6. Résumé des propriétés électrochimiques, enregistrées dans le DMF à température ambiante.

Ligand	E_{Red}[a] [V vs Fc/Fc^+]	E_{Ox}[b] [V vs Fc/Fc^+]	E_{00}[c] [eV]	E_{Ox}* [V vs Fc/Fc^+]
L5 et dérivés	-0,85	+1,18	2,14	-0,93

a) Mesurées expérimentalement b) Données de la littérature[162].

Tout comme pour les NDIs, les propriétés photo-redox sont indépendantes des substituants introduits en positions *péris*. Les ligands synthétisés présentent alors un encombrement croissant (Taille **L5** < **L5-iPr** < **L5-Br** < **L5-Tol**) tout en conservant leurs propriétés photoniques, ce qui va nous permettre d'évaluer l'impact de la taille de ces fonctions sur les propriétés d'émission des SurMOFs.

3) Conception de SurMOFs à partir de cPDIs à encombrement croissant

a. Synthèse et propriétés structurales

Les solutions de ligands (**L5-iPr**, **L5-Br** et **L5-Tol**) à 20 µM dans une solution d'éthanol ont été déposées à température ambiante en alternance avec une solution d'acétate de zinc à 1 mM dans l'éthanol par spin coating. **L5-iPr** et **L5-Tol** ont été immobilisés avec succès sur des surfaces de quartz. La mauvaise solubilité de **L5-Br** dans l'éthanol et le DMF a empêché le bon déroulement de son dépôt et aucun SurMOFs à base de ce ligand n'a pu être obtenu. Comme attendu, la diffraction des rayons X sur couche mince de ces matériaux a mis en évidence l'obtention de SurMOFs isostructuraux de **S5** qui présentent donc tous une structure de type Zn-SurMOF-2 (Figure 21).

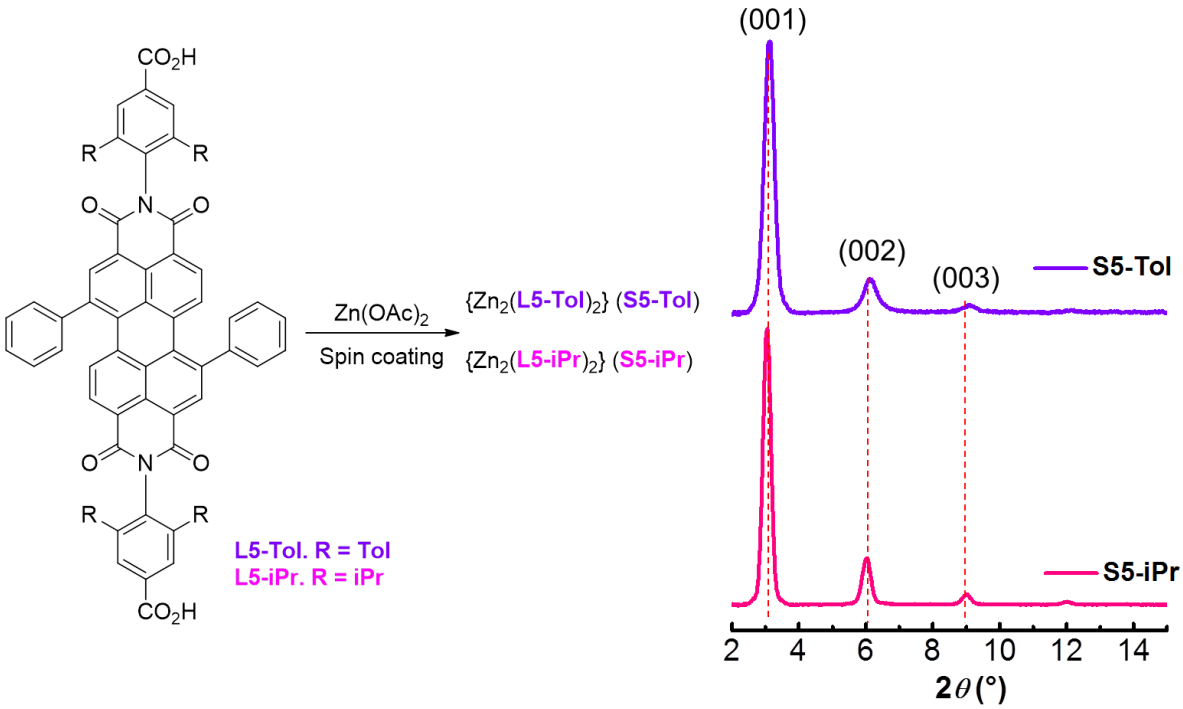


Figure 21. Synthèse des SurMOFs et diffractogrammes des rayons X hors du plan.

Des mesures de diffractions des rayons X dans le plan devraient nous permettre d'évaluer la distance séparant les grilles bidimensionnelles. Il y a de forte de chance d'y observer un espacement croissant entre **S5**, **S5-iPr** et **S5-Tol**. Ces travaux étant récents, ces mesures sont prévues mais n'ont pas encore été réalisées.

b. Propriétés photophysiques

Tout comme pour **S5**, les mesures d'absorption UV-visible ont permis de confirmer la présence des différents ligands sur les SurMOFs fait à partir de quartz (Figure 22). Pour chacun des matériaux, les bandes caractéristiques des transitions π-π* centrées sur le cœur pérylène (localisées entre 500 et 600 nm) sont présentes. La comparaison des spectres en solution avec ceux des SurMOFs a permis de mettre en avant certains phénomènes. Dans le cas de **S5-iPr**, un déplacement hypsochrome inattendu est observé et, tout comme pour **S5**, le ratio des bandes vibroniques est inversé par rapport à celui obtenu en solution. Ce déplacement n'est pas sans rappeler celui induit par la formation d'agrégats H et suggère des interactions entre les ligands au sein des matériaux[175]. Dans le cas de **S5-Tol**, le profil d'absorption tend vers celui observé en solution et suggère peu d'interaction entre les chromophores au sein de la structure du MOF.

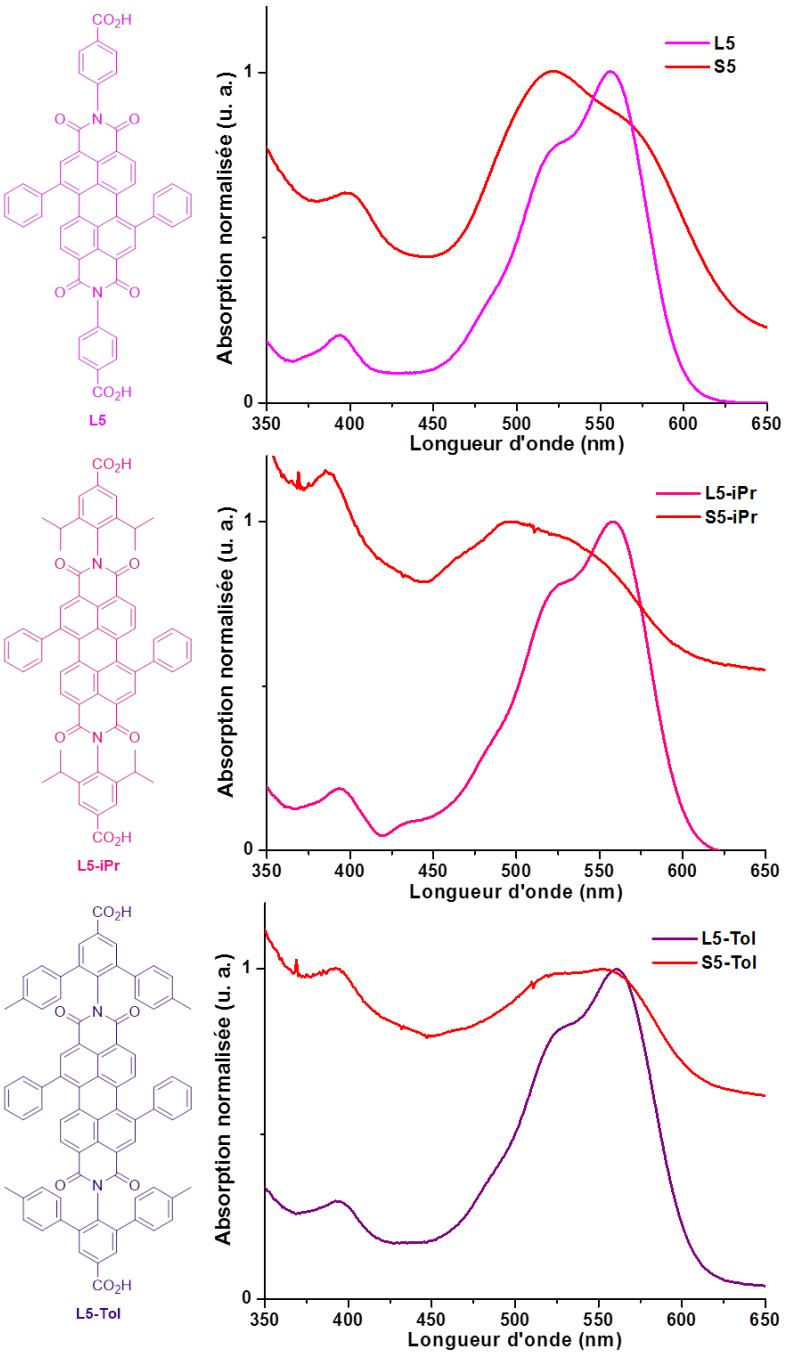


Figure 22. Superposition des spectres d'absorption des ligands en solution dans le DMF et après immobilisation en SurMOF.

En comparant les spectres d'absorption de **S5**, **S5-iPr** et **S5-Tol**, on remarque une différence entre les trois profils d'absorption, indiquant un impact de l'encombrement des ligands sur les propriétés électroniques des matériaux (Figure 23). De manière inattendue, les fonctions *iso*propyles n'entraînent pas la même modification des spectres d'absorption que pour les NDIs. En effet, alors que ces groupements permettaient d'obtenir des profils d'absorption se rapprochant des espèces en solution sur **S1'**, **S2'** et **S3'** des phénomènes

différents semblent apparaître lorsqu'il s'agit de **S5-iPr**. En revanche, les fonctions tolyles semblent générer le même effet que les fonctions *iso*propyles portées par les NDIs, c'est-à-dire qu'elles permettent de s'approcher du profil du spectre du ligand en solution. Un élément qui indique une diminution de l'état d'agrégation au sein du SurMOF.

Bien que ces ligands appartiennent à la même famille de chromophore, les résultats obtenus sur les PDIs ne semblent pas transposables aux NDIs. La présence des groupements phényles, la torsion du cœur pérylène ou l'accumulation de ces deux facteurs génèrent probablement des différences non négligeables sur la structure des matériaux, s'accompagnant alors de différence dans les propriétés photoniques.

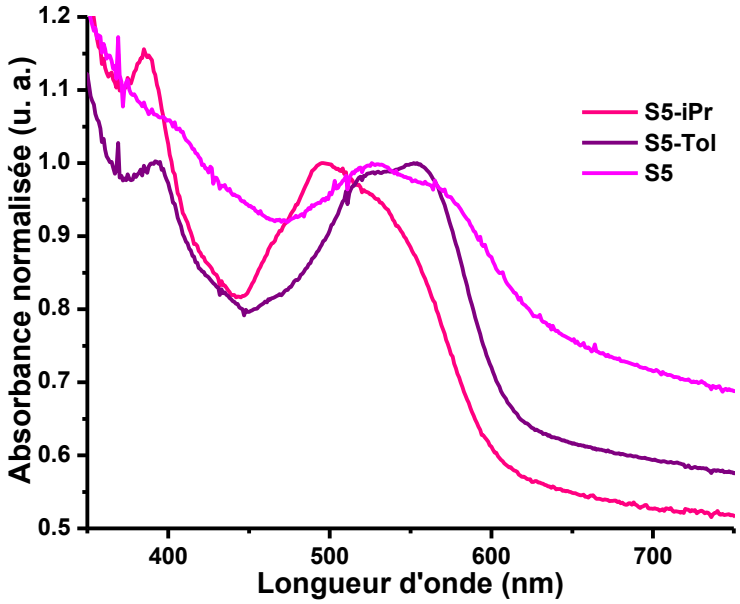


*Figure 23. Superposition des spectres d'absorption de **S5** et ses dérivés.*

Les spectres d'émission enregistrés sur **S5-iPr** et **S5-Tol** (Figure 24) sont en accord avec ces observations. En effet, pour des matériaux synthétisés avec le même nombre de cycles et des solutions de même concentration, on remarque une diminution de l'intensité de fluorescence de **S5-iPr** comparée à celle de **S5-Tol**. Les agrégats H étant réputés pour être non-émissifs, cette diminution conforte l'hypothèse énoncée précédemment sur la formation d'agrégats H lors de l'immobilisation des ligands **L5-iPr**. De plus, le spectre d'excitation de **S5-iPr** se superpose avec le spectre d'absorption du SurMOFs associé et diffère donc de celui en solution, suggérant bien des interactions à l'état fondamental. *A contrario*, les spectres d'absorption de **L5-Tol** et **S5-Tol** étant similaires, la superposition du spectre d'excitation de **S5-Tol** suggère une absence d'interaction à l'état fondamental.

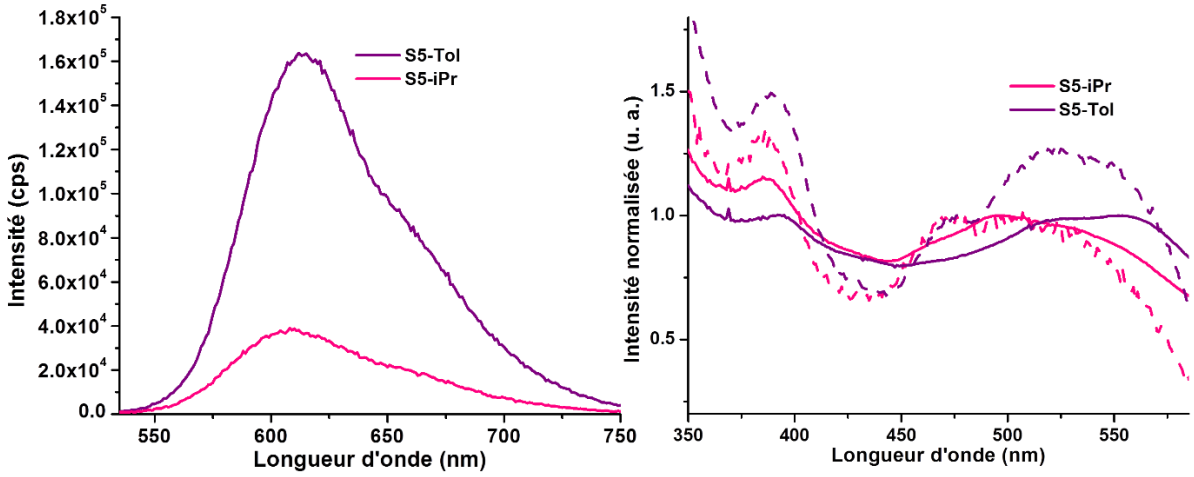


*Figure 24. Superposition des spectres d'émission (λ_{ex} = 550 nm) (gauche) et d'excitation (λ_{em} = 625 nm) (traits pointillés) et d'absorption (traits pleins) (droite) de **S5-Tol** et **S5-iPr**.*

Les mesures de temps de vie sont eux aussi en accord avec l'hypothèse formulée précédemment. En effet, alors que l'état excité de **S5-Tol** détient le record de nos matériaux avec un temps de vie de 36 ns celui de **S5-iPr**, de l'ordre de 0.8 ns, est beaucoup plus faible et reste bien en deçà des résultats obtenus avec les NDIs. Cette différence de temps de vie est synonyme d'interactions supplémentaires entre les chromophores de **S5-iPr** comparé à ceux de **S5-Tol**.

4) Conclusion

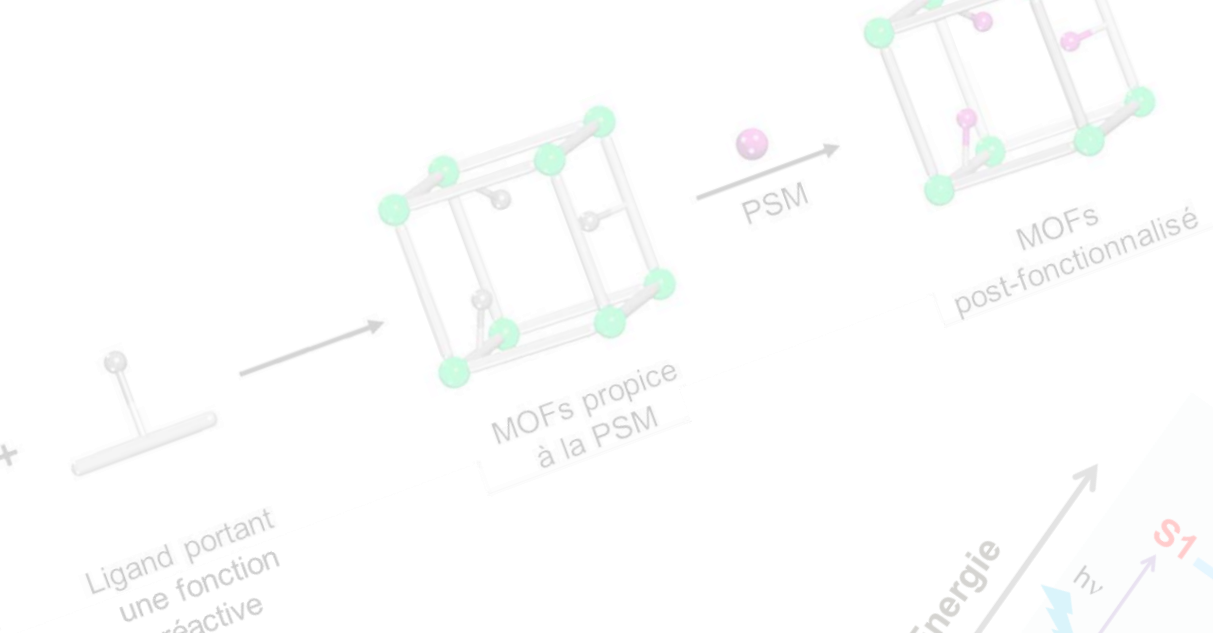
Des ligands présentant un encombrement croissant dérivés de **S5** ont été synthétisés et caractérisés en solution. Comme attendu, l'introduction de fonctions volumineuses en positions *péris* n'a pas modifiée les propriétés photo-redox des ligands en solution. Mis à part **S5-Br**, insoluble dans les conditions de synthèse des SurMOFs, leur utilisation en tant que ligand dans la conception de SurMOF a permis d'obtenir des matériaux émissifs et de nombreuses études sont encore nécessaires afin de caractériser au mieux les espèces responsables de cette émission. Il semblerait que ces dernières soient des agrégats H dans le cas de **S5-iPr**, bien que délétères par rapport aux objectifs de cette thèse, la possibilité de former d'une manière contrôlée de telles espèces représenterait des travaux intéressants et mériterait davantage d'attention. **S5-Tol**, possède un long temps de vie de l'état excité, comparé à tous les matériaux obtenus jusqu'alors, il mérite également une attention particulière, par exemple au travers de mesures de diffraction des rayons X dans le plan qui devraient nous apporter davantage d'information quant à l'impact structurale généré par les fonctions tolyles. Afin de parfaire ces études, des PDIs portant des groupements tolyles et isopropyles en positions *péris* et possédant des fonctions différentes des phényles en

positions *baies* doivent être synthétisés et utilisés pour la construction de SurMOFs afin de confirmer que les phénomènes observés sont bien en lien avec les groupements en positions *péris* et ensuite envisager un éventuel transfert d'énergie entre PDIs.

IV. Conclusion du chapitre

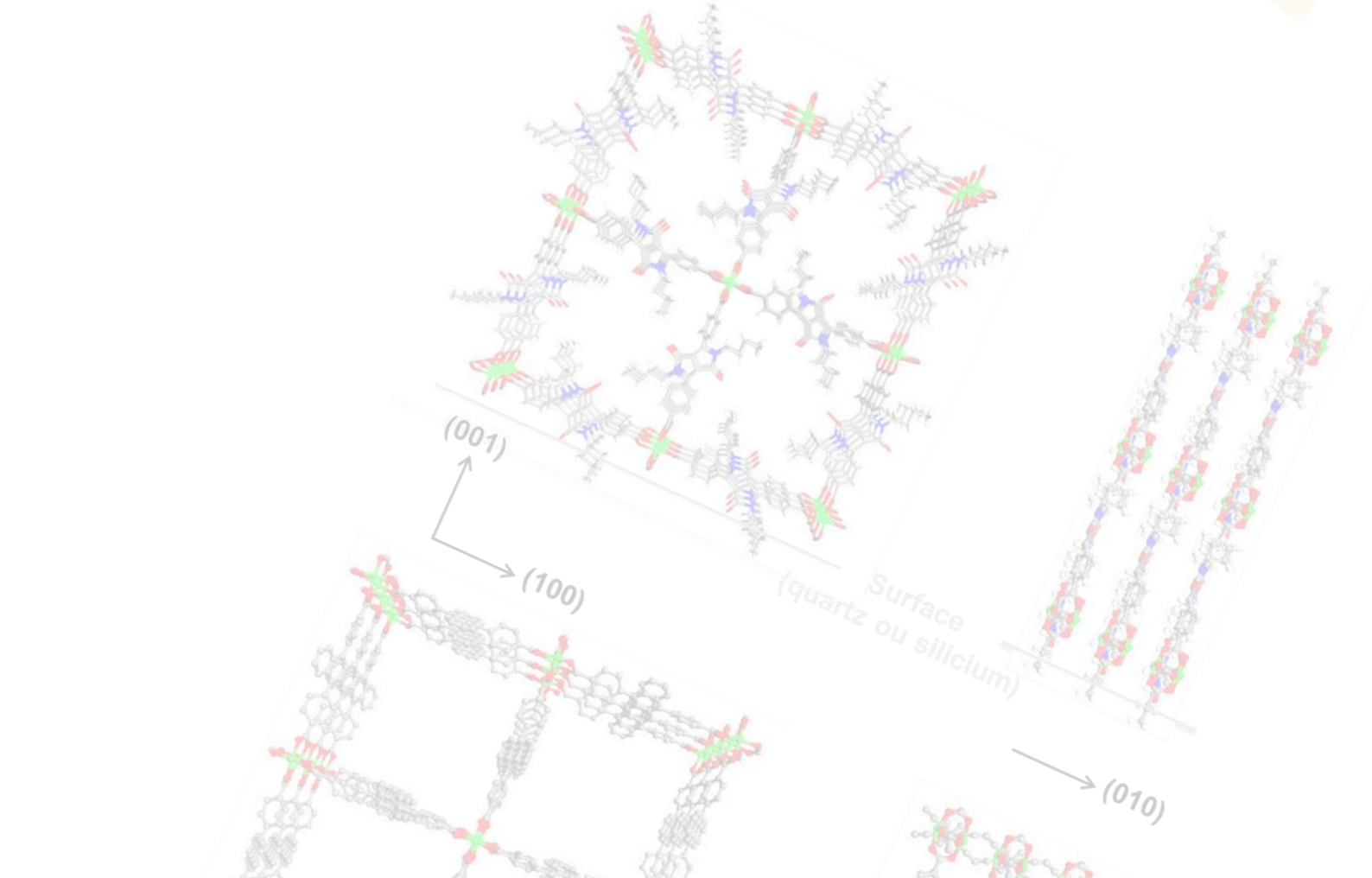
L'utilisation de ligands rylènes plus encombrés, obtenus par introduction de fonctions volumineuses en positions *péris*, pour la conception de SurMOFs a eu l'effet escompté sur leurs propriétés photophysiques. En effet, que cela soit pour les NDIs seulement décorés de fonctions *iso*propyles ou des PDIs décorés aussi bien des mêmes fonctions ou que de groupements tolyles, les matériaux obtenus se sont révélés luminescents. Différentes espèces émissives ont été identifiées au sein des SurMOFs et se sont révélées difficiles à caractériser précisément. Des études complémentaires sont alors de mises afin de déterminer aux mieux leurs natures (monomères, excimères, agrégats…). De manière intéressante, les espèces formées par les molécules possédant des fonctions *iso*propyles diffèrent en fonction de la nature du ligand et mettent en avant un léger inconvénient de la méthode, peu transposable à tous les chromophores et nécessitant alors d'être adaptée à chaque type de ligands. Au vu des objectifs de la thèse, les fonctions tolyles se sont révélées être les plus efficaces et de nouveaux ligands portant ces groupements doivent être étudiés. De plus, il serait intéressant de réaliser une voie de synthèse permettant d'obtenir des NDIs décorés par ces derniers.

Encore une fois, l'agencement des ligands au sein des matériaux s'est révélé être un facteur important sur les propriétés photoniques des SurMOFs. En effet, un éloignement des feuillets bidimensionnels a diminué les interactions π-π inter-chromophorique et a permis de rétablir la luminescence. Cependant, les différentes espèces émissives obtenues doivent être étudiées afin de mieux comprendre les processus qu'elles induisent.





Chapitre IV : Etude de transfert d'énergie au sein de SurMOFs



Chapitre IV : Etude de transfert d'énergie au sein de SurMOFs

I. Introduction

Au vu des résultats présentés dans les chapitres précédents il est désormais très clair que l'organisation des chromophores au sein des matériaux joue un rôle déterminant sur les propriétés photophysiques du SurMOF. Les études sur les structures SurMOFs-2 à base de rylènes ont révélées la présence de plusieurs espèces émissives différentes ainsi qu'un piégeage de la luminescence par agrégation des chromophores au sein du matériau. Il est évident qu'une meilleure compréhension de ces phénomènes nous permettrait d'obtenir des matériaux fonctionnels beaucoup plus performants.

Au sein des structures Zn-SurMOF-2, les ligands sont en interactions proches selon deux directions différentes. On distingue le plan (010), parallèle au plan du substrat, où les ligands sont empilés, alignés et parallèles entre eux et le plan (001), dans le sens de pousse du matériau, où les ligands sont maintenus entre eux par l'intermédiaire du zinc *via* les liaisons de coordination (Figure 1). Le plus souvent, cette direction induit de faibles interactions entre les ligands.

Les transferts d'énergies sur longues distances au sein de MOF sont réputés pour se produire par « hopping »[87], c'est-à-dire, par une migration isoénergétique de l'état excité d'un chromophore vers son voisin avant d'atteindre l'accepteur final d'énergie. Au vu de la répartition des ligands dans les structures Zn-SurMOF-2, il paraît donc raisonnable d'imaginer deux directions possibles pour ce « hopping » : les plans (010) et (001).

Dans ce but, nous avons conçu des systèmes permettant l'étude de transfert d'énergie dans ces deux directions (Figure 1).

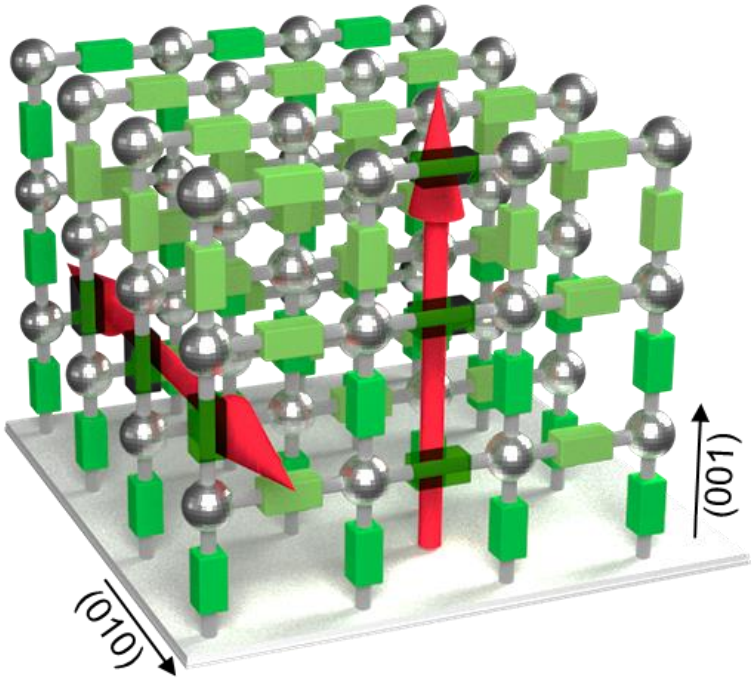


Figure 1. Représentation schématique des deux directions (flèches rouges) que peut suivre l'énergie lors d'un transfert par "hopping" dans des structures Zn-SurMOF-2.

Pour cela, il convient donc d'utiliser un accepteur et un donneur d'énergie, représentés par deux ligands optiquement complémentaires et isostructuraux afin de pouvoir les intégrer ensembles au sein de ces structures. La LPE-LbL permet l'introduction aisée de chromophores différents dans les SurMOFs selon deux stratégies différentes (Figure 2) : La première se fonde sur une croissance hétéroépitaxiale et consiste en la superposition de couches composées de ligands différents. Dans ce cas les structures obtenues sont dites « MOF-sur-MOF » ou hétérostructures[28,176,177]. La seconde consiste en l'introduction d'une faible quantité d'accepteur d'énergie au sein d'un matériau constitué majoritairement de donneur d'énergie, les structures obtenues sont dites « dopées » (Figure 2). Ces deux stratégies ont déjà fait leur preuve lors de la conception de SurMOFs propices aux processus photoinduits à base de cNDIs (Cf. Chapitre II et III). Nous avons donc suivi ces deux stratégies afin d'introduire un couple donneur-accepteur choisi au préalable.

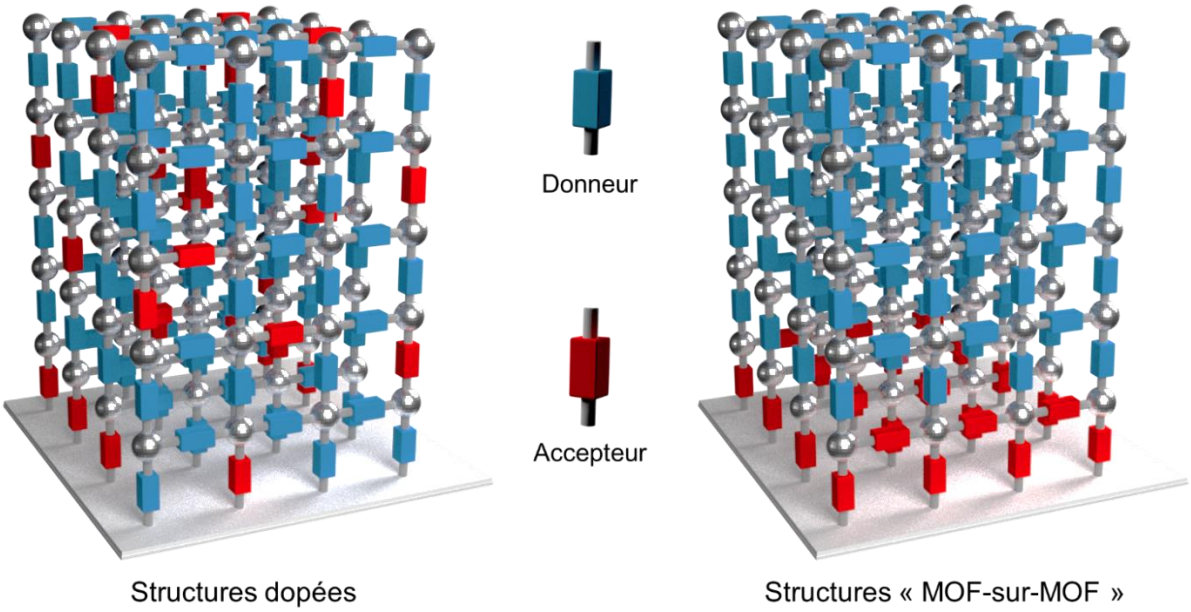


Figure 2. Illustration des structures dopées (gauche) et "MOF-sur-MOF" (droite) synthétisées dans cette étude.

