



HAL
open science

Synthèse et applications de matériaux photoactifs : quantum dots de phosphore d'indium et metal-organic frameworks luminescents

Alexis Tran

► **To cite this version:**

Alexis Tran. Synthèse et applications de matériaux photoactifs : quantum dots de phosphore d'indium et metal-organic frameworks luminescents. Matériaux. Université Clermont Auvergne, 2023. Français. NNT : 2023UCFA0167 . tel-04708549

HAL Id: tel-04708549

<https://theses.hal.science/tel-04708549v1>

Submitted on 25 Sep 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UFR de Chimie

École Doctorale des Sciences Fondamentales

Thèse

Présentée par

TRAN Alexis

Diplômé du Master Chimie Verte Catalyse et Environnement, Université de Poitiers

Pour l'obtention du grade de :

Docteur de l'Université Clermont Auvergne

Spécialité : Chimie des Matériaux, Nanomatériaux et Procédés

Synthèse et applications de matériaux photoactifs : quantum dots de phosphore d'indium et metal-organic frameworks luminescents

Soutenance publique le 20 décembre 2023 devant la commission d'examen constituée de :

Rapporteurs :

Mme Hélène SERIER BRAULT, Maître de Conférences HDR, Nantes Université

M. Fabien DELPECH, Professeur, Université de Toulouse

Examineurs :

Mme Isabelle GAUTIER-LUNEAU, Professeur, Université Grenoble Alpes (Présidente du Jury)

Mme Christine TAVIOT GUEHO, Professeur, Université Clermont Auvergne

Directeurs de thèse :

M. Federico CISNETTI, Maître de Conférences HDR, Université Clermont Auvergne

M. Damien BOYER, Maître de Conférences HDR, Clermont Auvergne INP

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE :	7
I. Etude bibliographique	11
A. Les quantum dots à base de phosphore d'indium	11
a. Les quantum dots	11
b. Quantum dots à base de phosphore d'indium	15
c. Applications	23
d. Limitations liées à l'utilisation de quantum dots à base de phosphore d'indium	27
B. Les Metal-Organic Frameworks	33
a. Généralités, propriétés et applications	33
b. Le MOF-5	39
c. Les différentes voies de synthèses	44
C. MOFs luminescents (LMOFS)	49
a. Par encapsulation de quantum dots (QDs)	50
b. Par insertion de ligands organiques luminescents	58
c. Applications	62
D. Conclusion de l'étude bibliographique	64
II. Synthèses de MOF-5 et de quantum dots à base de phosphore d'indium : reproduction de l'état de l'art	66
A. Synthèse de MOF-5	66
a. Etat de l'art : avantages et inconvénients des méthodes classiques	66
b. La synthèse à température ambiante	69
c. Caractérisations morphologiques et structurales	70
d. Conclusion	72
B. Synthèse de quantum dots à base de phosphore d'indium	72
a. Synthèse par injection à haute température	72
b. Caractérisations morphologiques, structurales et propriétés optiques	76
c. Conclusion	79
III. Préparation de MOFs luminescents par insertion de BODIPYs carboxylate	80
A. Introduction	80

B. Préparation des matériaux hybrides MOF@BODIPY	81
C. Caractérisations morphologiques et propriétés de luminescence	84
a. Preuve de l'intégration du BP-COO ⁻ et évaluation de la quantité intégrée	84
b. Caractérisations structurales et morphologiques	90
c. Propriétés de luminescence	93
d. Elaboration d'un nouveau MOF@BODIPY et extension du mode opératoire pour de nouvelles molécules carboxylées	99
e. Bilan	103
D. Préparation d'un « MOF-like@BODIPY » : luminescence à l'état solide et augmentation du déplacement de Stokes	104
a. Synthèse d'un ligand bidenté conjugué	104
b. Synthèses du MOF-like et du MOF-like@BP-COO ⁻ : le MOF-L2	108
c. Caractérisations morphologiques et structurales	109
d. Propriétés de luminescence	113
E. Conclusion	117
IV. Préparation de MOFs luminescents par encapsulation de quantum dots à base de phosphore d'indium	119
A. Introduction	119
B. La méthode "bottle around the ship"	120
a. Echange de ligand et préparation de surface : dispersion des quantum dots dans le DMF	120
b. Préparation des matériaux hybrides MOF-5@QD	123
c. Caractérisations physico-chimiques et propriétés optiques	124
C. La méthode "ship in the bottle"	132
a. Modification du protocole de synthèse du MOF-5 : amélioration de la taille des pores.	132
b. Préparation des matériaux hybrides MOF-5@QD	136
c. Caractérisations morphologiques et propriétés de luminescence	137
D. Conclusion	142
V. Applications de quantum dots à base de phosphore d'indium pour la photodépollution	144
A. Introduction	144

B.	L'échange de ligands pour une dispersion dans l'eau	146
C.	Photodépollution de l'eau : étude sur l'acide hydroxyphénylacétique (HPAA) et l'acide caféique (CA)	149
a.	Montage expérimental	149
b.	Résultats	150
D.	Photodépollution de l'air : étude sur le formaldéhyde	155
a.	Montage expérimental	155
b.	Résultats	157
E.	Conclusion	158
	Conclusion générale et perspectives	160
VI.	ANNEXES :	167
	ANNEXES A : diffractogrammes des différents échantillons de MOF-5 préparés dans le chapitre II	167
	ANNEXE B : protocoles de synthèse des composés organiques du chapitre III	170
	ANNEXES C : chromatogrammes des composés étudiés dans le chapitre V	175
	Annexe D : instrumentation et considérations scientifiques	178
VII.	Références :	182
VIII.	Communications scientifiques :	205
A.	Articles avec comité de lecture	205
B.	Communications orales	205

Liste des abréviations

ACQ : *Aggregation-Caused Quenching*

AIE : *Aggregation-Induced Emission*

APTMS : (3-aminopropyl)-triméthylsiloxane

ATEX : atmosphère explosive

CCDC : Centre de données cristallographiques de Cambridge

CTAB : bromure de cetyltriméthylammonium

DEF : *N,N*-diéthylformamide

DIBA : *N,N'*-diisopropylbenzene-1,2-diamine

DMF : *N,N*-diméthylformamide

e⁻ : électron

e⁻/h⁺ : exciton ou paire électron/trou

ECHA : agence européenne des produits chimiques

EDS : *energy-dispersive X-ray spectroscopy*

E_g : énergie du gap

FRET : Förster resonance energy transfer

FWHM : largeur à mi-hauteur (*full width at half maximum*)

h⁺ : trou

H₂BDC : acide téréphtalique

HDL : Hydroxydes Doubles Lamellaires

HSAB : *Hard and Soft Acids and Bases*

ICCF : Institut de Chimie de Clermont-Ferrand

IRMOF : *isoreticular MOFs*

IUPAC : *International Union of Pure and Applied Chemistry*

LED : *Light emitting diode*

LMOF : Luminescent MOF

MEB : microscopie à balayage

MET : microscopie à transmission

MHOH : 6-mercaptohexan-1-ol

MIL : *Materials of Institute Lavoisier*

MOF : *Metal Organic-Framework*

NCx : nanocristaux

NMP : *N*-méthyl-2-pyrrolidone

OLED : organic LED

PCP : *porous coordination polymer*

PCN : porous coordination network

P(DEA)₃ : trisdiéthylaminophosphine

QD : *quantum dot*

QLED : *quantum dots LED*

REACH : *Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*

SAED : *selected area electron diffraction*

SAXS : Diffusion des rayons X aux petits angles

SBU : *secondary building units*

TA : température ambiante

TEA : triéthylamine

VLEP : Valeurs limites d'exposition professionnelle

UiO : *University of Oslo*

ZIF : *zeolitic imidazolate framework*

INTRODUCTION GENERALE :

Depuis plus de 30 ans, les metal-organic frameworks (MOFs) ont connu un réel engouement de la part de la communauté scientifique. Ces matériaux hybrides sont composés d'entités inorganiques (cations métalliques seuls ou organisés en clusters polyatomiques) liés par des ligands organiques au minimum bidentés. A la différence des zéolithes qui ne sont qu'inorganiques, le choix de la combinaison entre le métal et les ligands organiques permet d'obtenir une infinité de structures avec des propriétés physiques et chimiques innovantes et ajustables. La spécificité des MOFs réside dans la formation de pores hiérarchisés extrêmement stables à haute température ce qui permet de les considérer très largement dans des applications comme le stockage de gaz, la séparation en phase gazeuse ou liquide, le traitement de l'eau ou en tant que matrice hôte pour de la catalyse hétérogène. Dans cette famille, le MOF-5, composé d'un nœud métallique à base de zinc $\{Zn_4O\}^{6+}$ et d'ions téréphtalate comme ligand, est un des MOFs les plus décrits dans la littérature (1518 références d'après « *Web of Science* » en octobre 2023). Il a été découvert en 1995 par l'équipe de Omar M. Yaghi et a été très largement étudié pour sa simplicité de synthèse, son faible coût de production mais aussi pour ses propriétés physico-chimiques comme sa grande surface spécifique et sa résistance thermique relativement élevée.

La luminescence des MOFs est un thème souvent évoqué dans la littérature puisque certains d'entre eux sont constitués de ligands aromatiques permettant l'obtention d'une luminescence à l'état solide. Il est aussi possible de concevoir des MOFs luminescents (LMOFs) en utilisant des cations métalliques de la famille des lanthanides, qui sont intrinsèquement luminescents. Enfin, la combinaison entre le centre métallique et les ligands organiques peut conduire à des transferts du métal vers le ligand ou inversement créant ainsi de nouvelles propriétés de luminescence originales. Les LMOFs sont décrits notamment pour des applications dans le domaine de la détection ou en tant que thermomètres. En effet, les structures des MOFs n'étant pas exactement figées, des modifications structurales (par la température, remplissage de la porosité) peuvent conduire localement à des modifications de propriétés de luminescence.

Il existe une autre approche permettant de former des LMOFs : l'encapsulation de nanocristaux de semi-conducteurs luminescents, comme les quantum dots (QDs). Les QDs sont des particules nanométriques avec des propriétés de luminescence remarquables (intense fluorescence, rendement quantique élevés, pic d'émission étroit...) issues de leur confinement quantique. Les plus utilisés jusqu'à présent étaient des QDs formés à base de sulfure ou séléniure de cadmium (CdS, CdSe). Cependant, la haute toxicité du cadmium a abouti à de nouvelles normes, notamment au niveau européen, visant à limiter l'utilisation de cet élément dans le domaine industriel. Des alternatives ont été proposées pour remplacer le cadmium comme les synthèses de QDs à base de phosphore d'indium (InP). Cependant, leur faible stabilité vis-à-vis des contraintes induites par l'environnement (oxydation, température, exposition aux UV causant une dégradation) ainsi que leur agrégation à l'état solide causant une extinction de la luminescence, limitent grandement leurs champs d'applications.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de la thématique Matériaux Luminescents (ML) de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF). Les matériaux hybrides développés dans le cadre de cette thèse contribueront à élargir la palette de luminophores utilisables dans des domaines allant du marquage anticontrefaçon à des dispositifs à base de diodes électroluminescentes. Ce projet de thèse, de nature exploratoire est le premier au sein de l'équipe portant sur la synthèse et l'étude de MOFs luminescents.

Ce mémoire se compose de cinq chapitres. Le premier chapitre est dédié à l'étude bibliographique des différents matériaux considérés pendant ces travaux de thèse et vise à contextualiser les résultats qui seront décrits dans les chapitres suivants. Ces chapitres expérimentaux auront pour objet la présentation détaillée des différentes synthèses et analyses réalisées au cours de ce travail, ainsi que leur interprétation.

Dans le **chapitre I**, une étude de l'état de l'art sur les QDs InP et sur les MOFs (en particulier le MOF-5) est proposée. Les thèmes principaux abordés seront les caractéristiques de ces matériaux, leurs méthodes de synthèses ainsi que les applications dans lesquelles il est possible de les retrouver.

Le **chapitre II**, décrit la reproduction de l'état de l'art pour la préparation du MOF-5 ainsi que des QDs InP. Les différentes méthodes de synthèses ne varient que très peu dans les autres parties du manuscrit, ce chapitre a pour objectif de définir des outils utilisés pour les chapitres suivants. Les techniques d'analyse et de caractérisation des différents composés seront aussi détaillées.

Dans le **chapitre III**, une préparation innovante et simple d'un MOF-5 luminescent dopé avec des BODIPYs est proposée. La luminescence à l'état solide est obtenue en remplaçant une certaine quantité du ligand initial par un BODIPY présentant une fonction carboxylate complexante. Comme beaucoup de luminophores organiques, les BODIPYs souffrent du phénomène d'*aggregation caused quenching* (ACQ) limitant leur utilisation à l'état solide, mais la dispersion dans une matrice de type MOF-5 a permis de préparer de nouveaux matériaux sans précédent dans la littérature avec une intense luminescence à l'état solide. Les différentes techniques d'analyses physico-chimiques et les caractérisations optiques des différents matériaux préparés sont étudiées. Enfin dans la deuxième partie de ce chapitre, une étude préliminaire aboutissant à la préparation d'un matériau « MOF-like » est présentée, en utilisant un nœud à base de zinc et un ligand avec un plus grand degré de conjugaison, permettant en présence de BODIPY d'obtenir des propriétés de luminescence à l'état solide mais aussi une augmentation du décalage de Stokes.

Le **chapitre IV**, porte sur l'encapsulation de QDs InP dans une matrice de type MOF-5. Dans ce chapitre, deux techniques sont décrites. La première appelée *bottle around the ship* consiste à intégrer les luminophores dans la matrice en synthétisant le MOF-5 autour des QDs. La deuxième, *ship in the bottle*, consiste en l'élaboration d'un MOF-5 avec une plus large porosité pour encapsuler les QDs par capillarité au sein de la structure. Ces deux techniques innovantes ont permis pour la première fois de disperser convenablement les QDs InP à l'état solide pour exalter leurs propriétés de luminescence à l'état solide. Les différentes caractérisations physico-chimiques des différents matériaux hybrides MOF@QD préparés seront présentées. Des analyses des eaux de lavages par spectroscopie UV, confirmées par ICP, ont permis de quantifier la quantité de QDs InP intégrés au sein des différentes structures. Enfin, des optimums en taux de charge en QDs seront proposés en fonction des

différentes techniques d'encapsulation utilisées afin d'obtenir les meilleures propriétés optiques à l'état solide.

Dans le **chapitre V**, des QDs sont préparés de manière à faciliter l'extraction des paires électrons/trous pour une application en photodépollution. Deux applications dérivées des QDs InP étudiées dans le cadre d'une collaboration avec une autre équipe du laboratoire sont alors proposées. La première application concerne l'étude de la photodégradation de deux polluants organiques modèles (l'acide caféique et l'acide hydroxyphénylacétique) par les QDs InP dans l'eau sous lumière solaire. Les résultats obtenus sont comparés avec un catalyseur fréquemment rencontré dans la photocatalyse mais ne fonctionnant que sous UV : le TiO₂. Enfin, une application en photodépollution de l'air est proposée avec l'étude préliminaire de la photodégradation du formaldéhyde par des QDs InP sous lumière visible.

Cette thèse se termine par une partie **conclusion et perspectives**. Dans celle-ci, les principaux résultats de ce travail de thèse sont résumés, et des perspectives permettant l'élaboration de nouveaux projets sont proposées.

I. Etude bibliographique

A. Les quantum dots à base de phosphure d’indium

a. Les quantum dots

Les quantum dots (QDs) ou boîtes quantiques colloïdales sont des nanocristaux (NCx) de semi-conducteurs de quelques nanomètres de diamètre qui possèdent des propriétés optiques uniques en raison de leur confinement quantique. Les QDs sont nommés en fonction de leur composition chimique¹.

Figure 1 : Classification périodique de Mendeleïev et mise en évidence des colonnes 10 (anciennement IB) à 17 (anciennement VII-A) permettant la conception de QDs. Le tableau périodique est coloré par groupes (I à VIII) et périodes (1 à 7). Les colonnes 10 à 17 sont mises en évidence par des couleurs distinctes : colonne 10 (bleu), colonne 11 (orange), colonne 12 (jaune), colonne 13 (vert), colonne 14 (bleu), colonne 15 (jaune), colonne 16 (orange), et colonne 17 (rouge).

Figure 1 : Classification périodique de Mendeleïev et mise en évidence des colonnes 10 (anciennement IB) à 17 (anciennement VII-A) permettant la conception de QDs.

Ainsi, selon une nomenclature basée sur l’ancienne dénomination des groupes du tableau périodique, il existe des QDs de type **II-VI** (composés des éléments des colonnes 12 et 16 *e.g.* CdSe, HgTe...), **I-VII** (composés des éléments des colonnes 11 et 17 *e.g.* CuCl), **IV-VI** (composés des éléments des colonnes 14 et 16 *e.g.* PbSe) ou encore **III-V** (composés des éléments des colonnes 13 et 15) comme les quantum dots à base de phosphure d’indium (InP) qui seront un des objets d’étude dans la suite de ce manuscrit (**Figure 1**). Trois types principaux de QDs sont identifiables² :

- Les QDs (*e.g.* CdS, PbS) qui sont constitués d’une seule et unique composition chimique interne, comme les chalcogénures (sulfures, sélénures, tellure) plus communément appelés « cœurs seuls ». La longueur d’onde d’émission de ces composés est ajustable en modifiant la taille des NCx.

- Les QDs cœur-coquille (*core-shell*) (*e.g.* InP/ZnS) qui sont constitués d’un matériau semi-conducteur et d’une coquille semi-conductrice distincte. Les coquilles de ZnS sont les plus décrites dans la littérature et ont pour objet d’améliorer l’effet de confinement quantique ainsi que la stabilité.
- Les quantum dots en alliage (*e.g.* CdS_xSe_{1-x}) formé par des semi-conducteurs alliés présentant des énergies de gap différentes. Ces alliages confèrent de nouvelles propriétés innovantes et ajustables en fonction de la composition chimique. Une coquille peut être ajoutée, pour les mêmes raisons que précédemment.

La taille des QDs est généralement comprise entre 2 et 10 nm (quelques centaines à quelques milliers d’atomes). Les électrons dans ces particules se retrouvent donc confinés dans un petit espace (boîte quantique) et, lorsque le rayon du cristal est inférieur à la distance moyenne entre l’électron dans la bande de conduction et le trou qu’il laisse dans la bande de valence (rayon de Bohr excitonique), il y a alors quantification des niveaux d’énergie (**Figure 2**). Les principes d’absorption de la lumière et de génération d’une paire électron/trou restent les mêmes, en revanche, une discrétisation des niveaux d’énergies est observée donnant lieu à une structure électronique intermédiaire entre la molécule et le matériau massif. Ce rayon de Bohr dépend à la fois de la taille des cristaux mais aussi de la nature du matériau (**Equation 1**).

$$R_B = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar^2}{e^2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (\text{Equation 1})$$

Ici $m_{e,h}^* = m_{e,h} \times m_0$, la masse effective de l’électron (e) ou du trou (h), ϵ est la constante diélectrique du matériau, ϵ_0 la constante diélectrique du vide ($8,85 \cdot 10^{-12}$ C), m_0 la masse d’un électron ($9,1 \cdot 10^{-31}$ kg) et e la charge élémentaire ($1,602 \cdot 10^{-19}$ J). Dans le cas des QDs InP, le rayon de Bohr est de 9,60 nm. Ce phénomène de confinement quantique a été démontré pour la première fois sur des nanocristaux de CuCl par Ekimov *et al.* en 1985³.

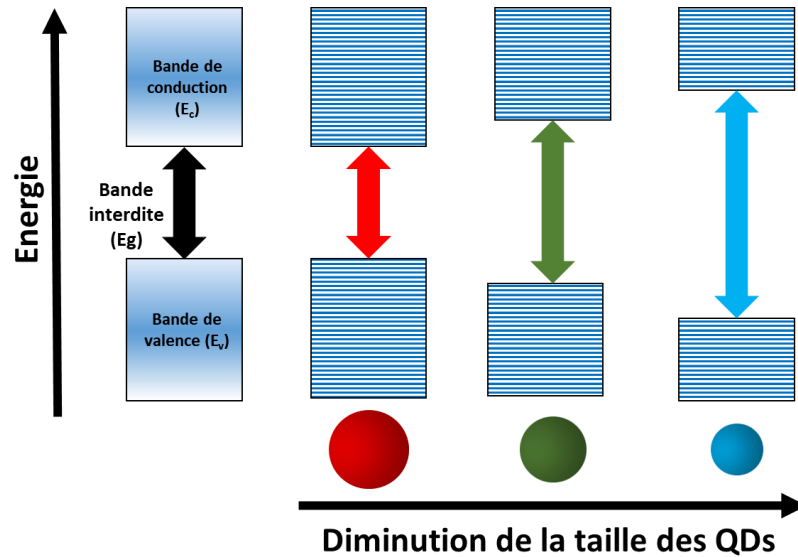


Figure 2 : Evolution des niveaux d'énergies des quantum dots en fonction de la taille des nanocristaux.

Lorsque ces semi-conducteurs sont soumis à un rayonnement lumineux d'énergie suffisante pour promouvoir un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, une paire électron-trou e^-/h^+ est formée (appelée exciton)⁴. Plusieurs phénomènes peuvent alors se produire. Si l'énergie lumineuse est égale à l'énergie du gap ($E=E_{\text{gap}}$), la paire électron-trou peut se **recombinaison** radiativement. Cela se traduit alors par une émission étroite et symétrique. La longueur d'onde maximum de l'émission représente l'énergie du gap et est affectée par la distribution de tailles **R** des NCx (**Equation 2**).

$$E_{\text{gap}}^{QDs} = E_g^{\text{massif}} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2R^2} \left(\frac{1}{m_{eff}^c} + \frac{1}{m_{eff}^v} \right) - \frac{1,765e^2}{\epsilon R} \quad (\text{Equation 2})$$

Avec le premier terme E_g , correspondant au gap du matériau massif. Le deuxième terme correspond à l'effet de confinement quantique et le troisième terme désigne l'interaction coulombienne entre l'électron et le trou. On constate, comme présenté dans la figure 2, que la largeur de bande interdite augmente pour des petites tailles de QD.