Lors de travaux préliminaires conduits sur des structures Zn-SurMOFs-2 à partir d'anthracène fonctionnalisé en position 4 et 4' par l'acide benzoïque (ADB)[178] (Figure 3, haut) nos collaborateurs ont pu observer un comportement similaire à celui évoqué dans les chapitre précédents à propos des matériaux fabriqués à partir de ligands rylènes. Après immobilisation et excitation de l'ADB, deux espèces émissives ont été observées au sein du matériau ; et sont révélées être un monomère et un excimère (Figure 3, bas).

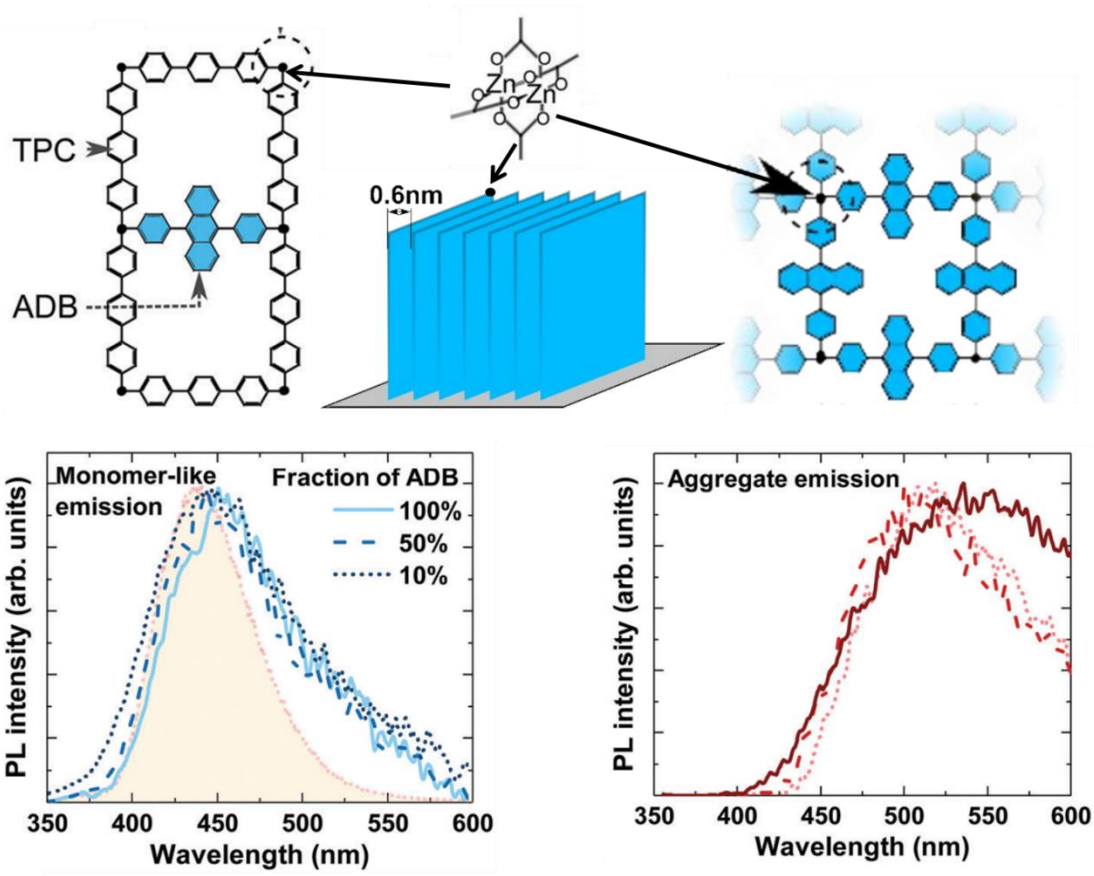


Figure 3. Haut : Structure des SurMOFs obtenus à partir d'anthracène pour l'étude des espèces monomères (gauche) et excimères (droite). Bas : Spectre d'émission des espèces monomères (gauche) et excimères (droite) (adapté de la réf. 178).

Ces longueurs d'onde d'émission se situant entre 450 et 500 nm, nous avons choisi d'utiliser un ligand de la famille des DicétoPyrroloPyrrole (DPP) pour jouer le rôle d'accepteur d'énergie (Schéma 1). En effet, cette famille de chromophores, bien connue au sein de notre équipe[179,180], présente une bande d'absorption intense située aux alentours de 500 nm. De plus, l'introduction de deux fonctions acides benzoïques de part et d'autre du cœur bislactame permet d'obtenir un ligand d'une longueur *quasi* identique à celle de l'ADB. De cette manière nous avons pu obtenir un système donneur-accepteur d'énergie, où le ligand ADB va jouer le rôle de donneur d'énergie et où le ligand DPP celui de l'accepteur (Schéma 1).

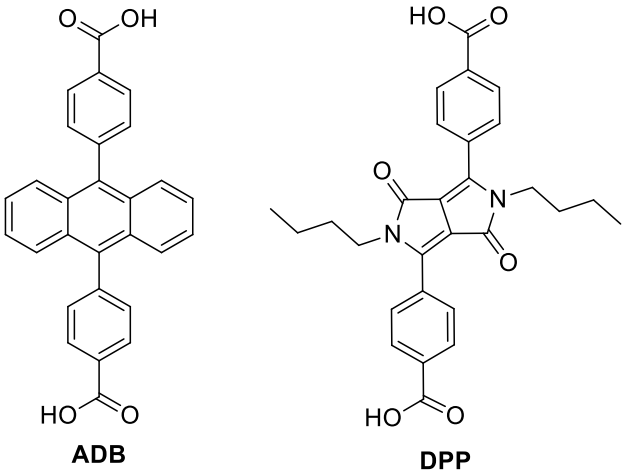


*Schéma 1. Structure des ligands **ADB** et **DPP**.*

II. Synthèse

La première étape de la synthèse du ligand DPP consiste en la double condensation du succinate d'éthyle sur le 4-iodobenzonitrile selon une méthode décrite dans la littérature[181] (Schéma 2). Le DPP **IV-1** obtenu est insoluble dans la majorité des solvants organiques communs à cause de la présence d'atomes d'hydrogène sur les azotes des fonctions lactames, responsables d'interactions intermoléculaires. L'étape suivante permet de remédier à ce problème en alkylant ces dernières. Cette étape présente un rendement moyen (44%) à cause d'une conversion incomplète ainsi que l'obtention de sous-produits dû à des réactions d'O-alkylation[182]. Elle permet néanmoins d'obtenir des quantités raisonnables du synthon **IV-2** qui ouvre la voie à de nombreuses molécules grâce aux deux atomes d'iodes portés en position *para* des fonctions phényles (Schéma 2).

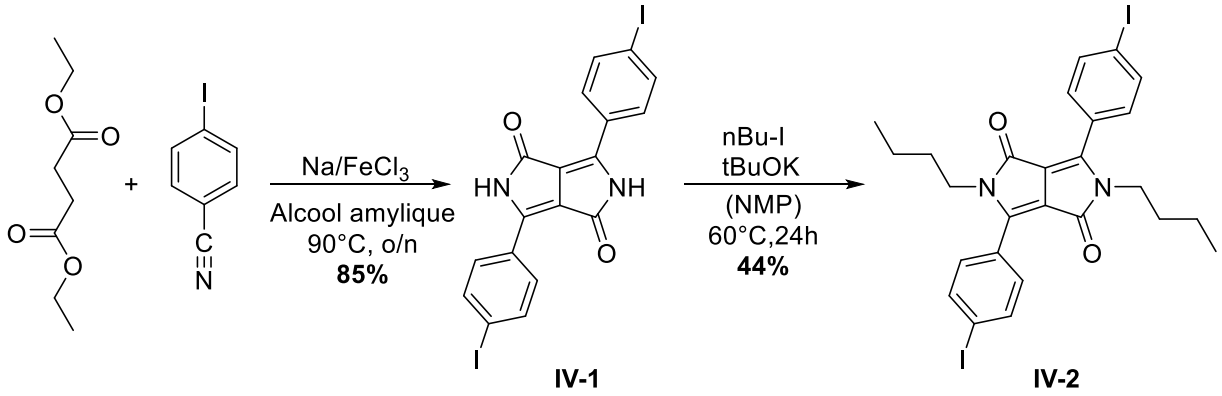


*Schéma 2. Synthèse du synthon **IV-2**.*

Enfin, la même réaction de pallado-carbonylation qu'effectuée sur les composés **III-2**, **III-3** et **III-4** décrite dans le chapitre III a permis d'obtenir le ligand **DPP** (Schéma 3).

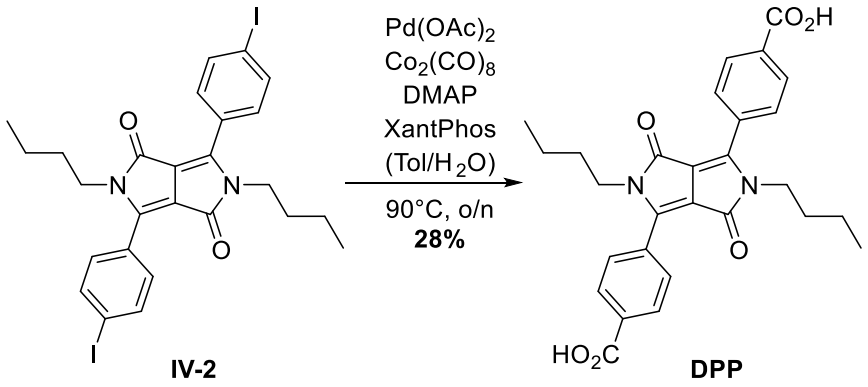


*Schéma 3. Synthèse du ligand **DPP**.*

III. Conception et étude de SurMOFs

La synthèse couche-par-couche par croissance épitaxiale en phase liquide ayant déjà prouvé son efficacité quant à la formation de structures SurMOFs-2, c'est celle-ci qui a été utilisée pour la synthèse de tous les matériaux faisant l'objet de cette étude. Ici, seul un dépôt par spin-coating a été réalisé car, des deux techniques à notre portée, c'est celle qui aboutit aux matériaux les plus homogènes et qui permet un contrôle beaucoup plus fin de l'épaisseur des couches déposées.

1) Etude des propriétés des matériaux constitués d'une seule famille de ligand

a. Propriétés structurales

Dans un premier temps, nous avons immobilisé individuellement les deux ligands afin d'étudier leurs propriétés au sein des matériaux. Les SurMOFs ont été synthétisés sur des surfaces de silicium ou de quartz décorées par des terminaisons –OH. L'analyse par diffraction des rayons X hors du plan de **Zn-ADB** et **Zn-DPP** met en avant l'orientation préférentielle des ligands au sein des matériaux. Les dimensions perpendiculaires et parallèles (plan cristallographique (100) et (001) respectivement) au substrat sont identiques ($2\theta = 4°$, $a = 22$ Å) et suggèrent une structure similaire pour tous les SurMOFs (Figure 4).

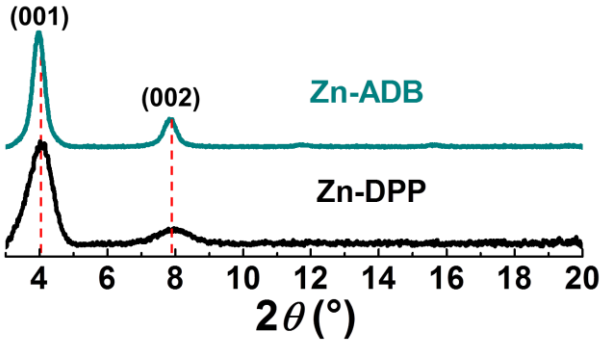


Figure 4. Diffraction des rayons X hors du plan.

Encore une fois, il est très clair que les matériaux obtenus sont de type Zn-SurMOF-2, les grilles 2D constituées des ligands étant perpendiculaires à la surface et empilées selon le plan cristallographique (010) (Figure 5).

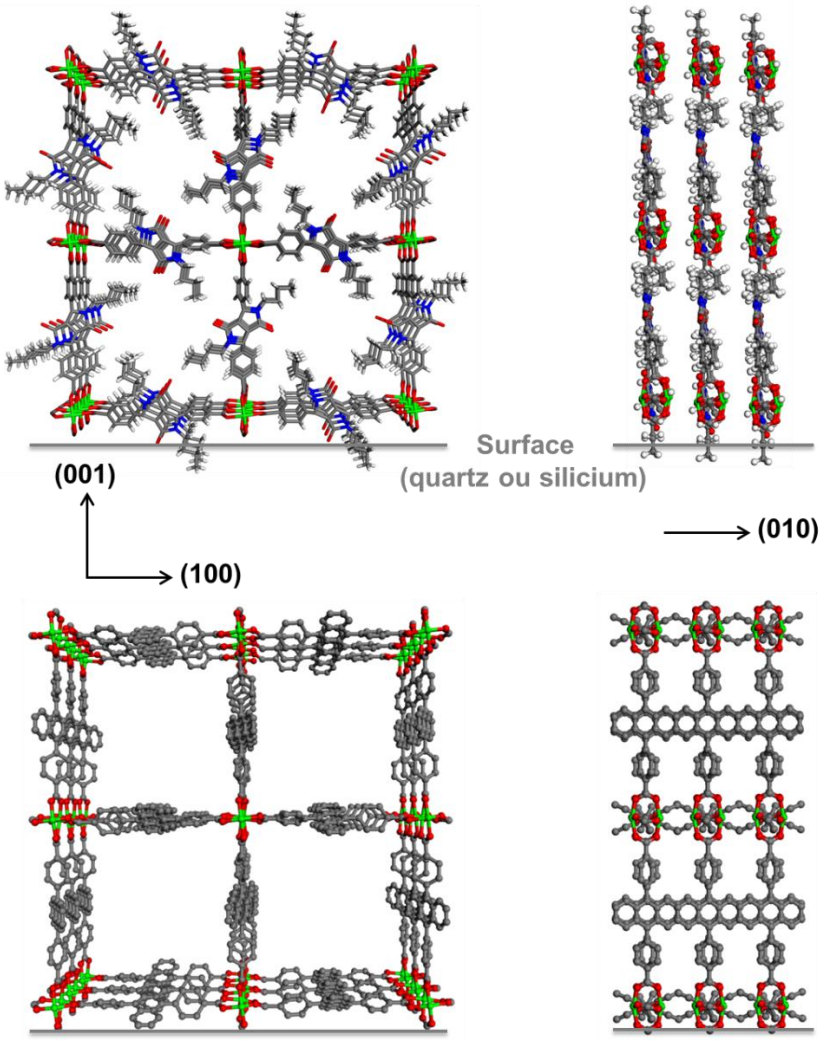


Figure 5. Représentation effectuée à l'aide du logiciel Material Studio 2017. ***Zn-DPP*** *(haut).* ***Zn-ADB*** *(bas).*

Lors de la fabrication d'hétérostructures, il est important d'avoir des SurMOFs présentant la meilleure qualité cristalline possible afin d'assurer une bonne interface entre

les deux couches du matériau. Pour cela, nous avons cherché à optimiser la méthode de dépôt dans le but d'obtenir des films les plus homogènes possibles. Différentes vitesses de rotation (1000, 2000 et 3000 tours/min.) ont été utilisées pendant le dépôt de **Zn-ADB** et les matériaux obtenus ont été analysés par microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure 6).

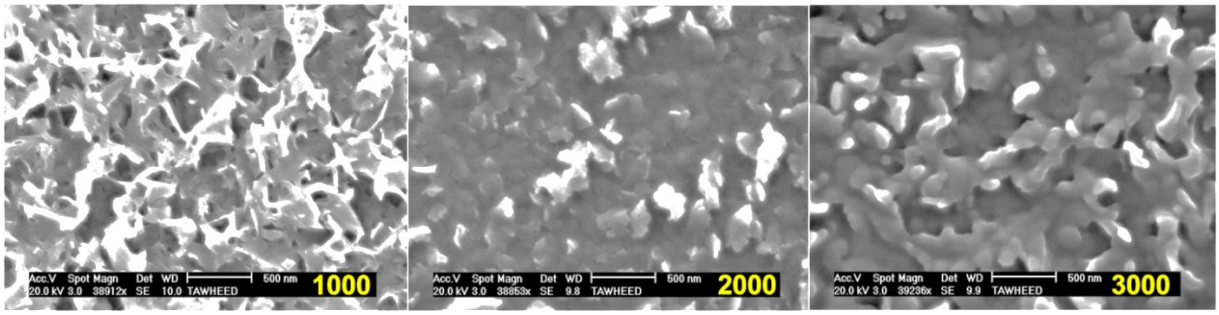


*Figure 6. Clichés MEB des SurMOFs **Zn-ADB** synthétisés avec différentes vitesses de rotation (en jaune, exprimée en tour/min.).*

De par leur homogénéité et morphologie, les films obtenus avec une rotation de 2000 tours/min. présentent les meilleurs résultats et c'est donc cette vitesse de rotation qui a été retenue pour la suite de ces études. Il est nécessaire de préciser que les diagrammes de diffraction des rayons X de toutes les structures obtenues sont identiques. Une fois la vitesse de rotation choisie, nous avons effectué des mesures par microscopie à force atomique (AFM) afin de déterminer l'épaisseur des matériaux et de faire une corrélation nombre de cycle de dépôt - épaisseur. Pour cela, les SurMOFs déposés sur des surfaces de silicium ont été rayés, puis nous avons pu sonder la zone en partant de la rayure jusqu'au matériau sur 10µm, (ligne rouge, Figure 7) ainsi que deux positions dans la partie rayée et la partie intacte (croix bleues, Figure 7). Ces mesures ont révélé une épaisseur d'environs 35 nm après 40 cycles de dépôt. En prenant en compte le paramètre de maille (a = 2.21 nm), et la relation 40 cycles = 35 nm d'épaisseur, on peut alors estimer le nombre d'unité **ADB** en fonction du nombre de cycle de déposition. Ainsi, 40 cycles de dépôt donnent une couche constituée d'environ 15 **ADB** empilés dans le sens de pousse du matériau.

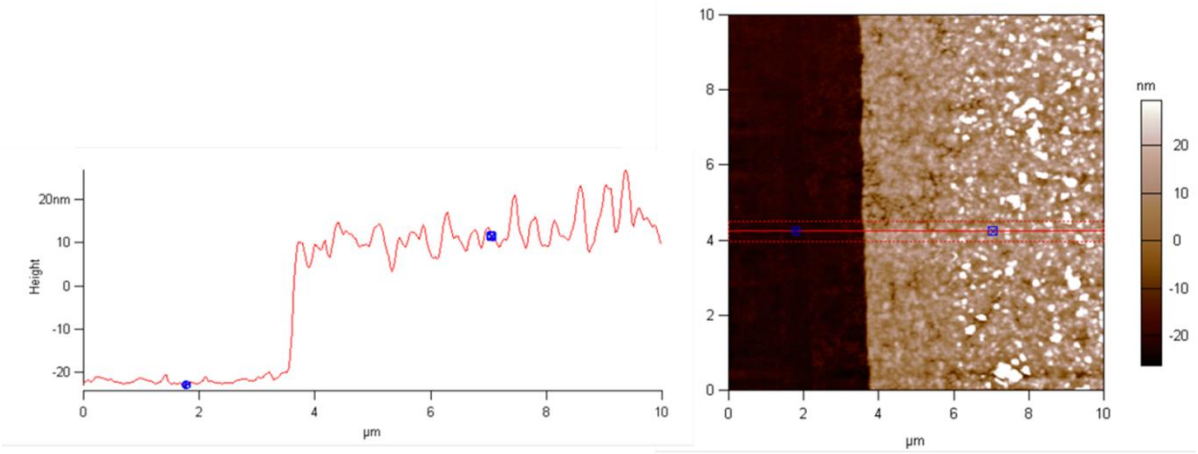


Figure 7. Cliché AFM de Zn-ADB (droite). Sonde de l'épaisseur du matériau (gauche).

b. Propriétés optiques

Une fois les structures caractérisées, des mesures photophysiques ont pu être réalisées sur les SurMOFs déposés sur des surfaces de quartz. La comparaison des spectres d'absorption de **Zn-DPP** et **Zn-ADB** avec leurs ligands respectifs confirme la présence de ces derniers au sein des MOFs. Dans les deux cas, les bandes d'absorption caractéristiques des transitions π-π^* sont élargies suite à l'immobilisation des molécules et sont légèrement décalées vers les basses énergies (Figure 8).

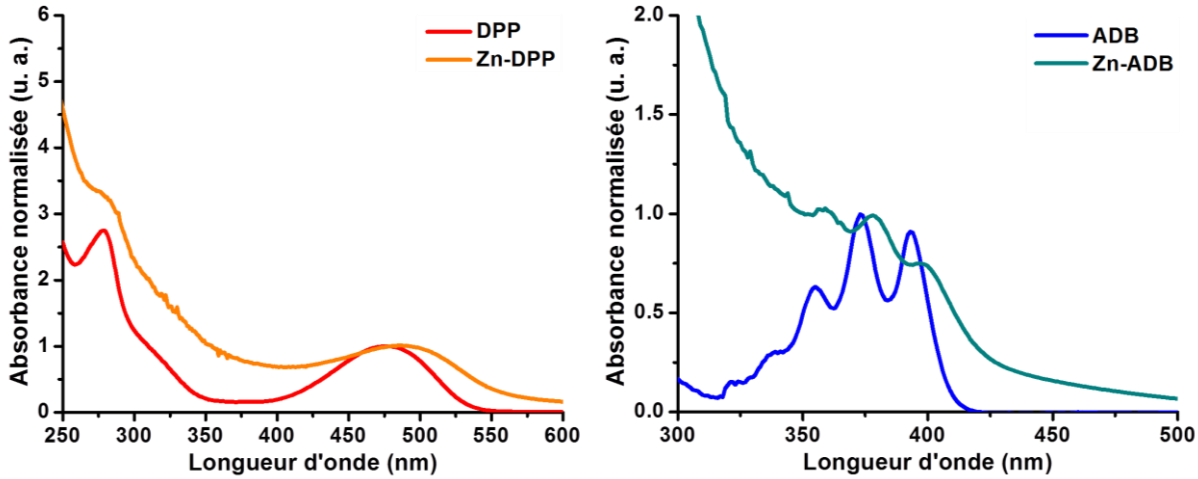


Figure 8. Comparaison des spectres d'absorption UV-vis dans l'éthanol pour ADB et dans le DMF pour DPP et dans le SurMOF immobilisé sur surface de quartz.

Le spectre d'émission de **Zn-ADB** (λ_{ex} = 380 nm) est différent de celui de l'**ADB** dans l'éthanol, on observe un élargissement du pic ainsi qu'un déplacement vers les plus hautes longueurs d'onde (Figure 9). Les déclins, enregistrés à l'aide d'une « streak camera » à 380 nm montrent la présence de deux états excités entraînant : une émission dite du monomère

(**ADB$_{MON}$**) présentant une longueur d'onde maximale vers 450 nm et un temps de vie d'environs 0.507 ns et une émission dite de l'excimère (**ADB$_{EX}$**) avec un maximum vers 500 nm et un temps de vie d'environ 4 ns. On remarque aussi que le déclin de l'excimère est moins rapide que celui du monomère (Figure 9).

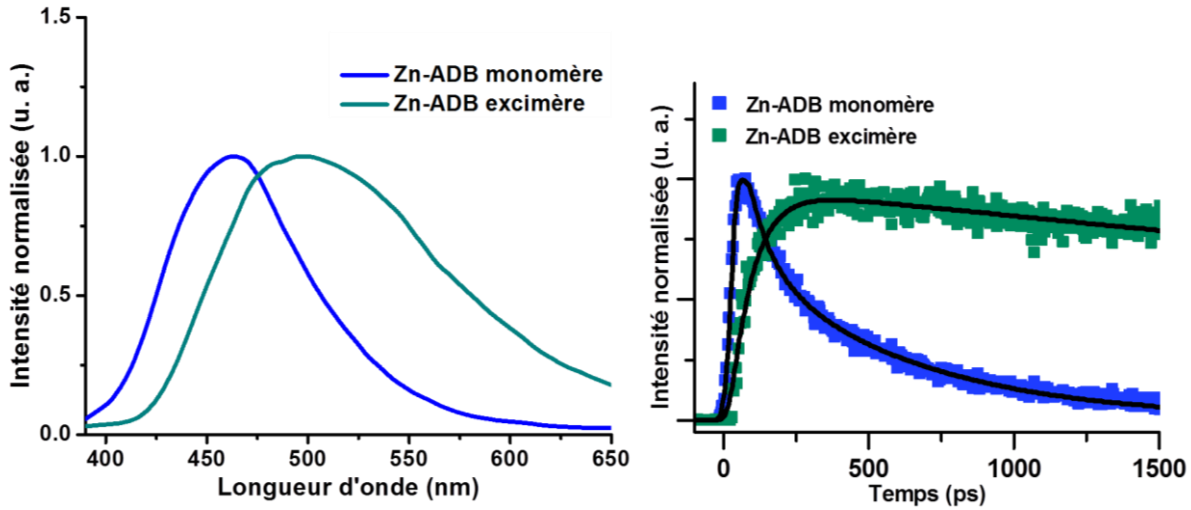


*Figure 9. Spectres d'émission de **Zn-ADB** sur quartz (gauche). Déclin des états excités (droite) obtenus à l'aide d'une résolution multi-variable des courbes obtenues par détection avec « streak camera » à 380 nm.*

Afin de mieux comprendre la formation de l'excimère des calculs ont été effectués au sein de l'équipe de Richards à l'Institut Technologique de Karlsruhe (KIT). En maintenant une distance inter-feuillet d'environ 6 Å, la géométrie des ligands ADB voisins a pu être optimisée et montre que la distance entre deux anthracènes voisins est de l'ordre de 4.2 Å. Cette distance paraît trop grande pour former des excimères[183–185] mais engendrerait plutôt des interactions faibles de types Van Der Walls. Cependant, le cœur anthracène possède suffisamment d'espace pour pouvoir effectuer une rotation sur lui-même. Lors de la simulation de cette dernière nous avons pu observer une réduction de la distance inter-anthracène. En effet une rotation de 10° entraîne une nouvelle distance de 3.4 Å suffisamment courte pour être compatible avec la formation d'excimères.

Des mesures de fluorescence à température variable, ont permis de confirmer ces résultats théoriques. L'intensité de fluorescence de **Zn-ADB** a été enregistrée de 300 K (~température ambiante) à 180 K (~-93 °C) (Figure 10). L'abaissement de la température diminue les phénomènes de désexcitation non-radiative, expliquant ainsi l'augmentation globale de l'intensité de luminescence. De plus, elle défavorise la rotation du cœur anthracène, diminuant ainsi la quantité d'excimères formés, ce phénomène est observable à l'aide de la bande à 450 nm, caractéristique du monomère, apparaissant à basse température. La présence de cette bande est une preuve que l'absence totale de rotation empêcherait la formation d'**ADB$_{EX}$**, laissant donc **ADB$_{MON}$** comme seule espèce émissive.

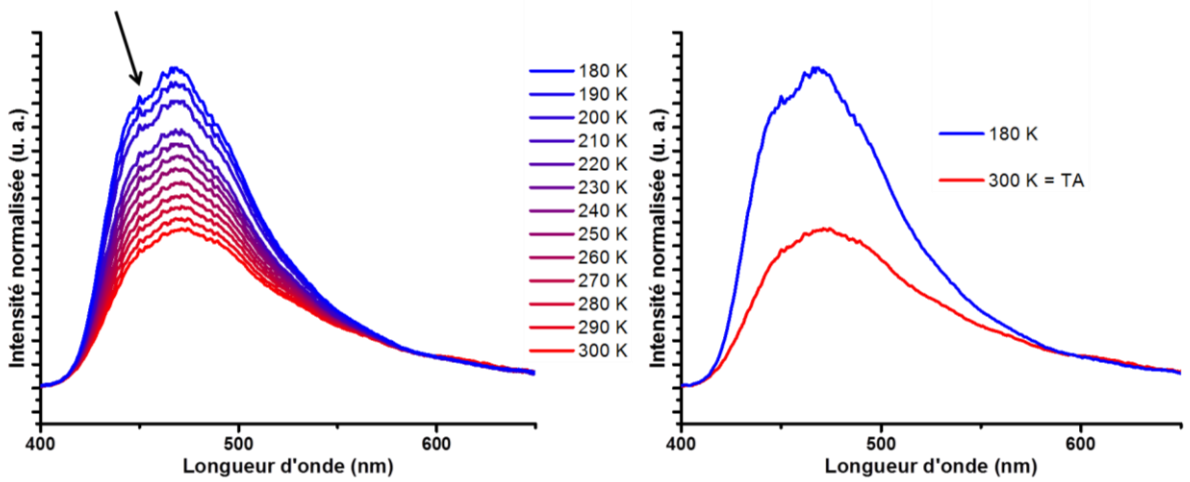


Figure 10. Spectres de fluorescence du SurMOF avec ADB mesurés à température variable. Avec un pas de 10K (gauche). Première et dernière mesures (300 et 180 K) (droite).

La possibilité d'effectuer cette rotation au sein des structures Zn-SurMOF-2 permet d'expliquer la formation de l'excimère et pourquoi l'**ADB$_{MON}$** peut évoluer vers la formation d'**ADB$_{EX}$** après excitation. La désactivation de l'état excité d'**ADB** au sein du matériau peut être résumée comme suit : 1) Absorption d'un photon pour former l'état excité **ADB$_{MON}$**. 2) Cet état peut alors retourner à l'état fondamental de manière radiative ou subir une rotation et former un excimère avec son ou ses voisins **ADB$_{EX}$**, dont l'énergie est plus basse. 3) Retour à l'état fondamental avec émission d'un photon depuis **ADB$_{EX}$** (Schéma 4).

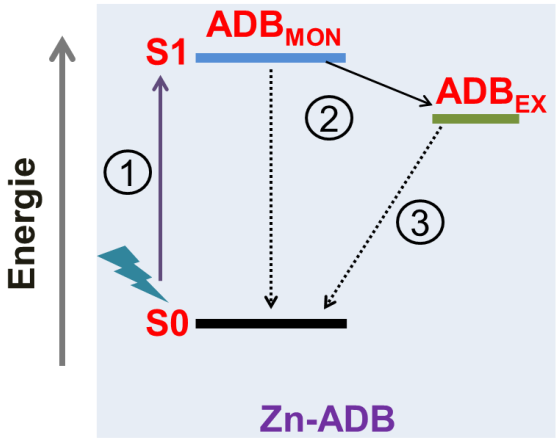


*Schéma 4. Processus de migration de l'énergie au sein de **Zn-ADB**.*

De manière intéressante, ces changements entraînent un meilleur recouvrement des spectres d'émission de **Zn-ADB$_{EX}$** et d'absorption de **DPP** (Figure 10). Dans le cas de structures dopées, la quantité de DPP introduite y est très faible et il est donc raisonnable de considérer que cette espèce n'est pas agrégée comme en solution. En revanche, l'espèce donneuse d'énergie (**Zn-ADB**) doit être considérée différemment car elle se trouve en concentration élevée dans le SurMOF. L'obtention d'une meilleure complémentarité

énergétique entre **Zn-ADB$_{EX}$** et **DPP** est un avantage certain pour l'efficacité du FRET au sein de structures Zn-SurMOF-2 à l'aide de nos systèmes (Figure 11).

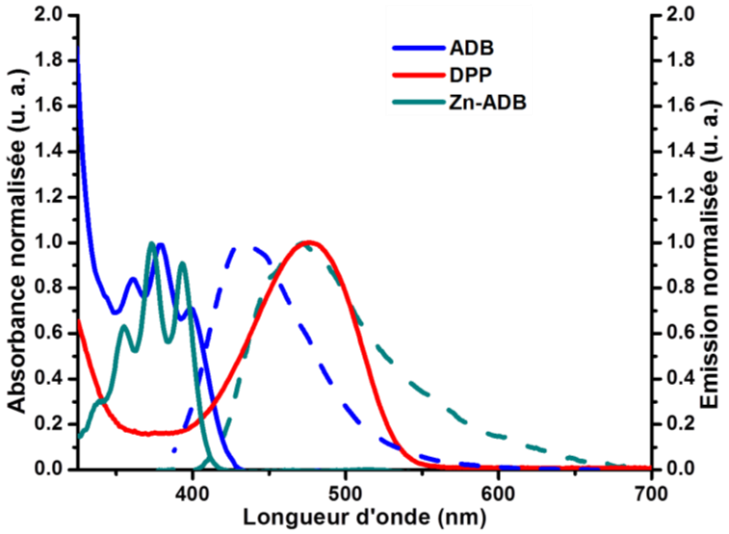


*Figure 11. Superposition des spectres d'absorption (traits plein) de **DPP**, **ADB** et **Zn-ADB** et d'émission (trait pointillés) de **Zn-ADB** et **ADB**.*

2) Transfert d'énergie au sein de structures Zn-SurMOF-2

a. Hiérarchisation du donneur et de l'accepteur au sein du matériau

Comme évoqué dans les premiers chapitres, l'idée générale du projet s'inspire de la photosynthèse et, notamment ; de l'effet d'antenne au sein des matériaux grâce à une absorption panchromatique et un transfert d'énergie monodirectionnel dirigé vers les couches supérieures. Les structures « MOF-sur-MOF » paraissent les plus adaptées pour réaliser ces objectifs. Nous avons alors commencé notre étude en nous basant sur ces architectures. Pour cela, nous avons synthétisé des SurMOFs constitués de deux couches différentes avec une première composée de **Zn-ADB** dopé à 3% par du DPP (**3DPP@Zn-ADB**), et d'une couche supérieure constituée seulement de **Zn-ADB** avec une épaisseur *d* variable (8, 16, 25 et 50 cycles de déposition). Grâce à la relation nombre de cycles / nombre d'unités ADB discutée en partie III.1.a, nous pouvons alors estimer le nombre d'unités donneuses ajoutées au-dessus du centre de piégeage d'énergie. De cette manière, nous avons pu estimer le nombre d'unité **ADB** que l'énergie peut « visiter » avant d'être piégée par **DPP** (Figure 12).

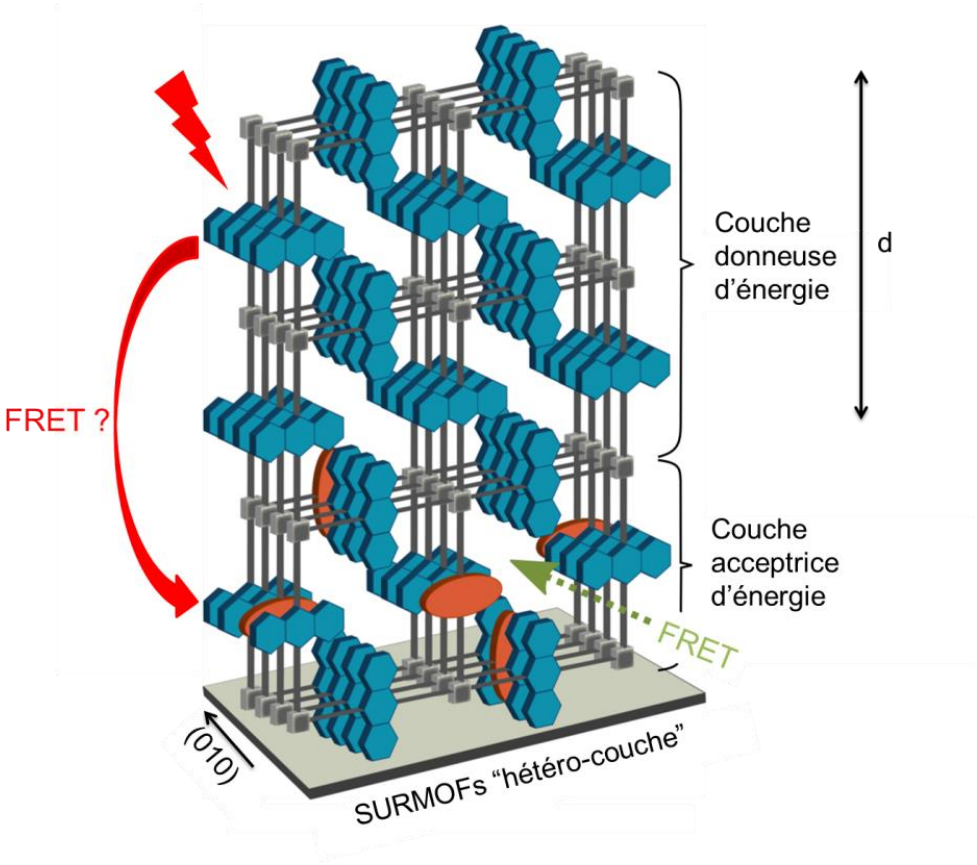


Figure 12. Représentation schématique des structures "hétéro-couches".

Le choix de la composition de la couche inférieure n'est pas anodin et nous permet de nous affranchir de deux problèmes liés à l'utilisation d'une couche constituée seulement de **Zn-DPP**. Dans un premier temps, tout comme pour les cNDIs et cPDIs, des interactions inter-chromophoriques ont été identifiées au sein de ces SurMOFs et altèrent les propriétés photophysiques, rendant leur interprétation plus compliquée. L'utilisation de structures dopées ayant déjà fait leurs preuves pour s'affranchir de cette agrégation lors de l'étude de transfert d'énergie dans les chapitres précédents, nous avons fait le choix de doper la couche en accepteur. Dans un second temps, cette composition nous permet de nous affranchir des phénomènes d'échanges de ligands à l'interface entre les deux couches. En effet, dans le cas de l'utilisation d'une couche purement constituée de **Zn-DPP**, le dépôt de la couche supérieure entrainerait inévitablement la formation d'une troisième couche indésirable mélangeant **Zn-DPP**, **DPP**, **Zn-ADB** et **ADB**. Cette interface dont on ne peut contrôler la composition risque d'induire des phénomènes non anticipés et peu reproductibles, faussant alors les résultats et empêchant leur rationalisation (Figure 13).

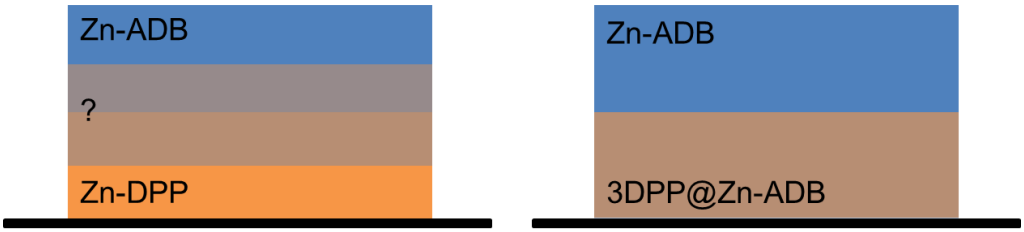


*Figure 13. Représentation schématique des hétérostructures. Avec une couche inférieure constituée uniquement de **Zn-DPP** (gauche) et de **3DPP@Zn-ADB** (droite).*

Dans un premier temps, la diffraction des rayons X hors du plan sur **3DPP@Zn-ADB** permet de confirmer que l'introduction du DPP au sein de la couche inférieure n'apporte aucun changement structural. Ensuite, la diffraction des rayons X du matériau « MOF-sur-MOF » prouve que même lors du dépôt de 16 couches de **Zn-ADB** au-dessus de **3DPP@Zn-ADB**, le SurMOF obtenu présente une orientation préférentielle et reste cristallin. Ces ligands étant isostructuraux, il est attendu qu'un seul pic de diffraction soit identifié pour les plans (00l) (Figure 14).

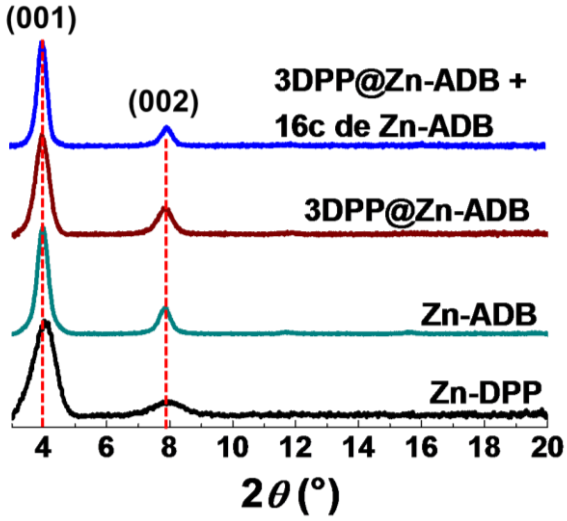


Figure 14. Diagramme de diffraction des rayons X.

Une fois les structures obtenues et identifiées, nous avons réalisé les spectres d'émissions après excitation de **Zn-ADB** (λ_{ex} = 380 nm) présent au sein des différents matériaux obtenus. On observe que l'intensité de l'émission de **DPP** (λ_{em}^{max} = 560 nm) diminue en fonction de l'épaisseur de la couche supérieure. Dès lors que 8 cycles de dépôt (~3 unités **ADB**) sont effectués cette intensité diminue de plus de 50%, la présence d'une couche constituée d'environ 15 unités **ADB** réduit cette dernière de 75%. De plus, des mesures de luminescence résolue dans le temps ont révélées que les temps de vie de l'état excité du donneur au sein du matériau augmentaient et devenait de plus en plus proche de

celui de **Zn-ADB** quand l'épaisseur de la couche supérieure augmentait, suggérant une disparition du piégeage de **Zn-ADB** par le **DPP** (Figure 15).

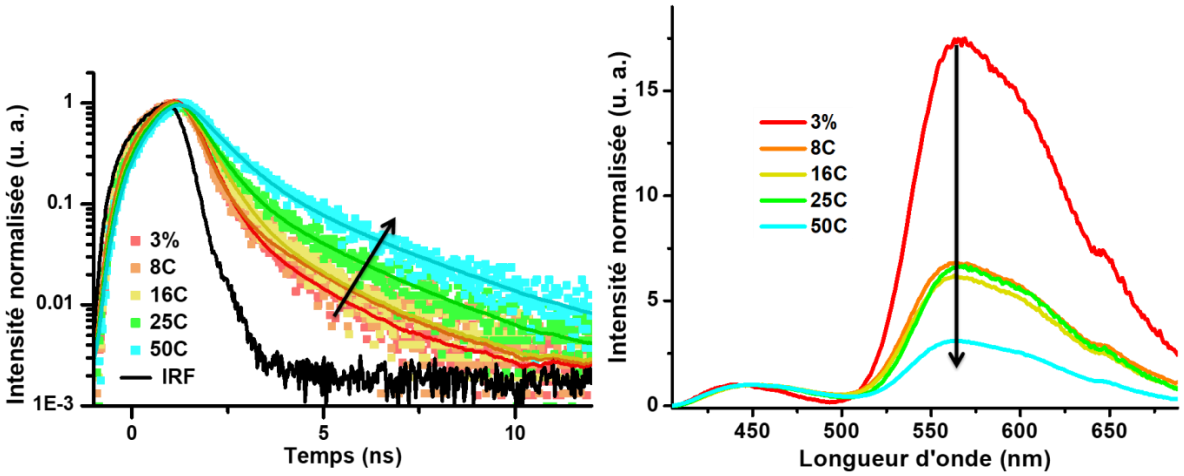


Figure 15. Spectres d'émission résolus dans le temps (gauche) et d'émission stationnaire (droite) enregistrés à 380 nm des différentes structures « MOF-sur-MOF ».

A l'aide des calculs effectués dans l'équipe de Richards, l'efficacité du piégeage d'**ADB_{MON}** et **ADB_{EX}** par l'accepteur en fonction de l'épaisseur de la couche supérieure a pu être estimée. Pour cela, nous avons commencé par calculer en détail les différents paramètres (distance, directionnalité et efficacité) du transfert d'énergie dans **3DPP@Zn-ADB** (c'est-à-dire, avec d = 0). La théorie en lien avec les calculs effectués allant bien au-delà du sujet de cette thèse, les concepts abordés y seront simplifiés.

Dans un premier temps, la méthode « Monte Carlo » a été utilisée. Ce modèle statistique permet de connaître le nombre de sites « visités » par les états excités (**ADB_{MON}** et **ADB_{EX}**) durant leur temps de vie et ainsi de simuler des transferts d'énergie dans plusieurs directions de l'espace. Il est utile de préciser que cette méthode permet aussi l'introduction de contraintes permettant de simuler des transferts d'énergie dans des systèmes plus complexes présentant des directions préférentielles de migration de l'énergie.

Lorsque l'on simule une diffusion isotrope dans les trois directions [001], [100] et [010] où (010) représente la direction de l'empilement des ligands ADB (direction parallèle au substrat), on voit alors que l'énergie véhiculée par **ADB_{MON}** visite en moyenne 2 ligands selon les directions [001] et [100] et 7 selon [010]. Pour **ADB_{EX}**, présentant un temps de vie plus long, 5 ligands sont visités selon [001] et [100] et 21 selon [010]. En prenant en compte la géométrie de nos systèmes (a = 2.21 nm et distance interfeuillet, d_{if} = 0.6 nm). On peut estimer que l'énergie transportée par **ADB_{MON}** et **ADB_{EX}** parcourt respectivement environ 5 et 12 nm, dans n'importe quelle direction de l'espace (Figure 16).

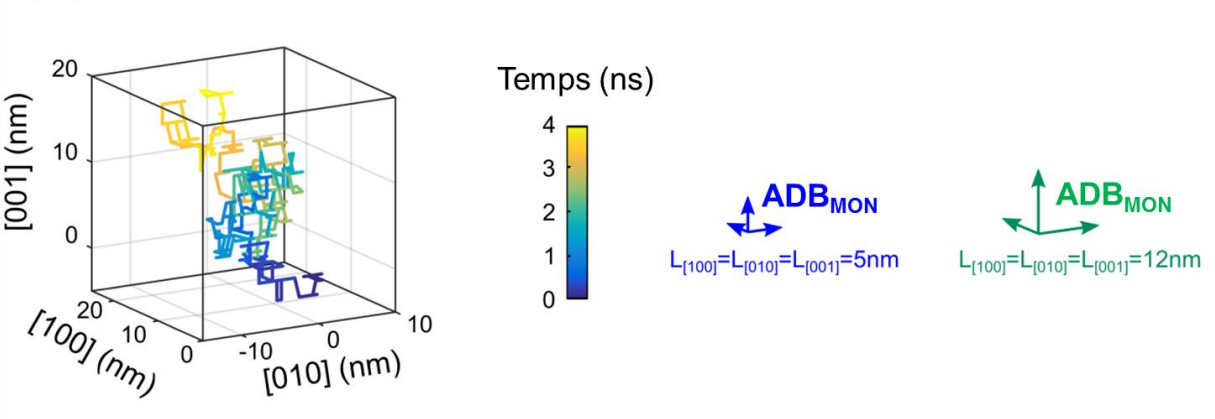


*Figure 16. Résultats obtenus à l'aide de la méthode "Monte Carlo" sur les systèmes **3DPP@Zn-ADB**.*

Evidemment, ces mesures négligent complètement l'influence de la distance entre les ligands sur l'efficacité du transfert d'énergie. Pourtant d'après le mécanisme de type Förster, la migration sera favorisée selon la direction [010] car la distance séparant deux ligands y est fortement réduite.

Dans un second temps, nous avons étudié et calculé les phénomènes de transferts d'énergie intervenant au sein de **3DPP@Zn-ADB** en prenant en compte la formation et les temps de vie d'**ADB_{MON}**, d'**ADB_{EX}** ainsi que leurs transferts d'énergie vers **DPP**. Ainsi, nous avons pu estimer l'efficacité du piégeage de l'énergie au sein de cette structure dopée. Le schéma 5 illustre les différents phénomènes de désactivation prenant place au sein de **3DPP@Zn-ADB**.

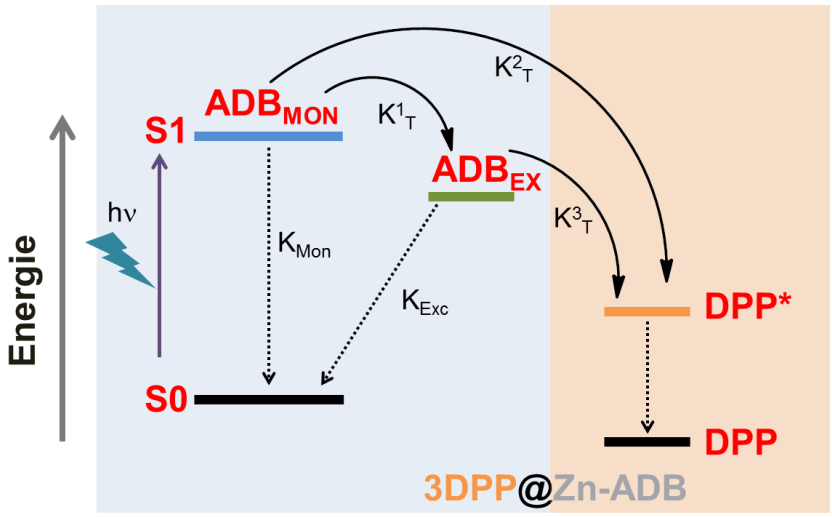


*Schéma 5. Processus de désactivation au sein de **3DPP@Zn-ADB**.*

A l'aide de la décroissance du signal de la fluorescence d'**ADB_{EX}** au sein de **3DPP@Zn-ADB** (Figure 15) et des mesures réalisées sur **ADB_{MON}** et **ADB_{EX}** (Figure 9) l'équipe de Richards a pu extraire l'efficacité de chacun de ces processus. En utilisant ces données, l'efficacité du piégeage de l'énergie en fonction de l'épaisseur de la couche

supérieure a pu être déterminée (Figure 17). Ces calculs font partie d'un travail de thèse, actuellement réalisé par Marius Jakoby au KIT.

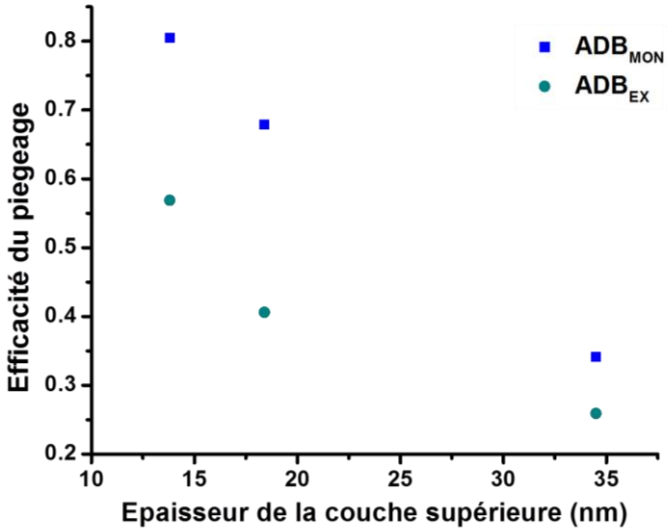


Figure 17. Evolution de l'efficacité du piégeage en fonction de l'épaisseur de la couche supérieure.

Sans surprise, on remarque une diminution de cette efficacité lorsque l'épaisseur de la couche du donneur augmente. De manière très intéressante, on note une différence importante entre l'efficacité du piégeage d'**ADB$_{MON}$** et d'**ADB$_{EX}$** qui se révèle être meilleure dans le cas du monomère, reflétant alors une meilleure mobilité de l'énergie véhiculée par cette espèce vers le DPP dans le plan perpendiculaire au substrat. Grâce à la relation épaisseur / nombre d'unité ADB définie précédemment, on remarque que l'énergie véhiculée par **ADB$_{MON}$** est transférée de manière efficace sur une dizaine d'unités **ADB**, alors que pour **ADB$_{EX}$** cette efficacité se trouve déjà fortement diminuée dès 6 unités dans la direction de croissance du matériau.

Ces observations montrent qu'après excitation du donneur en surface il est très difficile pour l'exciton de migrer sur une grande distance jusqu'à un accepteur localisé dans les couches inférieures. La différence d'efficacité du piégeage entre les deux espèces met en avant une meilleure mobilité de l'énergie transportée par le monomère dans les plans bidimensionnels, reflétant une migration de l'énergie plutôt isotrope pour **ADB$_{MON}$** et anisotrope dans le cas d'**ADB$_{EX}$**.

Au vu de ces résultats, il apparaît clairement que les deux espèces émissives présentes au sein du matériau se comportent différemment. Afin de pouvoir étudier plus en détail les phénomènes de transfert d'énergie au sein de Zn-SurMOF-2, nous avons continué nos études sur des structures dopées qui devraient nous permettre d'étudier préférentiellement les transferts d'énergie entre deux chromophores voisins selon le plan (010).

b. Répartition statistique de l'accepteur d'énergie

Pour examiner le transfert d'énergie de **Zn-ADB** vers le **DPP** selon le plan (010), nous avons construit six matériaux en variant la proportion de ligand DPP au sein de la solution servant à la synthèse du SurMOF. La concentration en DPP allant de 0.1, 0.2, 0.5, 1, 3 et 6% de la concentration en ADB. De cette manière, nous avons pu doper le matériau donneur d'énergie (**Zn-ADB**) en y répartissant statistiquement l'accepteur d'énergie (**DPP**). Nous postulons également que la quantité d'accepteurs immobilisés dans le SurMOF évolue de manière linéaire avec la concentration en DPP de la solution utilisée durant la synthèse. (Figure 18).

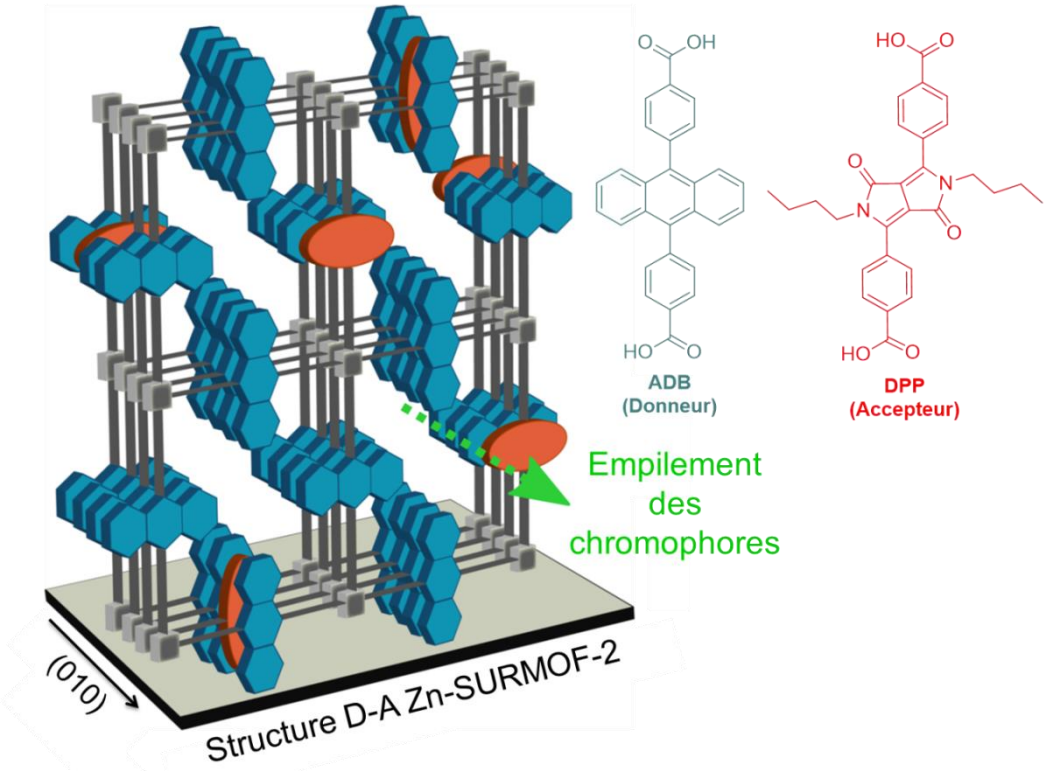


Figure 18. Représentation des structures D-A Zn-SurMOFs-2 étudiées.

Tout comme le laissaient supposer les résultats des diffractions des rayons X de **Zn-ADB**, **Zn-DPP** ainsi que des structures « MOF-sur-MOF », l'introduction du **DPP** au sein de **Zn-ADB** n'entraîne aucun changement structural. Ces deux ligands étant isostructuraux et de même taille, aucun pic de diffraction supplémentaire n'est observé lors de l'analyse des structures des matériaux dopés. L'augmentation de l'absorbance entre 450 et 500 nm confirme l'apparition du dopant DPP au sein du matériau (Figure 19).

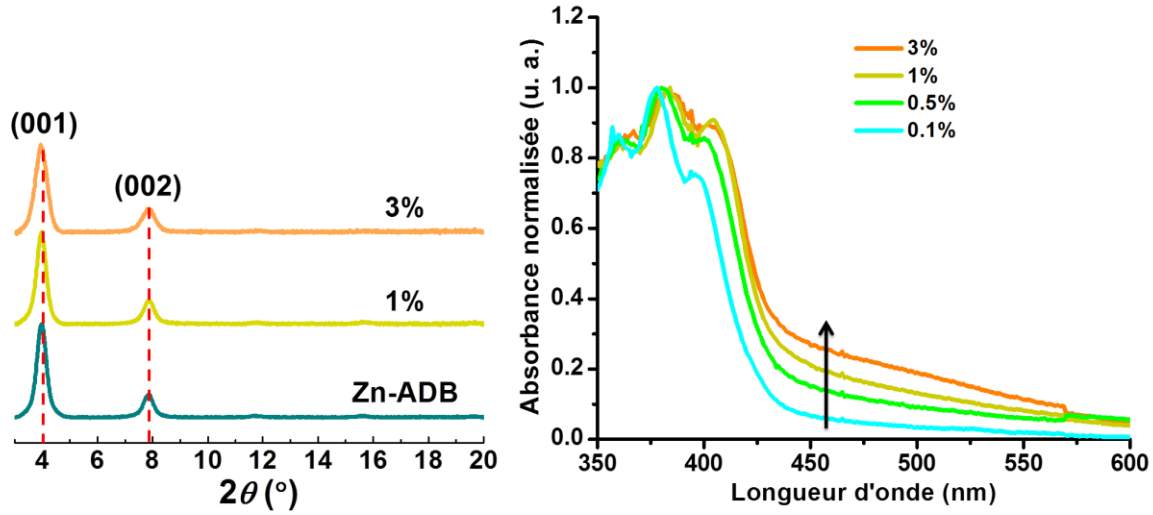


Figure 19. Analyses réalisées sur les différentes structures dopées. Diffraction des rayons X hors du plan (gauche). Spectre d'absorption UV-vis (droite).

Les spectres d'émissions (λ_{ex}= 380 nm) de ces SurMOFs montrent qu'avec l'augmentation de la concentration en DPP, l'émission du donneur (λ_{em}^{max} = 450 nm) diminue et celle de l'accepteur (λ_{em}^{max} = 560 nm) augmente (Figure 20). On remarque que dès l'introduction d'une faible quantité de DPP la quasi-totalité de l'émission du donneur est piégée. Enfin, les spectres d'excitations à 560 nm (émission du DPP) indiquent que dès l'introduction de 0.1% de DPP, le principal responsable de cette émission n'est pas le **DPP** mais **Zn-ADB** comme le suggère la présence des bandes caractéristique de cette espèce à 380 nm. Ces mesures reflètent un transfert d'énergie très efficace de l'ADB vers le DPP. En présence de DPP, on remarque aussi un déplacement hypsochrome de l'émission résiduelle de l'ADB, indiquant que **ADB_{EX}** transfert son énergie de manière plus efficace. En effet, ce déplacement n'aurait pas eu lieu si **ADB_{MON}** participait à part égale au piégeage (Figure 20).

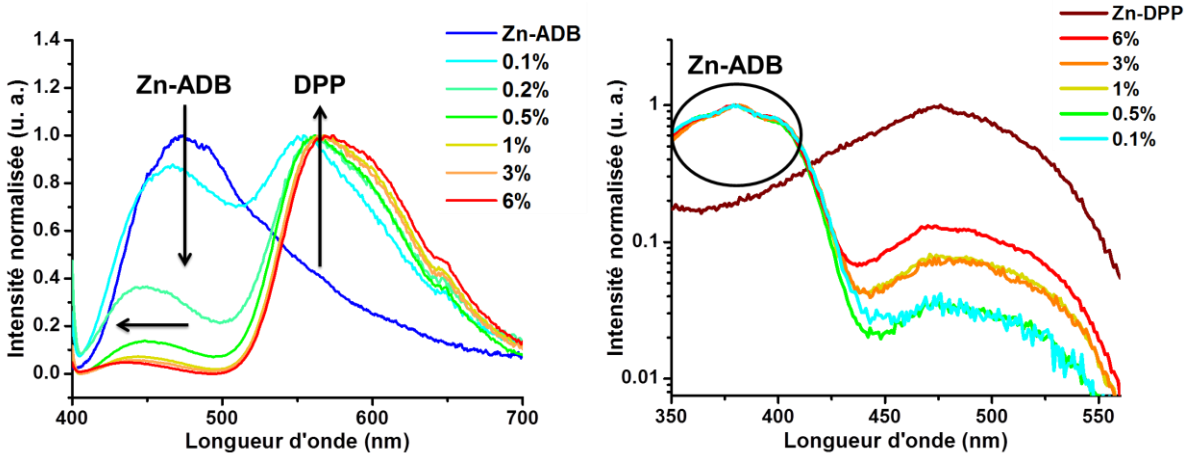


Figure 20. Spectres d'émission (λ_{ex} = 380 nm) (gauche) et spectre d'excitation (λ_{ex} = 560 nm) (droite) réalisés sur les différentes structures dopées.

Ces mesures indiquent clairement que c'est l'état excité **ADB_{EX}** qui est principalement impliqué dans le transport de l'énergie vers l'accepteur DPP. Ces observations ont été confirmées par un comptage de photon unique corrélé dans le temps (Time Correlated Single Photon Counting, TCSPC) mesuré à 476 nm. En effet, on remarque que lorsque la concentration en DPP augmente, le temps de vie de l'état **ADB_{EX}** raccourcit. Cette diminution est liée au transfert d'énergie de plus en plus conséquent du donneur vers l'accepteur dont la concentration augmente au sein du matériau (Figure 21).