Si l'énergie lumineuse est supérieure au gap ($E > E_{\text{gap}}$), l'électron excité peut se retrouver dans des états plus énergétiques de la bande de conduction. Il peut alors y avoir une perte de l'énergie par **relaxation** sous forme de vibration (*e.g.* chaleur) pour accéder à des états moins énergétiques, avant recombinaison (**Figure 3.A**)^{5,6}.

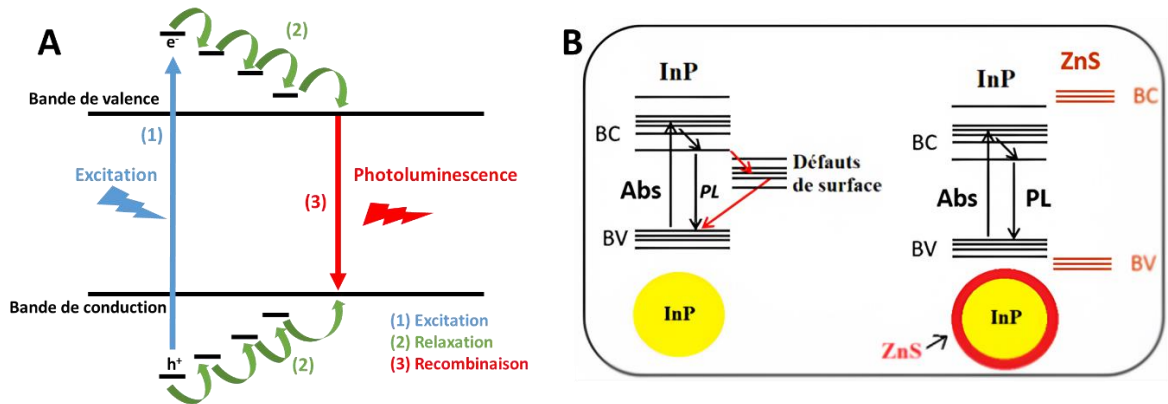


Figure 3: Schéma de formation et recombinaison d'un exciton dans un semi-conducteur (A). Recombinaisons radiatives et non radiatives en présence de défaut de surface et avec formation d'une coquille ZnS (B).

Les propriétés optiques des QDs sont affectées non seulement par la taille mais aussi par la présence de défauts de surface. En effet, les défauts de surface génèrent des niveaux d'énergies intermédiaires entre la bande de valence et la bande de conduction, induisant ainsi des voies de recombinaison non-radiative de plus faibles énergies. Pour l'utilisation des QDs dans le domaine de l'optoélectronique, la formation d'une coquille (type ZnS) permet de supprimer les niveaux intermédiaires et de confiner l'exciton dans le cœur (**Figure 3.B**)^{7,8}. Cela a pour effet d'augmenter grandement le rendement quantique de photoluminescence des QDs. Cependant, pour exploiter toutes les propriétés remarquables des quantum dots, travailler sur les défauts de surface des QDs permet de considérer leurs utilisations dans le domaine de la photochimie. L'étude des défauts de surface des QDs InP permet d'exploiter les excitons dans des mécanismes d'oxydo-réduction, permettant cette fois-ci non pas une recombinaison radiative mais une extraction des paires e⁻/h⁺⁹.

La croissance d'une coquille permet aussi d'augmenter considérablement la stabilité chimique et photochimique des cœurs, limitant ainsi les phénomènes d'oxydation et d'hydratation de surface (air, eau) engendrant une baisse des rendements quantiques par la formation de défauts de surface. La coquille doit présenter des paramètres de maille les plus proches possible de celui du cœur afin d'éviter des contraintes qui sont souvent à l'origine de défauts de surface^{10,11}.

Les QDs les plus utilisés et les plus décrits jusqu’à présent sont les QDs de type II-VI à base de Cd (CdS et CdSe)^{12,13}. Les performances obtenues avec ces QDs sont remarquables avec des émission fines (largeur à mi-hauteur de l’émission (FWHM) $\sim 10\text{-}20$ nm) et des rendements quantiques proche de l’unité^{14,15}. La synthèse de ces matériaux est facilitée par le fait que les QDs présentent des interactions ioniques ce qui permet de diminuer drastiquement les températures de synthèses par rapport à des composés présentant des liaisons plus covalentes (comme InP)^{16,17}. Cependant, la recombinaison des paires e^-/h^+ des QDs InP permet grâce à ses niveaux d’énergie, de balayer l’ensemble du domaine du visible contrairement à CdS, CdSe, CdTe... Les QDs InP présentent donc un intérêt majeur pour le domaine de l’optique à la fois pour leurs propriétés de luminescence mais aussi pour leur faible toxicité (**Figure 4**).

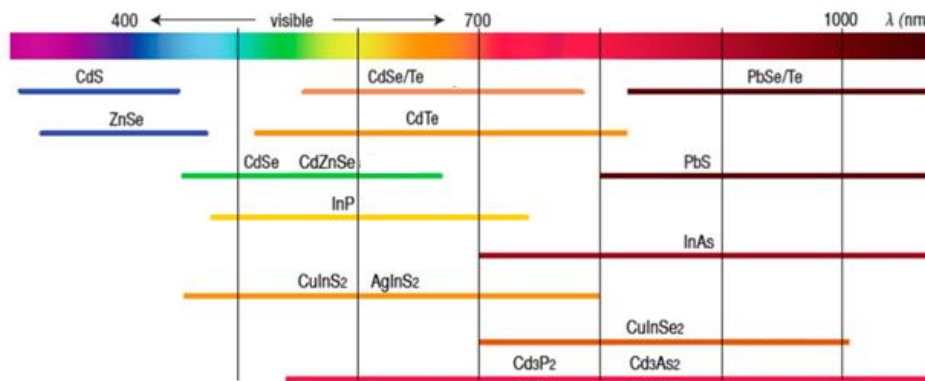


Figure 4 : Gamme des émissions de différents QDs en fonction de leurs compositions chimiques¹⁶.

b. Quantum dots à base de phosphure d’indium

L’intérêt pour les QDs InP commence au début des années 2000 avec la découverte de méthodes de synthèse rapides de nanocristaux core-shell émissifs¹⁸. Premièrement, les QDs InP présentent un gap de 1,35 eV à 300 K ce qui permet de balayer une plus large partie du domaine du visible contrairement à son homologue à base de CdSe ($E_{\text{gap}} = 1,75$ eV à 300 K, **Figure 4**)¹⁹. De plus, l’utilisation de Cd a largement été restreinte par l’union européenne (REACH, RoHs)^{19,20} et certaines études démontrent que les QDs à base d’InP seraient moins toxiques²¹. Ces deux caractéristiques expliquent l’intérêt suscité pour les QDs InP, notamment afin de les employer dans des domaines d’applications comme les écrans, l’imagerie médicale ou l’éclairage.

Deux approches sont reportées pour la préparation de QDs InP dans la littérature : une approche « *bottom-up* » (ascendante, à partir de précurseurs moléculaires) qui est la voie chimique de préparation des QDs et une approche « *top-down* » (descendante) qui est une voie de préparation physique obtenue par broyage d’InP de plus grande taille permettant ainsi d’atteindre la taille nanométrique²². Nous ne nous intéresserons ici qu’aux voies de synthèses chimiques des QDs InP.

La nucléation des suspensions colloïdales permettant de décrire la nucléation des particules a été modélisée en 1950 par Victor LaMer et Robert Dinegar²³. Le modèle se décompose en trois étapes principales. Appliquée à InP, cela se traduit par le fait que dans un premier temps, la concentration de « monomères » réactifs augmente grâce à la conversion des précurseurs d’indium et de phosphore (par hydrolyse – condensation ou décomposition thermique, zone I - **Figure 5**). Lorsque cette concentration est assez élevée ($C_{\text{monomère}} = C_{\text{nucléation}}$), il y a formation de germes ce qui diminue la concentration en monomère en solution (zone II - **Figure 5**). Une fois que cette $C_{\text{monomère}}$ devient inférieure à $C_{\text{nucléation}}$, la phase de croissance commence dès que l’équilibre thermodynamique est atteint : c’est le début du murissement d’Ostwald (zone III - **Figure 5**). Selon ce modèle, la nucléation et la croissance se produisent en même temps (zone II - **Figure 5**). Ces deux étapes vont déterminer l’homogénéité des tailles des particules et donc les propriétés optiques de ces dernières. Pour obtenir des QDs d’une taille nanométrique avec une bonne distribution monomodale, il faut avoir une période de croissance et de nucléation rapide mais aussi séparer ces deux étapes. Dans ce but, la méthode de décomposition à haute température (« *hot-injection* ») a été utilisée pour la première fois en 1993 par Bawendi *et al.* pour des NCx de CdSe²⁴. Ils ont démontré l’importance de cette méthode de synthèse pour l’obtention de QDs hautement cristallisés et homogènes en taille. Cette méthode consiste à injecter un des deux précurseurs nécessaires à la formation du cœur (Cd ou Se) à haute température (180-300°C).

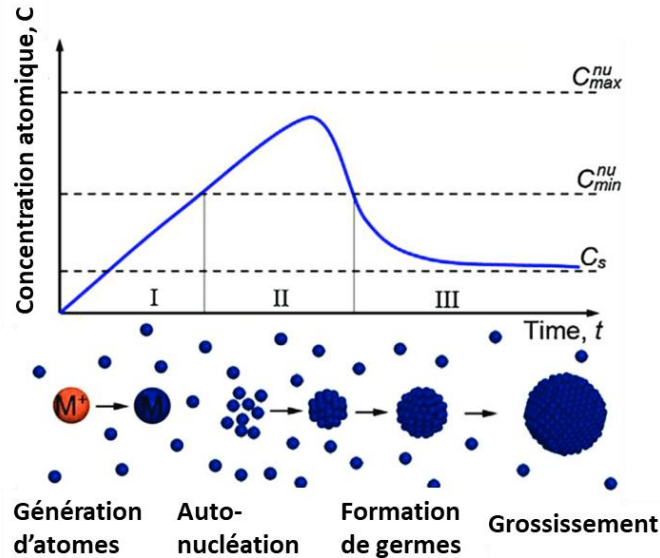
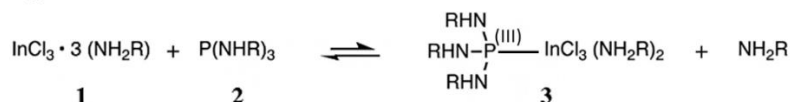


Figure 5 : Modèle de LaMer/Dinegar présentant l'évolution des monomères lors d'une synthèse colloïdale en fonction du temps²³.

La synthèse d'injection à haute température pour la préparation de QDs InP la plus décrite dans la littérature est la synthèse à base de tris-(trimethylsilyl)phosphine ($P(TMS)_3$) qui est un précurseur de phosphore pyrophorique et très réactif²⁵. La synthèse avec ce précurseur est dangereuse (formation de PH_3 , un gaz mortel par inhalation, en présence d'eau), longue (~ 1 semaine) et coûteuse. Des alternatives ont été proposées avec l'utilisation de nouveaux précurseurs de phosphore^{26,27}. Ces sources de phosphore sont beaucoup moins dangereuses à manipuler et restent suffisamment réactives. 3 équivalents d'aminophosphines se coordinent sur l'indium. En présence d'un équivalent supplémentaire d'aminophosphine, une réduction du phosphore (dismutation) se produit (formation du phosphore de degré d'oxydation -III nécessaire à la formation de InP). Enfin à l'approche d'une dernière phosphine, il y a recouvrement orbitalaire et formation des unités InP ²⁸ (Figure 6).

A) Echange de ligand



B) Dismutation



Figure 6 : Réactions de coordination de la phosphine sur l’indium (A) et de la formation de la première liaison In-P (B). Ensuite, la même séquence répétée un grand nombre de fois permet d’accéder à la formation de trois liaisons In-P où le phosphore accède au degré d’oxydation -III.

La plupart de ces composés ne sont cependant pas disponibles sur le marché et doivent être synthétisés en laboratoire. La variation de la taille des QDs s’effectue en modulant plusieurs facteurs : le choix des sels d’indium (InCl_3 , InBr_3 , $\text{InI}_3\dots$), la quantité de précurseur utilisée, le temps de nucléation choisi et nécessite la présence de Zn^{2+} (**Figure 7**). Le rôle du zinc dans la synthèse de QDs InP permet de combler les lacunes en surface de la structure afin d’éviter l’extraction des porteurs de charges²⁹. Elle se réalise dans un milieu coordinant, c’est-à dire avec un solvant complexant (souvent l’oléylamine, notée OLAm) qui permet la dissolution des précurseurs mais aussi la stabilisation des QDs dans la suspension colloïdale en jouant le rôle de ligand de surface. Les QDs InP ainsi obtenus sont de tailles nanométriques et de forme tétraédrique.

Plus récemment, des modifications de la synthèse des QDs InP à base d’aminophosphines ont également permis le contrôle de leur taille. Laufersky *et al.* ont publié l’effet d’un ajout d’acide myristique qui permet l’obtention de QDs plus petits et de formes sphériques³⁰. Au sein de notre laboratoire, un précédent doctorant, Rodolphe Valleix a étudié l’addition de *N,N'*-diisopropylbenzene-1,2-diamine (DIBA) dans le milieu réactionnel. Il a été démontré que le DIBA forme un sous-produit inerte $\text{P}(\text{DIBA})(\text{OLA})$, qui piège une partie du précurseur phosphoré inhibant leur implication dans la formation des NCx d’InP³¹. Avec l’augmentation de la quantité de DIBA, la formation de sous-produits augmente et la taille des QDs diminue, ce qui permet d’exercer un contrôle cinétique sur la taille et sur la longueur d’onde d’émission des QDs InP (**Figure 8**).

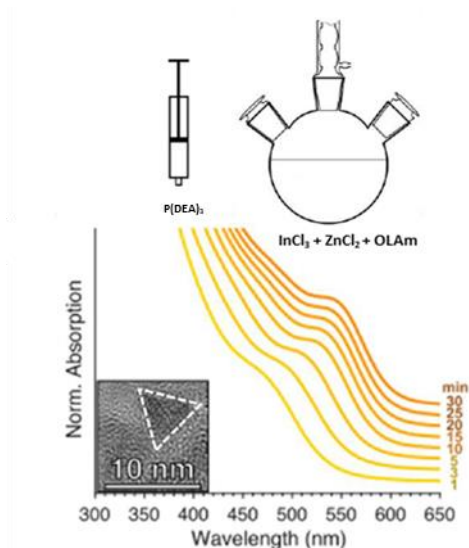


Figure 7 : Evolution de l'absorbance de QDs InP avec la méthode de Tessier en fonction du temps de nucléation²⁶.

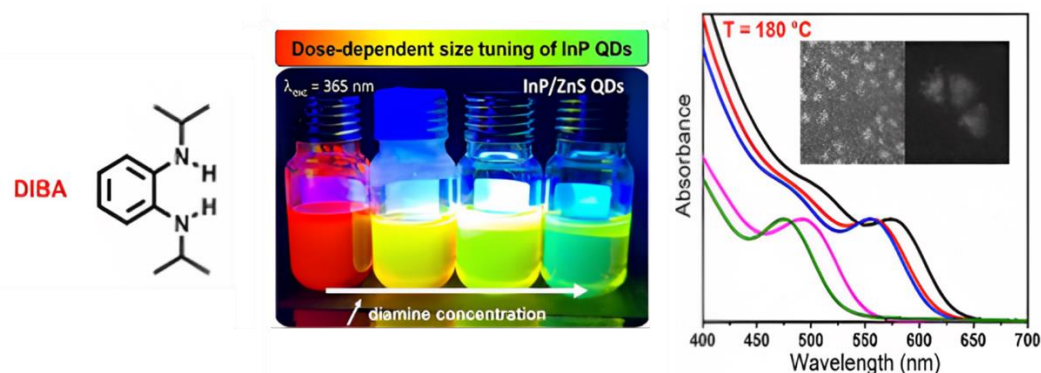


Figure 8 : Molécule de DIBA (gauche), évolution de la luminescence des QDs en fonction de la quantité de DIBA ajoutée dans le milieu de synthèse (centre), et spectre d'absorption des différents QDs synthétisés (droite)²⁹.

Dans ces travaux de thèse, la méthode de Tessier *et al.*²⁶ sera utilisée avec comme précurseur de phosphore la tris-diéthylaminophosphine ($P(\text{DEA})_3$), et le chlorure d'indium(III) (InCl_3) comme source d'indium, en présence de ZnCl_2 .

Afin de limiter les défauts de surface et d'augmenter leur stabilité, une coquille est très généralement synthétisée en surface des QDs InP. Il existe une multitude de protocoles pour la réalisation d'enrobages permettant ainsi aux QDs de présenter de meilleures propriétés optiques (augmentation du rendement quantique, faible FWHM, résistance à l'oxydation...) allant de la simple coquille (InP/ZnS ³², InP/ZnSe ³³), aux doubles coquilles ($\text{InP}/\text{ZnS}/\text{ZnS}$ ³⁴,

InP/ZnSe/ZnS³⁵) ou encore à l’augmentation des épaisseurs de ces dernières pour favoriser de manière significative la recombinaison des paires électrons/trous (**Figure 9.a**)³⁶. Plus une coquille est épaisse, plus l’effet de confinement est important et meilleures sont les propriétés optiques. Elles sont, dans la plupart des cas, préparées directement après la synthèse des cœurs par ajout des précurseurs de la coquille et augmentation de la température afin d’assurer sa croissance autour des QDs. Les matériaux les plus utilisés aujourd’hui sont le séléniure de zinc (ZnSe) et le sulfure de zinc (ZnS). Les paramètres de mailles de ces semi-conducteurs sont proches de ceux des QDs InP ($a_{\text{InP}} = 587 \text{ pm}$). Le désaccord de maille est de 7,8% pour les composites InP/ZnS ($a_{\text{ZnS}} = 541 \text{ pm}$) et 3,6% pour les composites InP/ZnSe ($a_{\text{ZnSe}} = 566 \text{ pm}$)³⁷. Ce léger désaccord a pour effet d’engendrer des contraintes de compression sur le réseau d’InP, ce qui laisse des atomes d’indium ou de phosphore sous-coordonnés affectant légèrement les propriétés de luminescence par rapport à un cas idéal où cette compression n’aurait pas lieu.

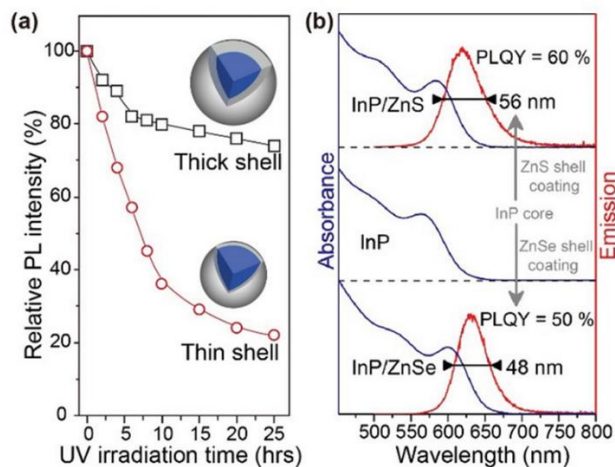


Figure 9 : photostabilité des QDs InP/ZnS en fonction de l’épaisseur de la coquille (a) et différence de l’absorption et de l’émission de QDs InP avec une coquille ZnS ou une coquille ZnSe (b)³⁶.

Pour s’affranchir de la toxicité du sélénium, la majorité des coquilles décrites dans la littérature sont préparées à base de ZnS. En 2019, Won *et al.* ont proposé la préparation d’une double coquille hybride à base d’une première en ZnSe puis une seconde coquille à base de ZnS³⁸. Cela permet à la fois de protéger le cœur de l’oxydation, d’avoir une coquille épaisse, de limiter le mésappariement de maille en mettant une première coquille de ZnSe et enfin,

de limiter le contact du sélénium avec l’extérieur en rajoutant une coquille de ZnS (notamment pour des applications en biologie).

La croissance d’une coquille peut modifier la longueur d’onde d’émission des QDs. Zhang *et al.* ont montré que les QDs émettant dans le bleu ou le vert (taille du cœur InP beaucoup plus petite que le rayon de Bohr) présentent une bande conduction avec un minimum d’énergie plus grande que celles obtenues avec ZnSe. Ainsi l’exciton est plus facilement délocalisé dans toute la particule core-shell ce qui entraîne un décalage vers les grandes longueurs d’onde³⁹.

Comme dit précédemment, les QDs InP sont principalement synthétisés par hot-injection dans des solvants coordinants comme l’oléylamine. Ces solvants jouent donc aussi le rôle de ligands de surface et sont très lipophiles à cause de leurs longues chaînes carbonées. Cette fonctionnalisation de surface ne permet pas aux QDs d’être dispersés dans des solvants polaires comme l’eau, ce qui limite leurs utilisations dans de nombreuses applications.

L’échange de ligands de surface permet de répondre à cette problématique. Pour la dispersion dans des solvants polaires, les ligands de surface présents sont échangés par de nouveaux ligands organiques ou inorganiques hydrophiles. L’affinité entre un ligand et un QD peut être prédite selon le principe HSAB (concept acide-base de Pearson ou « *Hard and Soft Acids and Bases* »). Dans la plupart des cas, un mélange biphasique est préparé avec d’un côté les QDs présentant l’OLAm en surface en suspension dans un solvant aprotique apolaire ou peu polaire et de l’autre une solution avec un excès de ligands à échanger dans le solvant désiré. Le mélange est agité fortement jusqu’à ce que les QDs changent de phase.

Pour les ligands organiques, la plupart des ligands utilisés pour l’échange sont de la famille des thiols (R-SH). Les thiolates R-S⁻ sont des ligands de type X (ligands anioniques, l’entité RS étant formellement donneuse d’un seul électron) alors que l’OLAm est un ligand de type L (molécule stable apportant une paire d’électron). De plus, les liaisons formées avec les thiolates sont plus stables qu’avec l’OLAm ce qui déplace l’équilibre de réaction vers l’échange de ligand. En 2011, l’équipe de Peter Reiss a échangé l’oléylamine de surface des QDs InP par différents ligands avec des fonctions thiols (**Figure 10**)⁴⁰.