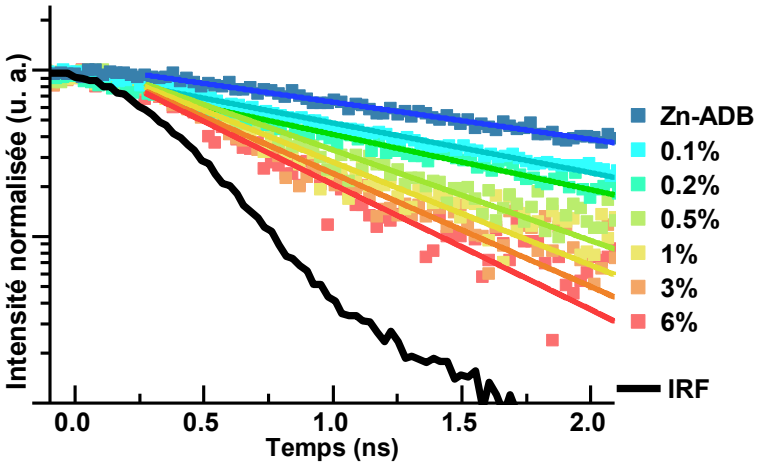


Figure 21. Déclin de l'état excité des différents matériaux dopés.

Tout comme pour les structures « MOF-sur-MOF », l'équipe de Richards a pu extraire et calculer l'efficacité du piégeage de l'énergie dans les différents matériaux réalisés afin d'en tirer un graphique représentant cette efficacité en fonction de la concentration de DPP introduit dans le matériau (Figure 22).

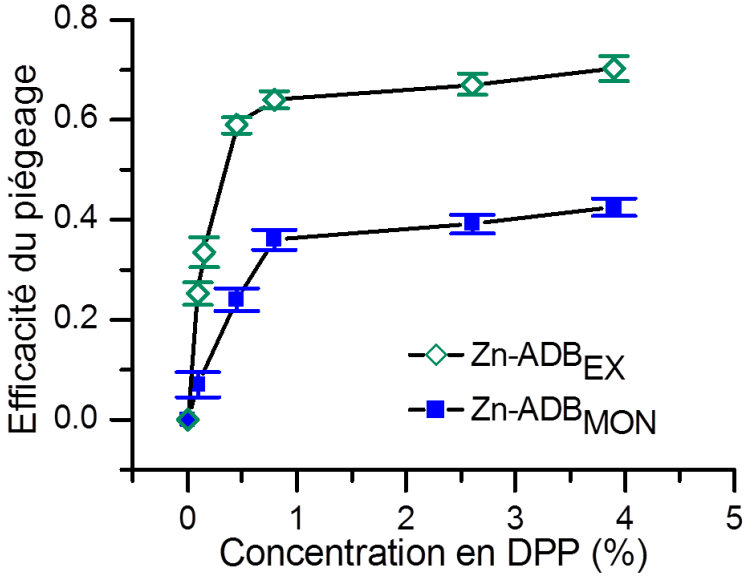


Figure 22. Représentation de l'efficacité du piégeage en fonction de la concentration en DPP.

Sans surprise, l'efficacité du piégeage augmente lorsque le DPP est de plus en plus présent au sein du matériau, mais de manière intéressante, on remarque un plateau dès l'introduction de 1% de DPP, confirmant la très bonne efficacité du transfert d'énergie. Contrairement aux structures « MOF-sur-MOF », l'énergie semble être mieux véhiculée par $\mathbf{ADB_{EX}}$ que par $\mathbf{ADB_{MON}}$ dans ce type de structure. Au vu de la répartition des ligands dans ces matériaux et de la diminution du temps de vie des espèces émissives en fonction de la quantité d'accepteur présent en leur sein, il paraît assez évident que le piégeage de l'énergie se fait par un accepteur voisin dans le plan parallèle au substrat (010). Ces études montrent alors une différence de comportement entre les deux états excités de l'ADB, mettant en avant un transfert préférentiel de l'énergie par les espèces excimères dans le plan d'empilement des chromophores, confirmant l'hypothèse d'un transfert anisotrope pour l'énergie véhiculée par l'état $\mathbf{ADB_{EX}}$.

IV. Introduction d'un piégeur par modification post-synthétique

1) Introduction

La modification post-synthétique (PSM) permet d'altérer les propriétés physiques d'un MOF en le fonctionnalisant à l'aide de diverses molécules par le biais de groupements réactifs introduit préalablement au sein du MOF au travers d'un ligand portant de tels groupements[186,187] (Figure 23). Elle permet donc d'introduire des molécules telles que des catalyseurs[188], des agents de contraste[189] ou de libérer certaines fonctions par déprotection[190].

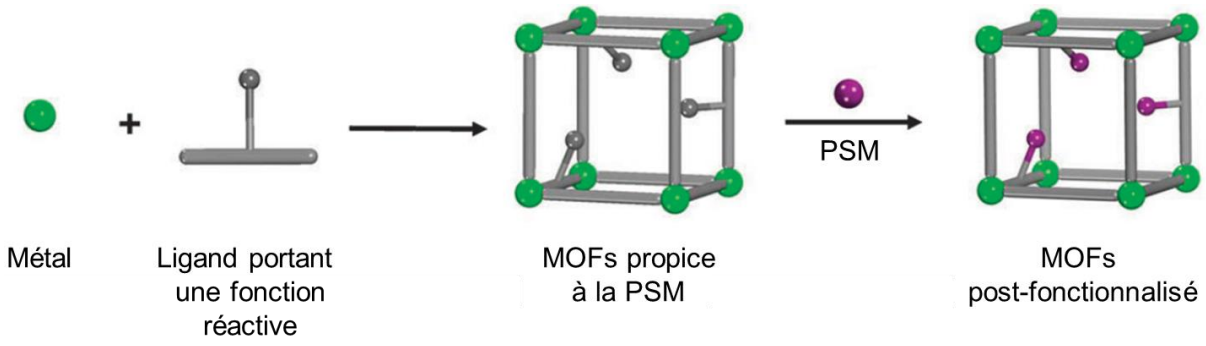


Figure 23. Principe de la PSM (adaptée de la réf. 187).

L'une des modifications chimiques les plus courantes pour la PSM repose sur la réaction « click »[191,192], aussi connue sous le nom de cyclo-addition de Huisgen entre un azoture et un alcyne terminal[193] (Figure 24). Ce type de réaction est catalysé la plupart du temps par un dérivé de cuivre (I) et elle conduit à la formation d'un cycle triazole (Figure 24).

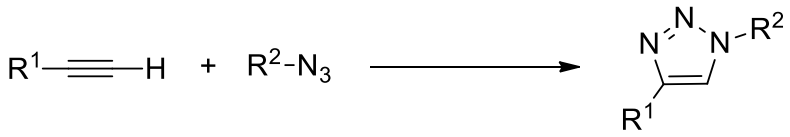


Figure 24. Schéma général d'une cyclo-addition de Huisgen.

La réaction « click » présente plusieurs avantages quant à sa réalisation sur les SurMOFs. Une méthode sans catalyseur, mettant en jeu des alcynes particulièrement réactifs et en utilisant seulement un apport d'énergie sous forme thermique afin de réaliser la cyclisation a été développée[194]. De cette manière aucun réactif hormis le solvant n'est utilisé. En plus de passer outre une étape de purification comme une recristallisation ou une colonne de chromatographie, impossibles sur les SurMOFs, cette méthode permet d'éviter de mettre nos matériaux en présence de cuivre, ce qui pourrait induire un échange de métal, et par conséquent modifier les propriétés du SurMOF.

De manière générale, l'un des réactifs se trouve en tant que ligand immobilisé dans un MOF alors que l'autre est en solution. L'avancement de la réaction peut être contrôlé par IRRAS (*Infra-Red Reflexion Absorption Spectroscopy*), dans ce cas, il est nécessaire de synthétiser les SurMOFs sur des substrats d'or. Lors du greffage d'un chromophore, l'avancement peut aussi être contrôlé par absorption UV-vis. Ici, le porteur de la fonction azoture sera le **DPP-N_3** synthétisés en 4 étapes à partir du synthon **IV-1** (Figure 25). Dans un premier temps, l'agent à cliquer sera le triméthyloléthane tripropiolate **C**. Cette molécule commerciale ayant déjà fait ses preuves quant aux réactions click sur des SurMOFs[195–197] permettra de vérifier la faisabilité de cette synthèse sur ce genre de substrat. Ensuite, un accepteur d'électron de la famille des NDIs sera utilisé. Comme évoqué dans le chapitre II, cette famille de molécules se prête très bien à cette application car le potentiel de réduction de certains NDIs est bas et la signature spectrale des radicaux anioniques générés est très caractéristique[124]. Par ailleurs, la présence de fonctions carbonyles en amont des liaisons triples permet de les appauvrir en électrons, les rendant ainsi suffisamment réactive pour réaliser selon la cyclo-addition de Huisgen sans catalyseur (cas des réactifs **C** et **D** Figure 25).

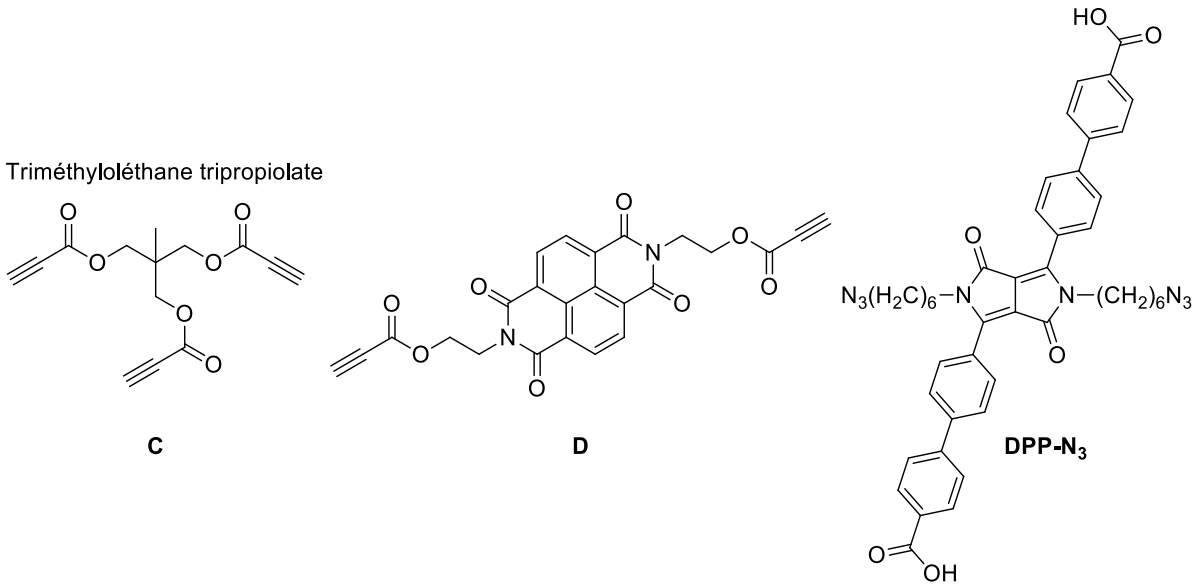


*Figure 25. Structure des deux alcynes vrais utilisés lors de réactions click sur le SurMOF.avec le **DPP-N_3**.*

En se fondant sur cette méthode de post-fonctionnalisation par réaction « click », l'introduction d'un accepteur d'électron va être envisagée pour étudier, dans un SurMOF, le transfert de charge photoinduit du DPP vers le NDI.

2) Synthèse

A partir du synthon **IV-1**, une étape d'alkylation permet d'introduire les chaines hexyles terminées par des atomes d'iodes. Le faible rendement de cette étape (35%) est dû aux mêmes limitations exposées lors de la synthèse de **IV-2** (Schéma 6).

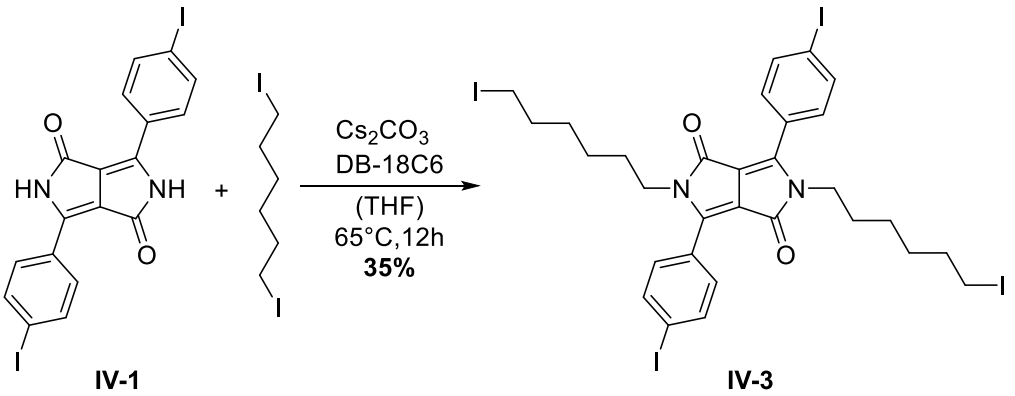


*Schéma 6. Alkylation de **IV-1** pour obtenir **IV-3**.*

Ensuite, un couplage de Suzuki-Miyaura en présence du pinacolborane **B** a permis d'introduire la fonction de coordination protégée sur sa forme d'ester *tert*butyllique. Tout comme pour les ligands rylènes, cette stratégie permet d'obtenir un précurseur soluble et purifiable selon les méthodes classiques (Schéma 7).

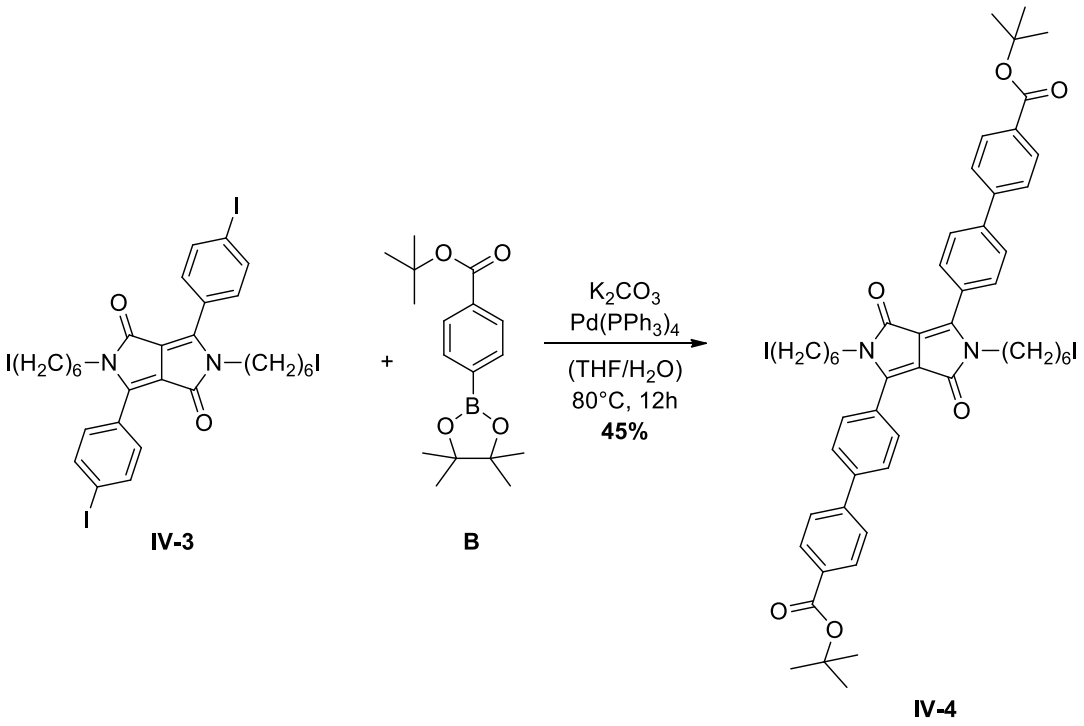


*Schéma 7. Couplage de Suzuku-Miyaura sur **IV-3**.*

Le pinacolborane **B** n'étant pas commercial, une simple étape de borylation du dérivé ester bromé **A** commercial permet son obtention avec de très bons rendements (Schéma 8).

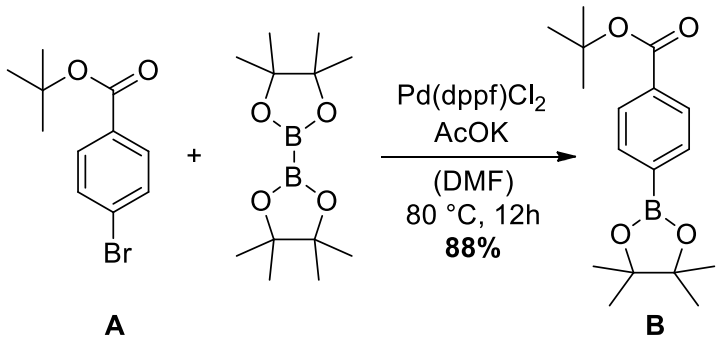


Schéma 8. Synthèse du pinacolborane nécessaire à la réaction de Suzuki-Miyaura.

L'introduction des fonctions azotures nécessaires à la réaction de Huisgen se fait par substitution nucléophile de l'atome d'iode avec NaN_3 sur le DPP **IV-4**. Enfin, l'hydrolyse des esters en présence de TFA permet d'obtenir le ligand **DPP-N_3** souhaité (Schéma 9).

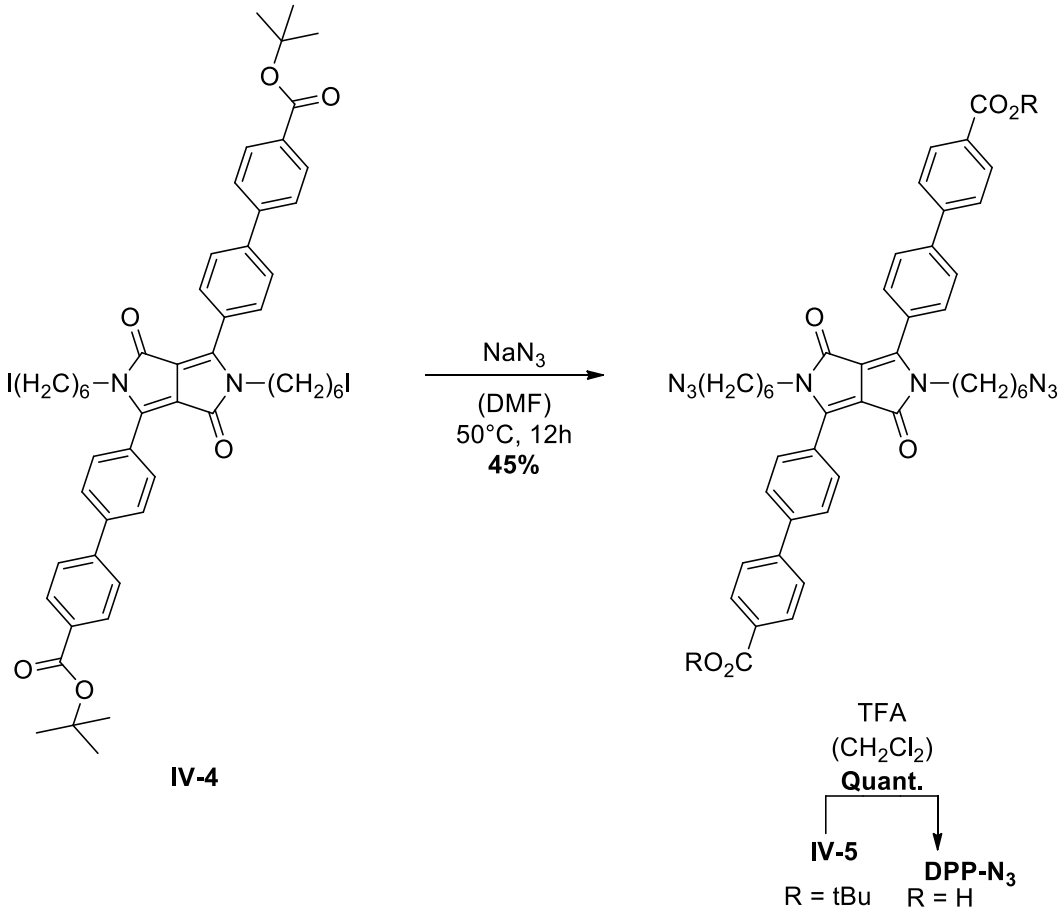


*Schéma 9. Synthèse du ligand **DPP-N$_3$**.*

3) Conception et étude de SurMOFs

Le SurMOF à partir de **DPP-N$_3$** a été synthétisé dans les mêmes conditions que **Zn-DPP** avec 50 cycles de dépôt, sur des surfaces auto-assemblées d'or (Au-SAMs) fonctionnalisées par l'acide mercaptohexadecanoïque (MHDA) (Cf. Chapitre I). La diffraction des rayons X hors du plan met en avant un pic de diffraction à 2.85°, donnant un paramètre de maille de 31 Å, en parfait accord avec la taille du ligand. Encore une fois, il nous paraît clair que les structures obtenues sont de type Zn-SurMOF-2 (Figure 26).

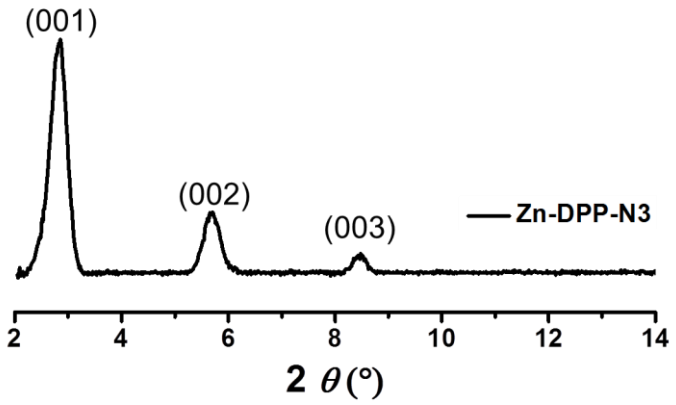


*Figure 26. Diffraction des rayons X hors du plan de **Zn-DPP-N$_3$**.*

Les mesures de spectroscopie d'absorption infrarouge par réflexion de **Zn-DPP-N$_3$** (Figure 27) ont mis en avant les bandes suivantes : 3000 cm^{-1} (νCsp3-H), 2100 cm^{-1} (δN_3), 1600 cm^{-1} (νC=O des carboxylates coordinnés) et une bande de faible intensité aux alentours de 1700 cm^{-1} caractéristique du groupe carbonyle des fonctions lactames portées par le DPP.

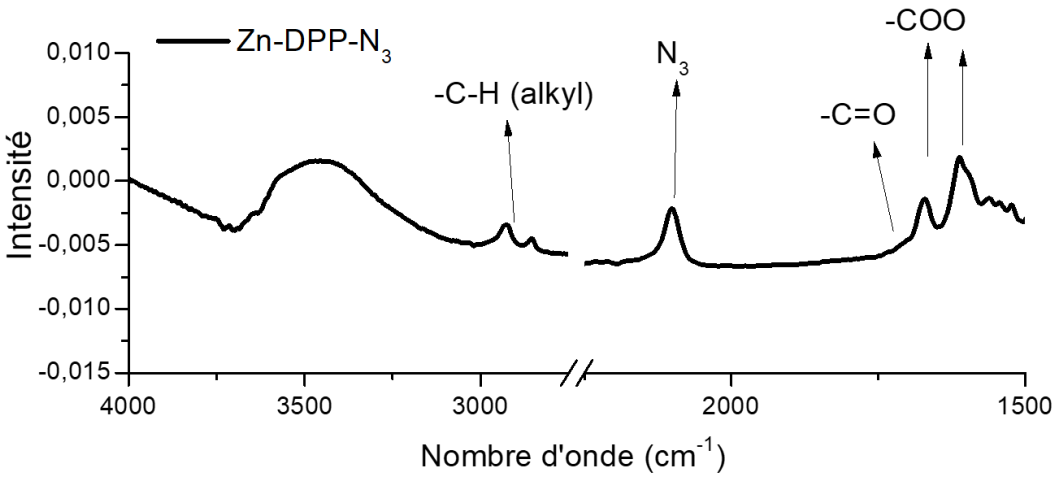


*Figure 27. Spectre d'absorption infra-rouge de **Zn-DPP-N$_3$**.*

Le SurMOF ainsi obtenus a été placé dans une solution de **C** à 0.04 mol.L^{-1} dans le toluène à 90°C pendant une semaine afin de conduire la réaction de cyclisation de Huisgen. L'avancement de la réaction a été suivi par IRRAS (Figure 28). On remarque que l'intensité de la bande d'élongation des fonctions azotures a diminuée et que celle de la bande aux alentours de 1700 cm^{-1} (caractéristique des fonctions lactames du DPP, mais aussi des fonctions esters portés par **C**) a augmentée. Ces premiers résultats mettent en avant un succès de la réaction click, bien que le taux de greffage soit pour le moment impossible à estimer.

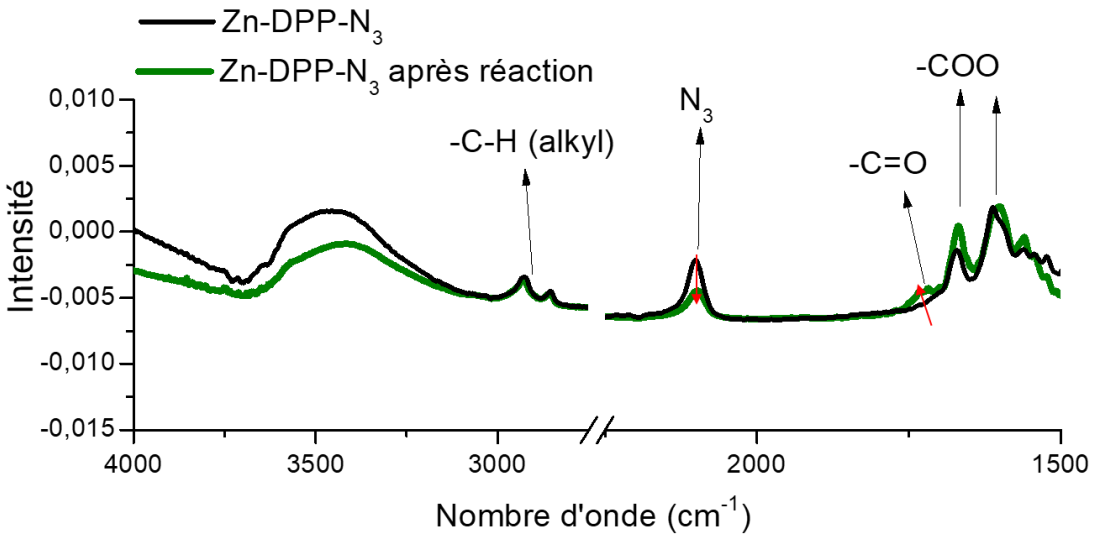


*Figure 28. Spectre d'absorption infra-rouge de **Zn-DPP-N$_3$**. Avant réaction de click (noir). Après une semaine de réaction (vert).*

Une fois le succès de la réaction click confirmé, la même réaction a été conduite en utilisant cette fois-ci **D** comme agent de greffage. Les mesures IRRAS sont en cours de réalisation, mais le spectre d'absorption du matériau obtenu (**D@Zn-DPP-N$_3$**) est encourageant. En effet, on remarque l'apparition des bandes caractéristiques de la partie NDI de **D** (350 nm) après 7 jours de réaction (Figure 29).

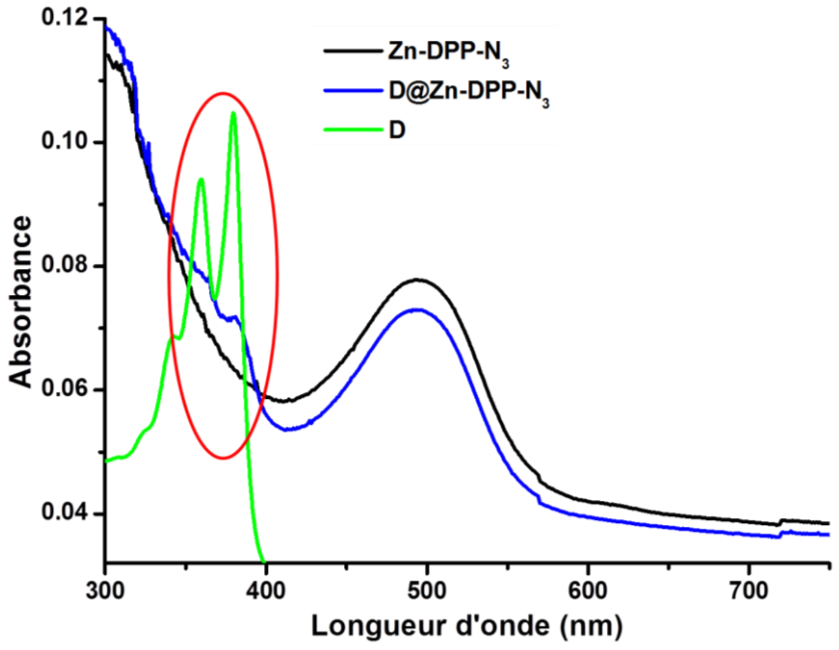


*Figure 29. Spectres d'absorption UV-visible de **D** en solution dans le DMF (vert) et de **Zn-DPP-N$_3$** sur quartz avant (noir) et après réaction click avec **D** (bleu).*

D@Zn-DPP-N$_3$ a ensuite été irradié sous une lampe UV (λ_{ex} = 365 nm) et son spectre d'absorption a été mesuré après 2 et 4 heures d'irradiation. On remarque alors l'apparition des deux bandes caractéristiques du NDI mono-réduit ($NDI^{\bullet-}$) à 450 et 650 nm.

L'apparition de la bande à 650 nm ne doit pas être confondue avec celle caractéristique du DPP oxydé ($DPP^{\bullet+}$) située à la même longueur d'onde[198,199] car, contrairement à $NDI^{\bullet-}$, cette espèce possède un temps de vie très court et ne peut donc être observée que par spectroscopie d'absorption transitoire ou par spectroélectrochimie. Après irradiation, ce SurMOF a été conservé dans le noir pendant trois jours, et son absorption a été enregistrée à nouveau. La conservation des bandes explicitée ci-dessus confirme la très bonne stabilité du radical anion NDI, encore présent.

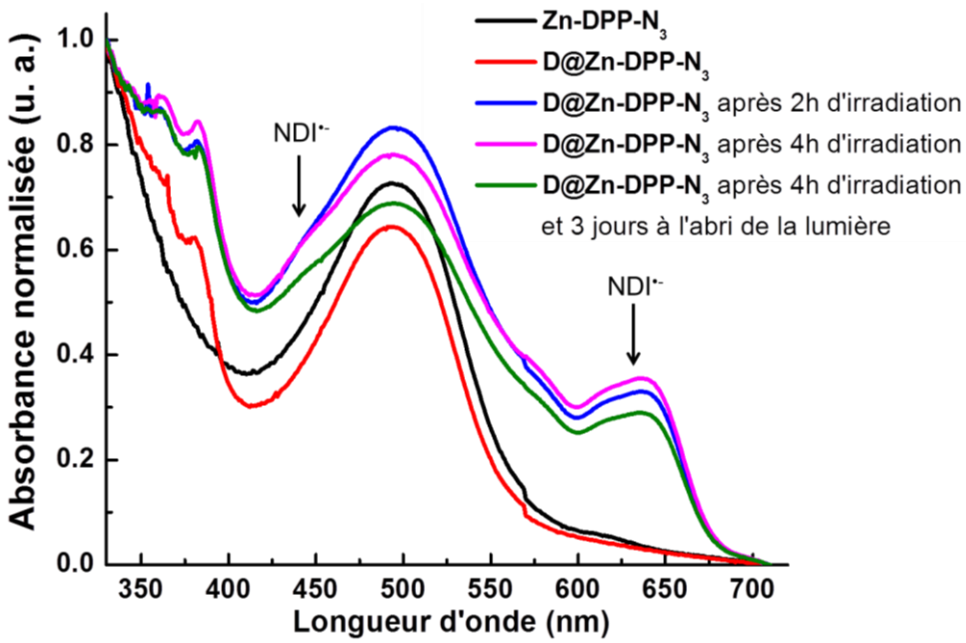


*Figure 37. Spectres d'absorption de **Zn-DPP-N$_3$**, **D@Zn-DPP-N$_3$** avant et après 2 et 4h d'irradiation (λ_{ex} = 365 nm) et suivi de 3 jours à l'abri de la lumière.*

Bien que ces expériences démontrent la formation de $NDI^{\bullet-}$, il est très délicat de déterminer si sa formation provient d'une excitation directe de **D** ou bien d'un transfert d'électrons depuis **DPP-N$_3$**. Pour cela, il serait nécessaire d'effectuer les mêmes expériences avec une excitation sélective du DPP (λ_{ex} ~550 nm) et de conduire des études de spectroscopies d'absorption transitoire afin d'attester de la formation de $DPP^{\bullet+}$ et du transfert d'électron de celui-ci vers **D** pour former l'espèce $NDI^{\bullet-}$.