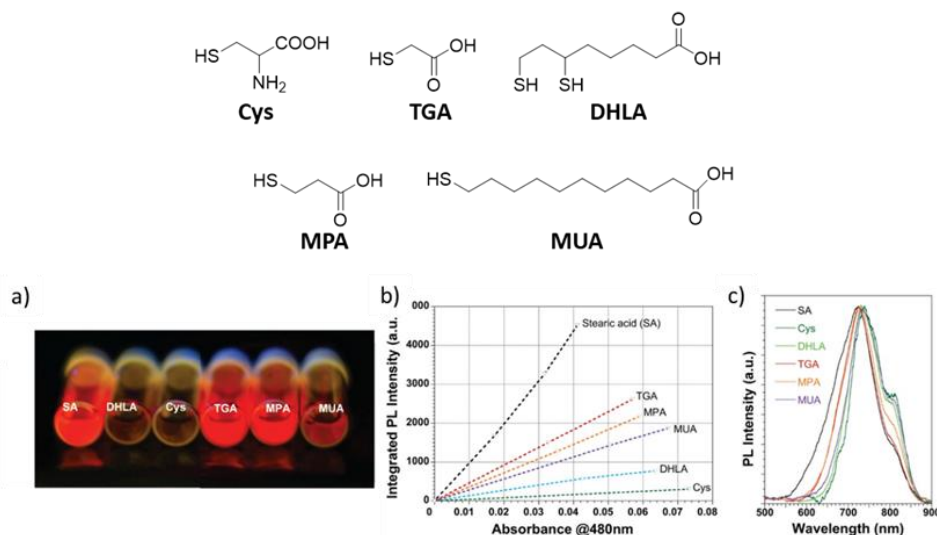


Figure 10 : Résultats des études de Reiss et al. sur QDs InP en suspension dans l'eau après différents échanges de ligand⁴⁰ :a) photo sous UV_{365nm} de QDs InP/ZnS après échange de ligand, b) évolution de l'intensité de photoluminescence en fonction de l'absorbance des suspensions et c) spectres normalisés de photoluminescence des QDs InP/ZnS après échange de ligand.

Le protocole utilisé est le même que celui décrit précédemment. Les ligands contiennent à la fois une fonction thiol pour complexer la surface des QDs et en même temps une fonction carboxylate qui assure la bonne dispersion dans l'eau et la répulsion électrostatique entre les QDs, évitant ainsi des phénomènes d'agrégation. Les résultats montrent que les propriétés de luminescence sont conservées dans l'eau notamment avec l'acide mercaptopropionique (MPA, HS-CH₂-CH₂-COOH). Cependant, une baisse du rendement quantique de 10 à 100 % est observée lors de l'échange de ligand. Ce phénomène est très largement expliqué dans la littérature et est attribué à une formation de défauts de surface lors des différents échanges⁴¹.

Des ligands inorganiques simples tels que S²⁻, HS⁻, HO⁻ peuvent être également utilisés... Ces ligands beaucoup plus courts permettent souvent de disperser les QDs dans des solvants hydrophiles, mais peuvent aussi accroître les propriétés photocatalytiques de ces derniers. L'équipe de Yu a mis en avant le rôle de S²⁻ à la surface des QDs pour l'extraction des paires électrons/trous⁴². Ces ligands facilitent l'extraction des excitons en les piégeant en surface, contrairement à l'oléylamine. Ce phénomène a été mis à profit pour des expériences de photoproduction d'hydrogène à partir de QDs InP/ZnS échangés par S²⁻.

Par cohérence avec notre choix d'étudier des QDs moins toxiques à partir d'InP, les coquilles utilisées dans la suite de ce manuscrit seront préparées à partir de ZnS. Enfin, différents

échanges de ligands seront proposés en fonction des applications (dispersion dans l’eau, dispersion dans le DMF...).

c. Applications

Le développement des QDs InP permet aujourd’hui de les utiliser dans de nombreux domaines (**Figure 11**). Le premier domaine évident dans lequel sont employés les QDs InP est l’affichage. Aujourd’hui, les QDs InP sont utilisés dans les dernières générations d’écran TV (QLED) de chez Samsung. L’utilisation des QDs permet d’augmenter les angles de vues, la luminosité et la pureté des couleurs comparativement aux dispositifs OLED utilisant des molécules organiques⁴³.

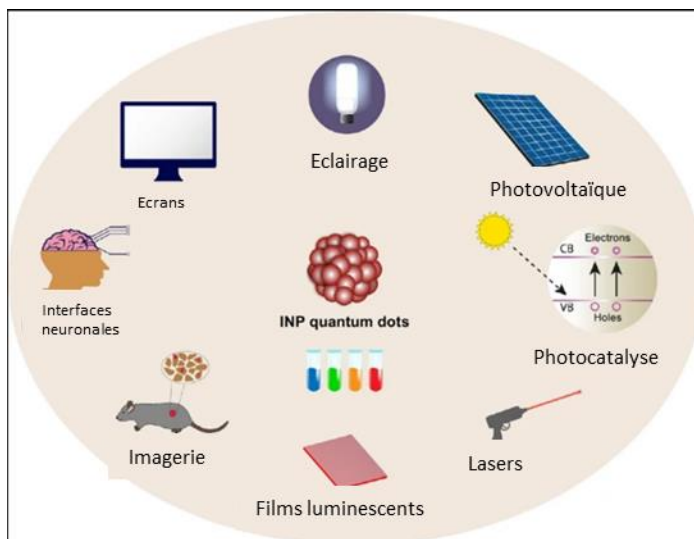


Figure 11 : les différentes applications pour les QDs InP⁴⁴.

Dans les écrans OLED, les différentes couches émissives et conductrices composés de luminophores organiques sont alimentés par un courant électrique puis la lumière émise est filtrée afin de reproduire les couleurs le plus fidèlement possible. Chaque pixel de l’écran est composé de trois diodes juxtaposées (bleue, rouge et verte) dont l’épaisseur ne dépasse pas un millimètre. Toutes les diodes sont composées de luminophores organiques, moléculaires ou polymériques, entourés par une cathode métallique (pôle positif) et une anode transparente (pôle négatif). Contrairement aux autres types d’affichage, comme les écrans à cristaux liquides, la technologie OLED ne nécessite pas de rétro-éclairage Les faibles FWHM des QDs permettent d’utiliser leur émission pour ces applications. De plus, les composés

organiques dans les TV OLED souffrent plus rapidement de photo-blanchiment que les NPs inorganiques utilisées dans la technologie QLED (**Figure 12**)⁴⁵.

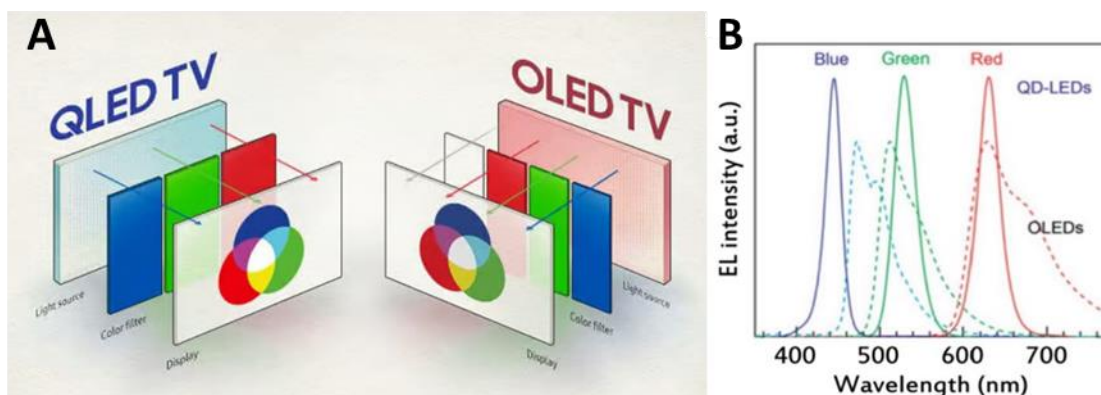


Figure 12 : Schéma présentant la différence de technologie entre les écrans OLED et QLED (A). Différence des spectres d’émission des luminophores dans la technologie QLED (traits pleins) et OLED (pointillés)⁴⁵ (B).

Les QDs InP sont aujourd’hui très utilisés dans le domaine de la biologie et notamment en tant que biomarqueur grâce à leurs fortes luminescences pour de faibles concentrations et leur faible toxicité. Du fait de la covalence de la liaison InP, le matériau a donc moins tendance à se dégrader par hydrolyse dans les organismes vivants que CdS ou CdSe dont la liaison est ionique. De plus, des études ont démontré que les matériaux cœur-coquille InP/ZnS n’avaient aucun impact sur les membranes cellulaires, sur la réplication du matériel génétique, sur le stress oxydant au sein des cellules... Par ailleurs, en modifiant les surfaces des QDs, il est possible d’ajouter des marqueurs permettant de cibler de manière spécifique des protéines ou des cellules⁴⁶.

En 2005, Bharali *et al.* ont proposé une méthode simple d’échange de ligands permettant de fonctionnaliser la surface des QDs avec de l’acide folique (vitamine B9)⁴⁷. En seulement six heures d’incubation avec des cellules KB (modèle utilisé pour simuler les cellules tumorales), les récepteurs sensibles à l’acide folique étaient saturés, ce qui a permis de mettre en évidence par simple microscopie la présence de ces récepteurs au sein de cellules KB à l’aide de la luminescence des QDs (**Figure 13**). Ainsi, une détection spécifique des cellules présentant les récepteurs à l’acide folique est proposée par l’utilisation de QDs à base d’InP.

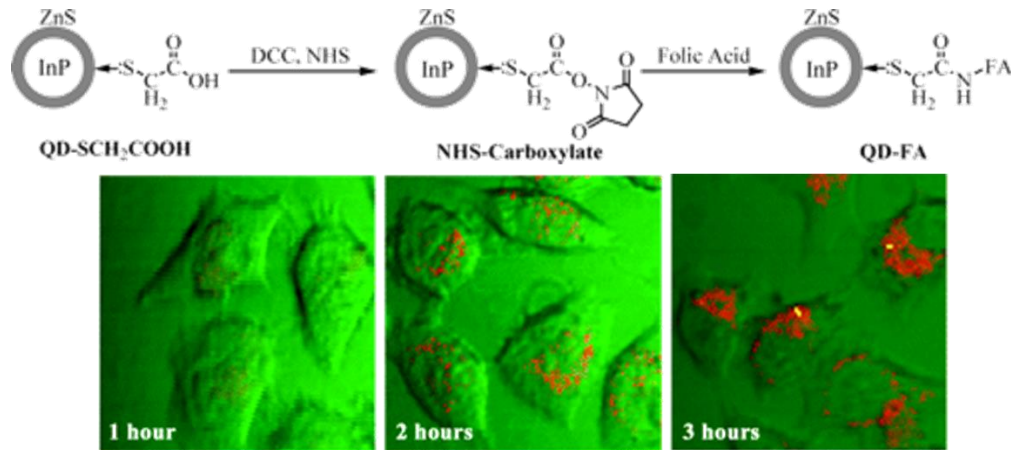


Figure 13 : Fonctionnalisation de surface et utilisation de QDs InP/ZnS et détection des récepteurs sensibles à l'acide folique sur des cellules KB par microscopie⁴⁷.

Les QDs InP ne sont pas uniquement utilisés pour leurs propriétés de luminescence mais peuvent aussi servir directement en tant qu'agents antibactériens grâce à des propriétés photo-catalytiques. En 2022, Lee *et al.* ont proposé l'utilisation de QDs InP pour des applications de photo-thérapie⁴⁸. Ils ont décrit un mécanisme basé sur la photocatalyse, permettant de détruire des bactéries résistantes aux antibiotiques par génération d'espèces réactives oxygénées telles l'ion superoxyde $O_2^{\bullet-}$. Les QDs InP ont l'avantage de présenter une meilleure spécificité concernant la destruction de ces bactéries ainsi que de meilleurs résultats que d'autres semi-conducteurs testés dans l'étude comme TiO_2 , CdS... (**Figure 14**).

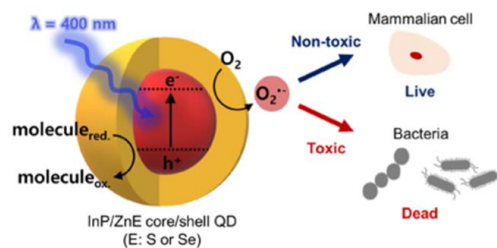


Figure 14 : Mécanisme proposé pour l'effet antibactérien des QDs InP/ZnS⁴⁸.

L'extraction des excitons n'est pas uniquement utilisée à des fins biologiques. En effet, différentes applications dans le domaine de la photocatalyse sont décrites dans la littérature pour les nanoparticules de type InP. La première application date de 2018 et est proposée par Shan Yu *et al.* pour de la photoproduction de dihydrogène⁴². Dans leur papier, ils proposent d'échanger l'OLA de surface par des ions S^{2-} et ont montré que cet échange est favorable à l'extraction de l'exciton. En effet, lors de l'excitation, le trou généré est rapidement

capté par S^{2-} en surface ce qui facilite son extraction. La paire électron/trou formée, hautement réactive, forme des espèces oxydantes, mais aussi des espèces réductrices de manière spontanée et permet la production de dihydrogène sous lumière blanche. De plus, la stabilité sous contrainte photonique de ces composés étant bonne, le catalyseur peut être réutilisé pour de nombreux cycles sans pertes de performance (**Figure 15**).

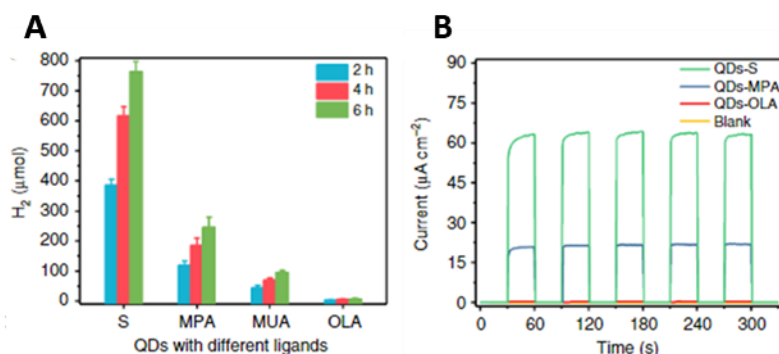


Figure 15 : Quantité de dihydrogène formée après plusieurs heures par photoproduction en présence de QDs échangés par plusieurs ligands (S^{2-} , MPA, MUA, OLA) (A) et stabilité des catalyseurs après plusieurs cycles (B)⁴² sous LED solaire (4x1 W).

Les QDs InP ont aussi été utilisés en tant que photocatalyseurs pour des réactions d’oxydo-réduction. En 2019, Chakraborty *et al.* ont mis en avant l’utilisation de QDs InP pour des réactions radicalaires de couplage carbone-carbone mais aussi pour des réactions de réduction de centres métalliques⁴⁹. En échangeant l’OLA de surface par de l’acide mercaptoundécanoïque, ils ont réussi à coupler la 1-phénylpyrrolidine et la phényl-*trans*-styrylsulfone en milieu aqueux, mais aussi à réduire le ferricyanure en ferrocyanure sous lumière blanche (**Figure 16**).

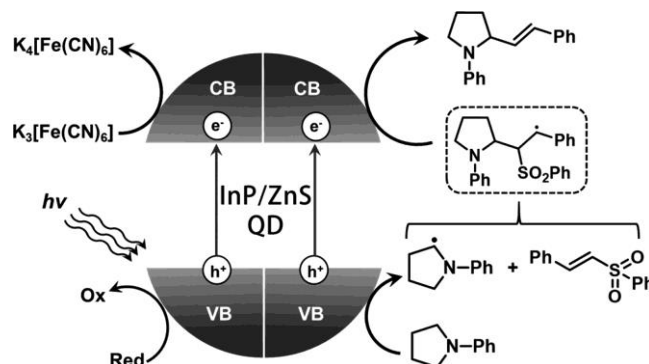


Figure 16 : Schéma de la réaction de couplage C-C et réduction du ferricyanure photocatalysé par des QDs InP/ZnS⁴⁹.

d. Limitations liées à l’utilisation de quantum dots à base de phosphore d’indium

Des nouvelles réglementations visent à stopper l’utilisation de Cd en raison de sa toxicité. Le développement des quantum dots à base de phosphore d’indium est donc légitime. Cependant, il est connu que leur stabilité vis-à-vis des contraintes externes comme la température, le stress photonique, l’oxydation à l’air ou à l’eau, limite l’utilisation de ces QDs dans de nombreuses applications. Tous ces phénomènes ont pour conséquence de diminuer drastiquement les propriétés de luminescence du QD.

Le premier phénomène d’oxydation observé sur les QDs à base d’InP est l’oxydation du phosphore de surface de degré d’oxydation -III en présence d’eau. L’évolution des méthodes d’analyses, avec notamment l’utilisation de la RMN du liquide et du solide pour comprendre les dynamiques de ligands ainsi que la compréhension des états de surface, ont permis de mettre en évidence les problématiques des premières synthèses de QDs InP et notamment la génération d’eau *in situ* de certains réactifs utilisés, ce qui a pour conséquence d’oxyder les cœurs. En 2018, Tessier *et al.* ont étudié l’oxydation de surface des cœurs InP en interaction avec une coquille dans des modèles core-shell⁷. Ils ont démontré l’intérêt de l’utilisation des aminophosphines comme précurseurs de phosphore ainsi que de chlorures pour les précurseurs métalliques (plutôt que des carboxylates) et ont prouvé par RMN ³¹P MAS que les cœurs sont alors moins oxydés (<2%). Ils ont proposé alors des méthodes de synthèse de InP/ZnS mais aussi InP/ZnSe et ont montré comment quantifier les états d’oxydation de surface par RMN, en utilisant des étalons internes (**Figure 17**).

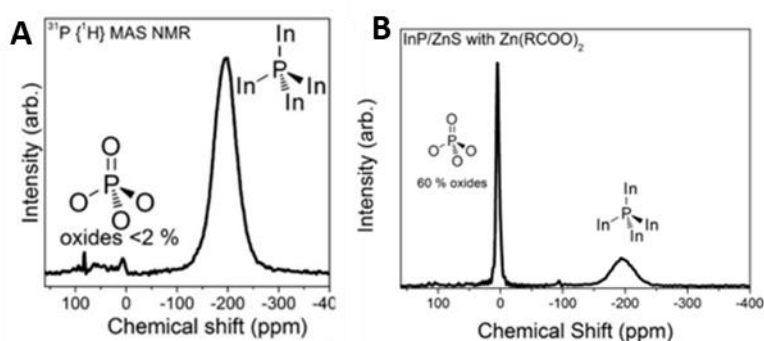


Figure 17 : Spectres RMN ³¹P d’une synthèse de QDs InP/ZnS en utilisant du chlorure de zinc (A) et un carboxylate de zinc (B) permettant de quantifier l’état d’oxydation du phosphore⁷.

L’oxydation sous atmosphère ordinaire est également un phénomène bien connu. En 2007, l’équipe de J. Jasiniski *et al.* a exposé des suspensions colloïdales de QDs InP ainsi que des QDs InP sous forme de poudre sous air et a caractérisé les phénomènes de surface tout en mesurant l’évolution des intensités de luminescence. Ils ont mis en avant une oxydation de surface rapide menant à la fois à la formation de In_2O_3 au cœur du matériau, ainsi même qu’une formation de ZnO sur les coquilles par SAED (selected area electron diffraction)⁵⁰. Ces oxydes modifient les mailles structurales des nanocristaux ce qui crée des défauts de surface et diminue les propriétés de luminescence du matériau (**Figure 18**). Les auteurs ont démontré surtout les limites de l’organisation core-shell pour les QDs à base d’InP.

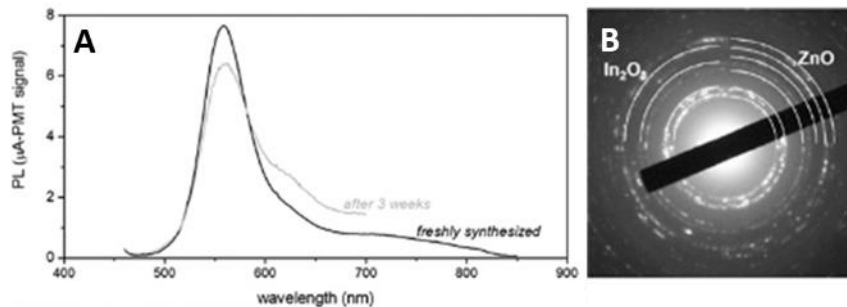


Figure 18 : Evolution d’un spectre de photoluminescence d’un QD InP/ZnS (A) et cliché SAED des QDs après 3 semaines montrant la formation de ZnO en surface (B)⁵⁰.

Enfin, les QDs InP, comme tous les autres QDs, souffrent de l’effet d’ACQ (*aggregation-caused quenching*) limitant leur utilisation comme luminophores à l’état solide sous la forme de poudres. A l’état solide, les QDs s’agrègent formant des paquets. En empilant les QDs entre eux, le phénomène de FRET (*Förster resonance energy transfer*, phénomène de transfert d’énergie non radiatif résultant d’une interaction dipôle-dipôle entre deux particules : une émettant et une recevant l’énergie) ainsi que les phénomènes de réabsorption entre deux QDs sont favorisés diminuant ainsi les propriétés de luminescence. En 2010, l’équipe de U. T. Thuy *et al.* a étudié les différences de propriétés optiques entre des QDs InP dispersés et agrégés⁵¹. L’agrégation a tout d’abord pour effet de décaler la longueur d’onde d’émission vers le rouge. En étudiant les déclin de luminescence, ils ont ensuite pu mettre en évidence le phénomène de FRET au sein des QDs InP agrégés. Sans solvant, il y a une compétition entre la transition radiative et le transfert des porteurs de charge des QDs à plus grande bande

interdite vers les QDs à plus petite bande interdite, ce qui diminue les temps de demi-vie. De plus, le phénomène de FRET dépend de la distance entre les particules (Equation 3)

$$E = \frac{1}{1 + \left(\frac{R}{R_0}\right)^6} \quad (\text{Equation 3})$$

Avec E la valeur de l’énergie de transfert, R la distance entre deux particules luminescentes et R_0 le rayon de Förster qui correspond à la distance donneur/accepteur pour laquelle la valeur de transfert d’énergie est de 50%. La suspension colloïdale permet d’inhiber le transfert de charge d’une particule à une autre, contrairement à des QDs agrégés (**Figure 19**).