V. Conclusion

La conception de SurMOFs à partir de DPP et ADB a permis de mieux comprendre les processus de transfert d'énergie ayant lieux au sein de structures de type Zn-SurMOF-2. Encore une fois, il est très clair que l'agencement des ligands au sein des matériaux joue un rôle prépondérant quant à leurs propriétés optiques. Contrairement aux ligands rylènes, aucune extinction de la luminescence par agrégation n'a été observée avec le ligand DPP.

Nous avons pu voir que l'absorption de photons par le cœur anthracène des ligands ADB conduit à la formation de deux espèces émissives, $\mathbf{ADB_{MON}}$ et $\mathbf{ADB_{EX}}$, qui diffèrent par leur temps de vie et leur niveau d'énergie. En synthétisant des SurMOFs hautement cristallins et dont les ligands présentent une orientation privilégiée, nous avons pu observer un transfert d'énergie entre les ligands ADB et DPP. A l'aide des calculs et mesures réalisés sur les structures « MOF-sur-MOF », nous avons pu montrer un transfert d'énergie différent selon l'espèce véhiculant l'énergie : avec $\mathbf{ADB_{EX}}$ l'énergie migre sur environs 12 nm contre 5 nm pour $\mathbf{ADB_{MON}}$ dans toutes les directions de l'espace. Cependant, le piégeage de l'énergie véhiculée par les états monomères s'est avéré être plus efficace dans le plan perpendiculaire au substrat que lorsque les états excimères véhiculent l'énergie dans ces structures. A l'opposé, les structures dopées ont mis en avant un transfert de l'énergie plus efficace selon le plan parallèle lorsque cette dernière est véhiculée par $\mathbf{ADB_{EX}}$.

Ces matériaux nous ont permis de mieux comprendre les phénomènes de transfert d'énergie au sein des structures Zn-SurMOF-2 à base de DPP et d'ADB ; l'énergie transférée par $\mathbf{ADB_{Ex}}$ s'est révélée directionnelle selon le plan cristallographique (010), c'est-à-dire suivant l'empilement des cœurs anthracène. En revanche, le transfert régit par les états monomères s'est avéré isotrope.

La possibilité d'obtenir un transfert d'énergie anisotrope représente un potentiel quant à l'obtention de matériaux fonctionnels performants. Dans notre cas, exploiter ce transfert monodirectionnel selon l'empilement des chromophores nous permettrait d'amener l'énergie jusqu'à un centre réactionnel situé dans les couches supérieures. Cette caractéristique nous permettrait aussi d'envisager la formation d'état à charges séparées lors de l'utilisation de surface conductrice.

Enfin, l'introduction d'un accepteur d'électron par modification post-synthétique a été réalisée avec succès. Les résultats préliminaires obtenus mettent en avant une réussite de la réaction de cyclisation bien que le pourcentage de greffage ne soit pas connu. Il reste encore du travail à réaliser afin de continuer à développer cette méthode, notamment dans le but de connaitre précisément la quantité de molécules greffées sur la surface. En effet, maintenant que nous avons la preuve que la cyclisation est réalisable avec un accepteur d'électron de

type NDI et que l'espèce réduite peut être formée, des études photophysiques doivent désormais être conduites afin d'attester, ou non, d'un transfert d'électrons photoinduits du DPP vers le NDI. Si cette stratégie s'avère payante, alors elle ouvre la voie à l'introduction d'accepteur d'électrons plus élaborés, comme un NDI fonctionnalisé par des fonctions sulfoxides en positions *baies* (présentant une meilleure solubilité et un potentiel de réduction moins élevé que son pendant non-substitué) et dont la synthèse a déjà été commencée au laboratoire. On peut aussi imaginer la même stratégie pour l'introduction d'un catalyseur. De manière générale, cette approche permet l'introduction d'espèces photo- et électro-actives dont les structures peuvent être fondamentalement différentes de celles des ligands.

Conclusion générale

L'objectif de cette thèse était la conception de SurMOFs (Surface anchored Metal-Organic Frameworks) photoactifs dans le but de mimer au mieux certaines étapes de la photosynthèse.

L'utilisation de MOFs pour la conversion de l'énergie solaire est une nouvelle thématique développée au laboratoire et les résultats présentés durant cette thèse en sont les prémices dans l'équipe.

Une première génération de ligands naphtalènes et pérylènes diimides (NDIs et PDIs) a été synthétisée. Différents substituants ont été introduits en positions *baies* de ces chromophores. Dans le cas des NDIs, l'utilisation de fonctions plus ou moins riches en électrons a permis d'obtenir une gamme panchromatique et optiquement complémentaire. Dans le cas des PDIs, l'introduction de deux ou quatre groupements fonctionnels a permis de moduler leurs tailles et leurs propriétés redox. Les ligands, analogues à l'acide téréphtalique, ont ensuite été immobilisés sur différentes surfaces à l'aide d'une croissance épitaxiale en phase liquide. Ainsi, différents SurMOFs à base de zinc (II), présentant tous une structure de type SurMOF-2, ont été préparés avec succès à l'exception d'un seul ligand, reflet probable d'un encombrement stérique trop grand lié à la présence de quatre fonctions phénoxy. Les premiers matériaux obtenus à partir de cette famille de ligands ont mis en avant de fortes interactions π–π entre les chromophores présents au sein du MOF, causant un piégeage de la luminescence. Malgré cela, un dépôt contrôlé des ligands NDIs a été réalisé afin d'obtenir une assemblée panchromatique où les chromophores y sont organisés hiérarchiquement selon une structure « MOF-sur-MOF ». Bien que non-émissifs, ces premiers SurMOFs ont montré l'intérêt et la puissance de cette méthode pour la conception de matériaux photoactifs.

A partir de la même famille de chromophores, une deuxième génération de ligands plus encombrés a été synthétisée. Ils ont conduit à des SurMOFs luminescents et sièges de transfert d'énergie interligands. Dans un premier temps, l'utilisation de ligands NDIs, aux mêmes propriétés photo-redox que ceux de la première génération, a mis en avant la présence de différentes espèces émissives au sein du MOF. La répartition statistique d'accepteur d'énergie par le biais d'une méthode de dopage a permis d'identifier des transferts d'énergie interligands efficaces. Cependant l'introduction d'une trop grande quantité d'accepteur d'énergie dans ces structures a mené au piégeage de la luminescence selon un processus similaire à celui observé avec les matériaux de première génération.

Ensuite, un SurMOF panchromatique de structure « MOF-sur-MOF », siège de processus photoinduits entre les différents chromophores situés dans des couches différentes, a mis en avant certains paramètres à prendre en considération lors de la conception de telles structures. En effet, l'épaisseur des couches s'est révélée cruciale quant à l'obtention d'une cascade de transfert d'énergie du donneur primaire vers l'accepteur final. De plus, la modulation de l'encombrement des fonctions portées par des ligands PDIs a permis d'évaluer l'impact de la gêne stérique sur la formation de ces espèces. Cette étude a montré que l'énergie au sein des SurMOFs peut être véhiculée par des espèces telles que des monomères, des excimères ou bien des agrégats et que leur formation pouvait être influencée par le type et la taille de substituants portés en positions périphériques des ligands.

Enfin, des études photophysique et des calculs théoriques réalisés sur les SurMOFs obtenus à partir de ligands DPP (accepteur) et ADB (donneur) ont permis de mettre en lumière des variations sur la distance et la directionnalité du transfert d'énergie en fonction de l'espèce responsable de ce transfert. Deux types de structures ont été réalisés, celles de type « MOF-sur-MOF » et une autre où l'accepteur est dilué de manière statistique au sein du donneur. La structure de type « MOF-sur-MOF » a permis de caractériser le transfert d'énergie dans le sens de croissance du matériau (plan cristallographique (001)). Pour l'étude du transfert parallèle au plan du substrat (plan cristallographique (010)), ce sont des structures obtenues à partir d'une répartition statistique du DPP au sein du SurMOF constitué d'ADB (**Zn-ADB**) qui ont été utilisées pour comprendre les phénomènes prenant place entre deux chromophores voisins. En résultat de ces études, la migration de l'énergie s'est avérée être plus isotrope dans le cas où elle est véhiculée par des espèces monomères que pour les excimères.

Enfin, la possibilité de modifier les matériaux après leur synthèse permet d'intégrer de nouvelles fonctionnalités au sein du SurMOFs par le biais de molécules dont les structures peuvent différer de celles des ligands utilisés pour la synthèse du MOF et ajoute une autre dimension à l'utilisation de ces matériaux pour la conception d'architectures fonctionnelles pour la photosynthèse artificielle.

Grâce aux travaux réalisés durant cette thèse, nous avons désormais acquis, d'une part, une maîtrise de la synthèse des SurMOFs et, d'autre part, une meilleure compréhension des phénomènes pouvant avoir lieux lors de l'absorption d'un photon par ces matériaux. Au vu de ces premiers résultats, il est très clair que l'agencement des chromophores au sein des SurMOFs possède un fort impact sur leurs propriétés photoniques. Par conséquent, il nous paraît évident qu'un contrôle optimal de la structure est

primordial afin d'obtenir des matériaux fonctionnels aux propriétés bien définies. Nous avons vu que ce contrôle peut être obtenu en fonctionnalisant les ligands. Différentes espèces émissives (monomères, excimères, agrégats…) ont été générées dépendamment de la famille de ligands utilisée et des groupements portés par ces derniers. Les processus photoinduits variant en fonction des types d'espèces présentes dans le SurMOF, il est donc aussi important de pouvoir contrôler leur formation. Le contrôle de la distance interfeuillet selon l'axe *c* des structures SurMOFs-2 est un point crucial pour la conception de matériaux fonctionnels à l'aide de chromophores organiques. En revanche, la synthèse de structures de type SurMOFs-2 est bien décrite et elle est transposable à quasiment n'importe quels dérivés de l'acide téréphtalique. Ainsi, elle constitue un modèle facile d'accès pour l'étude des processus photoinduits au sein de SurMOFs. Cependant d'autres études seraient à envisager, comme la mobilité des électrons au sein des matériaux, on peut aussi noter la nécessité de comprendre au mieux les interactions secondaires régissant ces structures, dans le but de concevoir des matériaux robustes et stables, mais dont les propriétés photo-redox sont conservées. En effet l'impossibilité d'obtenir des SurMOFs-2 à partir de **L6** a montré que les interactions π entre les chromophores semblent jouer un rôle important dans la stabilité des matériaux. Un juste milieu entre stabilité et conservation des propriétés d'émission est à trouver lors de la conception de ce genre d'architectures.

Evidemment, l'utilisation de ces matériaux pour la photocatalyse est aussi l'une des perspectives de ces travaux. Bien que réputé peu stable en milieux aqueux, ces SurMOFs obtenu à partir de zinc (II) doivent être testés en tant que photosensibilisateur pour la fabrication de dispositifs photoélectrochimiques (cellules solaires ou photocatalyse). En cas d'une destruction instantanée du matériau ou d'une maigre performance, l'utilisation de cations métalliques tels que du zirconium ou de l'aluminium est à envisager.

La facilité de synthèse des SurMOFs et le contrôle apporté par l'immobilisation des ligands sur les surfaces, ajouté aux combinaisons infinies de ligands, métaux, modifications post-synthétiques et surfaces utilisables fait des SurMOFs des architectures prometteuses pour la fabrication de systèmes incluant tous les éléments clés de la photosynthèse. De nombreuses études sont encore à réaliser afin de déterminer avec précision la meilleure combinaison pour réaliser de tels systèmes.

Experimental part

I. Materials and general methods

^{1}H and ^{13}C NMR spectra were recorded on an *AVANCE 300 MHz BRUKER, AVANCE III 400 MHZ BRUKER*, chemical shifts for ^{1}H NMR spectra were calibrated on residual protons in the deuterated solvent ($CDCl_3$ δ = 7.26 ppm for ^{1}H and δ = 77.16 ppm for ^{13}C ; THF-d*8* δ = 3.57, 1.72 ppm for ^{1}H and δ = 25.4, 67.6 ppm for ^{13}C ; CD_2Cl_2 δ = 5.25 ppm for ^{1}H and δ = 53.84 ppm for ^{13}C; CD_6SO δ = 2.50 ppm for ^{1}H and δ = 39.52 ppm for ^{13}C) or on an internal reference (TMS, δ = 0 ppm for both ^{1}H and ^{13}C). Spectra were recorded at room temperature; chemical shifts are given in ppm and coupling constants in Hz.

High-resolution mass spectra (HRMS) were obtained by electrospray ionization coupled with high resolution ion trap orbitrap (LTQ-Orbitrap, ThermoFisher Scientific) working in ion-positive or ion-negative mode.

Electrochemical measurements were performed with a potentiostat-galvanostat *Autolab PGSTAT 302N* controlled by NOVA software using a conventional single-compartment three-electrode cell. The working electrode was made out of glassy carbon. A platine electrode was used as a counter electrode and the reference one was saturated potassium chloride calomel electrode (SCE). The supporting electrolyte was a solution at 0.1 nBu_4NPF_6 in DMF and solution were purged with argon before measurements. Very small amount of Ferrocene was added at the end of every measurements and all potentials are quoted relative to the redox couple Fc/Fc^{+}. Every experiment were conducted with a scan rate of 100 mV/s.

UV-visible absorption spectra in solution state were recorded at room temperature on a *UV-2401PC Shimadzu* spectrophotometer using 1 cm path length quartz cells.

Emission spectra in solution state were recorded on a SPEX Fluoromax-4 Jobin Yvon fluorimeter (1 cm quartz cells).

Chemicals were purchased from Sigma-Aldrich, Alfa Aesar, Fisher Scientific or VWR (Germany) and used as received.

Thin layer chromatography (TLC) was performed on aluminium sheets precoated with Merck 5735 Kieselgel 60F254. Column chromatography was carried out with Merck 5735 Kieselgel 60F (0.040-0.063 nm mesh), or with *Combiflash Rf* apparatus. Size-exclusion

chromatography was conducted on LC-9110G NEXT (from Japan Analytical Industry Co. Ltd) apparatus.

The silicon substrates with a [100] orientation are from Silicon Sense (US). The quartz glasses are from Alfa Aesar. These substrates were treated with plasma (Diener Plasma) under O_2 (50 sccm) for 30 min to remove impurities and generated a surface with hydroxyl groups. The gold substrates with 100 nm thickness were obtained from Georg Albert-Physical Vapor Deposition (Silz, Germany), using thermal vapor deposition of 100 nm gold (99.995%, Chempur) onto polished silicon wafers (Wacker), between each 5 nm titanium served as adhesion layer. The roughness of Au thin film is about 1 nm. The deposited gold substrates were kept under argon atmosphere until use. They were immersed in a 20 µM MHDA solution (acetic acid/ ethanol solution, 1/9, v/v) for 3 days at RT, then rinsed with pure ethanol and dried under nitrogen flux to obtain the MHDA SAMs and were used instantaneously after rinsing and drying.

X-ray diffraction (XRD) measurements were carried out on two diffractometers for each set-up: for the co-planar (out-of-plane) orientation, a Bruker D8 Advance equipped with a position sensitive detector (PSD) Lynxeye® in θ–θ geometry, a variable divergence slit, and a 2.3° Soller-slit on the secondary side was used. The XRD data were acquired over a 2θ range of 5–20°, with 168 seconds per 0.024° 2θ-step. For the non-coplanar (in-plane) orientation, a Bruker D8 Discover equipped with a quarter Eulerian cradle, a tilt-stage, 2.3° Soller-slits on both sides, a Göbel-mirror, and a PSD Lynxeye® in θ–2θ geometry, was applied. The XRD data were acquired over a 2θ range of 5–20°, with 100 seconds per 0.024° 2θ-step. Both machines used Cu-anodes utilizing the Cu $K\alpha_{1,2}$-radiation (λ = 0.15419 nm).

The vibrational spectra were obtained by infrared reflection absorption spectroscopy using a Bruker Vertex 80 spectrometer with a grazing incident reflection angle of 80° relative to the surface normal and a liquid nitrogen cooled narrow band mercury cadmium telluride (MCT) detector. Reference measurements were done with a perdeuterated hexadecanethiol-SAM on gold surface.

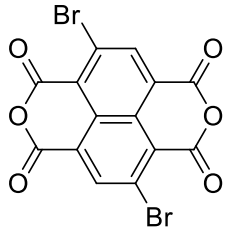
Fluorescence spectra of all SurMOFs were obtained using a steady-state spectrofluorometer (HORIBA JOBIN YVON FluoroMax-4). The UV-vis spectra were recorded using an Evolution 201 spectrometer (Thermo Fisher Scientific Inc.).

The fluorescence lifetime of SurMOFs were measured using time correlated single photon counting (TCSPC) with different wavelength Nano LED light source (1MHz max. repetition rate, 1.2 ns pulse duration) and *FluoroHub Single Photon Detection Module* on a *FluoroLog-3* (Horiba Scientific).

Hamamatsu Universal Streak Camera C10910 was used in synchroscan mode along with *Acton SpectraPro SP2300* spectrometer from Princeton Instruments for the time resolved photo-luminescent measurements. A tunable *Coherent Chameleon* femtosecond LASER operating at 80 MHz was pumped at 800 nm and a *Chameleon Compact OPO-VIS* system with Idler was coupled to it was used. From the streak camera images, the kinetics of the emission spectra were obtained and the decay times were found out graphically. Also the emission spectra were plotted after integrating them over these respective lifetimes from the streak data. To protect the samples from quenching due to the presence of atmospheric oxygen, all the samples were placed in dynamic vacuum at pressures of about 10^{-4} Pa.

II. Syntheses of the ligands

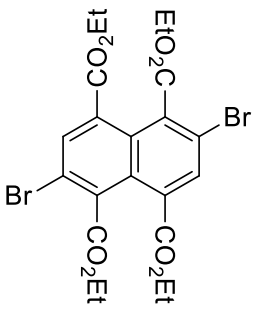
1) Synthesis of **L1**



II-1

II-0 (2.34 g, 8.74 mmol) was dissolved in H_2SO_4 (50 mL) under vigorous stirring. Dibromoisocyanuric acid (5 g, 17.4 mmol, 2 eq.) was added by portion to the dark slurry, the mixture was heated at 130 °C overnight. Upon heating red fumes were formed. The mixture was cooled at RT, the remaining red fumes were removed with a gentle stream of N_2 and the solution was poured onto ice (500 mg). The resulting greenish precipitate was recovered by filtration. Recrystallization in ethanol afforded the desired compound as a yellow powder (3.49 g, 94 %).

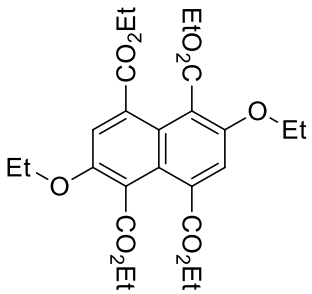
NMR (^{1}H, DMSO-d*6*, 300 MHz) δ (ppm) 8.79 (s, 2H).
Due to solubility issue, ^{13}C NMR and HRMS spectra couldn't be recorded.



II-2

Under argon atmosphere, **II-1** (3 g, 7.04 mmol) and K_2CO_3 (5.64 g, 40.8 mmol, 5.8 eq) were suspended in ethanol (30 mL) ethyl iodide (11.3 mL, 141 mmol, 20.8 eq.) was then added. The grey suspension was heated at 70°C overnight. The mixture was then concentrated *in vacuo*, the resulting brown slurry was suspended in CH_2Cl_2 and centrifuged (4x 250 mL), the organic phases were combined and evaporated to dryness. Column chromatography (EP / CH_2Cl_2 (1:1)) afforded the titled compound as a white powder (0.985 g, 31 %).

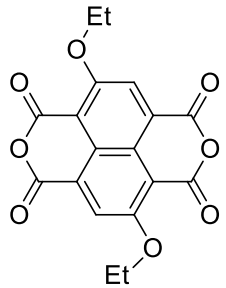
NMR (^{1}H, $CDCl_3$, 300 MHz) δ (ppm) 8.08 (s, 2H), 4.42-4.34 (m, 8H), 1.45-1.39 (m, 12H).
NMR (^{13}C, $CDCl_3$, 75 MHz) δ (ppm) 166.43, 134.61, 134.36, 134.76, 128.55, 121.37, 62.43, 62.35, 14.11, 13.90.
HRMS (ESI+) $[M+Na]^+$ *m/z* 594.9579 found, 594.9575 calc.



II-3

A solution of **II-2** (0.387 g, 6.77 mmol) in dry DMF (10 mL) was heated at 50°C and added directly onto a solution of solid sodium (0.70 g, 30 mmol) in ethanol (16 mL). The resulting yellow solution was heated at 50°C for 4 hours. The mixture was cooled to RT and poured onto H_2O. Filtration of the precipitate afforded the desired compound as a white powder (0.190 g, 62%).

NMR (^{1}H, $CDCl_3$, 300 MHz) δ (ppm) 7.65 (s, 2H), 4.36 (q, *J* = 7.13 Hz, 8H), 4.22 (q, *J* = 6.97 Hz, 4H), 1.45-1.37 (m, 18H).
NMR (^{13}C, $CDCl_3$, 75 MHz) δ (ppm) 167.82, 153.34, 133.08, 125.02, 119.38, 66.13, 61.78, 61.27, 14.93, 14.11.
HRMS (ESI+) $[M+Na]^+$ *m/z* 527.1890 found, 527.1893 calc.

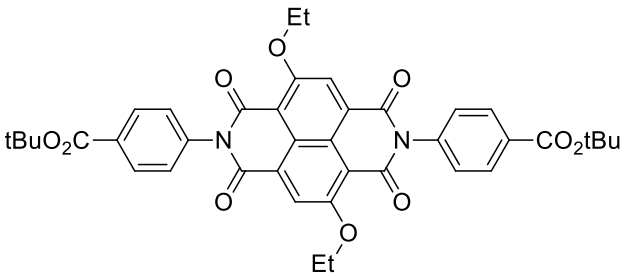


II-4

A solution of **II-3** (0.191 g, 0.424 mmol), KOH (3.5 g, 62.5 mmol) in *iso*propyl alcohol (60 mL) was heated at 80°C for 2 days. Solvents were removed *in vacuo*, the resulting beige suspension was taken in 4 mL of warm water and cold methanol was added. The resulting white precipitate was recovered by filtration and washed with cold methanol. The white powder was then dissolved in acetic acid (15 mL) and heated at 85°C for 2 hours, upon heating the solution turned bright yellow. The solution was cooled in an ice bath, the titled product was recovered by filtration as a bright yellow powder (0.135 g, 96%).

NMR (^{1}H, CD_2Cl_2, 300 MHz) δ (ppm) 8.48 (s, 2H), 4.54 (q, *J* = 6.94 Hz, 4H), 1.63 (t, *J* = 7.01 Hz, 6H).

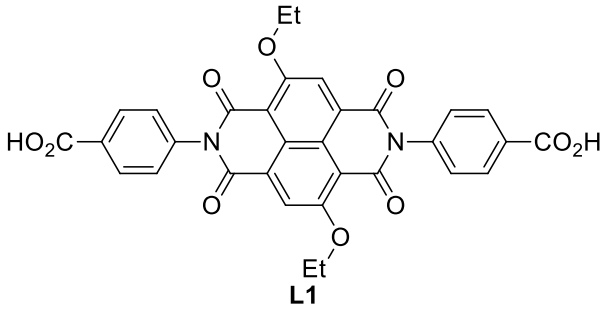
Due to solubility issue, ^{13}C NMR spectra and HRMS couldn't be recorded.



II-5

II-4 (0.177 g, 0.395 mmol) and *tert*butyl-4-aminobenzoate (0.313 g, 1.62 mmol, 4.1 eq) were dissolved in acetic acid (30 mL). The resulting bright yellow solution was heated at 120°C for 2 hours. The mixture was cooled at room temperature and poured onto $CHCl_3$ (50 mL). The organic phase was washed with water (2 x 50 mL) and a saturated solution of $NaHCO_3$ (50 mL), the organic phase was dried onto $MgSO_4$ and concentrated *in vacuo* to afford a dark oil. Small amount of cold CH_2Cl_2 was added and the solution was cooled in an ice bath, the resulting yellow precipitate was recovered by filtration and washed with a small amount of cold CH_2Cl_2 to afford the desired compound as a bright yellow powder (0.167 g, 60%).

NMR (^{1}H, $CDCl_3$, 300 MHz) δ (ppm) 8.62 (s, 2H), 8.19 (d, *J* = 8.66 Hz, 4H), 7.42 (d, *J* = 8.59 Hz, 4H), 4.55 (q, *J* = 6.87 Hz, 4H), 1.58 (t, *J* = 7.00 Hz, 6H).
NMR (^{13}C, $CDCl_3$, 75 MHz) δ (ppm) 164.9, 162.3, 161.0, 160.5, 138.7, 132.7, 130.7, 128.7, 127.6, 124.1, 120.1, 111.0, 81.4, 66.5, 28.2, 14.7.
TOF-MS (ES+) $[M+H]^+$ m/z 707.3 found, 707.25 calc.

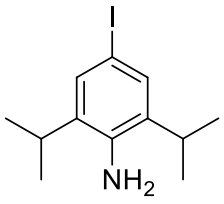


L1

To a solution of **II-5** (0.103 g, 0.146 mmol) in CH_2Cl_2 (45 mL) was added trifluoroacetic acid (5 mL). The resulting yellow solution was stirred at room temperature overnight. Solvents were removed *in vacuo* to afford the desired product as a bright yellow powder (0.086 g, quant.).

NMR (^{1}H, DMSO-d*6*, 300 MHz) δ (ppm) 8.41 (s, 2H), 8.11 (d, *J* = 8.53 Hz, 4H), 7.56 (d, *J* = 8.53 Hz, 4H), 4.48 (q, *J* = 6.94 Hz, 4H), 1.44 (t, *J* = 6.87 Hz, 6H).
NMR (^{13}C, DMSO-d*6*, 125 MHz) δ (ppm) 167.36, 162.46, 160.90, 159.84, 140.54, 131.31, 130.38, 130.05, 127.94, 124.04, 119.83, 111.21, 66.30, 15.01.
Due to solubility issue, HRMS could not be recorded.

2) Synthesis of **L1'**

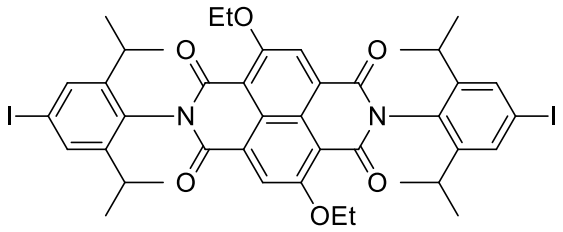


III-1

To a solution of **III-0** (4.7 g, 0.0265 mol) in diethyl ether (25 mL), I_2 (7.4 g, excess) was added followed by 75 mL of an aqueous saturated solution of $NaHCO_3$. The mixture was stirred at RT for 3h, protected from the dark. $Na_2S_2O_3$ was added until complete decoloration of the aqueous phase. The organic phase was recovered, washed with water and brine,

dried onto $MgSO_4$ and concentrated *in vacuo* to afford the titled product as an auburn oil (7.62 g, 95%).

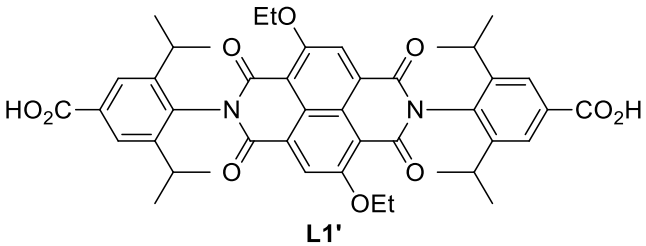
NMR (^{1}H, $CDCl_3$, 300 MHz) δ (ppm) 7.29 (s, 2H), 3.74 (s, 2H), 2.85 (m, 2H), 1.25 (d, *J* = 6.78 Hz, 12H).
NMR (^{13}C, $CDCl_3$, 75 MHz) δ (ppm) 140.12, 135.03, 131.74, 27.90, 22.28.
TOF-MS (ES+) $[M+H]^+$ *m/z* 304.0562 found, 304.0562 calc.



III-2

II-4 (0.100 g, 0.281 mmol) was dissolved in a solution of **III-1** (0.350 g, 1.2 mmol, 4.1 eq) in acetic acid (10 mL). The resulting brown suspension was heated at 80°C. Upon heating the solution turned clear. TLC monitoring (PE/CH_2Cl_2 9:1) was performed and the reaction was stopped after 5h when mono-iodinated compound (rf ~0.6) was starting to form. The mixture was cooled down to RT and poured onto water. The aqueous phase was extracted 3 times with CH_2Cl_2. The organic phases were combined and washed with water (3x), a saturated solution of $NaHCO_3$ (1x), water (1x) and brine (1x), dried onto $MgSO_4$ and concentrated under vacuum. Column chromatography (SiO_2, PE/CH_2Cl_2, from 1:9 to 9:1) afforded the desired compound as a bright yellow powder (0.061 g, 23%).

NMR (^{1}H, CD_2Cl_2, 300 MHz) δ (ppm) 8.55 (s, 2H), 7.66 (s, 4H), 4.50 (q, *J* = 6.96 Hz, 4H), 2.65 (m, 4H), 1.55 (t, *J* = 6.96 Hz, 6H), 1.12 (dd, J_1 = 6.83 Hz, J_2 = 2.63 Hz, 24H).
NMR (^{13}C, CD_2Cl_2, 75 MHz) δ (ppm) 162.82, 161.06, 148.88, 134.03, 131.58, 127.83, 124.95, 121.07, 96.19, 67.19, 29.48, 23.92, 23.85, 14.91.
HRMS (ASAP+) $[M+H]^+$ *m/z* 927.1373 found, 927.1367 calc.

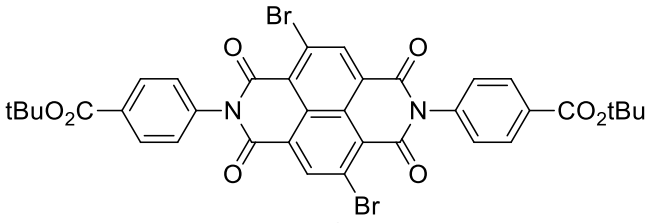


L1'

In a sealable tube, **III-2** (64 mg, 0.069 mmol), palladium acetate (1.52 mg, 10 mol%), XantPhos (7.8 mg, 20 mol%) and DMAP (8 mg, 0.069 mmol, 1 eq) were dissolved in toluene / water solution (8 + 2.5 mL). Cobalt carbonyl (7.1 mg, 0.0207 mmol, 0.33 eq) was added and the tube was sealed immediately. The resulting green mixture was heated at 90°C overnight under vigorous stirring. The mixture was cooled down to RT and the yellow suspension was poured onto water and the aqueous phase was extracted with ethyl acetate. The organic phase was washed with water (3x), citric acid (5% aq. 3x), water (1x) and brine (1x), dried onto $MgSO_4$ and concentrated *in vacuo* to afford a yellow powder. Washing with CH_2Cl_2 afforded the desired compound as a bright yellow powder (45 mg, 85 %). Due to solubility issues, only ^1H spectra were recorded.