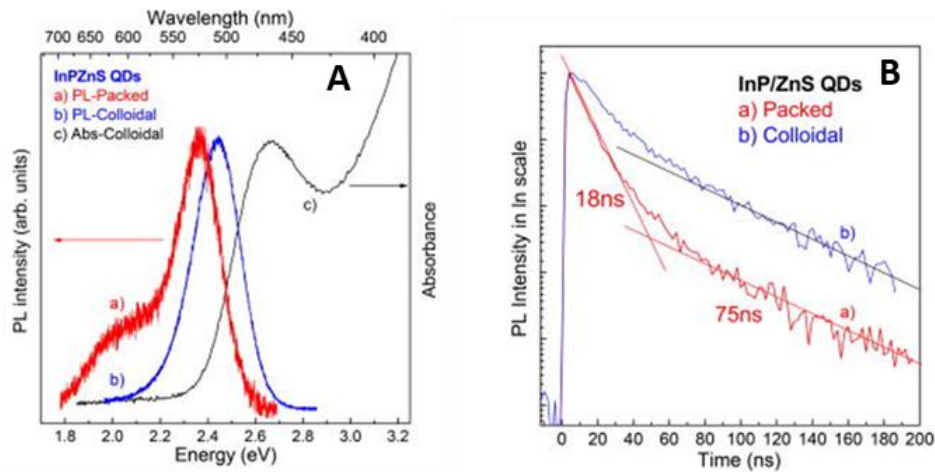


Figure 19 : Evolution des spectres (A) et des déclinés (B) de luminescence pour des QDs en suspension vs des QDs agrégés⁴⁹.

Pour pallier ces problèmes d’oxydation, plusieurs solutions sont proposées. Dans la première partie de cette étude, la synthèse de coquilles plus épaisses ou de doubles coquilles ont été présentées, permettant de limiter cette défaillance. Cependant, cela ne limite pas les défauts de surface qui se forment entre le cœur et la coquille. Ces défauts localisés à l’interface de la structure génèrent de la perte d’énergie par phénomène de FRET ou des recombinaisons de Auger (éjection d’un autre électron de la bande de conduction lors de la recombinaison d’une paire électron/trou). Plusieurs équipes comme celle de Kim *et al.* proposent l’utilisation de fluorures afin de limiter les défauts de surface⁵². La fluoruration de surface par l’acide fluorhydrique ou tout autre agent de fluoruration libérant du fluorure en solution, permet de remplacer les lacunes de phosphore en surface, en créant une liaison

forte entre l’indium et le fluor, ce qui limite l’apparition d’oxydes en surface. La fluoruration est exothermique et peut se produire spontanément avec des faibles énergies d’activation. Ainsi, des QDs InP luminescents sont synthétisés sans ajout de coquille avec des rendements quantiques allant de 70% à presque 100% (**Figure 20**). Cependant, une coquille est nécessaire pour protéger les QDs à plus longs termes.

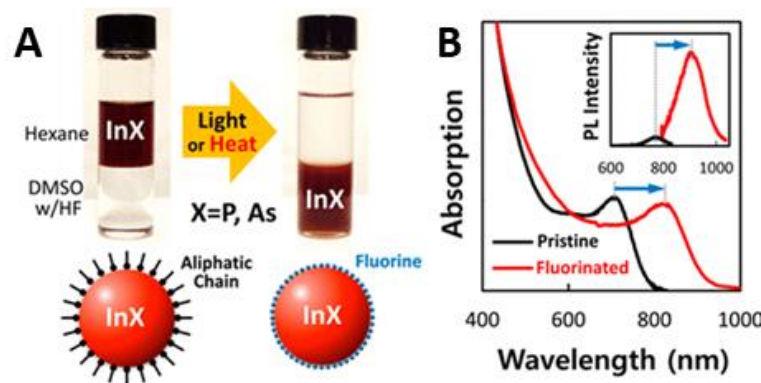


Figure 20 : Concept de fluoruration de surface de QDs InP (A) et effet sur les propriétés de luminescence (B)⁵².

L’étude et la modification de l’état de surface permet de prévenir l’oxydation de surface des QDs InP mais ne répond pas à la problématique de l’agrégation des QDs à l’état solide. On retrouve dans la littérature différentes approches d’encapsulation de QDs InP dans des matrices inorganiques afin d’améliorer la photo-stabilité, la thermo-stabilité, la protection des QDs vis-à-vis des phénomènes d’oxydation mais aussi la dispersion à l’état solide permettant de limiter les phénomènes de d’ACQ.

Ziegler *et al.* ont proposé une encapsulation de QDs au sein de billes de silice par microémulsion inverse dans un mélange cyclohexane/eau en présence d’orthosilicate de tétraéthyle (TEOS), du (3-aminopropyl)-triméthysiloxane (APTMS) et d’un surfactant (octylphenoxy polyéthoxyéthanol ou IGEPAL)⁵³. Ils ont mis en évidence l’encapsulation de QDs dans des NPs sphériques de silice et ont obtenu une luminescence à l’état solide grâce à la dispersion des QDs dans la matrice inorganique. De plus, la matrice inorganique a permis, sans échange de ligand, de procéder à la mise en forme des QDs dans un film de silicone ce qui n’est pas réalisable avec des QDs non encapsulés présentant l’OLA à leur surface. Ils ont utilisé par la suite ce film silicone/QDs InP dans un système de LED blanche avec une meilleure contribution dans le rouge grâce aux QDs (**Figure 21**).

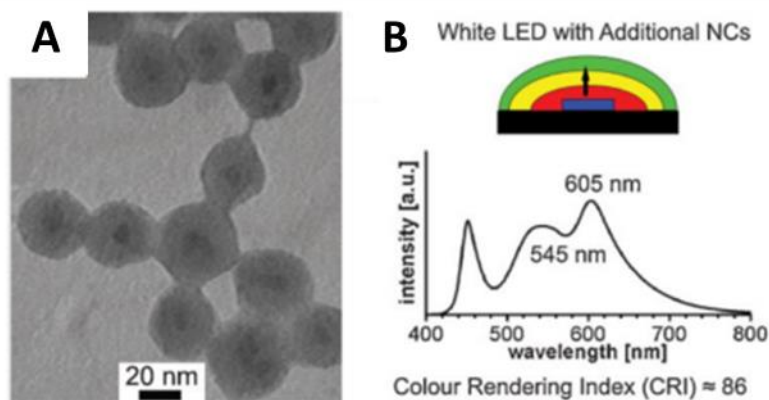


Figure 21 : Microscopie de composites QDs InP/SiO₂ (A) et contribution dans le rouge du film QDs InP/SiO₂ dans un système de LED blanche (B)⁵³.

En plus de pouvoir obtenir une luminescence à l’état solide, les billes de silice, fonctionnalisées de façon appropriée (amines, hydroxyles...), permettent de pouvoir disperser les QDs dans des milieux aqueux, ce qui rend envisageables leurs utilisations dans diverses applications comme dans le domaine du biomédical. Cependant, les rendements quantiques ne sont pas élevés et pourraient être encore améliorés pour une utilisation dans le domaine de l’affichage.

Une deuxième matrice inorganique proposée dans la littérature pour l’encapsulation de QDs InP sont les hydroxydes double lamellaires (HDL). Les HDL sont des composés $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[(X^{n-})_{x/n}yH_2O]^{x-}$ organisés en feuillets métalliques (M(II) ou M(III) : Zn, Al, Co...) chargés positivement avec des anions situés dans les espaces inter-feuillets (X^{n-} : Br⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻...) permettant d’assurer l’électroneutralité de formule. Cho *et al.* ont proposé l’intercalation de QDs InP/ZnS dans une matrice HDL de type Zn/Al⁵⁴. Les ligands de surface ont été échangés par de l’acide dihydrolipoïque afin de pouvoir disperser les QDs dans l’eau qui est le milieu de synthèse et ensuite co-précipiter les HDL autour. Ils ont obtenu ainsi des QDs à l’état solide avec 23% de rendement quantique interne contre 14% en suspension dans le chloroforme. Ils n’ont pas proposé de mécanismes expliquant l’augmentation du rendement quantique interne après encapsulation. Ils ont étudié la photo-stabilité du composite final, mettant en avant une diminution de seulement 15% du rendement quantique après quatre heures d’irradiation sous une lampe de 3 mW/cm² irradiant à 405 nm de puissance, contre 45% de perte du rendement quantique pour les QDs seuls. Ces

résultats ont aussi été comparés avec des composites InP/ZnS-HDL calcinés à 200°C pendant 30 min et avec des résines epoxy chargées en composites permettant la conception de films luminescents pour des systèmes de LED. Cette étude a permis de mettre en avant l’amélioration des propriétés optiques des QDs InP encapsulés dans une matrice HDL ainsi qu’une amélioration significative de la photo-stabilité.

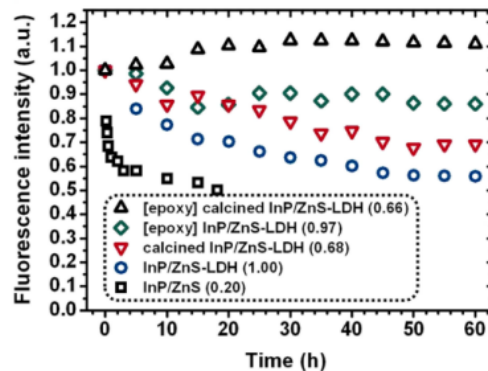


Figure 22 : Amélioration de la photo-stabilité des QDs InP/ZnS après encapsulation dans une matrice HDL⁵⁴.

Plus récemment, au laboratoire, R. Valleix *et al.* ont proposé l’encapsulation de QDs InP/ZnS dans une matrice HDL de type ZnAl en utilisant un ligand avec une longue chaîne carbonée présentant une terminaison hydrophile de type BOLA (anionique) ce qui permet d’espacer suffisamment les feuillettes pour pouvoir intercaler correctement les QDs⁵⁵. L’importance de la taille du ligand a été démontrée en utilisant d’autres ligands plus petits que la taille d’un QD, et les auteurs ont montré que le composite final n’émettait pas ou que très peu. Ils ont démontré par la suite la meilleure photo-stabilité du matériau final ainsi que l’amélioration des propriétés de luminescence des QDs à l’état solide avec un rendement quantique interne allant jusqu’à 18%. Cette encapsulation a par la suite permis de concevoir des films à partir de silicone avec de très faibles taux de QDs InP (0,27 % en masse) (**Figure 23**). Ces films ont ensuite été utilisés dans un dispositif de LED blanche comme source de lumière rouge en combinaison avec une puce bleue et un autre film contenant un luminophore jaune, le YAG :Ce³⁺.

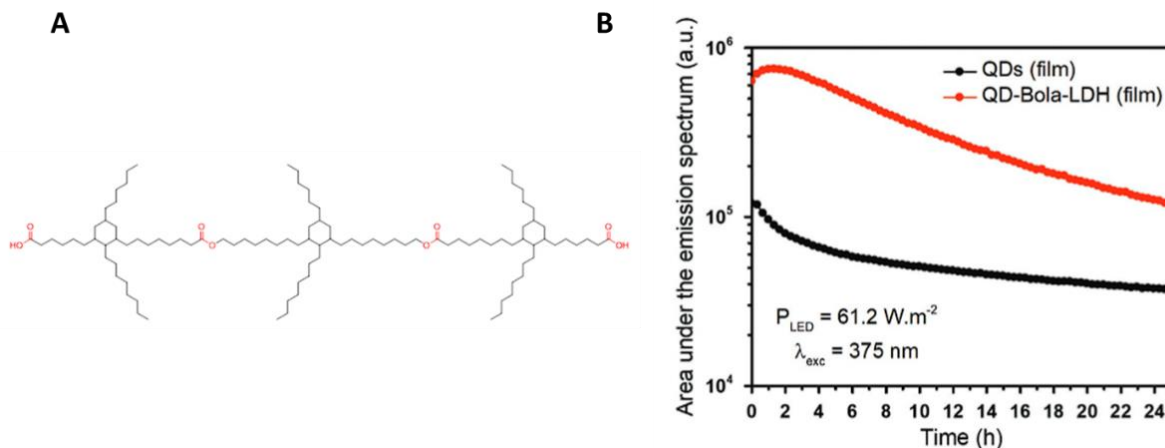


Figure 23 : Structure du BOLA (A) et évolution de l'intensité sous stress photonique en fonction du temps d'irradiation $\lambda_{ex} = 375 \text{ nm}$ avec une puissance de lampe de $61,2 \text{ W.m}^{-2}$ (B).

B. Les Metal-Organic Frameworks

a. Généralités, propriétés et applications

Les metal-organic frameworks (MOFs) sont des polymères de coordination poreux et cristallins. Ils constituent une classe de matériaux hybrides formés par autoassemblage de blocs d'unités secondaires (*secondary building units* – SBU) inorganiques connectés entre eux par des ligands organiques. En remplaçant le nœud métallique ou bien le ligand, il est possible d'obtenir une infinité de structures, ce qui explique aujourd'hui l'engouement des recherches autour de ces matériaux⁵⁶.

Depuis un article publié en 1995 par Omar Yaghi et al, qui a popularisé le concept de MOF⁵⁷, le nombre de structures découvertes ne cesse d'augmenter. Aujourd'hui, le centre de données cristallographiques de Cambridge (CCDC), compte plus de 70 000 structures différentes (**Figure 24**).

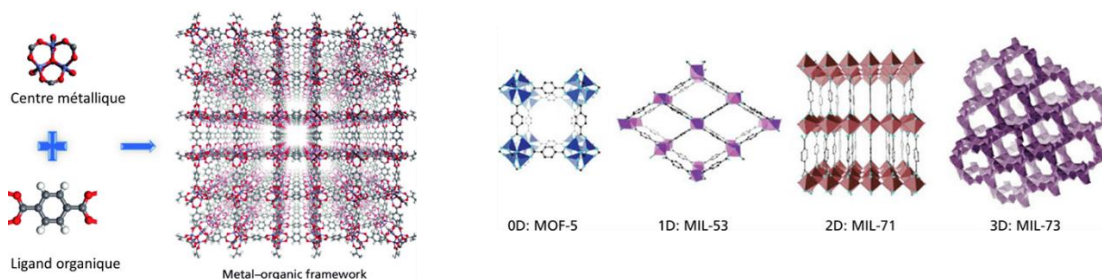


Figure 24 : Schématisation d'une structure d'un MOF et représentation de plusieurs MOFs présentant différentes dimensions⁵⁸.

Tous les métaux au moins divalents peuvent être utilisés pour la préparation de MOFs, en fonction de l'application souhaitée. Du point de vue de la stabilité, plus la charge du cation métallique est élevée, plus l'interaction entre le ligand et le centre métallique sera forte et donc plus le MOF sera stable. Ainsi on retrouve parmi les MOFs les plus stables, ceux constitués d'ions métalliques tétravalents (Ti^{4+} , Hf^{4+} , Zr^{4+} ...).

Les ligands organiques doivent être rigides et présenter au moins deux fonctions coordinantes afin de pouvoir créer les interactions métal-ligand-métal permettant de générer le réseau tridimensionnel. Parmi ces fonctions, les plus rencontrées sont les carboxylates, les imidazolates, les sulfonates ou encore les phosphates (**Figure 25**). Les ligands les plus utilisés sont les carboxylates et les imidazolates car ils permettent d'obtenir les interactions les plus fortes avec les centres métalliques⁵⁹.

Les ligands servent non seulement de pont entre les différents nœuds métalliques mais peuvent également jouer un rôle dans les applications du MOF. En apportant certaines fonctions sur les ligands, il est donc possible par exemple d'augmenter l'affinité des pores avec des gaz, la conductivité du matériau, la réactivité pour certaines applications en catalyse... Il existe différentes méthodes permettant d'introduire des ligands fonctionnalisés dans les MOFs. Le plus souvent, le ligand utilisé pendant la synthèse présente directement les fonctions souhaitées. Une autre possibilité consiste à échanger les ligands post-synthèse afin de conférer de nouvelles caractéristiques aux MOFs en vérifiant que le matériau final obtenu ne s'est pas dégradé pendant l'échange (DRX, microscopie...).

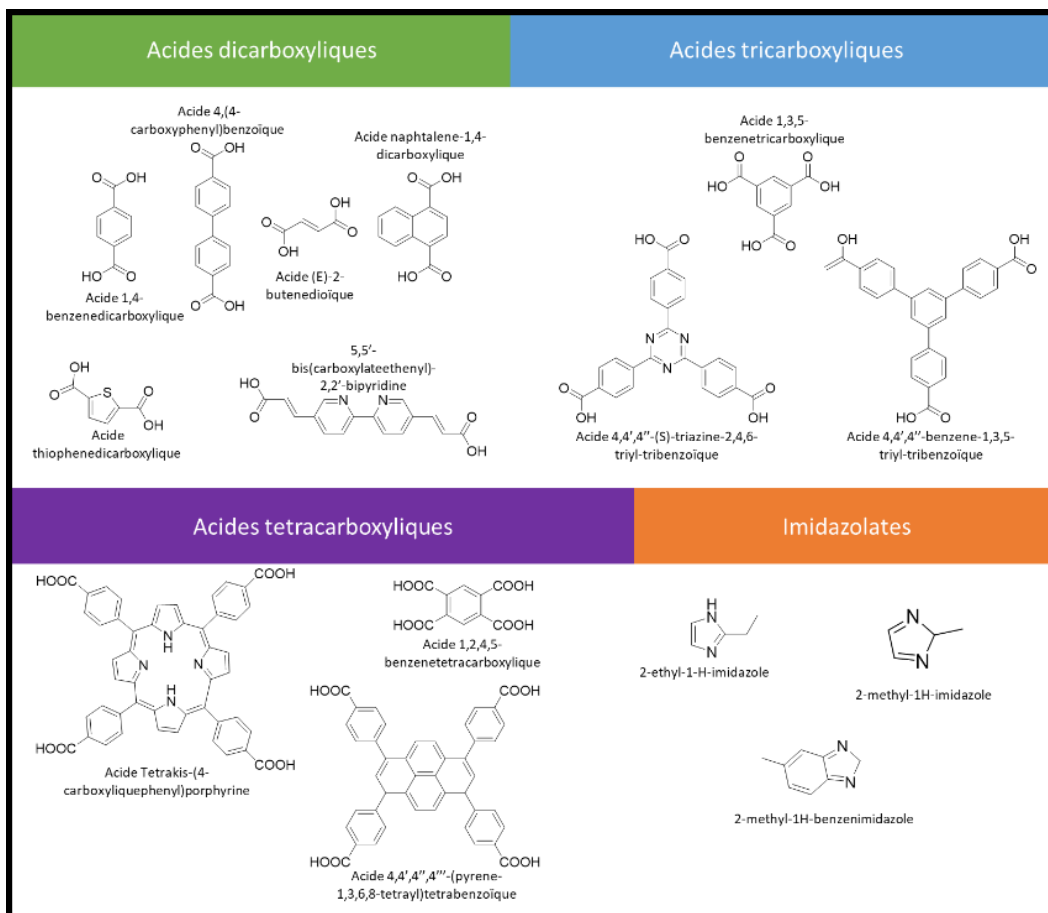


Figure 25 : liste non exhaustive de ligands utilisés pour la préparation de MOFs.

Une autre façon d’obtenir des propriétés innovantes et de diversifier les applications des MOFs est de modifier les morphologies cristallines en changeant le milieu (solvant) de synthèse⁶⁰ (**Figure 26**), en ajoutant des surfactants⁶¹, ou en combinant plusieurs ligands⁶².

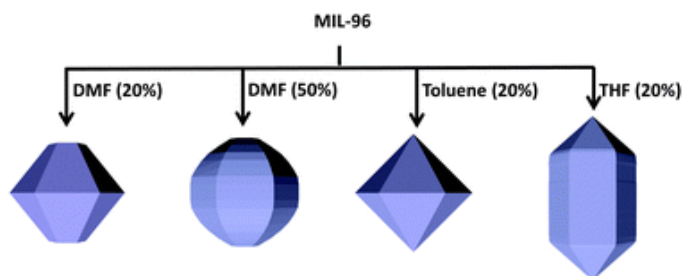


Figure 26 : modification de la morphologie cristalline du MIL-96 en fonction du solvant⁶³.

Il n’existe pas de nomenclature officielle pour les MOFs. Cependant, on retrouve plusieurs grandes catégories permettant de choisir un nom pour chaque matériau en ajoutant au préfixe le numéro d’ordre de la découverte du matériau⁶⁴ :

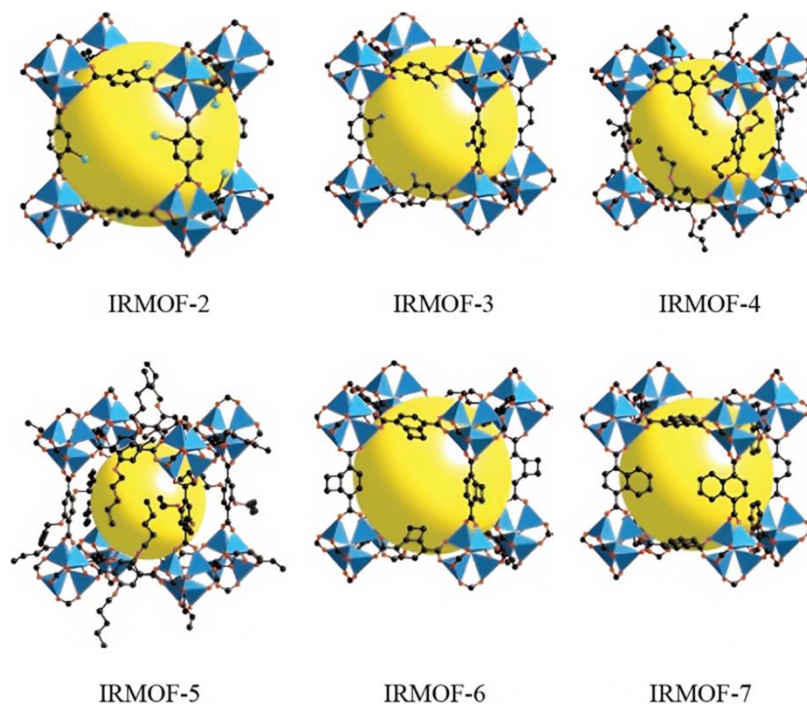


Figure 27 : Structures des IRMOF-2 à IRMOF-7⁶⁵.