NMR (^1H, THF-d*8*, 300 MHz) δ (ppm) 8.61 (s, 2H), 8.01 (s, 4H), 4.51 (q, *J* = 6.98 Hz, 4H), 2.81 (m, 4H), 1.50 (t, *J* = 6.98 Hz, 6H), 1.18 (m, 24H).

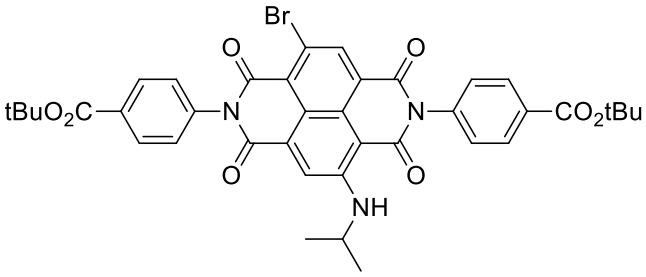
3) Synthesis of **L2** and **L3**



II-6

To a hot suspension of **II-1** (0.659 g, 1.55 mmol) in acetic acid (300 mL), a solution of *tert*butyl-4-aminobenzoate (1.20 g, 6.19 mmol, 4 eq) in acetic acid (5 mL) was added. The resulting mixture was heated at 120°C for 20mn. Upon heating the solution turned red. Solvents were removed *in vacuo*, the resulting dark and sticky residue was diluted in methanol and the resulting pink precipitate was recovered by filtration and was taken in CH_2Cl_2. The red liquors were concentrated under vacuum and purified on a recycling HPLC to afford the titled product as a pale-yellow powder (0.050 g, 3%).

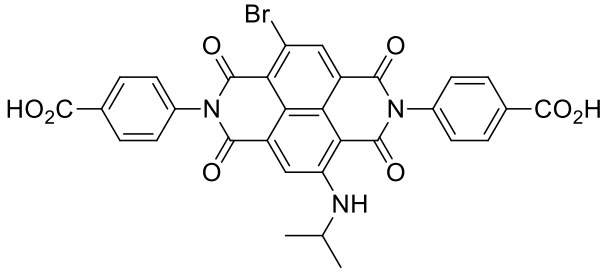
NMR (^1H, $CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) 9.08 (s, 2H), 8.22 (d, *J* = 8.65 Hz, 4H), 7.39 (d, *J* = 8.71 Hz, 4H), 1.63 (s, 18H).
NMR (^{13}C, $CDCl_3$, 75 MHz) δ (ppm) 164.71, 160.72, 139.64, 137.84, 133.09, 130.86, 129.22, 128.46, 125.65, 124.47, 81.62, 28.20.
HRMS (ESI-) $[M]^-$ *m/z* 774.0225 found, 774.0212 calc.



II-7

Under argon atmosphere, **II-6** (0.181g, 0.234 mmol) was dissolved in NMP (9 mL). *Iso*propylamine (9 mL) was added to the yellow solution. Upon addition the solution turned dark purple; the mixture was stirred at room temperature for 1h. CH_2Cl_2 was added and the organic phase was washed 3 times with water and 1 time with brine, dried onto $MgSO_4$ and concentrated to dryness. Column chromatography (PE 100% to 100% CH_2Cl_2) afforded the desired compound as a pink powder (0.036 g, 22%).

NMR (^{1}H, $CDCl_3$, 500 MHz): δ (ppm) 9.99 (d, *J* = 7.56 Hz, 1H), 8.94 (s, 1H), 8.21 (m, 4H), 7.39 (d, *J* = 8.49 Hz, 4H), 4.17 (sex, *J* = 6.69 Hz, 1H), 1.63 (d, *J* = 1.95 Hz, 18H), 1.39 (d, *J* = 6.36 Hz, 6H).
NMR (^{13}C, $CDCl_3$, 125 MHz) δ (ppm) 166.03, 164.84, 164.80, 161.93, 161.76, 161.39, 151.25, 138.82, 138.57, 138.40, 132.85, 130.84, 130.70, 129.63, 128.57, 127.97, 123.91, 123.86, 121.98, 121.38, 120.94, 99.78, 81.51, 81.45, 44.96, 28.21, 23.05.
TOF-MS (ES+) $[M+H]^+$ *m/z* 756.2 found, 756.17 calc.



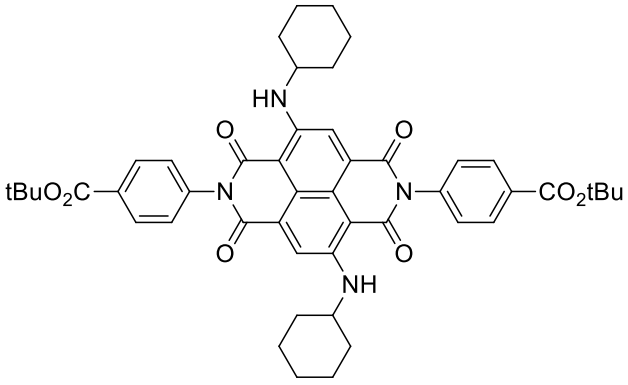
L2

To a solution of **II-7** (0.050 g, 0.06 mmol) in CH_2Cl_2 (45 mL) was added trifluoroacetic acid (5 mL). The resulting yellow solution was stirred at room temperature overnight. Solvents were removed *in vacuo* to afford the desired product as a bright pink powder (0.043 g, quant.).

NMR (^{1}H, DMSO-d*6*, 500 MHz) δ (ppm) 13.10 (b, 2H), 9.87 (d, *J* = 6.6 Hz, 1H), 8.62 (s, 1H), 8.24 (s, 1H), 8.10 (s, 4H), 7.56 (s, 4H), 4.26 (m, 1H), 1.32 (s, 3H), 1.31 (s, 3H).
NMR (^{13}C, DMSO-d*6*, 125 MHz) δ (ppm) 166.4, 165.2, 161.3, 161.1, 160.8, 150.1, 139.4,

139.3, 136.1, 130.6, 130.5, 129.6, 129.1, 129.0, 128.7, 128.1, 123.7, 123.5, 121.5, 119.8, 118.1, 98.8, 43.8, 22.2.

Due to solubility issue, HRMS could not be recorded.

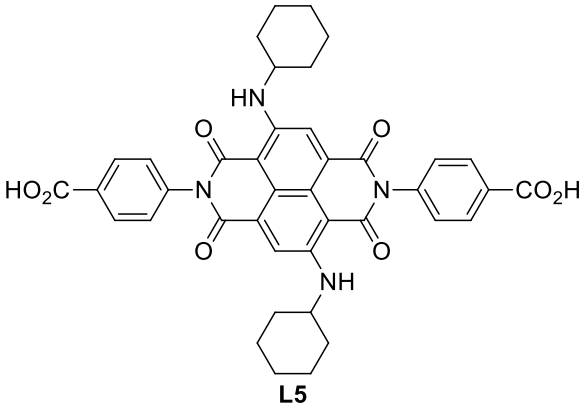


II-8

Under argon atmosphere, **II-6** (0.030 g, 0.0386 mmol) was suspended in cyclohexylamine (3 mL). The mixture was stirred at 90°C for 10 min. CH_2Cl_2 was added and the organic phase was washed 3 times with water and 1 time with brine, dried onto $MgSO_4$ and concentrated to dryness. Column chromatography (Petroleum ether 100% to 100% CH_2Cl_2) afforded the desired compound as a blue powder (0.014 g, 48%).

NMR (^{1}H, $CDCl_3$, 300 MHz): δ (ppm) 9.3 (d, *J* = 7.7 Hz, 2H), 8.21 (d, *J* = 8.5 Hz, 4H), 8.17 (d, s, 2H), 7.41 (d, *J* = 7.7 Hz, 4H), 3.70 (m, 2H), 2.07 (m, 4H), 1.78 (m, 4H), 1.66 (m, 4H), 1.62 (s, 18H), 1.39 (m, 10H).

NMR (^{13}C, $CDCl_3$, 75 MHz) δ (ppm) 166.2, 164.9, 163.1, 148.6, 139.2, 132.6, 130.7, 128.7, 126.2, 121.8, 119.3, 101.7, 81.4, 51.4, 33.2, 28.2, 25.5, 24.6.



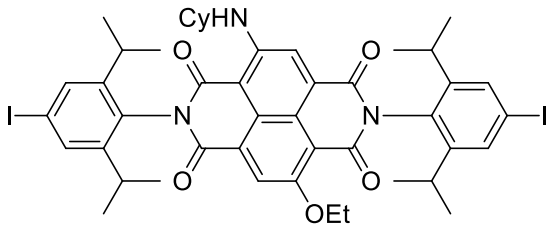
L5

To a solution of **II-8** (10 mg, 0.0123 mmol) in CH_2Cl_2 (6 mL) was added trifluoroacetic acid (1 mL). The resulting yellow solution was stirred at room temperature overnight.

Solvents were removed *in vacuo* and the residue was washed with CH_2Cl_2 to afford the desired product as a dark blue powder (8 mg, quant.).

NMR (^{1}H, DMSO-d*6*, 500 MHz) δ (ppm) 13.12 (s, 2H), 9.24 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 8.10 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H), 8.04 (s, 2H), 7.56 (d, *J* = 8.3 Hz, 4H), 3.76 (m, 2H), 1.98 (m, 4H), 1.68 (m, 4H), 1.98 (m, 4H), 1.57 (m, 2H), 1.39 (m, 4H), 1.26 (m, 2H).
NMR (^{13}C, DMSO-d*6*, 125 MHz) δ (ppm) 166.8, 165.6, 162.2, 147.6, 139.8, 130.8, 129.9, 129.5, 126.1, 121.1, 117.9, 101.3, 54.8, 50.1, 32.3, 26.3, 25.0, 23.8.
Due to solubility issue, HRMS could not be recorded.

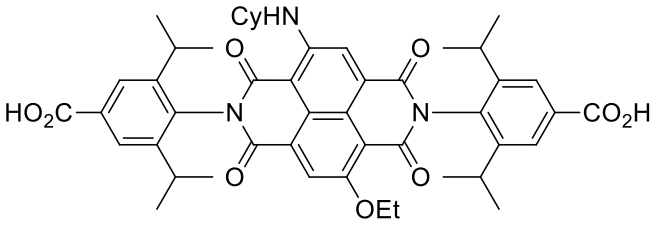
4) Synthesis of **L2'** and **L3'**



III-3

Under argon atmosphere, **III-2** (55 mg, 0.06 mmol) was suspended in distilled cyclohexylamine (3.5 mL, excess). The mixture was stirred at 0°C for 1.5 h. The mixture was poured onto water and extracted with CH_2Cl_2. The organic phase was washed with water (3x), HCl (2N) (1x), water (1x) and brine (1x), dried onto $MgSO_4$ and concentrated to dryness. Column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2 (100%)) afforded the desired product as a pink powder (47 mg, 80%).

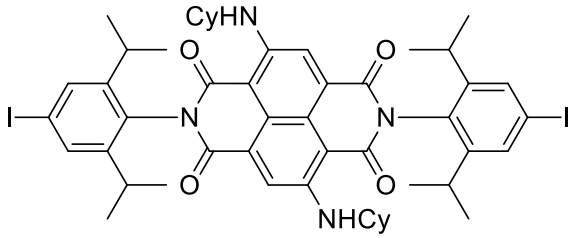
NMR (^{1}H, $CDCl_3$, 300 MHz) δ (ppm) 9.90 (d, *J* = 8.07 Hz, 1H), 8.41 (s, 1H), 8.35 (s, 1H), 7.65 (s, 2H), 7.62 (s, 2H), 4.40 (q, *J* = 6.99 Hz, 2H), 3.85 (s, 1H), 2.62 (m, 4H), 2.06 (m, 2H), 1.79 (m, 2H), 1.65 (m, 3H), 1.53 (t, *J* = 6.99 Hz, 3H), 1.44 (m, 4H), 1.14 (m, 24H).
NMR (^{13}C, $CDCl_3$, 75 MHz) δ (ppm) 206.99, 166.07, 162.67, 162.51, 161.04, 158.42, 133.81, 133.65, 130.88, 130.79, 127.67, 125.20, 122.08, 121.52, 119.12, 112.68, 99.63, 96.56, 96.24, 66.36, 53.44, 51.44, 33.25, 30.95, 29.71, 29.14, 25.35, 24.42, 23.87, 23.79, 23.73, 14.82.
TOF-MS (ES+) $[M+H]^+$ *m/z* 1002.1808 found, 1002.1816 calc.



L2'

Following the same procedure as mentioned for **L1'**, **III-3** (62 mg, 0.063 mmol), palladium acetate (0.8 mg, 10 mol%), XantPhos (4.1 mg, 10 mol%), DMAP (8.7 mg, 0.063 mmol, 1eq) and $Co_2(CO)_8$ (8 mg, 0.023 mmol, 0.33 eq) were reacted together in a toluene / water mixture (8 + 3 mL) to afford **L2'** as a pink powder (44 mg, 85%).

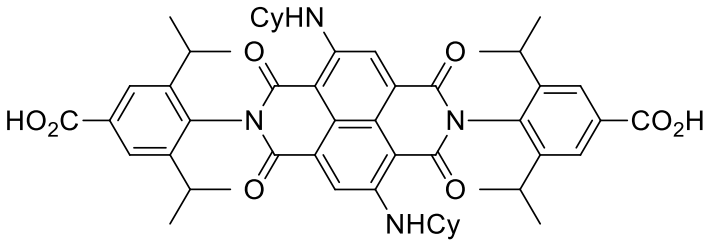
NMR (^{1}H, THF-d*8*, 300 MHz) δ (ppm) 10.04 (d, *J* = 8.07 Hz, 1H), 8.47 (s, 1H), 8.41 (s, 1H), 8.01 (s, 2H), 8.00 (s, 2H), 4.41 (q, *J* = 6.99 Hz, 2H), 2.79 (m, 4H), 2.04 (m, 2H), 1.52 (m, 9H), 1.47 (t, *J* = 6.99 Hz, 3H), 1.16 (d, J = 6.71 Hz, 24H).
Due to solubility issue, HRMS and ^{13}C NMR spectra could not be recorded.



III-4

Under argon atmosphere, **III-2** (93 mg, 0.1 mmol) was suspended in distilled cyclohexylamine (5 mL, excess). The mixture was stirred at RT overnight. The mixture was poured onto water and extracted with CH_2Cl_2. The organic phase was washed with water (3x), HCl (2N) (1x), water (1x) and brine (1x), dried onto $MgSO_4$ and concentrated to dryness. Column chromatography (SiO_2, CH_2Cl_2 (100%)) afforded the desired product as a blue powder (62 mg, 60%).

NMR (^{1}H, $CDCl_3$, 300 MHz) δ (ppm) 9.41 (d, *J* = 8.01 Hz, 2H), 7.64 (s, 4H), 3.78 (s, 2H), 2.61 (m, 4H), 2.06 (m, 4H), 1.77 (m, 4H), 1.63 (m, 2H), 1.41 (m, 12H), 1.14 (m, 24H).
NMR (^{13}C, $CDCl_3$, 75 MHz) δ (ppm) 166.22, 162.83, 148.81, 148.12, 133.73, 130.97, 126.13, 122.10, 119.43, 101.50, 96.37, 51.18, 33.19, 29.70, 29.09, 25.49, 24.50, 23.82, 23.73.
TOF-MS (ASAP-) $[M]^-$ *m/z* 1032.2549 found, 1032.2547 calc.



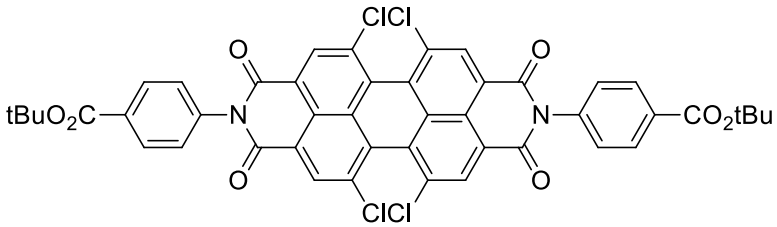
L3'

Following the same procedure as mentioned for **L1'** and **L2'**, **III-4** (47 mg, 0.047 mmol), palladium acetate (0.5 mg, 10 mol%), XantPhos (3.7 mg, 10 mol%), DMAP (5.6 mg, 0.046 mmol, 1 eq) and $Co_2(CO)_8$ (5.2 mg, 0.015 mmol, 0.33 eq) were reacted together in a toluene / water mixture (6 + 2 mL) to afford **L3'** as a blue powder (39 mg, 98%).

NMR (^{1}H, THF-d*8*, 300 MHz) δ (ppm) 9.56 (d, *J* = 7.96 Hz, 2H), 7.99 (s, 4H), 3.92 (s, 2H), 2.77 (m, 4H), 2.03 (m, 5H), 1.47 (m, 6H), 1.16 (m, 24H).
Due to solubility issues, ^{13}C NMR and HRMS spectra could not be recorded.

5) Synthesis of **L4**

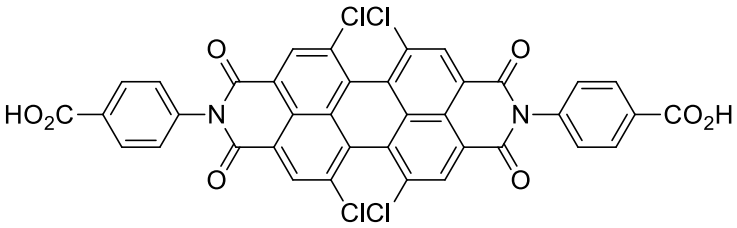
Compound **II-9** and **II-10** were prepared according to literature[150].



II-11

To a suspension of **II-10** (0.50 g, 0.95 mmol) in propionic acid (30 mL) was added *tert*butyl-4-aminobenzoate (0.730 g, 3.78 mmol, 4.1 eq). The resulting red suspension was heated overnight. Methanol was added to the crude mixture. The resulting suspension was filtered and the orange solid was washed with methanol to afford the titled product as a bright orange powder (0.53 g, 63 %).

NMR (^{1}H, $CDCl_3$, 300 MHz) δ (ppm) 8.63 (s, 4H), 8.22 (d, *J* = 8.55 Hz, 4H), 7.39 (d, *J* = 8.55 Hz, 4H), 1.64 (s, 18H).
TOF-MS (ASAP-) $[M]^-$ *m/z* 765.9492 found, 765.9504 calc.



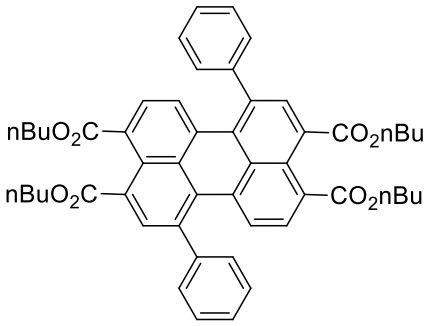
L4

To a solution of **II-11** (0.460 g, 0.521 mmol) in CH_2Cl_2 (154 mL) was added trifluoroacetic acid (20 mL). The resulting yellow solution was stirred at room temperature for 3h. Solvents were removed *in vacuo* and the residue was washed with CH_2Cl_2 to afford the desired product as a red powder (0.400g, quant.).

NMR (^{1}H, DMSO-d*6*, 300 MHz) δ (ppm) 8.63 (s, 4H), 8.14 (d, *J* = 8.46 Hz, 4H), 7.59 (d, *J* = 8.49 Hz, 4H).
Due to solubility issues, ^{13}C and HRMS spectra could not be recorded.

6) Synthesis of **L5** and derivatives

Compound **II-12** and **II-13** were prepared according to the litterature[200].



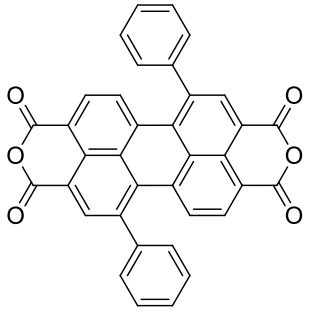
II-14

Under argon atmosphere, **II-13** (1 g, 0.00124 mol), phenyl boronic acid (0.378 g, 0.00325 mol, 2.6 eq) and K_2CO_3 (0.830 g, 0.006 mol, 6 eq) were dissolved in DMF (50 mL) and 6 mL of water was added. Catalytic amount (5 mol%) of $Pd(PPh_3)_4$ was added and the resulting orange solution was heated at 80°C overnight. The mixture was cooled down to RT and CH_2Cl_2 was added. The organic phase was washed with water (3x) and brine (1x), dried onto $MgSO_4$ and concentrated in vacuo. The resulting oil was taken in acetone and precipitated out with water. Filtration afforded the desired product as a bright orange powder (1 g, quant.).

NMR (^{1}H, $CDCl_3$, 300 MHz) δ (ppm) 8.05 (s, 2H), 7.46 (m, 14H), 4.30 (m, 8H), 1.75 (m, 8H), 1.45 (m, 8H), 0.96 (m, 12H).

NMR (^{13}C, $CDCl_3$, 75 MHz) δ (ppm) 168.74, 168.66, 142.77, 138.89, 134.51, 133.17, 132.06, 131.30, 129.88, 129.73, 129.63, 129.16, 128.79, 128.02, 127.18, 65.62, 65.53, 30.73, 19.36, 13.93.

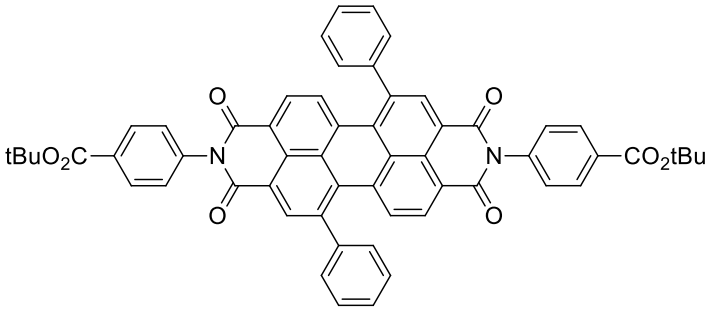
TOF-MS (ESI+) $[M]^+$ *m/z* 804.3668 found, 804.3657 calc.



II-15

II-14 (1 g, 0.0012 mol) was dissolved in toluene (50 mL) and ApTs (1.2 g, 0.0062 mol, 5eq) was added and the orange solution was stirred at 100°C for 2 days. The resulting pink solution was cooled down to RT. Upon cooling a precipitate was formed and was recovered by filtration. The solid was washed abundantly with water and with a small amount of cold methanol to afford the titled compound as a brown powder (0.650 g, quant.). Due to solubility issue, only ^{1}H spectra were recorded.

NMR (^{1}H, $CDCl_3$, 300 MHz) δ (ppm) 8.68 (s, 2H), 8.18 (d, *J* = 8.16 Hz, 2H), 7.90 (d, *J* = 8.16 Hz, 2H), 7.55 (s, 10H).

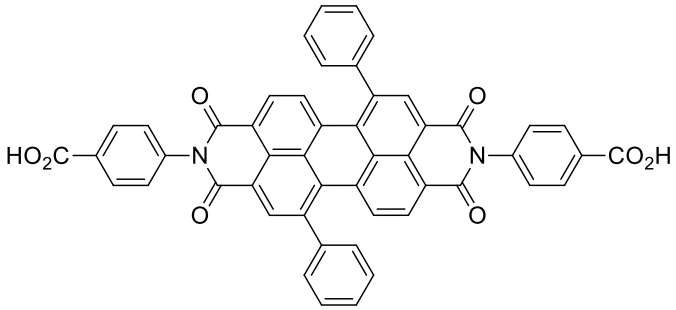


II-16

Under argon atmosphere, **II-15** (0.030 g, 0.055 mmol), *tert*butyl-4-aminobenzoate (0.043 g, 0.22 mmol, 4 eq) and imidazole (1 g) were heated at 100°C for 1h. The mixture was

cooled to RT and ethanol was added, upon addition a precipitate was formed. Filtration afforded **II-16** as a purple powder (0.018 g, 36%).

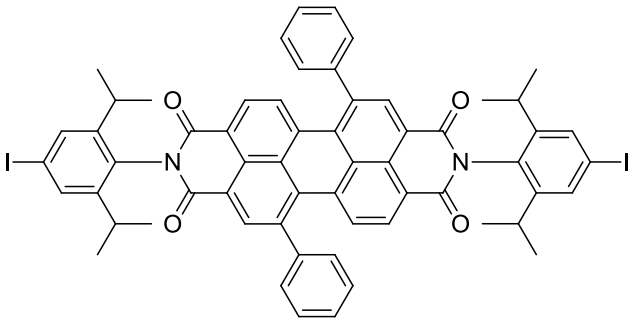
NMR (^{1}H, $CDCl_3$, 300 MHz) δ (ppm) 8.64 (s, 2H), 8.19 (d, *J* = 8.11 Hz, 2H), 8.17 (d, *J* = 8.58 Hz, 4H), 7.83 (d, *J* = 8.11 Hz, 2H), 7.52 (m, 10H), 7.40 (d, *J* = 8.58 Hz, 4H), 1.62 (s, 18H).
NMR (^{13}C, $CDCl_3$, 75 MHz) δ (ppm) 164.96, 163.33, 163.26, 141.78, 141.44, 138.75, 135.64, 135.19, 132.87, 132.56, 131.38, 130.67, 130.59, 130.31, 129.83, 129.39, 129.01, 128.91, 128.67, 127.95, 122.28, 121.85, 113.80, 81.38, 28.30, 28.20.
TOF-MS (ES+) $[M+H]^+$ *m/z* 895.2912 found, 895.2915 calc.



L5

To a solution of **II-16** (36 mg, 0.04 mmol) in CH_2Cl_2 (20 mL) was added trifluoroacetic acid (1 mL). The resulting yellow solution was stirred at room temperature for 3h. Solvents were removed *in vacuo* and the residue was washed with CH_2Cl_2 to afford the desired product as a red powder (32 mg, quant.). Due to solubility issues, ^{13}C and HRMS spectra could not be recorded.

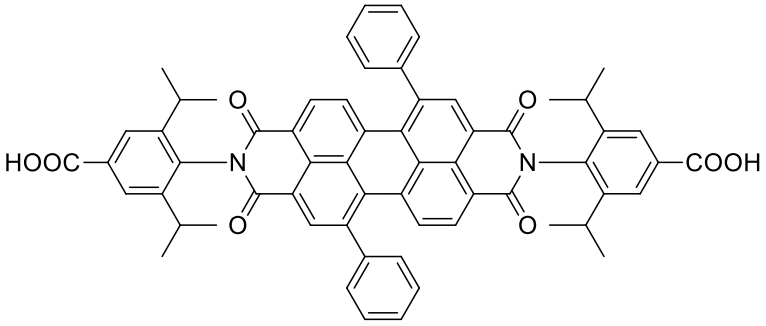
NMR (^{1}H, $CDCl_3$, 300 MHz) δ (ppm) 8.74 (s, 2H), 8.19 (d, *J* = 8.11 Hz, 2H), 8.21 (d, *J* = 8.561Hz, 4H), 7.83 (d, *J* = 8.11 Hz, 2H), 7.52 (m, 10H), 7.46 (d, *J* = 8.61 Hz, 4H).



III-7

In a flame-dried schlenck, **II-15** (0.065 g, 0.12 mmol), **III-1** (0.148 g, 0.49 mmol, 4 eq) and imidazole (1.4 g) were placed under argon atmosphere. The mixture was heated at 160°C overnight. The mixture was cooled down to RT and water was added, followed by HCl (2N). The resulting suspension was filtered and the precipitate was washed with water and recolted by dissolution in CH_2Cl_2. The liquors were dried onto $MgSO_4$ and concentrated under vacuum. Column chromatography (SiO_2, PE/CH_2Cl_2, from 9:1 to 1:9) afforded the desired compound as a pink powder (0.030 g, 22%).

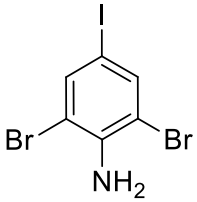
NMR (^{1}H, $CDCl_3$, 300 MHz) δ (ppm) 8.73 (s, 2H), 8.22 (d, *J* = 8.16 Hz, 2H), 7.95 (d, *J* = 8.18 Hz, 2H), 7.64 (m, 8H), 7.54 (m, 6H), 2.68 (m, 4H), 1.15 (m, 24H).
NMR (^{13}C, $CDCl_3$, 75 MHz) δ (ppm) 163.34, 163.31, 148.16, 141.97, 141.57, 135.99, 135.50, 133.74, 133.13, 130.64, 130.54, 130.37, 130.12, 129.64, 129.07, 128.91, 128.42, 122.15, 121.74, 96.49, 29.72, 29.13, 23.90, 23.83, 20.80.
TOF-MS (ES-) $[M]^-$ *m/z* 1114.1726 found, 1114.1703 calc.



L5-iPr

Following the same procedure as mentioned for **L1'**, **L2'** and **L3'**, **III-7** (22 mg, 0.020 mmol), palladium acetate (catalytic amount, 10 mol%), XantPhos (1.2 mg, 10 mol%), DMAP (2.4 mg, 0.020 mmol, 1eq) and $Co_2(CO)_8$ (2.3 mg, 0.0066 mmol, 0.33 eq) were reacted together in a toluene / water mixture (4 + 1.5 mL) to afford **L5-iPr** as a pink powder (18 mg, 95%).

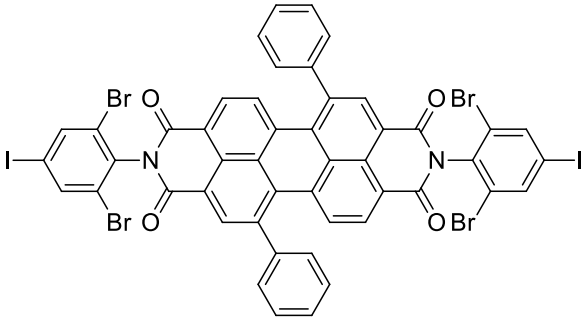
NMR (^{1}H, THF-d*8*, 300 MHz) δ (ppm) 8.66 (s, 2H), 8.20 (d, *J* = 8.16 Hz, 2H), 8.01 (d, *J* = 8.18 Hz, 2H), 7.99 (s, 4H), 7.68 (m, 4H), 7.55 (m, 6H), 2.83 (m, 4H), 1.15 (m, 24H).
Due to solubility issue, ^{13}C and HRMS spectra could not be recorded.



III-5

2,6-dibromoaniline (2.5 g, 0.0100 mol) and KI (3.34 g, 0.0201 mol, 2 eq) were dissolved in methanol (25 mL) and cooled down at 0°C. H_2SO_4 (1.97 g, 0.0201 mol, 2 eq) was added. H_2O_2 (30%aq) (4.6 g, 0.135 mol, excess) was carefully added over 15mn at 0°C. The mixture was allowed to warm up at RT and was stirred overnight. Water was added and the mixture was extracted with CH_2Cl_2 (3x). The organic phase were combined and washed with an aqueous saturated solution of $Na_2S_2O_3$ and water (3x), dried onto $MgSO_4$ and concentrated under vacuum to afford the desired product as a brown powder (3.35 g, 90%).

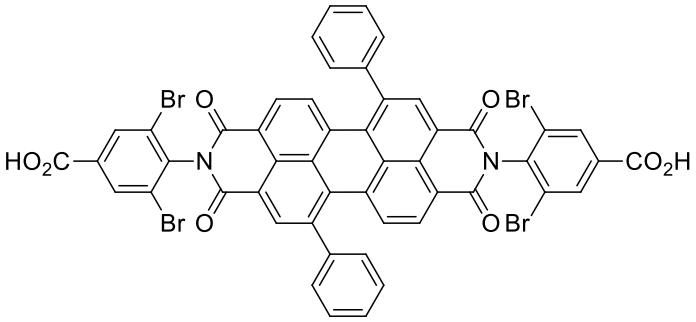
NMR (^{1}H, $CDCl_3$, 300 MHz) δ (ppm) 7.65 (s, 2H), 4.60 (s, 2H).
NMR (^{13}C, $CDCl_3$, 300 MHz) δ (ppm) 141.92, 139.24, 109.21, 77.21.
TOF-MS (ES+) $[M+H]^+$ *m/z* 375.7833 found, 375.7833 calc.



III-8

Following the same procedure as mentionned for **III-7**, **II-15** (0.090 g, 0.165 mmol), **III-5** (0.254 g, 0.68 mmol, 4.1 eq) and imidazole (2 g) were reacted to afford the desired product as a dark purple powder (0.060 g, 30%).

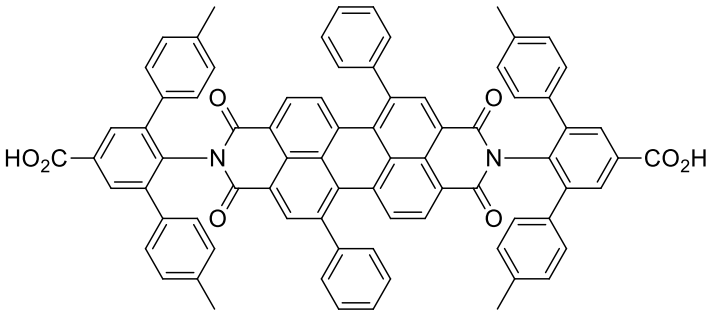
NMR (^{1}H, $CDCl_3$, 400 MHz) δ (ppm) 8.74 (s, 2H), 8.23 (d, *J* = 8.16 Hz, 2H), 8.06 (s, 4H), 7.94 (d, *J* = 8.16 Hz, 2H), 7.62 (m, 4H), 7.53 (m, 6H).
NMR (^{13}C, $CDCl_3$, 100 MHz) δ (ppm) 161.66, 161.63, 141.79, 141.63, 136.08, 135.74, 134.69, 133.39, 130.61, 130.38, 130.21, 129.68, 129.06, 128.95, 128.46, 128.23, 125.30, 124.96, 121.93, 121.51, 95.10.
TOF-MS (ES-) $[M]^-$ *m/z* 1257.6245 found, 1257.6246 calc.



L5-Br

Following the same procedure as mentioned for the other palladocarbonylation, **III-8** (100 mg, 0.079 mmol), palladium acetate (0.8 mg, 10 mol%), XantPhos (5 mg, 10 mol%), DMAP (2 mg, 0.079 mmol, 1 eq) and $Co_2(CO)_8$ (9 mg, 0.026 mmol, 0.33 eq) were reacted together in a toluene / water mixture (4 + 2 mL) to afford **L5-Br** as a dark purple powder (55 mg, 64%).

NMR (^{1}H, DMSO-d*6*, 300 MHz) δ (ppm) 9.13 (s, 2H), 8.76 (s, 4H), 8.75 (d, *J* = 8.19 Hz, 2H), 8.55 (d, *J* = 8.17 Hz, 2H), 8.24 (m, 4H), 8.06 (m, 6H).
Due to solubility issue, ^{13}C and HRMS spectra could not be recorded.



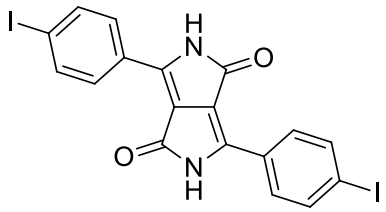
L5-Tol

In a sealable tube, **L5-Br** (0.022 g, 0.0201 mmol), K_2CO_3 (0.028 g, 0.201 mmol, 10 eq) and para-tolylboronic acid (0.022 g, 0.16 mmol, 8 eq) were placed under argon atmosphere and dissolved in THF (8 mL) and water was added (2 mL). $PdCl_2(dppf).CH_2Cl_2$ (catalytic amount, 25 mol%) was added, the tube was sealed and the mixture was heated at 75°C overnight. The reaction was cooled down to RT and was poured onto CH_2Cl_2, the organic phase was washed with water (3x), citric acid (5% aq) (2x), water (2x) and brine (1x), dried onto $MgSO_4$ and concentrated to dryness. The purple residue was taken in THF and *n*-pentane was added. Upon addition, a precipitate was formed and was recovered and washed with pentane. The crude was recovered by dissolution with acetone and

concentration of the liquors. The pink residue was purified by size exclusion chromatography to afford the titled compound as a dark purple powder (0.0105 g, 50%). Due to solubility issue, only ^{1}H spectra were recorded.

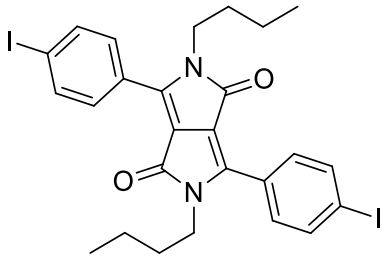
NMR (^{1}H, DMSO-d*6*, 300 MHz) δ (ppm) 8.81 (s, 2H), 8.50 (s, 4H), 8.39 (d, *J* = 8.19 Hz, 2H), 8.25 (d, *J* = 8.17 Hz, 2H), 7.99 (m, 10H), 7.65 (d, *J* = 7.80 Hz, 8H), 7.44 (d, *J* = 7.62 Hz, 8H), 2.57 (s, 12H).

7) Synthesis of **DPP**



IV-1

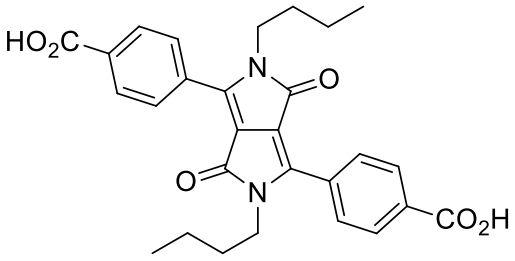
A catalytic amount of $FeCl_3$ was dissolved in t-amylalcohol (40 mL), small cubes of solid sodium were added (2.02 g, 88 mmol, 5 eq) and the mixture was heated at 90 °C for 40 min. A suspension of 4-Iodobenzonitrile (10 g, 44 mmol, 2.5 eq) in t-amylalcohol (25 mL) was added, followed by a dropwise addition of diethyl succinate (3.04 g, 17.5 mmol), the resulting red solution was heated at 90 °C overnight. The mixture was cooled at room temperature and acetic acid (10 mL) was added dropwise under vigorous stirring. After complete addition the red slurry was stirred at 110 °C for 30 minutes and then cooled at room temperature, the resulting precipitate was recovered by filtration and washed with water and methanol to afford the desired compound as a dark powder (5.40 g, 57%). Due to its high insolubility in common organic solvents, **IV-1** was used without further purification.



IV-2

In a flame-dried schlenck tube, **IV-1** (0.1 g, 0.185 mmol) and potassium *tert*butanolate (0.050 g, 4.44 mmol, 2.4 eq) were dissolved in dry N-methylpyrrolidone (10 mL) the resulting dark red solution was heated at 60 °C, upon heating the solution turned blue. 1-Iodobutane (0.140 g, 0.76 mmol, 4.1 eq) was added and the solution was heated at 60 °C for 24h. The resulting bright orange solution was cooled at room temperature and toluene was added. The organic phase was washed three times with water and brine, dried onto $MgSO_4$ and concentrated *in vacuo*, the resulting orange residue was taken in methanol and the resulting red precipitate was removed by filtration, concentration of the orange liquors afforded the desired compound as an orange powder (0.053 g, 44%).

NMR (^{1}H, $CDCl_3$, 300 MHz) δ (ppm) 7.88 (d, 4H, *J* = 8.73 Hz), 7.55 (d, 4H, *J* = 8.73 Hz), 3.73 (t, 4H, *J* = 7.60 Hz), 1.55 (m, 2H), 1.25 (m, 6H), 0.85 (t, 6H, *J* = 7.29 Hz).
NMR (^{13}C, $CDCl_3$, 75 MHz) δ (ppm) 162.52, 153.47, 147.73, 138.26, 130.07, 127.34, 98.06, 41.64, 31.73 19.96, 13.64.
HRMS (ESI+) $[M+Na]^+$ *m/z* 653.0166 found, 653.0162 calc.



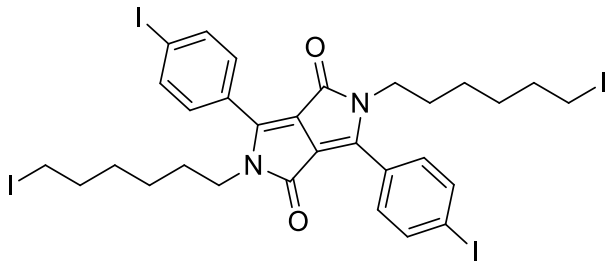
DPP

In a sealable tube, **IV-2** (0.053 g, 0.081 mmol), palladium acetate (5 mol%), XantPhos (10 mol%) and dimethylaminopyridine (0.012 g, 0.081 mmol, 1 eq) were dissolved in a mixture of toluene (7 mL) and water (3 mL). Cobalt carbonyl (0.011 g, 0.032 mmol, 0.33 eq) was added and the tube was sealed immediately. The biphasic mixture was heated at 90 °C under vigorous stirring overnight. The mixture was cooled to room temperature and was poured onto ethyl acetate, the organic phase was washed with an aqueous citric acid solution (10 w%), water and brine, dried onto $MgSO_4$ and concentrated under vacuum, the resulting red powder was washed with CH_2Cl_2 to afford the desired product (0.011 g, 28%).

NMR (^{1}H, THF-d*8*, 300 MHz) δ (ppm) 8.16 (d, 4H, *J* = 8.43 Hz), 7.99 (d, 4H, *J* = 8.43 Hz), 3.83 (t, 4H, *J* = 7.26 Hz), 1.50 (m, 4H), 1.24 (m, 4H), 0.82 (t, 6H, *J* = 7.40 Hz).
Due to its high insolubility in common organic solvents, ^{13}C NMR and HRMS could not be recorded.

8) Synthesis of **DPP-N_3**

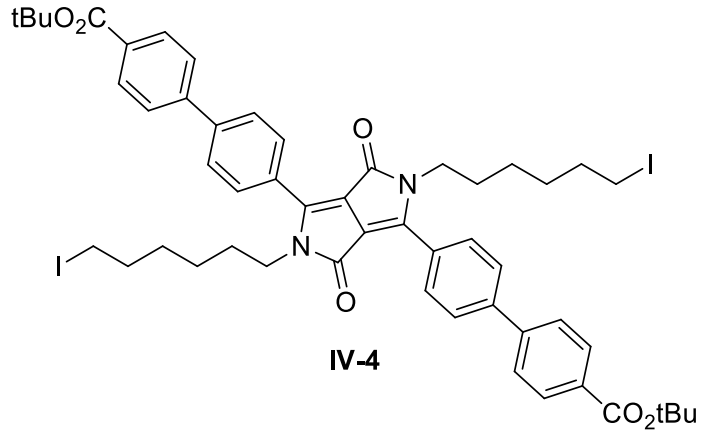
Compound **B** was synthesized according to the literature[201]



IV-3

IV-1 (2 g, 2.1 mmol) and a few grains of molecular sieves (4 Å) were added to 25 mL of THF under argon atmosphere. A solution of 1,6-diiodohexane (7.38 mL, 0.0448 mmol) were added, and the solution was stirred overnight at 70°C. The mixture was evaporated and the crude product was extracted with CH_2Cl_2. The organic phase was washed with brine, dried over magnesium sulfate and concentrated *in vacuo*. Flash column chromatography (SiO2, PE/CH_2Cl_2, 3:1), afforded the desired product as a red powder (1.26 g, 33%).

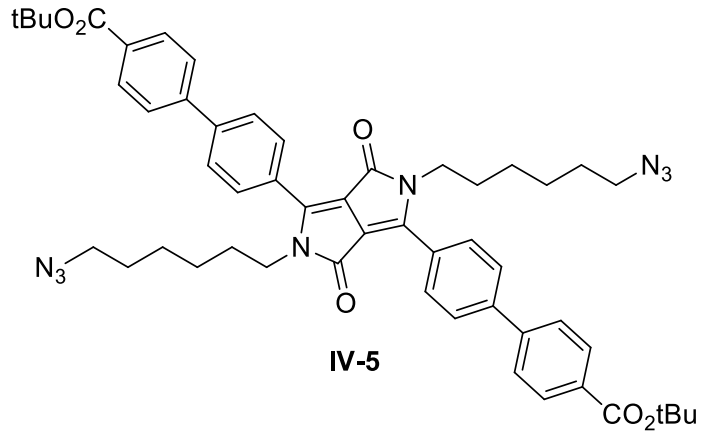
NMR (^{1}H, $CDCl_3$, 300 MHz) δ (ppm) 7.66 (s, 8H), 3.73 (t, 4H, *J* = 7.52 Hz), 3.11 (t, 4H, *J* = 6.91 Hz), 1.73 (q, 4H, *J* = 7.52 Hz), 1.23 (m, 8H).
NMR (^{13}C, $CDCl_3$, 75 MHz) δ (ppm) 162.41, 147.43, 132.35, 131.97, 130.46, 130.31, 130.05, 126.94, 125.90, 110.02, 41.64, 33.38, 33.10, 30.16, 29.96, 29.23, 28.47, 25.64, 24.94, 6.75, 6.59.



IV-4

In a sealable tube, **IV-3** (0.2 g, 0.23 mmol) was dissolved in THF (8 mL), water (2 mL) was added followed by potassium carbonate (0.192 g, 1.4 mmol, 6 eq) and **B** (0.140 g, 0.46 mmol, 2 eq). Catalytic amount of $Pd(PPh_3)_4$ (27 mg, 0.023 mmol, 0.1 eq) was added and the tube was sealed and the mixture was heated at 80°C overnight protected from the light. The mixture was cooled down to RT and solvents were removed in vacuo. The aqueous residue was extracted with CH_2Cl_2 and the organic phases were combined, washed with water (3x) and brine (1x), dried onto $MgSO_4$ and concentrated to dryness. Column chromatography (100 % CH_2Cl_2) afforded the desired compound as a red powder (0.280 g, 45%).

NMR (^{1}H, $CDCl_3$, 300 MHz) δ (ppm) 8.10 (d, *J* = 8.46 Hz, 4H), 7.94 (d, *J* = 8.55 Hz, 4H), 7.81 (d, *J* = 8.55 Hz, 4H), 7.71 (d, *J* = 8.46 Hz), 3.83 (t, *J* = 8 Hz, 4H), 3.12 (t, *J* = 6.93 Hz), 1.76 (m, 6H), 1.63 (s, 18H), 1.34 (m, 10H).

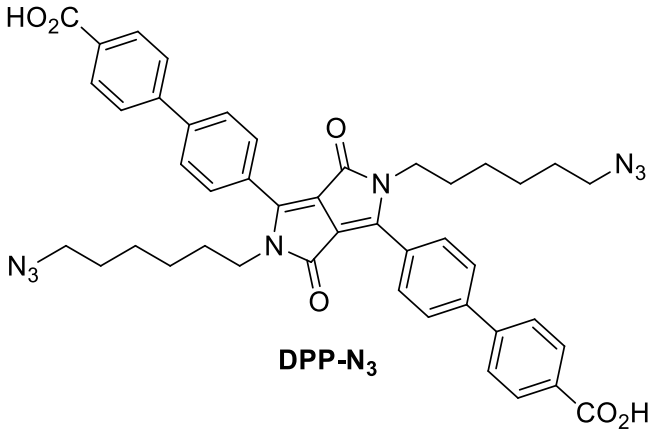


IV-5

Under argon atmosphere, **IV-4** (75 mg, 0.0616 mmol) was dissolved in dry DMF (4 mL). Sodium azide (32 mg, 0.493 mmol, 8 eq) was added and the mixture was protected from the light and heated at 50°C overnight. The mixture was cooled down to RT and water was added. The aqueous phase was extracted with CH_2Cl_2 and the organic phases were

washed with water (3x) and brine (1x), dried onto $MgSO_4$ and concentrated under vacuum. A mixture of water and ethanol was added to the resulting oil and a precipitate was formed. Filtration afforded the titled compound as a red powder (34 mg, 52%).

NMR (^{1}H, $CDCl_3$, 300 MHz) δ (ppm) 8.09 (d, *J* = 8.52 Hz, 4H), 7.93 (d, *J* = 8.51 Hz, 4H), 7.79 (d, *J* = 8.51 Hz, 4H), 7.70 (d, *J* = 8.52 Hz), 3.83 (t, *J* = 7.72 Hz, 4H), 3.20 (t, *J* = 6.83 Hz), 1.66 (m, 2H), 1.62 (s, 18H), 1.53 (m, 4H), 1.32 (m, 10H).
NMR (^{13}C, $CDCl_3$, 75 MHz) δ (ppm) 165.45, 162.70, 147.92, 143.66, 142.85, 131.59, 130.13, 129.27, 127.74, 127.63, 126.20, 110.09, 81.22, 51.28, 41.84, 29.36, 28.68, 28.23, 26.30, 26.22.
HRMS (ES+) $[M+H]^+$ *m/z* 891.4543 found, 891.4558 calc.



DPP-N_3

To a solution of **IV-5** (3 mg, 0.032 mmol) in CH_2Cl_2 (5 mL) was added trifluoroacetic acid (1 mL). The resulting yellow solution was stirred at room temperature for 2h. Solvents were removed *in vacuo* and the residue was washed with CH_2Cl_2 to afford the desired product as a red powder (30 mg, quant.). Due to solubility issues, ^{13}C and HRMS spectra could not be recorded.

III. Syntheses of the SurMOFs

1) Handspray syntheses of **S1**/**S2**/**S3**

All the Zn-SURMOFs are fabricated by simple hand spray technique in a layer-by-layer fashion on Au coated silicon, silicon and quartz substrates. 1 mM zinc acetate ethanolic solution and 20 µM **L1/L2/L3** solutions (5% DMF + 95 % Ethanol) were sequentially deposited onto the substrates for 15s and 25s in a layer-by-layer fashion. After waiting for 35

s to allow for further coordination, the samples were rinsed with ethanol to remove unreacted or by-products from the surface. The thickness of the samples was controlled by the number of deposition cycles.

2) General method for spin-coated SurMOFs

a. Pristine SurMOFs

Ethanolic solution of 1 mM zinc acetate and 20 μM linker solutions (in Ethanol) were sequentially deposited onto the substrates using spin coating method in a layer-by-layer fashion. After the metal or linker coating, the samples were rinsed with ethanol to remove unreacted metal/linker or by-products from the surface. For metal and linker both, the spin coating time is fixed as 10s with rpm of 2000. The thickness of the samples was controlled by the number of deposition cycles.

b. Doped SurMOFs Acceptor@Donor (**A**@**D**)

The fabrication method is similar to pristine SurMOFs; except the linker acting as a donor **D** solution contained different amount of acceptor **A** mol/mol (0.1 up to 50%). The resulted films however must contain ≥ x % (x= 0.1, 0.2, 0.5, 1, 3, 6 and 50) of acceptor.

Références

1. IEA. *Global Energy & CO_2 Status Report*. (2018).
2. British Petroleum. *BP Statistical Review of World Energy (67th)*. (2018).
3. World Energy Council. *World Energy TRILEMMA | 2017 Changing Dynamics – Using Distributed Energy Resources to Meet the Trilemma Challenge*. (2017).
4. SwissRe. *Natural catastrophes and man-made disasters in 2017: a year of record-breaking losses*. *Sigma* (2018).
5. SwissRe. *Natural catastrophes and man-made disasters in 2016: a year of devastating and costly events*. *Sigma* (2017).
6. UNISDR & CRED. *The human cost of weather-related disasters 1995-2015*. *UNISDR Publications* **1,** (2015).
7. Férey, G. Hybrid porous solids: Past, present, future. *Chem. Soc. Rev.* **37,** 191–214 (2008).
8. Eddaoudi, M. *et al.* Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science.* **295,** 469 LP-472 (2002).
9. Kitagawa, S., Kitaura, R. & Noro, S. I. Functional porous coordination polymers. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **43,** 2334–2375 (2004).
10. James, S. L. Metal-organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **32,** 276–288 (2003).
11. Batten, S. R. *et al.* Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure Appl. Chem.* **85,** 1715–1724 (2013).
12. Lee, J. *et al.* Metal-organic framework materials as catalysts. *Chem. Soc. Rev.* **38,** 1450–1459 (2009).
13. Wu, M. X. & Yang, Y. W. Metal–Organic Framework (MOF)-Based Drug/Cargo Delivery and Cancer Therapy. *Advanced Materials* **29,** 1–20 (2017).
14. Guan, Q., Zhou, L., Li, Y. & Dong, Y. Diiodo-Bodipy-Encapsulated Nanoscale Metal − Organic Framework for pH-Driven Selective and Mitochondria Targeted Photodynamic Therapy. *Inorg. Chem.* **57,** 10137–10145 (2018).
15. Vinogradov, A. V. *et al.* The first depleted heterojunction TiO_2-MOF-based solar cell. *Chem. Commun.* **50,** 10210–10213 (2014).
16. Horiuchi, Y. *et al.* Visible-light-promoted photocatalytic hydrogen production by using an amino-functionalized Ti(IV) metal-organic framework. *J. Phys. Chem. C* **116,** 20848–20853 (2012).
17. Hu, Z., Deibert, B. J. & Li, J. Luminescent metal-organic frameworks for chemical sensing and explosive detection. *Chem. Soc. Rev.* **43,** 5815–5840 (2014).
18. Lee, C. Y. *et al.* Strut-to-Strut Energy Transfer in Bodipy and Porphyrin-based MOFs Light-Harvesting Metal-Organic Frameworks (MOFs): Efficient Strut-to-Strut Energy Transfer in Bodipy and Porphyrin- based MOFs. *J. Am. Chem. Soc.* **133,** 15858–15861 (2011).
19. Williams, D. E. *et al.* Energy transfer on demand: Photoswitch-directed behavior of metal-porphyrin frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **136,** 11886–11889 (2014).

20. Park, Y. S., Wu, Q., Nam, C. Y. & Grubbs, R. B. Polymerization of tellurophene derivatives by microwave-assisted palladium-catalyzed ipso-arylative polymerization. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **53,** 10691–10695 (2014).

21. Yang, Q., Xu, Q., Yu, S.-H. & Jiang, H.-L. Pd Nanocubes @ ZIF-8 : Integration of Plasmon-Driven Photothermal Conversion with a Metal – Organic Framework for Efficient and Selective Catalysis Angewandte. *Angew. Chemie* **128,** 1–6 (2016).

22. Chen, L., Peng, Y., Wang, H., Gu, Z. & Duan, C. Synthesis of Au@ZIF-8 single- or multi-core-shell structures for photocatalysis. *Chem. Commun.* **50,** 8651–8654 (2014).

23. Li, H., Eddaoudi, M., O'Keeffe, M. & Yaghi, O. M. Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework. *Nature* **402,** 276 (1999).

24. Schweighauser, L., Harano, K. & Nakamura, E. Experimental study on interconversion between cubic MOF-5 and square MOF-2 arrays. *Inorg. Chem. Commun.* **84,** 1–4 (2017).

25. Fischer, R. A. & Wöll, C. Layer-by-layer liquid-phase epitaxy of crystalline coordination polymers at surfaces. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **48,** 6205–6208 (2009).

26. Zacher, D., Shekhah, O., Wöll, C. & Fischer, R. A. Thin films of metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **38,** 1418 (2009).

27. Shekhah, O. *et al.* Controlling interpenetration in metal–organic frameworks by liquid-phase epitaxy. *Nat. Mater.* **8,** 481 (2009).

28. Shekhah, O. *et al.* MOF-on-MOF heteroepitaxy: perfectly oriented $[Zn_2(ndc)_2(dabco)]_n$ grown on $[Cu_2(ndc)_2(dabco)]_n$ thin films. *Dalt. Trans.* **40,** 4954 (2011).

29. Joyce, J. T., Laffir, F. R. & Silien, C. Layer-by-layer growth and photocurrent generation in metal-organic coordination films. *J. Phys. Chem. C* **117,** 12502–12509 (2013).

30. Ulman, A. Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chem. Rev.* **96,** 1533–1554 (1996).

31. Zhuang, J. L., Terfort, A. & Wöll, C. Formation of oriented and patterned films of metal-organic frameworks by liquid phase epitaxy: A review. *Coord. Chem. Rev.* **307,** 391–424 (2016).

32. Makiura, R. *et al.* Surface nano-architecture of a metal-organic framework. *Nat. Mater.* **9,** 565–571 (2010).

33. Makiura, R. & Kitagawa, H. Porous porphyrin nanoarchitectures on surfaces. *Eur. J. Inorg. Chem.* 3715–3724 (2010).

34. Motoyama, S., Makiura, R., Sakata, O. & Kitagawa, H. Highly crystalline nanofilm by layering of porphyrin metal-organic framework sheets. *J. Am. Chem. Soc.* **133,** 5640–5643 (2011).

35. Decher, G. Fuzzy Nanoassemblies: Toward Layered Polymeric Multicomposites. *Science.* **277,** 1232–1237 (1997).

36. Bell, C. M., Arendt, M. F., Gomez, L., Schmehl, R. H. & Mallouk, T. E. Growth of Lamellar Hofmann Clathrate Films by Sequential Ligand Exchange Reactions: Assembling a Coordination Solid One Layer at a Time. *J. Am. Chem. Soc.* **116,** 8374–8375 (1994).

37. Gu, Z. G. *et al.* Transparent films of metal-organic frameworks for optical applications. *Microporous Mesoporous Mater.* **211,** 82–87 (2015).

38. Chernikova, V., Shekhah, O. & Eddaoudi, M. Advanced Fabrication Method for the Preparation of MOF Thin Films: Liquid-Phase Epitaxy Approach Meets Spin Coating Method. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8,** 20459–20464 (2016).

39. Shekhah, O. *et al.* Step-by-step route for the synthesis of metal-organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **129,** 15118–15119 (2007).

40. Falcaro, P. *et al.* MOF positioning technology and device fabrication. *Chem. Soc. Rev.* **43,** 5513–5560 (2014).

41. Liu, J. *et al.* Film Quality and Electronic Properties of a Surface-Anchored Metal-Organic Framework Revealed by using a Multi-technique Approach. *ChemElectroChem* **3,** 713–718 (2016).

42. Valadez Sánchez, E. P., Gliemann, H., Haas-Santo, K., Wöll, C. & Dittmeyer, R. ZIF-8 SURMOF Membranes Synthesized by Au-Assisted Liquid Phase Epitaxy for Application in Gas Separation. *Chemie-Ingenieur-Technik* **88,** 1798–1805 (2016).

43. Arslan, H. K. *et al.* Intercalation in Layered Metal–Organic Frameworks: Reversible Inclusion of an Extended π-System. *J. Am. Chem. Soc.* **133,** 8158–8161 (2011).

44. Gest, H. History of the word photosynthesis and evolution of its definition. *Photosynth. Res.* **73,** 7–10 (2002).

45. Nealson, K. H. & Conrad, P. G. Life : past , present and future. (1999).

46. Barber, J. & Tran, P. D. From natural to artificial photosynthesis. *J. R. Soc. Interface* **10,** 20120984–20120984 (2013).

47. Balzani, V., Credi, A. & Venturi, M. *Photochemical Conversion of Solar Energy*. (2008).

48. Scholes, G. D., Fleming, G. R., Olaya-castro, A. & Grondelle, R. Van. Lessons from nature about solar light harvesting. *Nat. Publ. Gr.* **3,** 763–774 (2011).

49. Sundström V. & Hill, M. Photosynthetic Light-Harvesting Pigment - Protein Complexes : Toward Understanding How and Why. **4842,** 381–389 (1996).

50. Hu, X., Damjanovic, A., Ritz, T. & Schulten, K. Architecture and mechanism of the light-harvesting apparatus of purple bacteria. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **95,** 5935–5941 (1998).

51. McDermott, G. *et al.* Crystal structure of an integral membrane light-harvesting complex from photosynthetic bacteria. *Nature* **374,** 517 (1995).

52. Norris, J. R. & Schiffer, M. Photosynthetic Reaction Centers in bacteria. *Chem. Eng. News Arch.* **68,** 22–37 (1990).

53. Moser, C. C., Keske, J. M., Warncke, K., Farid, R. S. & Dutton, P. L. Nature of biological electron transfer. *Nature* **355,** 796 (1992).

54. Stowell, M. H. B. *et al.* Light-Induced Structural Changes in Photosynthetic Reaction Center: Implications for Mechanism of Electron-Proton Transfer. *Science.* **276,** 812 LP-816 (1997).

55. Shinkarev, V. P., Zybailov, B., Vassiliev, I. R. & Golbeck, J. H. Modeling of the P700 ⁺. Charge Recombination Kinetics with Phylloquinone and Plastoquinone-9 in the A 1 Site of Photosystem I. **83,** (2002).

56. Tachibana, Y., Vayssieres, L. & Durrant, J. R. Artificial photosynthesis for solar water-splitting. *Nat. Photonics* **6,** 511–518 (2012).

57. Umena, Y., Kawakami, K., Shen, J.-R. & Kamiya, N. Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9 Å. *Nature* **473,** 55 (2011).

58. Siegbahn, M. Structures and Energetics for O_2 Formation in photosystem II. *Acc. Chem. Res.* **42,** 1871–1880 (2009).

59. Favereau, L. *et al.* A Molecular Tetrad That Generates a High-Energy Charge-Separated State by Mimicking the Photosynthetic Z-Scheme. *J. Am. Chem. Soc.* **138,** 3752–3760 (2016).

60. Stoll, T. *et al.* An efficient Ru (II)-Rh (III)-Ru (II) polypyridyl photocatalyst for visible-light-driven hydrogen production in aqueous solution. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **53,** 1654–1658 (2014).

61. McGlynn, S. P., Azumi, T. & Kasha, M. External heavy-atom spin-orbital coupling effect. V. Absorption studies of triplet states. *J. Chem. Phys.* **40,** 507–515 (1964).

62. Förster, T. 10^{Th} Spiers Memorial Lecture. *Discuss. Faraday Soc.* **27,** 7–17 (1959).

63. Dexter, D. L. A theory of sensitized luminescence in solids. *J. Chem. Phys.* **21,** 836–850 (1953).

64. So, M. C., Wiederrecht, G. P., Mondloch, J. E., Hupp, J. T. & Farha, O. K. Metal–organic framework materials for light-harvesting and energy transfer. *Chem. Commun.* **51,** 3501–3510 (2015).

65. Zhang, T. & Lin, W. Metal-organic frameworks for artificial photosynthesis and photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.* **43,** 5982–5993 (2014).