- Les MOFs isoréticulaires (notés IRMOF, **Figure 27**), synthétisés à partir des nœuds métalliques $[Zn_4O]^{6+}$ et un ligand organique de type dicarboxylate linéaire. Le MOF de référence avec le ligand téréphtalate est le MOF-5 (voir partie suivante) et le membre le plus connu de la famille IRMOF est le IRMOF-3 (ligand : acide aminotéréphtalique)

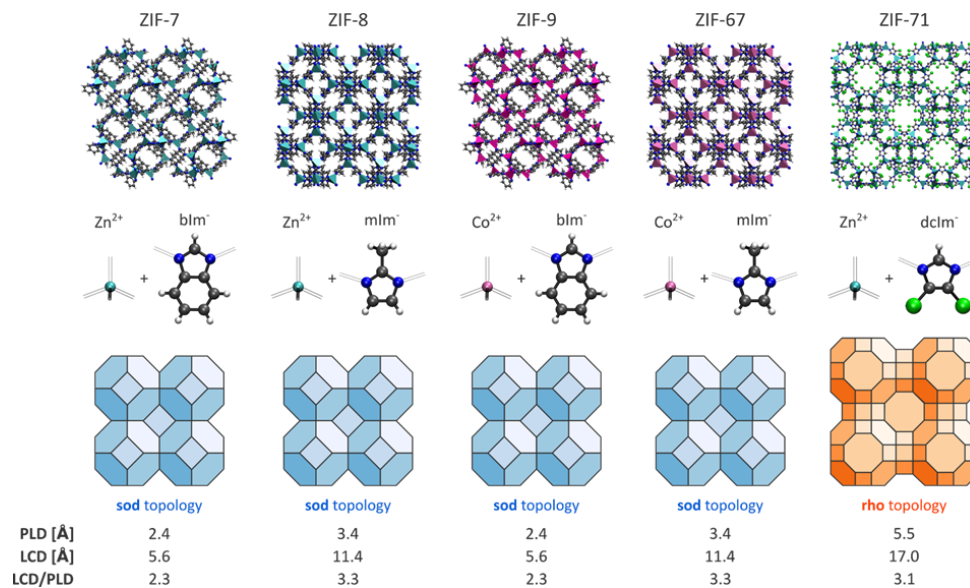


Figure 28 : Structure de différents ZIF⁶⁶.

- Les « zeolitics imidazolate frameworks » (notés ZIFs, **Figure 28**), présentant des structures similaires aux structures des zéolithes à partir de différents métaux et de ligands présentant des fonctions imidazolates. On retrouve notamment dans les plus connus le ZIF-8, le ZIF-90, le ZIF-L... Ces MOFs sont reconnus posséder de grandes porosités, et des surfaces spécifiques élevées (allant jusqu’à plus de $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$).

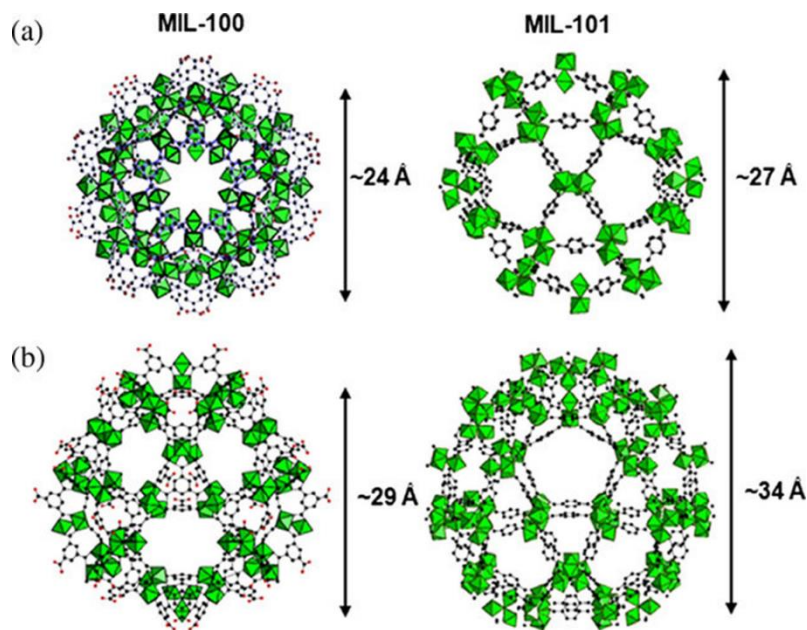


Figure 29 : Structure du MIL-100 et du MIL-101⁶⁷.

- Les MOFs de l’institut Lavoisier (notés MIL, **Figure 29**). Ils sont connus principalement pour l’uniformité des pores au sein des structures et leurs faibles toxicités. Les membres les plus connus sont les MIL-100 et le MIL-101 à base de chrome, composés respectivement d’acide 1,3,5-benzene-tricarboxyolique et d’acide téréphtalique. Il est aussi possible de remplacer le nœud métallique par du fer ou encore de l’aluminium.

A cette liste pourrait s’ajouter la famille des « porous coordinations polymers » (PCPs), les MOFs de l’université d’Oslo (UiO), les « porous coordination networks » (PCNs)...

S’il n’existe pas de nomenclature officielle pour nommer les MOFs, il existe cependant une classification des MOFs en fonction de leur dimension et des interactions métal-ligand⁶⁸. La combinaison de ces deux éléments donne la notation suivante : I^nO^m , avec I pour inorganique, O pour organique, n la dimension du centre métallique et m la dimension du pontage métal-ligand-métal (**Tableau 1**). Ainsi on retrouve par exemple le MOF-5 qui présente un centre métallique à 0 dimension mais un pontage organique à 3 dimensions dans la classification des MOFs à trois dimensions.

Tableau 1 : dimensionalité en fonction de la connectivité metal-ligand pour les MOFs.

		Dimensions des centres inorganiques			
		0	1	2	3
Dimensions de la partie organique	0	Complexes moléculaires I^0O^0	Chaînes inorganiques hybrides I^1O^0	Couches inorganiques hybrides I^2O^0	Hybrides inorganiques 3D I^3O^0
	1	Chaînes de polymère de coordination I^0O^1	Couches organiques-inorganiques mélangées I^1O^1	Réseaux 3D organiques-inorganiques mélangés I^2O^1	/
	2	Polymères de coordination en couches I^0O^2	Réseaux 3D organiques-inorganiques mélangés I^1O^2	/	/
	3	Polymères de coordination 3D I^0O^3	/	/	/

Les MOFs sont aujourd’hui utilisés dans de nombreuses applications. Leurs porosités ouvertes ou fermées remarquables, leurs grandes surfaces spécifiques permettent de les utiliser principalement dans le stockage de gaz et notamment du méthane, du diazote ou du dihydrogène⁶⁹. Par exemple, le groupe de G. Férey a proposé des MOFs à base d’aluminium et d’acide téréphtalique (MIL-53) pour le stockage de l’hydrogène et a montré qu’avec ce type de composé, il est possible de stocker bien plus d’hydrogène que dans les zéolithes (matériaux jusqu’à présent très largement utilisés dans ce domaine)⁷⁰.

Les problématiques liées au stockage de l’énergie sont très similaires à celles liées à la filtration, notamment pour des applications de dépollution de l’air ou de l’eau. En effet, les MOFs présentent la particularité d’avoir une porosité contrôlée et ajustable, permettant de

filtrer des molécules d’une certaine taille ou d’une certaine nature en fonction de la fonctionnalisation des ligands au sein de la matrice.

Des applications en biologie et notamment en tant qu’agents délivrant des substances médicinales sont également largement étudiées. Dans ce domaine, il est nécessaire de pouvoir concevoir des matériaux avec une bonne stabilité et biocompatibilité. Jusqu’à présent, les principales sources de vecteurs de médicaments utilisées étaient des nano-émulsions, des micelles, des liposomes, des hydrogels... qui ont la particularité de présenter tous ces avantages mais ne permettent pas un grand taux de charge en médicament. Pour surmonter ces difficultés, les MOFs ont été étudiés en tant que vecteurs de médicaments. Le MIL-53 à base de fer, se charge par exemple avec une bien plus grande charge d’ibuprofène que les agents présentés précédemment (de 0,2 à 2 g/g de MOF contre 100 fois moins pour la même masse de nano-émulsion), ce qui autorise une libération continue et sur une plus longue durée (jusqu’à 17 jours contre quelques jours avec les agents utilisés actuellement) grâce à sa grande porosité et sa grande surface spécifique (porosité contrôlée d’environ 24-25 Å et des surfaces spécifiques jusqu’à 3500 m².g⁻¹)⁷¹. Selon les fonctions sur les ligands et les métaux utilisés pour la synthèse, il est possible de préparer des administrateurs de médicaments avec une réponse spécifique à un pH, une longueur d’onde d’excitation...

De nombreux autres champs d’applications sont envisageables pour les MOFs (comme la catalyse^{72,73}, l’électrochimie⁷⁴, détecteurs⁷⁵⁻⁷⁷...) grâce à leurs propriétés uniques.

Parmi la grande variété de MOFs existant, nous avons choisi d’étudier le MOF-5 dans le cadre de cette thèse. Ce choix a été motivé par plusieurs critères : la simplicité de synthèse, la faible toxicité, le coût dérisoire ainsi que la large palette d’études déjà publiées sur ce matériau.

b. Le MOF-5

Le MOF-5 est un des MOFs les plus étudiés⁷⁸. Il est composé d’un cluster métallique de zinc {Zn₄O}⁶⁺ et du dianion benzene-1,4-dicarboxylate (BDC) obtenu par déprotonation de l’acide téréphtalique (HOOC-C₆H₄-COOH, noté H₂BDC). Il forme une structure tridimensionnelle flexible avec des pores internes de taille régulière (environ 1 nm) (**Figure 30**). Sa formule chimique est Zn₄O(BDC)₃ et il a été synthétisé pour la première fois en 1999

par l’équipe de O. M. Yaghi par voie solvothermale⁷⁹. Depuis sa découverte, énormément de recherches ont porté leur intérêt sur l’utilisation du MOF-5 grâce à sa simplicité de synthèse et ses propriétés uniques (**Figure 31**).

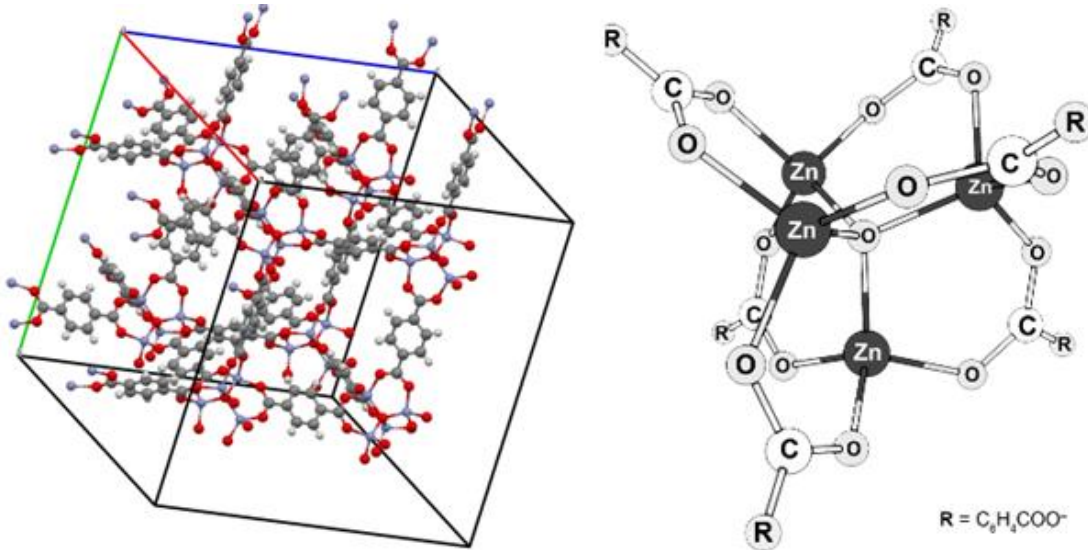


Figure 30 : Structure du MOF-5 et détail du noeud Zn₄O (A)⁸⁰.

La maille du MOF-5 contient huit unités de formule Zn₄O(BDC)₃. Le MOF-5 classiquement synthétisé est de structure cubique appartenant au groupe *Fm-3m* avec un paramètre de maille $a = 25,6 \text{ \AA}$. La taille de pores rend la structure extrêmement microporeuse et lui permet d’atteindre des surfaces spécifiques de 260 à 3500 m²/g⁸¹. Cette grande différence au niveau des surfaces spécifiques est principalement due à la méthode de synthèse permettant d’obtenir des cristaux de petites (quelques nm) à de très grandes tailles (plusieurs centaines de μm) mais aussi par l’ajout de surfactants permettant de passer de la microporosité à la macroporosité.

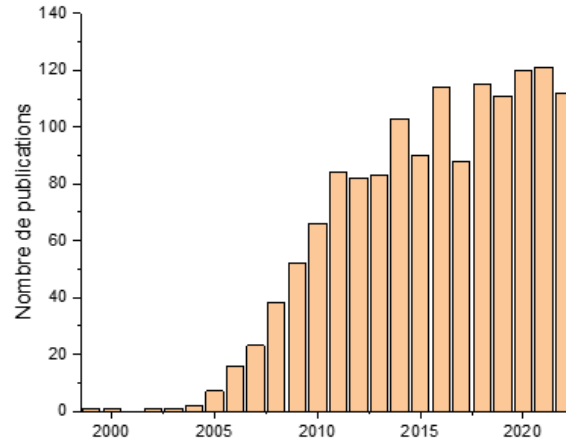


Figure 31 : Nombre de publications sur le MOF-5 depuis 1999 (réalisé à partir des données de Web of Science en mai 2023).

La structure des pores du MOF-5 a été décrite par l’équipe de Cheng-Si Tsao en 2007 grâce à la caractérisation structurale du MOF-5 par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS)⁸². Cette étude a permis d’élucider la structure tridimensionnelle des pores en canaux interconnectés (**Figure 32**).

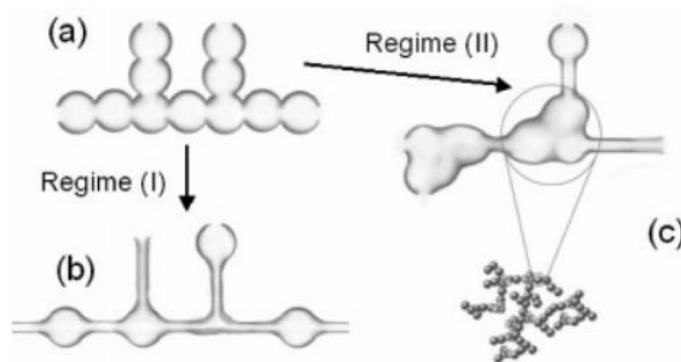


Figure 32 : Schéma simple des pores dans le MOF-5 dans le cas idéal (a), dans un cas plus réaliste avec interconnexion des pores par de fins canaux (b), réalistes avec des défauts de matières conduisant à la formation de mésopores (c)⁸².

Si le MOF-5 parfaitement cristallisé conduit à la formation majoritaire de micropores (<20 Å), ce qui est très intéressant pour des applications de stockage de gaz ou encore de filtration puisque les molécules ciblées sont de petites tailles, il est cependant envisageable de pouvoir favoriser la formation de mésopores (>20 Å) ou de macropores (>500 Å selon la définition de l’IUPAC⁸³) et notamment pour des applications d’encapsulation de particules

métalliques comme des catalyseurs, des oxydes métalliques ou bien des quantum dots qui présentent des tailles supérieures à la moyenne de taille d’ouverture des pores^{84,85}.

La concentration des précurseurs joue un rôle important dans la cristallisation du MOF-5 et donc la formation de la porosité. Zhifeng *et al.* ont présenté ainsi la formation de mésoporosité dans le MOF-5 par dilution des précurseurs dans un grand volume de solvant⁸⁶. Plus la quantité de solvant est grande, plus la structure obtenue contient des mésopores tout en gardant des tailles de cristaux de l’ordre de quelques centaines de nanomètres.

Une autre possibilité consiste à utiliser des surfactants. Le MOF va se cristalliser autour de ces surfactants de taille suffisamment grande et ainsi induire de la mésoporosité après les différents lavages du MOF. Les travaux des Forsyth *et al.* montrent que l’utilisation de PEG400 durant la synthèse du MOF-5 permet d’obtenir des tailles de pores plus élevées⁸⁷. D’autres travaux reportent aussi la formation de mésopores pour d’autres types de MOFs avec l’utilisation par exemple de bromure cétyltriméthylammonium (CTAB), P123 (polyéthylène glycol – polypropylène glycol – polyéthylène glycol)...

La thermostabilité des MOF-5 est directement liée à la méthode de synthèse utilisée. Plusieurs études montrent la variation de la stabilité du MOF-5 en fonction du rapport Zn^{2+}/BDC ⁸⁸. Pour des synthèses solvothermales classiques, un rapport Zn^{2+}/BDC de 2 : 3 (excès par rapport à la stœchiométrie Zn/BDC qui est de 4:3) permet de favoriser la formation de cristaux cubiques plutôt que plaquettaires et augmenter la température de décomposition jusqu’à 490 °C. Une explication a été proposée par Sajjad *et al.* qui suggèrent que le ligand doit être en plus petite quantité que le métal pour favoriser sa bi-coordination par rapport à de la mono-coordination et ainsi faciliter la cristallisation dans un système tridimensionnel⁸⁹.

Du fait du métal utilisé, le MOF-5 ne souffre pas de phénomènes d’oxydation mais est cependant très sensible à l’humidité⁹⁰. L’eau s’insère dans la structure du MOF-5, s’adsorbe dans un premier temps à la surface du matériau, puis finit par couper des liaisons entre le zinc et le ligand organique, créant ainsi un effondrement de la structure et donc de ses propriétés physiques (surface spécifique, stabilité.... **Figure 33**).

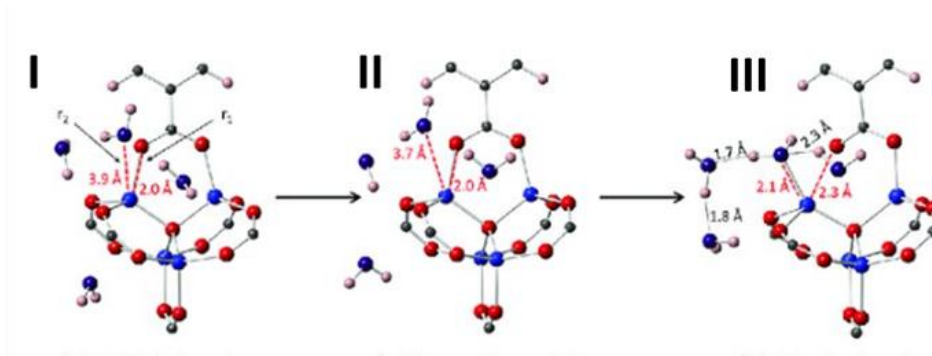


Figure 33 : (I) adsorption de quatre molécules d'eau en surface du cluster $\{Zn_4O\}^{6+}$, (II) formation d'une structure intermédiaire vérifiée par calcul DFT, (III) rupture d'une liaison Zn-O et intercalation d'une molécule d'eau dans la structure⁹².

Ce mécanisme réactionnel a été rationalisé par des calculs quantiques et observé en laboratoire. Les changements de structures sont caractérisés par DRX. Cependant, la nouvelle structure après hydratation n'a jamais pu être modélisée dû à la complexité d'isoler un monocristal. Cette modification a pour effet de diminuer drastiquement la surface spécifique du matériau (presque la totalité de la surface spécifique est perdue en quelques heures d'exposition). Cependant, ce phénomène ne se produit pas à tous les taux d'humidité mais uniquement lorsque ce dernier dépasse 45% pendant au moins 10h d'exposition⁹⁰. Ces observations confirment la nécessité de faire attention au stockage du MOF-5 à long terme afin d'éviter tout changement structural et conserver ses propriétés.

La forme du MOF-5 peut aussi être modulée en fonction des méthodes de synthèse. Plusieurs équipes se sont intéressées à la formation de MOF-5 non-cubiques afin d'utiliser d'autres faces que la (100) de la phase cubique, comme la face (111) qui a des intérêts pour des applications en catalyse. Les travaux de S. Wang *et al.* ont mis en exergue l'utilisation de triéthylamine (TEA) et de polyvinylpyrrolidone (PVP) pour l'obtention de nouvelles formes de MOF-5⁹¹. En changeant la concentration en TEA/PVP dans le milieu de synthèse ou en diluant les concentrations initiales avec des taux Zn/PVP/TEA/BDC fixes, ils sont parvenus à modifier la structure du MOF-5 pour exposer de nouvelles phases (**Figure 34.A**).

Des travaux similaires et complémentaires ont été réalisés par l'équipe de K. Suresh dans lesquels ils ont montré l'intérêt d'ajout d'additifs comme l'acide biphenyl-3,4'-dicarboxylique, l'acide terphenyl-4,4'-dicarboxylique et d'autres acides de la même famille plus longs pour l'obtention de différentes phases de MOF-5 allant de la cubique simple à

l’octaédrique en passant par l’octaédrique tronqué et le rhombique dodécaédrique⁹² (**Figure 34.B**).