66. Berthier, E. G. *et al. Lecture Notes in Chemistry*. (1978).

67. Kirgan, R. A., Sullivan, B. P. & Rillema, D. P. *Photochemistry and photophysics of coordination compounds I*. *Topics in Current Chemistry* **281,** (2007).

68. Williams, D. E. & Shustova, N. B. Metal-Organic Frameworks as a Versatile Tool to Study and Model Energy Transfer Processes. *Chem. - A Eur. J.* **21,** 15474–15479 (2015).

69. Valeur, B. Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas Handbook of Analytical Techniques Single-Molecule Detection in Solution . Methods and Applications. *Methods* **8,** (2001).

70. Demchenko, A. P. Introduction to Fluorescence Sensing. *Fluorescence Detection Techniques*. 65–118 (Springer Netherlands, 2009).

71. Rehm, D. & Weller, A. Kinetics of Fluorescence Quenching by Electron and H-Atom Transfer. *Isr. J. Chem.* **8,** 259–271 (1970).

72. Balzani, V. *Electron Transfer: Theoretical Models and Computational Implementation*. *Electron Transfer in Chemistry* (2008).

73. Balzani, V., Kirgan, R. A., Sullivan, B. P. & Rillema, D. P. *Photochemistry and photophysics of coordination compounds I*. *Topics in Current Chemistry* **281,** (2007).

74. Balzani, V. Organic Chemistry and Theory. **75,** (1978).

75. Zheng, Y. *et al.* A series of nano/micro-sized metal-organic frameworks with tunable photoluminescence properties. *CrystEngComm* **17,** 2321–2326 (2015).

76. An, J., Shade, C. M., Chengelis-Czegan, D. A., Petoud, S. & Rosi, N. L. Zinc-adeninate metal-organic framework for aqueous encapsulation and sensitization of near-infrared and visible emitting lanthanide cations. *J. Am. Chem. Soc.* **133,** 1220–1223 (2011).

77. De Melo, E. F. *et al.* LnMOF@PVA nanofiber: Energy transfer and multicolor light-emitting devices. *J. Mater. Chem. C* **1,** 7574–7581 (2013).

78. Alpha, B., Balzani, V., Lehn, J-M., Perathoner, S. & Sabbatini, N. Luminescence Probes: The Eu^{3+} and Tb^{3+} Cryptates of Polypyridine Macrobicyclic Ligands. *Angew. Chemie Int. Ed. English* **26,** 1266–1267 (1987).

79. Comby, S. *et al.* Influence of anionic functions on the coordination and photophysical properties of lanthanide(III) complexes with tridentate bipyridines. *Inorg. Chem.* **43,** 7369–7379 (2004).

80. Kottas, G. S., Mehlstäubl, M., Fröhlich, R. & De Cola, L. Highly luminescent, neutral, nine-coordinate lanthanide(III) complexes. *Eur. J. Inorg. Chem.* **1,** 3465–3468 (2007).

81. Sabbatini, N., Guardigli, N. & Lehn, J. M. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular. *Coord. Chem. Rev.* **123,** 201–228 (1993).

82. Tram, B., Pham, N., Lund, L. M., Song, D. & Pham, N. Novel Luminescent Metal-Organic Frameworks $[Eu_2L_3(DMSO)_2(MeOH)_2]$ 2DMSO $3H_2O$ and $[Zn_2L_2(DMSO)_2]$ 1. $6H_2O$(L) 4, 4 ′-Ethyne-1 , 2-diyldibenzoate). *Inorg. Chem.* **47,** 6329–6335 (2008).

83. Sun, J. K., Cai, L. X., Chen, Y. J., Li, Z. H. & Zhang, J. Reversible luminescence switch in a photochromic metal-organic framework. *Chem. Commun.* **47,** 6870–6872 (2011).

84. He, X., Lu, C. Z., Wu, C. De & Chen, L. J. A series of one- to three-dimensional copper coordination polymers based on N-heterocyclic ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2,** 2491–2503 (2006).

85. Leong, K. *et al.* Energy and charge transfer by donor-acceptor pairs confined in a metal-organic framework: A spectroscopic and computational investigation. *J. Mater. Chem. A* **2,** 3389–3398 (2014).

86. Cody, C. W., Prasher, D. C., Westler, W. M., Prendergast, F. G. & Ward, W. W. Chemical Structure of the Hexapeptide Chromophore of the Aequorea Green-Fluorescent Protein. *Biochemistry* **32,** 1212–1218 (1993).

87. Son, H. *et al.* SI - Light Harvesting and Ultrafast Energy Migration in Porphyrin-Based Metal-Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **135,** 862-869 (2013).

88. Kent, C. A. *et al.* Energy Transfer Dynamics in Metal - Organic Frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **132,** 12767–12769 (2010).

89. Park, H. J. *et al.* Layer-by-Layer Assembled Films of Perylene Diimide- and Squaraine-Containing Metal-Organic Framework-like Materials: Solar Energy Capture and Directional Energy Transfer. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8,** 24983–24988 (2016).

90. Ahmad, H., Kamarudin, S. K., Minggu, L. J. & Kassim, M. Hydrogen from photo-catalytic water splitting process: A review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **43,** 599–610 (2015).

91. Kirch, M., Lehn, J.-M. & Sauvage, J.-P. Hydrogen Generation by Visible Light Irradiation of Aqueous Solutions of Metal Complexes. An approach to the photochemical conversion and storage of solar energy. *Helv. Chim. Acta* **62,** 1345–1384 (1979).

92. Zeng, Y. *et al.* Photo- and thermally induced coloration of a crystalline MOF accompanying electron transfer and long-lived charge separation in a stable host-guest system. *Chem. Commun.* **48,** 8114 (2012).

93. Fateeva, A. *et al.* A water-stable porphyrin-based metal-organic framework active for visible-light photocatalysis. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51,** 7440–7444 (2012).

94. Wang, D., Huang, R., Liu, W., Sun, D. & Li, Z. Fe-based MOFs for photocatalytic CO_2 reduction: Role of coordination unsaturated sites and dual excitation pathways. *ACS Catal.* **4,** 4254–4260 (2014).

95. Gastel, M. Van *et al.* Electronic Structure of a Binuclear Nickel Complex of Relevance to [NiFe] Hydrogenase. *Inorg. Chem.* **47,** 11688–11697 (2008).

96. Hou, C.-C., Li, T.-T., Cao, S., Chen, Y. & Fu, W.-F. Incorporation of a $[Ru(dcbpy)(bpy)_2]^{2+}$ photosensitizer and a $Pt(dcbpy)Cl_2$ catalyst into metal–organic frameworks for photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solution. *J. Mater. Chem. A* **3,** 10386–10394 (2015).

97. Kataoka, Y. *et al.* Photocatalytic hydrogen production from water using porous material $[Ru_2(p\text{-}BDC)_2]n$. *Energy Environ. Sci.* **2,** 397 (2009).

98. Toyao, T. *et al.* Efficient hydrogen production and photocatalytic reduction of nitrobenzene over a visible-light-responsive metal-organic framework photocatalyst. *Catal. Sci. Technol.* **3,** 2092–2097 (2013).

99. Paille, G. *et al.* A Fully Noble Metal-Free Photosystem Based on Cobalt-Polyoxometalates Immobilized in a Porphyrinic Metal-Organic Framework for Water Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **140,** 3613–3618 (2018).

100. Morris, W. *et al.* Synthesis, structure, and metalation of two new highly porous zirconium metal-organic frameworks. *Inorg. Chem.* **51,** 6443–6445 (2012).

101. Ye, L. *et al.* Highly oriented MOF thin film-based electrocatalytic device for the reduction of CO_2 to CO exhibiting high faradic efficiency. *J. Mater. Chem. A* **4,** 15320–15326 (2016).

102. Guo, W. *et al.* Bi_2O_3 nanoparticles encapsulated in surface mounted metal-organic framework thin films. *Nanoscale* **8,** 6468–6472 (2016).

103. Genesio, G., Maynadie, J., Carboni, M. & Meyer, D. Recent status on MOF Thin Films on Transparent Conductive Oxides substrates (ITO or FTO). *New J. Chem.* **42,** (2017).

104. Lee, D. Y. *et al.* Cu-based metal-organic frameworks for photovoltaic application. *J. Phys. Chem. C* **118,** 16328–16334 (2014).

105. Lee, D. Y. *et al.* Layer-by-layer deposition and photovoltaic property of Ru-based metal-organic frameworks. *RSC Adv.* **4,** 12037–12042 (2014).

106. So, M. C. *et al.* Layer-by-layer fabrication of oriented porous thin films based on porphyrin-containing metal-organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **135,** 15698–15701 (2013).

107. Gong, J., Liang, J. & Sumathy, K. Review on dye-sensitized solar cells (DSSCs): Fundamental concepts and novel materials. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **16,** 5848–5860 (2012).

108. Yonemoto, E. H. *et al.* Photoinduced Electron Transfer Reactions in Zeolite-Based Donor-Acceptor and Donor-Donor-Acceptor Diads and Triads. *J. Am. Chem. Soc.* **116,** 10557–10563 (1994).

109. Vermeulen, L. A., Snover, J. L., Sapochak, L. S. & Thompson, M. E. Efficient Photoinduced Charge Separation in Layered Zirconium Viologen Phosphonate Compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **115,** 11767–11774 (1993).

110. Sykora, M. & Kincaid, J. R. Photochemical energy storage in a spatially organized zeolite-based photoredox system. *Nature* **387,** 162 (1997).

111. Borja, M. & Dutta, P. K. Storage of light energy by photoelectron transfer across a sensitized zeolite–solution interface. *Nature* **362,** 43 (1993).

112. Sakai, N., Mareda, J., Vauthey, E. & Matile, S. Core-substituted naphthalenediimides. *Chem. Commun.* **46,** 4225 (2010).

113. Lee, S. K. *et al.* Electrochemistry, spectroscopy and electrogenerated chemiluminescence of perylene, terrylene, and quaterrylene diimides in aprotic solution. *J. Am. Chem. Soc.* **121,** 3513–3520 (1999).

114. Würthner, F., Ahmed, S., Thalacker, C. & Debaerdemaeker, T. Core-substituted naphthalene bisimides: New fluorophors with tunable emission wavelength for FRET studies. *Chem. - A Eur. J.* **8,** 4742–4750 (2002).

115. Arslan, H. K. *et al.* Intercalation in layered metal-organic frameworks: Reversible inclusion of an extended π-system. *J. Am. Chem. Soc.* **133,** 8158–8161 (2011).

116. Kobaisi, M. Al, Bhosale, S. V, Latham, K., Raynor, A. M. & Bhosale, S. V. Functional Naphthalene Diimides: Synthesis, Properties, and Applications. *Chem. Rev.* **116,** 11685–11796 (2016).

117. Bhosale, S. V., Jani, C. H. & Langford, S. J. Chemistry of naphthalene diimides. *Chem. Soc. Rev.* **37,** 331–342 (2008).

118. Gabriel, G. J., Sorey, S. & Iverson, B. L. Altering the folding patterns of naphthyl trimers. *J. Am. Chem. Soc.* **127,** 2637–2640 (2005).

119. Blackera, J. & Bez, L. Jaroslaw Jazwinskia, Lehn. **28,** 6057–6060 (1987).

120. Horne, W. S., Ashkenasy, N. & Ghadiri, M. R. Modulating charge transfer through cyclic D,L-peptide self-assembly. *Chem. - A Eur. J.* **11,** 1137–1144 (2005).

121. Katz, H. E. *et al.* A soluble and air-stable organic semiconductor with high electron mobility. *Nature* **404,** 478–481 (2000).

122. Ahrens, M. J., Fuller, M. J. & Wasielewski, M. R. Cyanated perylene-3,4-dicarboximides and perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide): Facile chromophoric oxidants for organic photonics and electronics. *Chem. Mater.* **15,** 2684–2686 (2003).

123. Röger, C. & Würthner, F. Core-tetrasubstituted naphthalene diimides: Synthesis, optical properties, and redox characteristics. *J. Org. Chem.* **72,** 8070–8075 (2007).

124. Gosztola, D., Niemczyk, M. P., Svec, W., Lukas, A. S. & Wasielewski, M. R. Excited doublet states of electrochemically generated aromatic imide and diimide radical anions. *J. Phys. Chem. A* **104,** 6545–6551 (2000).

125. Wasielewski, M. R. Energy, charge, and spin transport in molecules and self-assembled nanostructures inspired by photosynthesis. *J. Org. Chem.* **71,** 5051–5066 (2006).

126. Chaignon, F. *et al.* Very large acceleration of the photoinduced electron transfer in a $Ru(bpy)_3$ –naphthalene bisimide dyad bridged on the naphthyl core. *Chem. Commun.* 64–66 (2007).

127. Vollmann, H., Becker, H., Corell, M. & Streeck, H. Beiträge zur Kenntnis des Pyrens und seiner Derivate. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **531,** 1–159 (1937).

128. Chopin, S., Chaignon, F., Blart, E. & Odobel, F. Syntheses and properties of core-substituted naphthalene bisimides with aryl ethynyl or cyano groups. *J. Mater. Chem.* **17,** 4139 (2007).

129. Kishore, R. S. K. *et al.* Ordered and oriented supramolecular n/p-heterojunction surface architectures: Completion of the primary color collection. *J. Am. Chem. Soc.* **131,** 11106–11116 (2009).

130. Thalacker, C., Röger, C. & Würthner, F. Synthesis and optical and redox properties of core-substituted naphthalene diimide dyes. *J. Org. Chem.* **71,** 8098–8105 (2006).

131. Kumar, S., Ajayakumar, M. R., Hundal, G. & Mukhopadhyay, P. Extraordinary stability of naphthalenediimide radical ion and its ultra-electron-deficient precursor: Strategic role of the phosphonium group. *J. Am. Chem. Soc.* **136,** 12004–12010 (2014).

132. Míšek, J. *et al.* A chiral and colorful redox switch: Enhanced π acidity in action. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **49,** 7680–7683 (2010).

133. Struijk, C. W. *et al.* Liquid crystalline perylene diimides: Architecture and charge carrier mobilities. *J. Am. Chem. Soc.* **122,** 11057–11066 (2000).

134. Dimitrakopoulos, C. D. & Malenfant, P. R. L. Organic thin film transistors for large area electronics. *Adv. Mater.* **14,** 99–117 (2002).

135. Schmidt-Mende, L. *et al.* Self-organized discotic liquid crystals for high-efficiency organic photovoltaics. *Science.* **293,** 1119–1122 (2001).

136. Yakimov, A. & Forrest, S. R. High photovoltage multiple-heterojunction organic solar cells incorporating interfacial metallic nanoclusters. *Appl. Phys. Lett.* **80,** 1667–1669 (2002).

137. O'neil, M. P. *et al.* Picosecond optical switching based on biphotonic excitation of an electron donor-acceptor-donor molecule. *Science* **257,** 63–5 (1992).

138. Serin, J. M., Brousmiche, D. W. & Fréchet, J. M. J. Cascade energy transfer in a conformationally mobile multichromophoric dendrimer. *Chem. Commun.* 2605–2607 (2002).

139. Prathapan, S. *et al.* Synthesis and excited-state photodynamics of perylene-porphyrin dyads. 1: Parallel energy and charge transfer via a diphenylethyne linker. *J. Phys. Chem. B* **105,** 8237–8248 (2001).

140. Seybold, G. & Wagenblast, G. New perylene and violanthrone dyestuffs for fluorescent collectors. *Dye. Pigment.* **11,** 303–317 (1989).

141. Sadrai, M. *et al.* Lasing action in a family of perylene derivatives: Singlet absorption and emission spectra, triplet absorption and oxygen quenching constants, and molecular mechanics and semiempirical molecular orbital calculations. *J. Phys. Chem.* **96,** 7988–7996 (1992).

142. Zhao, Y. & Wasielewski, M. R. 3,4:9,10-Perylenebis(dicarboximide) chromophores that function as both electron donors and acceptors. *Tetrahedron Lett.* **40,** 7047–7050 (1999).

143. Lukas, A. S., Zhao, Y., Miller, S. E. & Wasielewski, M. R. Biomimetic electron transfer using low energy excited states: A green perylene-based analogue of chlorophyll a. *J. Phys. Chem. B* **106,** 1299–1306 (2002).

144. Chen, Z., Debije, M. G., Debaerdemaeker, T., Osswald, P. & Würthner, F. Tetrachloro-substituted perylene bisimide dyes as promising n-type organic semiconductors: Studies on structural, electrochemical and charge transport properties. *ChemPhysChem* **5,** 137–140 (2004).

145. Würthner, F., Sautter, A. & Schilling, J. Synthesis of diazadibenzoperylenes and characterization of their structural, optical, redox, and coordination properties. *J. Org. Chem.* **67,** 3037–3044 (2002).

146. Dubey, R. K., Efimov, A. & Lemmetyinen, H. 1,7-And 1,6-regioisomers of diphenoxy and dipyrrolidinyl substituted perylene diimides: Synthesis, separation, characterization, and comparison of electrochemical and optical properties. *Chem. Mater.* **23,** 778–788 (2011).

147. Goltner, B. C., Pressner, D. & Mullen, K. Liquid-Crystalline Perylene Derivatives as 'Discotic Pigments'. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **32,** 1660–1662 (1993).

148. Alibert-Fouet, S. *et al.* Electroluminescent diodes from complementary discotic benzoperylenes. *ChemPhysChem* **4,** 983–985 (2003).

149. Seifert, S., Schmidt, D. & Würthner, F. An ambient stable core-substituted perylene bisimide dianion: isolation and single crystal structure analysis. *Chem. Sci.* **6,** 1663–1667 (2015).

150. Dubey, R. K., Westerveld, N., Grozema, F. C., Sudhölter, E. J. R. & Jager, W. F. Facile synthesis of pure 1,6,7,12-tetrachloroperylene-3,4,9,10-tetracarboxy bisanhydride and bisimide. *Org. Lett.* **17,** 1882–1885 (2015).

151. Gottardi, W. Über Bromierungen mit Dibromoisocyanursäure unter ionischen Bedingungen , 2 . Mitt : Monobromerungen *Monatshefte für Chemie* **50,** 42–50 (1969).

152. Gottardi, W. Über Bromierungen mit Dibromoisocyanursäure unter ionischen Bedingungen, 1. Mitt.: Monobromierungen. *Monatshefte für Chemie* **99,** 815–822 (1968).

153. Gottardi, W. Zur Chemie der Bromisocyanursäuren: Eigenschaften und Reaktionen der Dibromisocyanursäure. *Monatshefte für Chemie* **108,** 1067–1084 (1977).

154. Berezin, A. A., Sciutto, A., Demitri, N. & Bonifazi, D. Rational synthesis of Ab-type n -substituted core-functionalized naphthalene diimides (cNDIs). *Org. Lett.* **17,** 1870–1873 (2015).

155. Kishore, R. S. K., Ravikumar, V., Bernardinelli, G., Sakai, N. & Matile, S. Rapid and mild synthesis of functionalized naphthalenediimides. *J. Org. Chem.* **73,** 738–740 (2008).

156. Queste, M., Cadiou, C., Pagoaga, B., Giraudet, L. & Hoffmann, N. Synthesis and characterization of 1,7-disubstituted and 1,6,7,12-tetrasubstituted perylenetetracarboxy-3,4:9,10-diimide derivatives. *New J. Chem.* **34,** 2537–2545 (2010).

157. Arnaud, L. Thèse : La contribution des pharmaciens dans la protection individuelle contre les gaz de combat durant la Première Guerre mondiale - Extension à la période 1920 -1940. (Henry Poincaré- Nancy, 1999).

158. Langhals, H. Cyclic carboxylic imide structures as structure elements of high stability. Novel developments in perylene dye chemistry. *Heterocycles* **40,** 477–500 (1995).

159. Bhosale, S. V. *et al.* Photoproduction of Proton with Gradients in Lipid Fluorophore Bilayers Scaffolds. *Science* **313,** 84–86 (2006).

160. Würthner, F. Perylene bisimide dyes as versatile building blocks for functional supramolecular architectures. *Chem. Commun.* 1564–1579 (2004).

161. Ego, C. *et al.* Attaching perylene dyes to polyfluorene: Three simple, efficient methods for facile color tuning of light-emitting polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **125,** 437–443 (2003).

162. Chao, C.-C. *et al.* Photophysical and Electrochemical Properties of 1,7-Diaryl-Substituted Perylene Diimides. *J. Org. Chem.* **70,** 4323–4331 (2005).

163. Graaf, H., Friedriszik, F., Wagner, C. & Von Borczyskowski, C. Optical spectroscopy of trap states in amorphous perylene derivative films. *J. Phys. Chem. C* **115,** 8150–8154 (2011).

164. Würthner, F. *et al.* Perylene Bisimide Dye Assemblies as Archetype Functional Supramolecular Materials. *Chem. Rev.* **116,** 962–1052 (2016).

165. Wang, Z. *et al.* an experimental and theoretical study for. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17,** 14582–14587 (2015).

166. Liu, B. *et al.* Enantiopure metal-organic framework thin films: Oriented SURMOF growth and enantioselective adsorption. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **51,** 807–810 (2012).

167. Baburajan, P., Senthilkumaran, R. & Elango, K. P. Cobalt carbonyl as an effective CO source in one-pot synthesis of esters from aryl halides. *New J. Chem.* **37,** 3050 (2013).

168. Lim, Y. K., Jiang, X., Bollinger, J. C. & Lee, D. Molecular engineering of two-dimensional π-conjugation: Expected and unexpected photophysical consequences of a simple particle-in-a-box approach. *J. Mater. Chem.* **17,** 1969–1980 (2007).

169. Miyaura, N., Yamada, K. & Suzuki, A. A new sterospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides. *Tet. Lett.* 3437–3440 (1979).

170. Stille, J. K. The Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organotin Reagents with Organic Electrophiles. *Angew. Chemie Int. Ed.* **25,** 508–524 (1986).

171. Tamao, K., Sumitani, K. & Kumada, M. Selective Carbon-Carbon Bond Formation by Cross-Coupling of Grignard Reagents with Organic Halides. Catalysis by Nickel-Phosphine Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **94,** 4374–4376 (1972).

172. Zhang, B. *et al.* Highly fluorescent molecularly insulated perylene diimides: Effect of concentration on photophysical properties. *Chem. Mater.* **29,** 8395–8403 (2017).

173. Zheng, Y. *et al.* Influence of Molecular Aggregation on Electron Transfer at the Perylene Diimide/Indium-Tin Oxide Interface. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8,** 34089–34097 (2016).

174. Bhosale, R. *et al.* Zipper assembly of SHJ photosystems: focus on red naphthalenediimides, optoelectronic finetuning and topological matching. *Chem. Sci.* **1,** 357 (2010).

175. Basak, S., Nandi, N., Baral, A. & Banerjee, A. Tailor-made design of J- or H-aggregated naphthalenediimide-based gels and remarkable fluorescence turn on/off behaviour depending on solvents. *Chem. Commun.* **51,** 780–783 (2015).

176. Wang, Z. *et al.* Nanoporous designer solids with huge lattice constant gradients: Multiheteroepitaxy of metal-organic frameworks. *Nano Lett.* **14,** 1526–1529 (2014).

177. Oldenburg, M. *et al.* Photon Upconversion at Crystalline Organic-Organic Heterojunctions. *Adv. Mater.* **28,** 8477–8482 (2016).

178. Oldenburg, M. *et al.* Enhancing the photoluminescence of surface anchored metal-organic frameworks: Mixed linkers and efficient acceptors. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20,** 11564–11576 (2018).

179. Zhang, L. *et al.* Ultrafast and slow charge recombination dynamics of diketopyrrolopyrrole–NiO dye sensitized solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18,** 18515–18527 (2016).

180. Farré, Y. *et al.* Second Generation of Diketopyrrolopyrrole Dyes for NiO-Based Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C* **120,** 7923–7940 (2016).

181. Chung, K. *et al.* Shear-triggered crystallization and light emission of a thermally stable organic supercooled liquid. *ACS Cent. Sci.* **1,** 94–102 (2015).

182. Rabindranath, A. R., Zhu, Y., Heim, I. & Tieke, B. Red emitting N-functionalized poly(1,4-diketo-3,6-diphenylpyrrolo[3,4-c] pyrrole) (poly-DPP): A deeply colored polymer with unusually large stokes shift. *Macromolecules* **39,** 8250–8256 (2006).

183. Dey, S., Mondal, P. & Rath, S. P. Aggregation-controlled excimer emission in an axial anthracene-Sn (IV) porphyrin-anthracene triad in the solid and solution phases. *New J. Chem.* **39,** 4100–4108 (2015).

184. Sugino, M. *et al.* Elucidation of anthracene arrangement for excimer emission at ambient conditions. *Cryst. Growth Des.* **13,** 4986–4992 (2013).

185. Lederer, F. J., Graupner, F. F., Maerz, B., Braun, M. & Zinth, W. Excimer formation in 9,10-dichloroanthracene - Solutions and crystals. *Chem. Phys.* **428,** 82–89 (2014).

186. Cohen, S. M. Postsynthetic methods for the functionalization of metal-organic frameworks. *Chem. Rev.* **112,** 970–1000 (2012).

187. Tanabe, K. K. & Cohen, S. M. Postsynthetic modification of metal-organic frameworks - A progress report. *Chem. Soc. Rev.* **40,** 498–519 (2011).

188. Tanabe, K. K. & Cohen, S. M. Engineering a metal-organic framework catalyst by using postsynthetic modification. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **48,** 7424–7427 (2009).

189. Taylor-Pashow, K. M. L., Della Rocca, J., Xie, Z., Tran, S. & Lin, W. Postsynthetic modifications of iron-carboxylate nanoscale metal-organic frameworks for imaging and drug delivery. *J. Am. Chem. Soc.* **131,** 14261–14263 (2009).

190. Gadzikwa, T. *et al.* Selective Bifunctional Modi cation of a Non-catenated Metal-Organic Framework Material via “Click” Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **131,** 13613–13615 (2009).

191. Goto, Y., Sato, H., Shinkai, S. & Sada, K. “ Clickable ” Metal - Organic Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **130,** 14354–14355 (2008).

192. Gadzikwa, T. *et al.* Covalent surface modification of a metal-organic framework: Selective surface engineering via CuI-catalyzed Huisgen cycloaddition. *Chem. Commun.* 5493–5495 (2008).

193. Kolb, H. C., Finn, M. G. & Sharpless, K. B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **40,** 2004–2021 (2001).

194. Agard, N. J., Prescher, J. A. & Bertozzi, C. R. A strain-promoted [3 + 2] azide-alkyne cycloaddition for covalent modification of biomolecules in living systems. *J. Am. Chem. Soc.* **126,** 15046–15047 (2004).

195. Tsotsalas, M. *et al.* Fabrication of highly uniform gel coatings by the conversion of surface-anchored metal-organic frameworks. *J. Am. Chem. Soc.* **136,** 8–11 (2014).

196. Schmitt, S. *et al.* Hierarchically functionalized magnetic core/multishell particles and their postsynthetic conversion to polymer capsules. *ACS Nano* **9,** 4219–4226 (2015).

197. Mugnaini, V. *et al.* Electrochemical investigation of covalently post-synthetic modified SURGEL coatings. *Chem. Commun.* **50,** 11129–11131 (2014).

198. Tang, B. *et al.* A supramolecular radical cation: Folding-enhanced electrostatic effect for promoting radical-mediated oxidation. *Chem. Sci.* **9,** 5015–5020 (2018).

199. Jiao, Y. *et al.* A Supramolecularly Activated Radical Cation for Accelerated Catalytic Oxidation. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **55,** 8933–8937 (2016).

200. Gunbas, D. D., Grozema, F. C., Sudho, E. J. R. & Jager, W. F. Synthesis of Regioisomerically Pure 1,7-Dibromoperylene-3,4,9,10-tetracarboxylic Acid Derviatives. *J. Org. Chem.* **79,** 6655–6662 (2014).

201. Ganesan, P. *et al.* Unravel the impact of anchoring groups on the photovoltaic performances of diketopyrrolopyrrole sensitizers for dye-sensitized solar cells. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **3,** 2389–2396 (2015).

UNIVERSITE MATIERE BRETAGNE MOLECULES LOIRE ET MATERIAUX

UNIVERSITÉ DE NANTES

Titre : Conception de solides hybrides poreux pour la photosynthèse artificielle

Mots clés : Surface anchored Metal-Organic Frameworks (SurMOFs), Transfert d'énergie, Photosynthèse artificielle, Synthèse moléculaire, Naphtalène diimide

Résumé :

Les travaux décris dans cette thèse rapportent la conception de Metal-Organic Frameworks (MOFs) photoactifs et leur immobilisation sur surface dans le but d'obtenir et d'étudier des SurMOFs (Surface anchored Metal-Organic Frameworks) propices aux processus photoinduits dans le cadre de la photosynthèse artificielle. Pour accomplir cela, nous avons synthétisé différents ligands photoactifs et réalisé leur immobilisation sur surface à l'aide de la croissance épitaxiale en phase liquide. Ainsi, différents SurMOFs à base de zinc(II), présentant tous une structure de type SurMOF-2, ont été préparés avec succès. Les premiers matériaux obtenus à base de ligands rylènes (naphtalène dimide : NDI et pérylène diimide : PDI) ont mis en avant de fortes interactions π entre les chromophores au sein du SURMOF, causant une perte de la luminescence. Une deuxième génération de ligands plus encombrés a été synthétisée. Ils ont conduit à des SurMOFs luminescents et siège de transferts d'énergie interligands. Ces premiers travaux ont mis en avant l'impact de la disposition des ligands dans le matériau sur les propriétés photoniques. Par ailleurs, des SurMOFs constitués de ligands dicétopyrrolopyrrole (DPP) et d'anthracène (ADP) ont été synthétisés. L'étude de leurs propriétés photoniques alliée à des calculs théoriques ont montré que le transfert d'énergie au sein de ce SurMOF ne se fait pas de manière isotrope. Enfin, un SurMOF à partir de ligand DPP portant des fonctions réactives (azoture) a été synthétisé et nous avons pu greffer différentes molécules par réaction de cyclo-addition de type Huisgen, dont un accepteur d'électron, à sa périphérie par modification post-synthétique.

Title : Conception of hybrid porous solids for artificial photosynthesis

Keywords : Surface anchored Metal-Organic Frameworks (SurMOFs), Energy transfer, Artificial photosynthesis, Molecular synthesis, Naphthalene diimide

Abstract:

The aim of this thesis was the development of photoactive Metal-Organic Frameworks (MOFs) and their immobilizations on surface to obtain and study SurMOFs (Surface anchored Metal-Organic Frameworks) to investigate photoinduced processes in the context of the artificial photosynthesis. Towards this goal, we have synthesized photoactive ligands and immobilized them on surfaces using liquid phase epitaxy (LPE) in a layer-by-layer (LbL) fashion. Thus, different zinc (II) based SurMOFs, featuring a SurMOF-2 structure, were successfully prepared. The first rylene- (naphthalene diimide: NDI and perylene diimide: PDI) based SurMOFs described in this thesis showed strong π interactions between the chromophores within the MOF, causing the quenching of the luminescence. A second generation of ligands, sterically hindered, was then synthesized. They lead to luminescent SurMOFs showing efficient ligand-to-ligand energy transfer. These first results highlight the impact of linker arrangement within the material on its photonic properties. Furthermore, diketopyrrolopyrrole (DPP) and anthracene (DPA) based SurMOFs were prepared. The study of their photonic properties coupled with theoretical calculations showed that energy transfers, occurring within SurMOF-2 type materials, were not isotropic. Finally, a SurMOF, made out of a DPP ligand bearing reactive moieties (azide), was synthesized and was functionalized with different kinds of molecules, including an electron acceptor, at the periphery by post-synthetic modification using the Huisgen cycloaddtion reaction.