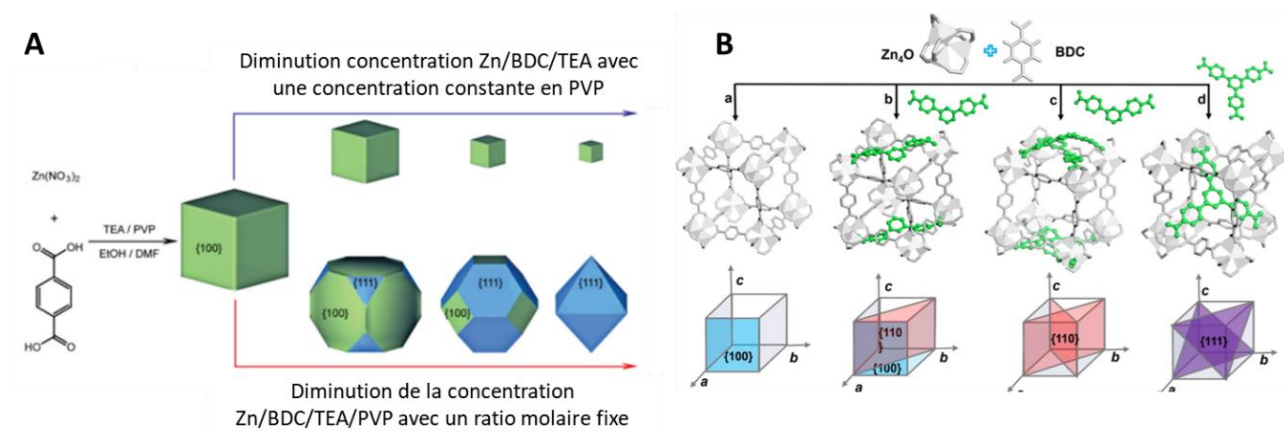


Figure 34 : Préparation de MOF-5 avec différentes formes par ajout et modification des concentrations en TEA/PVP selon les protocoles de Wang et al.⁹¹ (A) et d’additifs organiques selon les protocoles de Suresh et al.⁹² (B).

c. Les différentes voies de synthèses

Il existe de nombreuses voies de synthèses possible afin de préparer le MOF-5. Les protocoles sont similaires puisqu’il s’agit dans un premier temps de dissoudre le précurseur métallique et le ligand dans un solvant jusqu’à la condensation (**Figure 35**). La méthode d’activation diffère entre les protocoles ainsi que l’utilisation ou non de base. Le ligand sera toujours H₂BDC mais le sel de zinc peut varier (nitrate de zinc, acétate de zinc, stéarate de zinc...). Dans la plupart des méthodes de synthèse détaillées ci-après, on n’utilise pas de base pour déprotoner le ligand. L’équilibre de déprotonation (défavorable) est déplacé vers la formation et cristallisation du réseau (ce qui génère une quantité stœchiométrique de protons en solution). Il a été rapporté plusieurs fois que l’utilisation de Zn(NO₃)₂ pouvait entraîner la formation de ZnO au sein de la matrice du MOF dans certaines conditions de synthèse, d’où le fait que ce sel de zinc tend à être évité⁹³⁻⁹⁵. Une fois le MOF-5 synthétisé, une étape d’activation par lavage est nécessaire afin de libérer toute la porosité du MOF initialement remplie par le solvant de synthèse. Les lavages se font souvent de la même manière, en lavant une première fois avec ce dernier pour enlever toutes les traces de réactifs restant, puis, plusieurs fois avec un solvant hautement volatil pour libérer les pores.

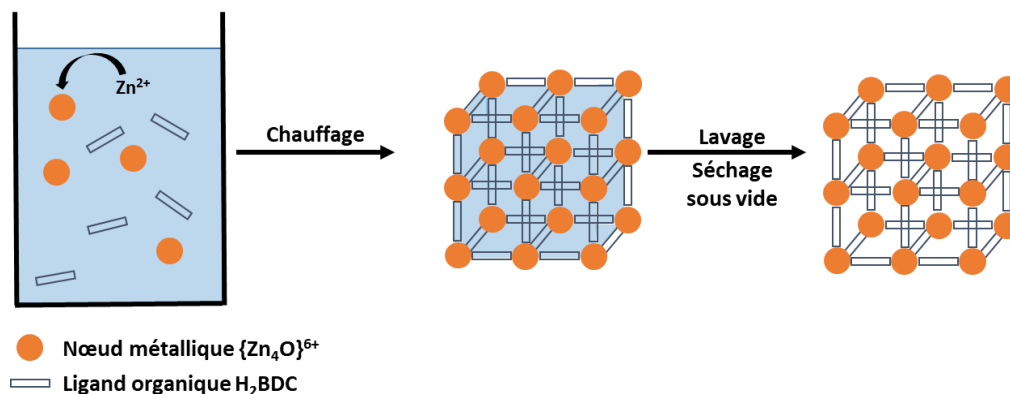


Figure 35 : Etapes classiques de la synthèse d'un MOF-5.

Pour la plupart des MOFs, la première des approches est tout d’abord la voie solvothermale. La première synthèse de MOF-5 est reportée par O. M. Yaghi *et al.* en utilisant du nitrate de zinc ($Zn(NO_3)_2$) et de l’acide téréphthalique (H_2BDC) dans du diméthylformamide (DMF) pendant 24h à $120^\circ C$ ⁷⁹. Le DMF est un solvant organique souvent utilisé pour la préparation des MOFs puisqu’il permet de dissoudre très facilement les ligands organiques et les sels de zinc grâce à sa grande permittivité relative ($\epsilon_r = 36,7$ à TA). Sa stabilité thermique et son haut point d’ébullition ($153^\circ C$)⁹⁶ permettent de l’utiliser facilement dans des voies de synthèse solvothermales. Il a aussi la particularité de pouvoir se coordonner faiblement avec les centres métalliques et faciliter la formation d’un réseau tridimensionnel tout autour⁹⁷. L’avantage de cette méthode de synthèse, en plus d’être simple, est qu’elle permet d’obtenir des composés hautement cristallisés et peut facilement se transposer à grande échelle. Cependant, les temps de synthèse sont relativement longs allant de 8 heures à plus de 48 heures en fonction du type de structure souhaité. Pour cela, de nombreuses alternatives ont été proposées afin de limiter ce temps de synthèse. De plus, le DMF est reconnu comme produit reprotoxique et suspecté d’être carcinogène (reprotoxique catégorie 1B, toxicité aigüe par inhalation et dermale catégorie 4)

Alternativement, plusieurs synthèses utilisant les micro-ondes ont été proposées. Cette technique permet de chauffer de manière plus homogène directement au sein du milieu réactionnel, ce qui augmente les vitesses de réaction au cours des synthèses⁹⁸. Plusieurs protocoles sont disponibles dans la littérature avec divers solvants : diméthylformamide (DMF)⁹⁹, diéthylformamide (DEF)¹⁰⁰, 1-méthyl-2-pyrrolidone (NMP)¹⁰¹... Dans tous les cas,

les micro-ondes permettent d’obtenir des MOF-5 d’une très bonne cristallinité, de plus petites tailles avec une meilleure homogénéité par rapport à une synthèse solvothermale classique en seulement 15 min. La diminution de la taille des particules a pour effet d’augmenter considérablement la surface spécifique du matériau allant de 900 à 3000 m².g⁻¹. L’équipe de Choi *et al.* a montré aussi qu’en augmentant le temps de synthèse pour des puissances identiques, il est possible de créer des défauts de matière au sein des particules et ainsi d’ajouter de la mésoporosité au sein des structures (**Figure 36**)¹⁰¹.

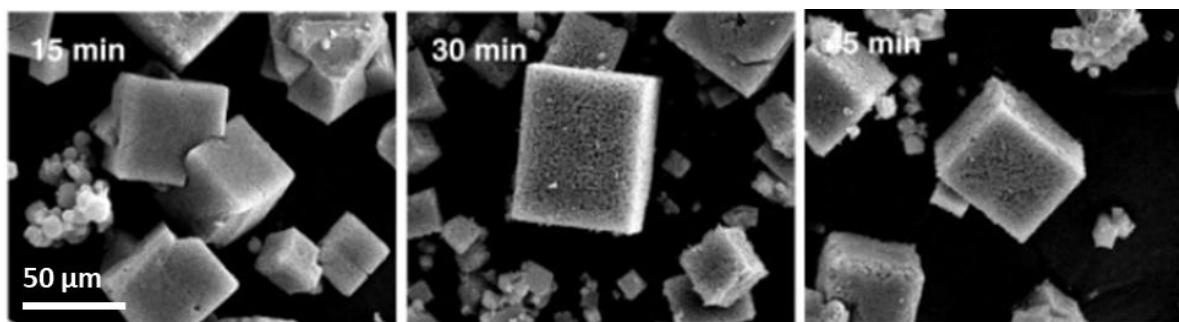


Figure 36 : Evolution de la mésoporosité dans un MOF-5 synthétisé par micro-ondes à 1000 W¹⁰¹.

La synthèse par micro-ondes présente des avantages concernant les temps de synthèse, la reproductibilité ainsi que l’homogénéité des tailles de particules obtenues. Cependant, il est difficile d’augmenter la quantité de MOF-5 produite car les réacteurs utilisés sont souvent de petites tailles (synthèse de l’ordre de la centaine de milligrammes).

Pour des synthèses plus rapides et avec de plus grandes quantités, des procédés sonochimiques ont été proposés. Le principe de la sonochimie est l’utilisation d’onde ultrasonores, permettant de générer des bulles de vapeur (bulles de cavitation) qui implosent une fois la taille critique atteinte, créant des points locaux de conditions extrêmes (4500 à 5000°C pour une pression de 1700 atm), permettant ainsi d’activer beaucoup plus rapidement une synthèse¹⁰². En pratique, il suffit de plonger une sonotrode (opérant généralement entre 20 et 200 kHz) dans un milieu réactionnel afin de pouvoir générer les ondes ultrasonores¹⁰³. Cela permet de travailler à des quantités beaucoup plus élevées qu’avec l’utilisation de micro-ondes dans les conditions habituelles. En 2008, Choi *et al.* ont proposé la première synthèse de MOF-5 par sonochimie. Ils ont présenté une synthèse de MOF-5 à partir de Zn(NO₃)₂ et H₂BDC dans le NMP ou le DEF avec un traitement par ultrason

de 75 min maximum à 1000 W¹⁰¹. Ils ont comparé leurs résultats avec une synthèse classique de MOF-5 par voie solvothermale pendant 24 h et ont remarqué, tout comme pour les micro-ondes, que les cristaux de MOF-5 obtenus sont de plus petites tailles. En seulement 30 min dans le DEF, ils ont obtenu un taux de cristallinité proche de 100% et des surfaces spécifiques égales aux surfaces spécifiques mesurées pour le MOF-5 synthétisé par voie classique (Figure 37).

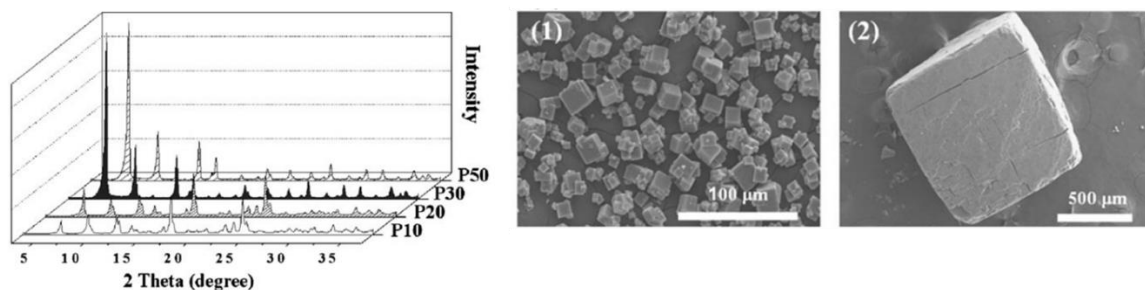


Figure 37 : MOF-5 obtenus par voie sonochimique par l'équipe de Son *et al.* Clichés MEB d'un MOF-5 synthétisé par sonochimie (gauche) et voie solvothermale (droite)¹⁰¹.

Ils ont mis en évidence qu'en augmentant la puissance, il est possible de synthétiser des MOF-5 avec une bonne cristallinité mais de plus petites tailles. Cette étude a permis de montrer l'intérêt de la sonochimie pour la synthèse de MOF-5. La simplicité du protocole ainsi que le coût de la synthèse, permettent de considérer cette approche pour des synthèses à plus grandes échelles.

On retrouve aussi des synthèses à température ambiante pour le MOF-5. Cette méthode a été mise au point par l'équipe de O. M. Yaghi *et al.* en 2008, dans le but de synthétiser le MOF-5 et d'autres IRMOFs à température ambiante afin de s'affranchir de températures trop importantes pouvant dégrader certaines molécules organiques (agent de structuration, molécules organiques avec de nouvelles fonctionnalisations...) ¹⁰⁴. Dans leur protocole, ils ont utilisé la triéthylamine (TEA, pKa = 10,75 à 25°C) comme base afin de déprotoner le H₂BDC (pKa₁ = 3,54 ; pKa₂ = 4,46 à 25°C), ce qui facilite la cristallisation du MOF, dans la mesure où il n'est plus nécessaire que la cristallisation déplace l'équilibre de déprotonation défavorable du ligand. Cette déprotonation permet en plus de s'affranchir du proton acide libéré lors de la formation du MOF par l'acide téréphtalique (neutralisé sous la forme d'un acide faible HNet³⁺), permettant l'emploi de cette méthode en présence d'autres

espèces sensibles aux acides forts. Ils ont utilisé le $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ comme précurseur de zinc avec un rapport $\text{Zn}/\text{H}_2\text{BDC}/\text{TEA}$ de 2/1/2. Ils ont observé que la solution se trouble dès que la solution de sels métalliques est en contact avec la solution à de ligand, ce qui est cohérent avec un début de croissance rapide des MOFs. En seulement 45 min, ils ont obtenu un MOF-5 parfaitement cristallisé avec des valeurs de surfaces spécifiques plus élevées que des valeurs obtenues par voie solvothermale allant jusqu’à $3900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et des stabilités thermiques de $450 \text{ }^\circ\text{C}$, ce qui est aussi le cas pour les MOFs synthétisés par voie classique. Les lots de MOFs synthétisés peuvent atteindre 5 g, ce qui est plus élevé que les masses rapportées habituellement dans la littérature proposant des méthodes de synthèses sur des échelles de l’ordre de la centaine de milligrammes.

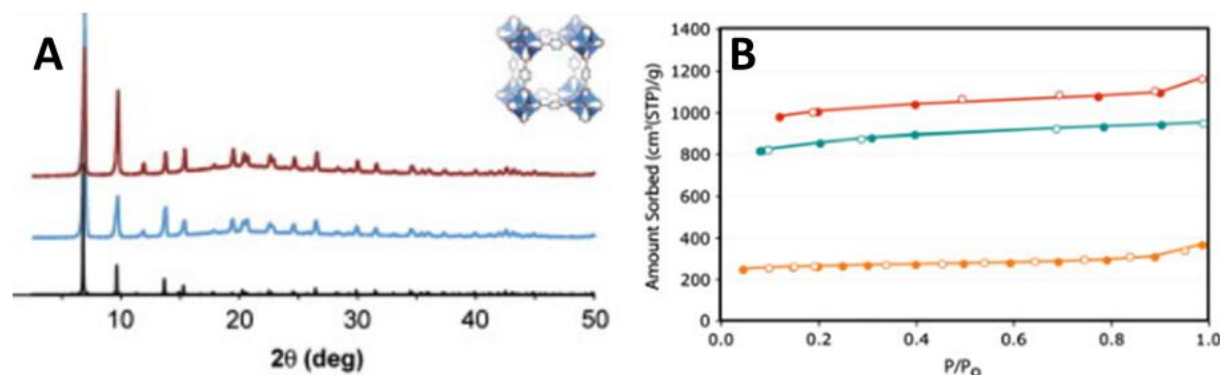


Figure 38 : Résultats obtenus pour la synthèse du MOF-5 à température ambiante avec les diffractogrammes du produit synthétisé (bleu), avec le précurseur nitrate de zinc (rouge) et le simulé en noir (A). Résultats BET pour le MOF-5 en bleu (et deux autres MOFs de type MOF-74 et MOF-177 en jaune et rouge) (B)¹⁰⁴.

Ils proposent aussi un nouveau protocole de lavage des MOFs, permettant de laver au mieux les pores et d’éliminer toutes traces résiduelles de solvant ou composés inorganiques/organiques dans les pores. Cependant, les manipulations sont très longues puisqu’il faut laisser le MOF une nuit dans le DMF, puis une semaine entière dans le chloroforme en renouvelant le solvant le deuxième, troisième et septième jour.

Plusieurs études décrivent de manière plus anecdotique, des synthèses de MOF-5 par électro-¹⁰⁵ ou mécano-synthèse¹⁰⁶ ou encore par procédé microfluidique¹⁰⁷ (Figure 39).

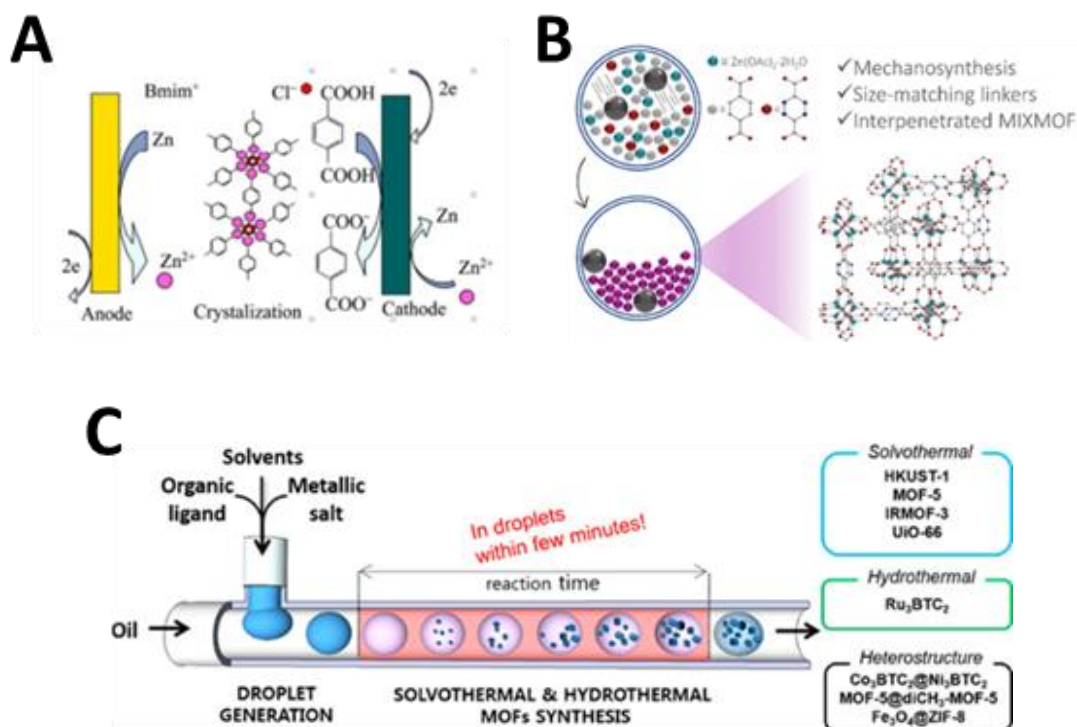


Figure 39 : Synthèse du MOF-5 par électrochimie¹⁰⁵ (A), mécanosynthèse¹⁰⁶ (B) et procédé microfluidique¹⁰⁷ (C).

Pour la suite de ce manuscrit, la méthode de synthèse du MOF-5 qui sera majoritairement présentée et/ou modifiée sera celle proposée par Tranchemontagne *et al.* à température ambiante et en présence de TEA. En effet, cette méthode a pour premier avantage de se dérouler dans des conditions douces, peu acides et permettant de facilement synthétiser le MOF-5 ce qui sera compatible avec toutes les applications visées dans cette thèse. Par ailleurs, cette méthode ne nécessite pas de matériel supplémentaire et est très facile à mettre en œuvre.

C. MOFs luminescents (LMOFS)

Les luminophores traditionnels organiques et inorganiques ont été très exploités avec de nombreuses applications et notamment dans le domaine de l’affichage et l’éclairage. La famille des MOFs luminescents (LMOFs) a émergé depuis l’apparition des MOFs. L’origine de la luminescence des LMOFs peut être due à l’utilisation d’un ligand luminescent au sein de la structure, d’un centre métallique luminescent (principalement les lanthanides et notamment

l’euporium(III) et le terbium(III)), d’un phénomène de transfert de charge entre le métal vers le ligand (*metal to ligand charge transfer* ou MLCT), de transfert entre le ligand vers le métal (*ligand to metal charge transfer* ou LMCT), ou encore de la présence d’une molécule ou d’un composé inorganique luminescent dans les pores de la matrice¹⁰⁸. Dans la suite de ce travail, nous focaliserons notre intérêt sur les LMOFs obtenus par encapsulation de quantum dots ainsi que par l’emploi de ligands organiques luminescents, principalement les BODIPYs. La fonctionnalisation des MOFs par des entités photoactives permet d’imaginer tout un nouveau champ d’applications possible pour ce type de matériaux (détection, thermomètre, sonde, imagerie...). Il existe dans la littérature, différents protocoles permettant d’intégrer ces nouvelles fonctionnalités aux MOFs.

a. Par encapsulation de quantum dots (QDs)

Une première stratégie pour obtenir des MOFs luminescents est d’encapsuler des nanoparticules luminescentes au sein de la porosité des MOFs. De nombreux travaux dans la littérature reportent des procédures permettant d’encapsuler des QDs¹⁰⁹, des perovskites^{110,111}, des carbon dots¹¹²... Dans tous les cas, le MOF joue le rôle de « solvant » à l’état solide et permet de disperser les NPs pour réduire les effets d’ACQ et ainsi augmenter leur durée de vie, mais aussi d’améliorer leur stabilité thermique ou vis-à-vis de conditions oxydantes, dans certains cas. Trois approches principales permettent de fonctionnaliser les MOFs avec des QDs :

- La méthode « *bottle around the ship* » : consiste à synthétiser le MOF autour du nanoobjet. Cela signifie que les particules doivent être parfaitement dispersées dans le milieu de synthèse avant la synthèse du MOF. Une fonctionnalisation de surface des nanomatériaux est souvent nécessaire¹¹³⁻¹¹⁵.
- La méthode « *ship in the bottle* » : consiste à intégrer les QDs dans la porosité du MOF. Cela signifie que les ouvertures de pores ainsi que la taille des pores des MOFs doivent être suffisamment grands pour pouvoir accueillir ces nano-objets. Un élargissement de la taille des pores est souvent nécessaire¹¹⁶⁻¹¹⁸.
- La fonctionnalisation de la surface du QD par un ligand bidenté qui permettra en post-traitement de fonctionnaliser les nœuds métalliques à la surface du MOF. Cette

technique ne sera pas présentée dans la suite de ce manuscrit car elle a pour limite d’exposer les QDs à l’air en dehors des matrices¹¹⁹.

Une des premières encapsulations de QDs dans les MOFs a été réalisée par le groupe de Asadi *et al.* sur des QDs ZnS dans des MOFs à base de cobalt. Ils ont proposé la préparation de QDs ZnS échangés en surface par du PEG (M = 20.000 Da) avant de les disperser dans le méthanol pour synthétiser un MOF de type ZIF-67 autour (cobalt(II) + 2-méthylimidazole)¹²⁰. Après les différents lavages du MOF, ils ont constaté que la poudre restait luminescente ce qui était une première preuve de l’encapsulation des QDs au sein du MOF. Ils ont caractérisé par la suite la bonne insertion des QDs notamment par microscopie à transmission (MET) mais aussi par physisorption d’azote en relevant une diminution de la porosité disponible (**Figure 40**).

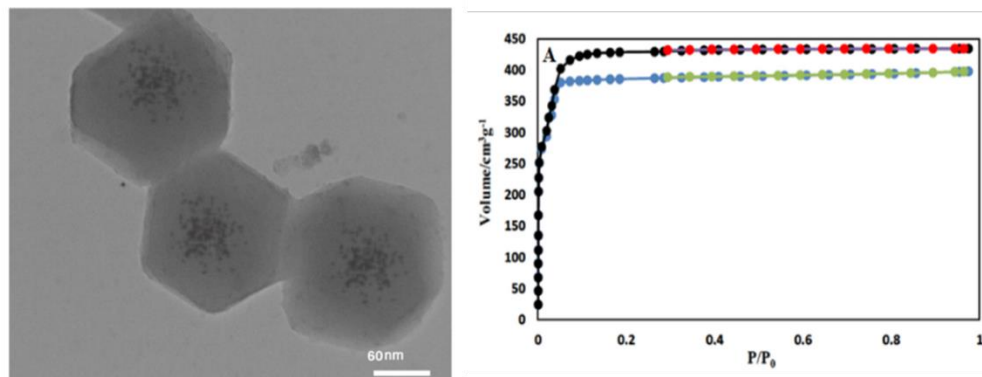


Figure 40 : Insertions de QDs ZnS dans une matrice ZIF-67. Cliché MET du MOF@QD (gauche) et diminution de la surface spécifique du MOF avant et après encapsulation (droite)¹²⁰.

Dans cette étude, ils ont mis en évidence la luminescence du composé à l’état solide. Cependant, aucun résultat concernant l’évolution de la luminescence sous stress photonique n’est décrit puisque l’application visée par cette publication est la détection.

En 2020, Kuiyu *et al.* ont proposé l’élaboration d’un composite carbon dots-QDs/ZIF-8¹²¹. Les QDs utilisés sont des QDs de type CdTe, qui ont la particularité de pouvoir être synthétisés dans le méthanol qui est le solvant utilisé pour la synthèse du ZIF-8 (2-méthylimidazole + zinc(II)). La méthode d’encapsulation proposée est la méthode *bottle around the ship*, puisqu’ils ont ajouté les précurseurs du MOF dans une solution contenant les QDs et les CDs. Ils ont caractérisé l’encapsulation des composés par MET mais aussi par EDS

(Energy Dispersive Spectroscopy) permettant notamment de montrer la présence de Cd et de Te au sein de la structure. Les diffractogrammes sur poudre obtenus ont montré que l’encapsulation des QDs ne modifie pas la structure du matériau, ce qui signifie que les nano-objets sont trop petits pour avoir un impact sur la structure du MOF final (**Figure 41**). Une étude de stabilité dans le temps a permis de conclure que les QDs ne s’oxydent pas après insertion dans le MOF et que les propriétés optiques restent identiques même après 45 jours d’exposition à l’air. De plus, les spectres d’émission des QDs en solution et des QDs dans le MOF sont similaires, indiquant que les QDs encapsulés ne sont pas sous forme agrégée. Dans cette étude, le rôle du MOF comme dispersant pour les QDs afin de produire une luminescence à l’état solide ainsi que le rôle de la structure inorganique pour la protection du luminophore vis-à-vis de l’oxydation ont donc été mis en évidence.

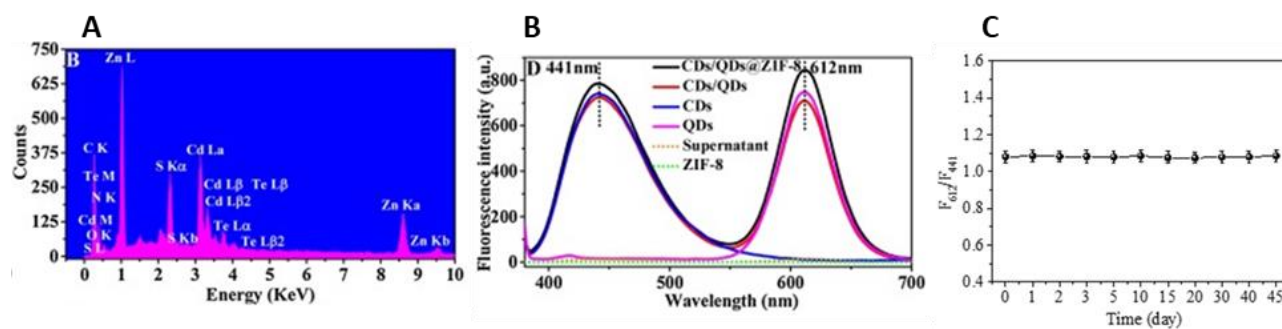


Figure 41 : EDS (A), spectres de luminescence des différents QDs et MOF utilisés avec $\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$ (B) et stabilité de la luminescence dans le temps du composé CdTe-QDs/ZIF-8 (C)¹²¹.

Les propositions présentées jusqu’à présent étaient des méthodes d’encapsulation par synthèse du MOF autour des QDs, ce qui nécessite des QDs qui se dispersent bien dans des solvants hydrophiles, comme les QDs à base de Cd. Cependant, l’oléylamine de surface ne permet pas de disperser les QDs dans des solvants comme le DMF ou le DEF qui sont les solvants les plus utilisés pour la préparation des MOFs.

En 2011, Buso *et al.* ont proposé la première synthèse *bottle around the ship*, de MOF-5 autour de QDs à base de CdSe/CdS/ZnS¹²². Pour pouvoir disperser les QDs, qui présentent l’oléylamine en surface, dans le DEF, ils ont proposé un échange de ligand en deux étapes avec tout d’abord un échange à la pyridine, puis un échange avec l’acide 2,2,4-triméthylpentylphosphonique (TMPPA). Une solution de QDs a ensuite été ajoutée à la solution de

précurseurs de MOF. La synthèse du MOF est réalisée par voie solvothermale à 100 °C pendant 10 heures. Les MOFs sont lavés en les laissant 10 heures dans des solutions de DMF frais puis deux fois 10 heures dans du dichlorométhane pour enlever le DMF présent dans les pores. Ils n’ont observé aucun relargage de QDs durant ces différents lavages, et ont conclu sur l’efficacité de l’encapsulation. Par DRX et microscopie, ils ont montré que l’intégration de QDs n’affecte pas la structure et la morphologie finale du MOF-5. L’homogénéité de dispersion a été mise en évidence par DRX avec rayonnement synchrotron. Ils ont enregistré et comparé les spectres d’émissions des QDs en solution et des QDs encapsulés dans le MOF-5, et ont observé un léger décalage bathochrome sans augmentation de la largeur à mi-hauteur du pic d’émission. Ils ont proposé une hypothèse concernant une légère agrégation des QDs dans les pores du MOF, ce qui aurait pour conséquence de décaler légèrement l’émission vers les grandes longueurs d’onde. Ils ont remarqué la formation de petits agrégats dans le DMF et ont proposé alors l’utilisation de DEF. Ils ont démontré que les QDs avant et après encapsulation ont exactement les mêmes spectres d’émission (**Figure 42**).

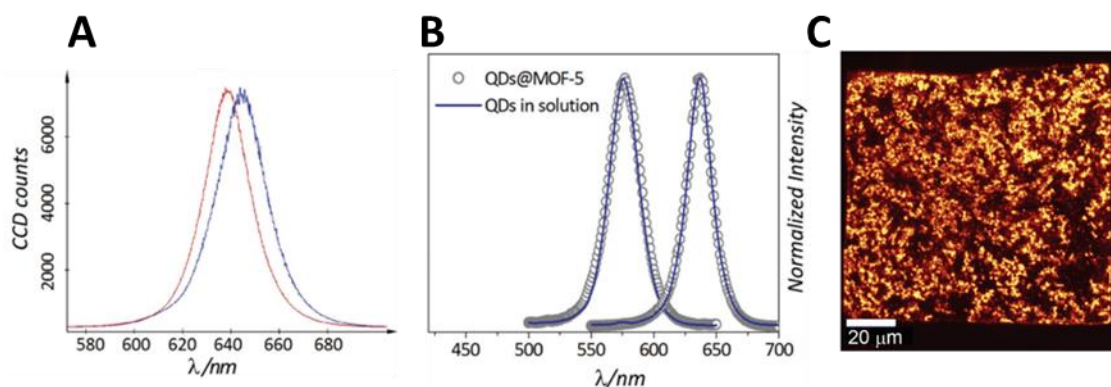


Figure 42 : Spectre d’émission des QDs échangés dans le DMF et MOF@QD synthétisé dans le DMF (A). Emissions des QDs en solution et MOF/QD synthétisé dans le DEF (B) et coupe transversale montrant la dispersion des QDs dans le MOF-5 excité à 637 nm (C)¹²².

Ces travaux seront repris par Buso *et al.* la même année qui proposent d’ajouter un agent structurant pendant la synthèse du MOF-5¹²³. L’agent utilisé correspond à des microparticules d’hopéite (espèce minérale composée de phosphate de zinc de formule $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$). L’ajout de ces particules a pour but de disperser de manière plus efficace les QDs au sein de la matrice en agrandissant la taille des pores du MOF-5. Une étude de quenching a ensuite été réalisée en utilisant des thiols avec des chaînes de plus en plus

longues. Les thiols sont utilisés pour provoquer un quenching de la fluorescence des QDs puisqu’ils vont rapidement se lier à la surface du QD et piéger les trous en surface par un mécanisme d’oxydation du soufre. Ils ont évalué le rôle de protection du MOF-5 autour du QD qui agit comme un tamis moléculaire, ne laissant l’accès qu’aux petites molécules (squelette carboné constitué de moins de six atomes).

Ces travaux ont permis de confirmer l’encapsulation des QDs dans un MOF lorsque ces derniers sont mélangés directement avec les précurseurs du matériau hybride. Cependant, si ces publications démontrent que les QDs peuvent produire une luminescence à l’état solide, aucune d’entre elles ne quantifie les rendements quantiques des matériaux hybrides préparés. Les applications visées étant principalement de la détection, de faibles rendements quantiques de photoluminescence (PLQY) sont suffisants. Il n’existe que très peu d’articles présentant l’encapsulation de QDs dans des matrices de type MOF et des mesures de rendement quantique. Le rendement quantique interne ($PLQY_{int}$) correspond au rapport du nombre de photons émis sur le nombre de photons absorbés. Le rendement quantique externe ($PLQY_{ext}$) correspond au produit du rendement quantique interne par l’absorption du luminophore, ce qui permet de prendre en compte la proportion de photons incidents absorbés par l’échantillon à une longueur d’onde donnée.

Récemment, l’équipe de A. Stone a publié un protocole de préparation d’un composé de type CdSe/CdS@ZIF-8, pour l’élaboration de film mince à base de PVP (polyvinylpyrrolidone)¹²⁴. Ils ont proposé d’échanger les OLA de surface des QDs par du PVP en laissant les QDs 24 h dans le chloroforme en présence de 100 équivalents de PVP. Ils ont synthétisé ensuite le ZIF-8 autour des QDs et ont préparé des films composites en mélangeant une certaine quantité de charges de QD@ZIF-8 en présence de PVP. La bonne encapsulation des QDs a été confirmée par microscopie confocale. Ils ont ensuite enregistré les PLQY des films préparés en fonction de la quantité de MOF@QD incorporée et ont montré l’existence d’un taux de charge optimal pour l’obtention d’un PLQY maximum (**Figure 43**).

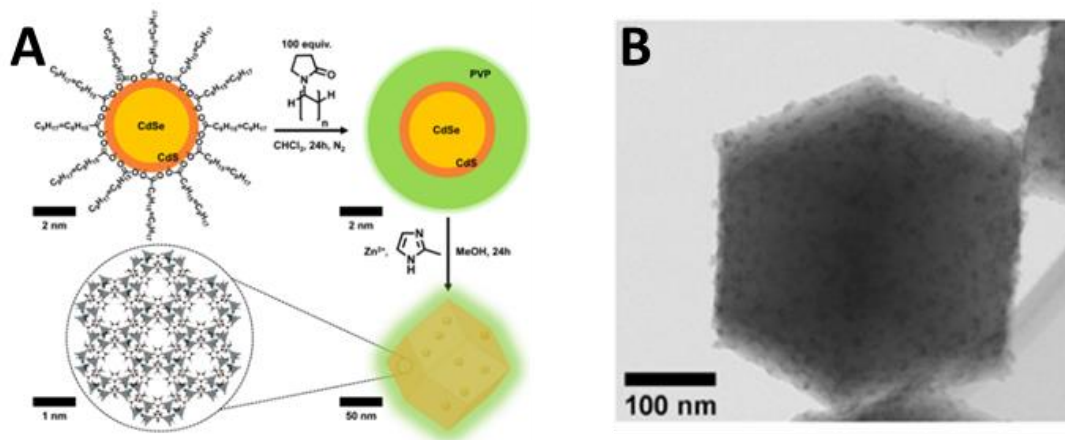


Figure 43 : Protocole de préparation du composé CdSe/CdS@ZIF-8 (A) et image MET du composite synthétisé (B)¹²⁴.

Leur encapsulation permet bien d’obtenir une luminescence des QDs à l’état solide et de disperser les luminophores dans des matrices polymères. Cependant, les rendements quantiques obtenus après encapsulation dans le MOF sont assez faibles (maximum de 10% de rendement interne) comparés aux rendements quantiques de QD CdS en solution qui sont proches de l’unité. Dans leurs films, le maximum de rendement quantique externe est de 2%, ce qui ne permet pas d’envisager l’utilisation de ces luminophores pour des applications d’affichage ou d’éclairage à base de LEDs. La diminution du rendement quantique peut être due à plusieurs phénomènes comme l’échange de ligand ou encore l’agrégation des QDs dans les MOFs. Ce résultat est cependant le seul présentant, à la date de la rédaction de cette thèse, une quantification de l’efficacité des propriétés optiques des QDs encapsulés dans une matrice MOF.

L’avantage de la technique *bottle around the ship* réside principalement dans la conservation de la surface spécifique du MOF après encapsulation des QDs. Cela est favorable pour des applications comme la détection ou la photocatalyse pour lesquelles la surface de contact est primordiale. Une augmentation de la porosité est nécessaire pour pouvoir utiliser la technique *ship in the bottle* afin d’encapsuler des QDs nanométriques dans ces structures, ce qui a pour conséquence de diminuer drastiquement la surface spécifique finale mais peut permettre d’améliorer des propriétés optiques puisqu’aucun échange de ligand n’est nécessaire (voir I.A.a). Cependant, il existe peu de publications présentant l’utilisation de cette technique pour la formation de composites QD@MOF.

En 2013, H. Jiao *et al.* ont proposé d’utiliser une méthode de synthèse de MIL-101 (chrome(III) + acide téréphtalique) modifiée, permettant d’obtenir de larges pores de types zéolitiques d’une taille d’environ 3,5 nm, afin d’encapsuler des QDs CdS émettant dans le vert d’une taille de 3 nm¹²⁵. Ils ont mélangé ensuite une certaine quantité de leur MIL-101 et de QDs dans du DMSO avec des taux de charges massiques de 5 à 50% pendant 12 heures, et collecté les hybrides CdS@MIL-101 par centrifugation. Cette première approche par la méthode *ship in the bottle* permet d’encapsuler uniquement des QDs de petites tailles.

En 2019, Ren *et al.* ont proposé une synthèse de MOF mésoporeux permettant d’encapsuler des QDs pérovskite CsPbX₃ de toutes tailles¹²⁶. Ils ont synthétisé une matrice MOF-5 par voie solvothermale en utilisant des micelles composées de CTAB comme surfactant, agissant comme un agent structurant pour les pores, et ont obtenu une matrice contenant des ouvertures de pores allant jusqu’à 25 nm. Ils ont ensuite mélangé une suspension de pérovskite de type CsPbX₃ en présence de MOF-5 pendant 10 min et ont récupéré le matériau par centrifugation. La bonne encapsulation a été confirmée par l’absence de QDs dans les différentes étapes de lavage qui ont suivi la préparation du composite. Le rendement quantique interne de fluorescence des composites obtenus est de 56%. Ils ont évalué la thermo-stabilité, la photo-stabilité ainsi que la stabilité sur long terme à l’air des QDs encapsulés et ont montré une amélioration de toutes ces propriétés (**Figure 44**). Les surfaces spécifiques obtenues sont cependant plus petites et atteignent des valeurs de l’ordre de 900 m².g⁻¹. Ils ont aussi préparé des films en mélangeant des composites CsPbX₃@MOF-5 avec de l’Ergo® 8500 (colle UV) et ont fabriqué une LED blanche avec de bonnes contributions dans le rouge et dans le vert apportées par les QDs.

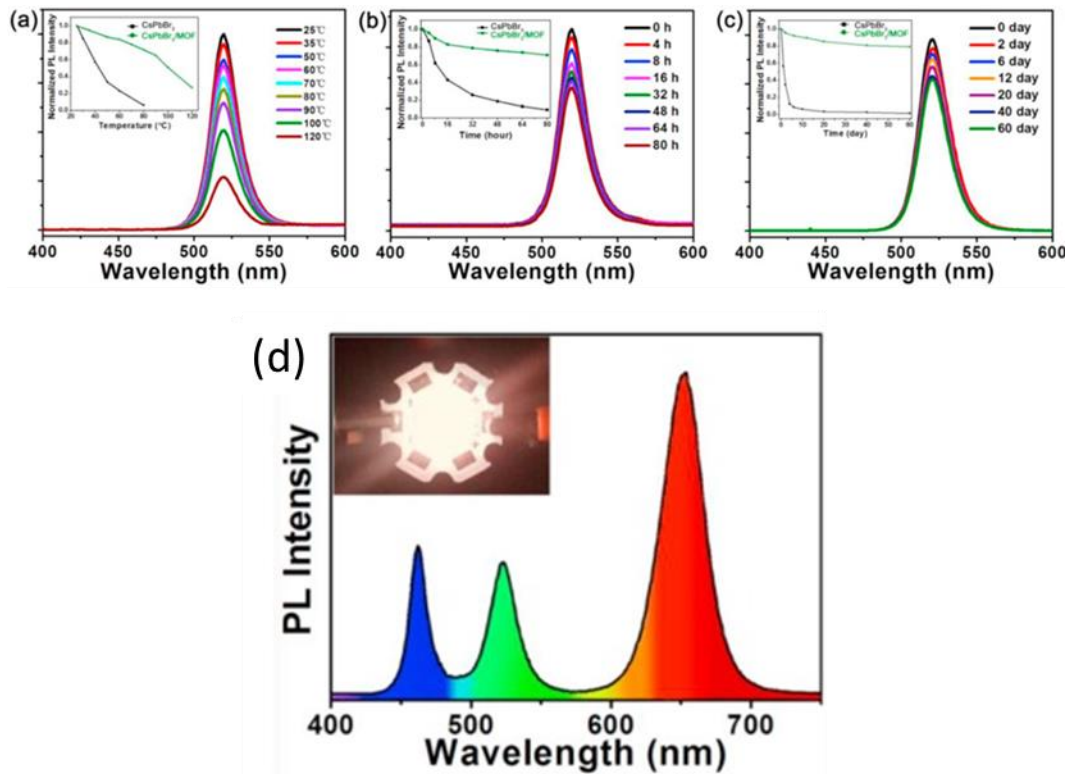


Figure 44 : Suivi des spectres d'émission ($\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$) des QDs CsPbX_3 vs $\text{CsPbX}_3@MOF-5$ sous contraintes thermiques (a), stress photonique (b) ou exposition à l'air (c) et spectre d'émission de la LED blanche conçue à partir des composites QD@MOF (d)¹²⁶.

Les auteurs ont mis en avant la facilité du procédé ainsi que l'amélioration des rendements quantiques obtenus à l'état solide grâce à la suppression d'étapes d'échange de ligands.

Si ces deux techniques permettent d'encapsuler des matériaux dans les MOFs, il existe cependant une vraie dichotomie entre les deux procédés *bottle around the ship* et *ship in the bottle*. Si le premier permet d'obtenir des matériaux avec des QDs encapsulés et de grandes surfaces spécifiques, il limite cependant l'utilisation des QDs à l'état solide dans des applications d'éclairage ou d'affichage par la diminution du rendement quantique souvent induite par la modification de surface et les différents échanges de ligands, mais l'accessibilité des QDs est plus grande, ce qui augmente leur efficacité dans des applications de détection ou encore de photocatalyse. Dans les deux cas, l'ajout d'une matrice inorganique autour des QDs permet la dispersion de ces derniers dans de nombreuses matrices polymères facilitant ainsi leurs mises en forme à l'état solide (silicone, Ergo, PVP...).

b. Par insertion de ligands organiques luminescents

Une autre possibilité pour rendre les MOFs luminescents est l’utilisation de ligands luminescents, permettant de remplacer en totalité ou en partie, les ligands organiques présents dans les MOFs.

L’utilisation de MOFs comme support pour la luminescence des molécules organiques est venu d’un constat simple. Le comportement d’émission d’un luminophore organique en solution est souvent bien différent de celui à l’état solide. Les structures organiques luminescentes présentent souvent un haut degré de conjugaison. Les transitions électroniques impliquant le système π est généralement responsable des propriétés de luminescence. Ces systèmes sont fortement impactés par le phénomène de « π stacking » responsable du quenching de la luminescence des molécules organiques à l’état solide¹²⁷. Des molécules organiques, surtout avec des systèmes π conjugués rigides, sont couramment utilisées comme ligands pour les MOFs afin de limiter ce phénomène. De plus, il est possible de modifier les propriétés de luminescence en mettant par exemple en jeu des transferts de charge entre les différents ligands (*Ligand to Ligand charge transfer* ou LLCT) ce qui peut avoir pour conséquence de décaler les spectres vers les grandes ou les basses longueurs d’onde, augmenter la durée de vie de l’émission ou élargir la bande d’émission¹²⁸. Les interactions moléculaires entre les luminophores organiques agrégés sont difficiles à prévoir (interactions faibles, π stacking...) rendant la simulation des propriétés optiques quasiment impossible. En effet, les effets défavorables décrits ci-avant peuvent également être contrés par une exaltation de la luminescence à l’état solide (AIE, aggregation-induced emission) qui résulte d’une rigidification favorable des molécules et dépend fortement de l’empilement cristallin¹²⁹. Dans ce contexte, l’utilisation de MOFs est un avantage, puisque le réseau cristallin défini permet de prédire les distances entre les ligands, leurs positions dans l’espace ce qui *in fine* permet d’anticiper sur une potentielle luminescence à l’état solide.

A titre d’exemple, Perego *et al.* ont proposé une synthèse de MOFs à partir d’acide diphenyl-anthracènedicarboxylique (DPA) et d’un cluster de zirconium¹³⁰. Ils ont démontré la conception d’une nouvelle famille de MOF innovante, présentant un caractère luminescent en raison de la présence de ligands DPA, une molécule en principe caractérisée par un phénomène d’ACQ (aggregation caused quenching) à l’état solide. Les rendements

quantiques internes obtenus sont de 60% à l’état solide contre presque 100% en solution. Ils ont ensuite intégré la DPA avec la DPT (5,12-diphényldicarboxylate) dans la structure du MOF, pour modifier le décalage de Stokes de cette dernière et induire une émission de la DPT à de plus petites longueurs d’ondes d’excitation (**Figure 45**).

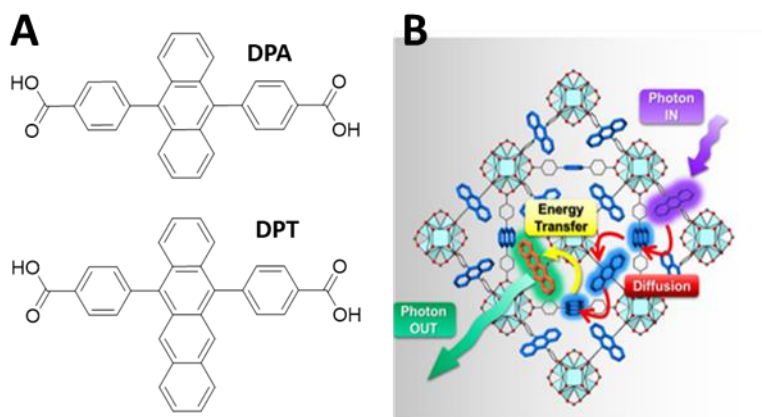


Figure 45 : Molécules de DPA et de DPT (A) et phénomène de FRET du DPA vers le DPT dans un MOF au zirconium (B)¹³⁰.

Dans la littérature l’utilisation de MOFs pour de nombreuses autres familles de ligands organiques luminescents dont les bore-dipyrométhène (BODIPYs) est rapportée.

Les BODIPYs constituent une famille de luminophores qui absorbent fortement dans l’UV-visible et qui se caractérisent par des spectres d’émission étroits avec un PLQY élevé en solution. Ils ont été découverts pour la première fois en 1968 par Treibs et Kreuzer¹³¹. Les BODIPYs dérivent de la structure du 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène (**Figure 46**)¹³². Tout comme les autres molécules organiques décrites précédemment, les BODIPYs souffrent de ACQ par π -stacking à l’état solide, limitant leur utilisation à l’état solide. De plus, ils présentent un faible décalage de Stokes (≈ 10 nm), ce qui limite d’avantage leurs domaines d’applications. Ce sont des molécules qui sont cependant très stables dans la plupart des conditions d’usage.

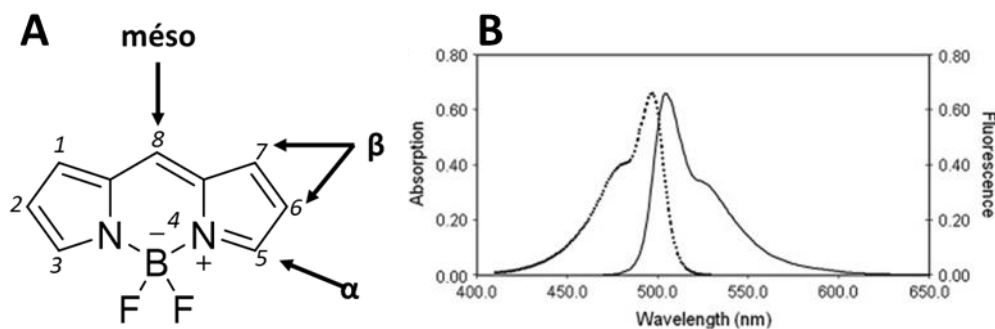


Figure 46 : Structure générale d'un BODIPY et nomenclature utilisée pour les fonctionnalisations (A). Spectres d'émission/excitation d'un BODIPY typique montrant le faible décalage de Stokes (B).

Un autre intérêt de ces luminophores est la modulation de leur fluorescence par modification structurale (position α). La substitution en 3,5 par des groupements étendant le système conjugué permet de largement modifier la gamme d'absorption et d'émission du BODIPY (déplacement bathochrome). La substitution en mésos n'a que peu d'influence sur les longueurs d'absorption maximales et les longueurs d'ondes d'émission (position β). Enfin, la substitution en 1,7, permet souvent de limiter les libres rotations du substituant en mésos, mouvement moléculaire qui pourrait favoriser une désactivation non radiatives. Cette substitution permet donc généralement d'augmenter le rendement quantique d'un BODIPY substitué en mésos. En fonctionnalisant les BODIPYs avec des groupes coordinants, il est possible d'imaginer l'insertion de ce genre de molécules au sein d'une structure MOF.

Le groupe de J. Park a préparé des MOF@BODIPY par post-greffage. Ils ont décrit un protocole de préparation d'un MOF type PCN-333 (fer(III) + acide 1,3,5-benzenetribenzoïque ou BTB)¹³³. Pour cela, ils ont fonctionnalisé le phényle central du BTB en additionnant notamment un azoture. Une fonctionnalisation post-synthèse a été effectuée en greffant un BODIPY avec un alcyne positionné en mésos par cycloaddition azoture alcyne catalysée par la cuivre(I) (réaction emblématique de la Chimie Click) (**Figure 47**). Le but de cette fonctionnalisation est de montrer que la luminescence du BODIPY est possible à l'état solide en le dispersant dans une matrice de type MOF. Les spectres d'émission indiquent clairement que le BODIPY seul, agrégé à l'état solide, n'émet pas du tout. Dans ce papier, aucune valeur de rendement quantique n'a été mesurée.

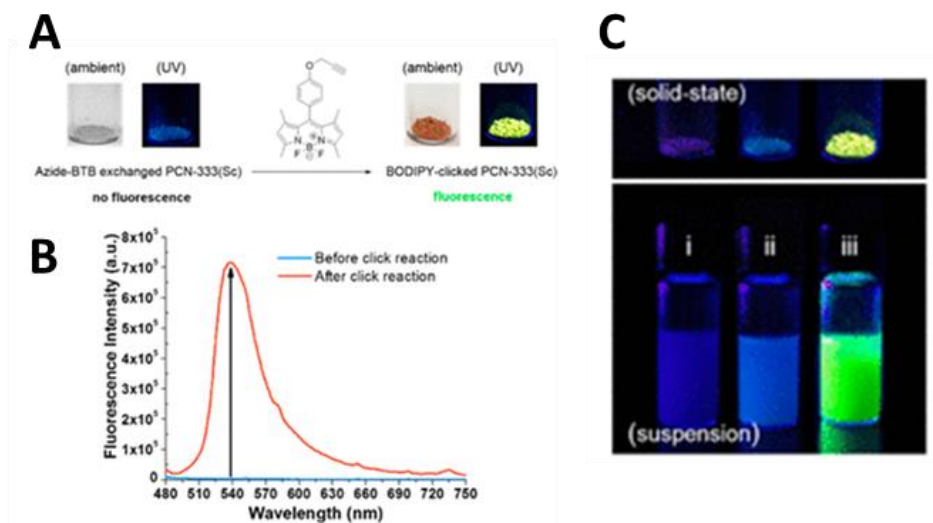


Figure 47 : Protocole de greffage du BODIPY sur un PCN-333 fonctionnalisé (A), spectres de luminescence du MOF@BODIPY et du BODIPY à l'état solide (B), photographies de luminescence du BTB, du BODIPY et du MOF@BODIPY à l'état solide et en suspension sous irradiation à XXX nm (C)¹³³.

En 2013 l'équipe de L. Zhou a proposé la synthèse de deux MOFs contenant des BODIPYs. Un MOF basé sur un cluster de zinc et l'acide 1,3,5-benzène-tricarboxylique (H₃BTC), et un MOF basé sur un cluster de Cd et H₂BDC¹³⁴. Le BODIPY utilisé a été bifonctionnalisé par deux pyridines en position 2 et 6. Ceci représente la première synthèse de MOF@BODIPY proposée dans la littérature qui utilise directement un BODIPY comme ligand. Dans chacune des deux synthèses, autant de BODIPYs que de ligands ont été mélangés à une solution de précurseurs métalliques pour un rapport final $(n_{\text{BODIPY}} + n_{\text{ligand}}) / n_{\text{métal}} = 1$. Le mélange a été chauffé à 80°C pendant deux jours. Des monocristaux ont été obtenus avec une qualité suffisante pour réaliser une étude structurale par diffraction des rayons X, afin de résoudre les deux structures. Des spectres d'émission ont confirmé la luminescence des BODIPYs à l'état solide mais aucune mesure de rendement quantique n'a été précisée.

L'équipe de Zhang *et al.* a proposé une synthèse de UiO-66 modifiée (zirconium + H₂BDC) avec l'ajout de BODIPYs fonctionnalisés par un groupe acide carboxylique en position méso¹³⁵. Dans un premier temps, le MOF a été synthétisé par voie solvothermale classique. Puis, les ligands H₂BDC ont été échangés par addition de BODIPYs dans la solution et agitation pendant 12h à 65°C dans le DMF. Seulement une faible quantité de BODIPYs a été mise en solution afin de n'échanger qu'une petite partie des ligands initiaux. Le MOF@BODIPY isolé présentait une forte luminescence à l'état solide et aucune modification structurale n'a été

observée comme le confirme l’étude par DRX ainsi que les images enregistrées par MEB. Aucune mesure de rendement quantique n'a été précisée dans cette étude également.

Si les publications démontrent la faisabilité et le rôle des MOFs pour l'exaltation de la luminescence du BODIPY à l'état solide, aucune publication ne rapporte les rendements quantiques du matériau final. Les applications visées sont de la photocatalyse, de la détection, ou le biomédical pour lesquelles un haut PLQY n'est pas requis. De plus, aucune étude concernant la stabilité optique des MOF@BODIPY sous contrainte photonique ou thermique n'est publiée à ce jour.

c. Applications

Les LMOFs ont la particularité de présenter une luminescence alliée à toutes les propriétés physiques intéressantes des MOFs (stabilité, grande surface spécifique, porosité importante...), ce qui permet de les envisager dans divers domaines d'applications et notamment en tant que capteurs (molécules ou ions¹³⁶, humidité¹³⁷, sonde de température¹³⁸...), en photocatalyse, ou encore dans des dispositifs électroluminescents. Si les applications ne manquent pas pour tous les MOFs luminescents en général, les composés hybrides MOF@BODIPY ou MOF@QD sont encore peu décrits. En effet, les principales applications reportées pour ces matériaux sont principalement de la photocatalyse.

Dans la littérature, des MOFs contenant des BODIPYs ont été utilisés pour des applications en photocatalyse. L'avantage des BODIPYs est qu'ils peuvent absorber dans le visible contrairement à la plupart des catalyseurs utilisés jusqu'à présent (TiO₂, WO₃...) pour des activités photocatalytiques travaillant dans l'UV. Dans leurs travaux, H. Yang *et al.* ont proposé l'élaboration d'un MOF@BODIPY pour la photo-génération d'hydrogène¹³⁹. Ils ont synthétisé plusieurs BODIPYs permettant d'absorber les photons dans toute la gamme du visible (400 à 800 nm) et les ont intégrés dans des MOFs à base de zinc. Des nanoparticules de platine ont été déposées en surface du MOF en tant que co-catalyseur (**Figure 48**). Ils ont démontré une grande efficacité du procédé avec des rendements de production de l'ordre de 4680 $\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ sous lumière visible ce qui est plus élevé que tous les autres catalyseurs à base de MOF étudiés jusqu'à présent pour la photo-production d'hydrogène.



Figure 48 : photo-production d'hydrogène à partir de MOF@BODIPY-Pt¹³⁹.

L'activité photocatalytique de MOF@BODIPY a aussi pu permettre la catalyse de certaines réactions chimiques. Q. Xia *et al.* ont préparé des MOFs à structure 2D à partir de zinc et de BODIPYs pour catalyser des réactions d'hydroboration et des réactions de couplage de déshydrogénation croisées¹⁴⁰. Ils ont réalisé les différentes réactions à la lumière du soleil et ont atteint des taux de conversion proches de 95% en 1h30.

Concernant les composites hybrides MOF@QDs, la majorité des applications visées appartiennent au domaine de la photocatalyse. Les principaux domaines d'exploitation sont la production d'hydrogène^{141,142}, la réduction de CO₂^{143,144} et la dégradation de colorants organiques¹⁴⁵.

En 2013, l'équipe de Jin *et al.* a proposé une application pour des MOF@QD pour améliorer les propriétés de luminescence des MOFs-porphyrine¹⁴⁶ (**Figure 49**). Ils ont préparé un nouveau matériau hybride composé de QDs CdSe/ZnS intégrés dans une structure MOF-porphyrine. Ces MOFs présentent la particularité d'être intrinsèquement luminescents. Cependant, les bandes d'absorption ne couvrent que très peu le domaine du visible. Pour améliorer les performances, ils ont proposé l'association entre les QDs et le MOF afin d'utiliser les QDs, qui absorbent fortement dans le visible, comme antennes collectrices, puis conférer au MOF des propriétés de luminescence dans un plus large domaine d'absorption par transfert d'énergie. Ils ont obtenu un matériau final excitable dans le domaine du visible, émettant à 650 nm, avec de hauts rendements quantiques de photoluminescence (jusqu'à 84%).

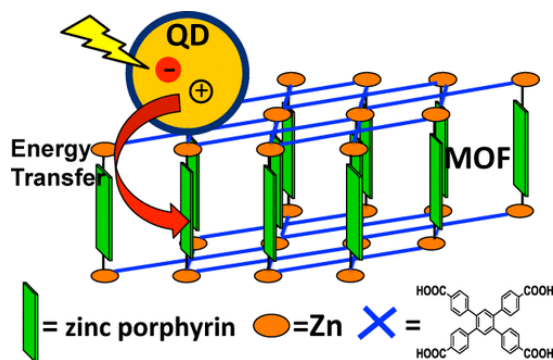


Figure 49 : Mécanisme de transfert de charge proposé par Jin et al. dans la conception d'un MOF@QD luminescent et absorbant fortement dans le domaine du visible¹⁴⁶.

Les applications ciblées par la préparation de LMOFs sont variées. Cependant, aucune famille de type MOF@QD obtenue à partir de QDs InP n'est décrite dans la littérature. Tous ces matériaux hybrides ne sont formés en majorité qu'à partir de QDs CdS ou CdSe. Concernant les applications, il n'existe que très peu d'exemples de composites MOF@QDs qui exploitent les propriétés de luminescence pour des applications d'affichages ou d'éclairages. Enfin, concernant les MOF@BODIPY, aucune application vise à exploiter les propriétés de luminescence de ce matériau à l'état solide. Les principales pistes d'intérêts de ce matériau sont la photocatalyse et l'imagerie médicale.

D. Conclusion de l'étude bibliographique

Les QDs InP sont maintenant développés depuis plusieurs années. Cependant, leur étude est souvent limitée en suspension dans un solvant, car comme tous les nanomatériaux de cette famille, les QDs InP souffrent des phénomènes d'ACQ à l'état solide. Si des propositions d'encapsulation dans des MOFs ont été rapportées pour des QDs à base de cadmium, aucune dispersion de QDs InP à l'état solide dans de telles matrices n'ont encore été proposées dans la littérature. Dans ce travail de thèse, l'encapsulation de QDs InP dans des matrices de type MOF-5 est proposée avec une étude des propriétés optiques de photoluminescence à l'état solide (**Chapitre IV**).

De plus, les QDs InP sont majoritairement étudiés pour leurs propriétés de photoluminescence. A ce jour, il n'existe qu'une seule publication relevant du domaine de la photocatalyse en présence d'InP pour de la photoproduction d'hydrogène⁴². L'étude des QDs InP en tant que photocatalyseur proposée dans ce manuscrit est novatrice et permettrait de

lever de nouveaux verrous dans le domaine de la photodépollution avec notamment la proposition d’une nouvelle famille de catalyseurs (**Chapitre V**).

Enfin, dans le domaine des LMOFs, plusieurs études suggèrent l’insertion de ligands luminescents dans des structures de type MOFs. Concernant la famille des BODIPYs, l’étude de la luminescence de ces composés à l’état solide reste un défi notamment à cause des problématiques d’ACQ. Jusqu’à présent, la plupart des études concernant des composés MOF@BODIPY proposées visent des applications du domaine de la photocatalyse ou alors, la caractérisation des propriétés optiques se limitent à des mesures de luminescence à l’état solide sans aucune quantification. Le développement de matériaux de type MOF@BODIPY pour des applications optiques reste innovant (**Chapitre III**).

II. Synthèses de MOF-5 et de quantum dots à base de phosphore d'indium : reproduction de l'état de l'art

A. Synthèse de MOF-5

Il existe de nombreuses synthèses possibles pour le MOF-5. Pour nos applications concernant l'encapsulation de luminophores, il était nécessaire de trouver une synthèse simple, facilement répétable et réalisable dans des temps courts. De plus, les conditions de synthèse doivent d'être compatibles avec les familles de luminophores (molécules organiques ou nanoparticules inorganiques) utilisées. Dans ce chapitre, différentes voies de synthèses du MOF-5 seront présentées avant de détailler la méthode qui a été retenue pour le reste des expériences.

a. Etat de l'art : avantages et inconvénients des méthodes classiques

Nous nous sommes d'abord intéressés aux voies de synthèses les plus classiques, la voie de synthèse solvothermale qui est la première à avoir été décrite, notamment par Eddaoudi *et al.*⁷⁹. Dans une synthèse classique, du nitrate de zinc hexahydraté ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / 0,28 g / 1,5 mmol / 3 éq.) et l'acide téréphtalique (0,086 g / 0,5 mmol / 1 éq.) sont dissous dans du DMF anhydre (10 mL pour 0,086 g d'acide téréphtalique). Le mélange est ensuite placé à 110°C pendant 8 heures^{147,148}. On notera l'absence de base dans les conditions opératoires. La plupart du temps, la synthèse des MOFs se réalise dans des autoclaves. Nous avons testé deux systèmes de chauffage différents : un autoclave métallique placé en étuve et un tube à pression plongé dans un bain d'huile (**Figure 50**).

A la fin des différentes synthèses, les MOFs sont décantés par centrifugation, puis lavés classiquement une fois avec du DMF et deux fois à l'éthanol (15 min, 11000 tours par minute). Le matériau obtenu est séché 8 heures sous vide à 80°C avant de réaliser les analyses.

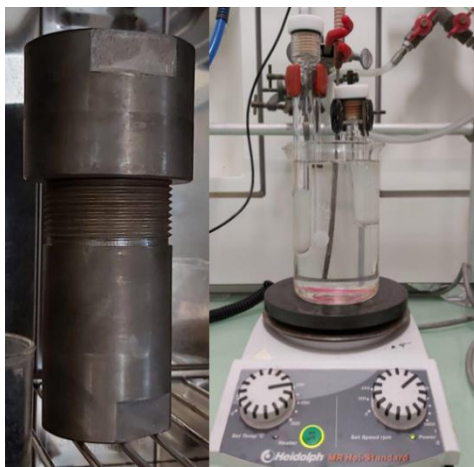


Figure 50 : Photos de l'autoclave (à gauche) et des tubes à pression dans un bain d'huile (à droite) utilisés pour la synthèse de MOF-5.

L'utilisation de la voie solvothermale nous permet d'obtenir la phase attendue de MOF-5, d'après la caractérisation par DRX (**Annexe A.1**) avec un rendement proche de 100% (115 mg). Cependant, le temps de synthèse était long et des problèmes d'uniformité du chauffage ont conduit à des soucis de reproductibilité. En effet, certaines synthèses, réalisées pourtant dans les mêmes conditions, ont conduit à des composés soit complètement amorphes, soit avec de nouvelles phases non désirées (**Annexe A.2 et A.3**). De plus, la présence du précurseur de zinc lorsqu'il est chauffé mène régulièrement à la formation de ZnO au sein de la structure, visible par DRX. Dans un souci de reproductibilité, nous nous sommes tournés vers de nouvelles méthodes de synthèses.

Les deux techniques que nous avons étudiées par la suite s'inspirent de publications s'inscrivant dans une démarche de développement de synthèses de MOF-5 plus respectueuses de l'environnement. Elles reposent sur l'utilisation de méthodes d'activation permettant d'accélérer les vitesses de réactions. En profitant de l'équipement disponible au laboratoire, nous nous sommes orientés vers les synthèses par micro-onde ainsi que par sonochimie.

La synthèse de MOF-5 par sonochimie a été publiée pour la première fois par Son *et al.*¹⁴⁹ et a été explorée dans notre équipe lors d'un projet tutoré de Master 1 Chimie, parcours Matériaux Fonctionnels encadré par Federico Cisnetti et moi-même. L'avantage premier de cette méthode est la rapidité de la synthèse permettant d'obtenir le MOF-5. De plus,

l'utilisation de NMP comme solvant qui est beaucoup moins toxique que le DMF est un bénéfice additionnel. Le système utilisé est une sonotrode VibraCell 75185 avec une puissance maximale de 200 W et une fréquence de 20 kHz. Plusieurs tests ont d'abord été réalisés afin de déterminer les conditions optimales concernant le temps de synthèse ainsi que pour la puissance de la sonotrode. Dans un bécher de 100 mL, sont dissous le nitrate de zinc (0,670 g / 3,6 mmol / 4,6 éq.) et l'acide téréphtalique (0,125 g / 0,75 mmol / 1 éq.) dans la NMP (20 mL pour 0,125 g d'acide téréphtalique). La sonde est disposée dans le bécher puis allumée à 100% de sa puissance pendant 30 min (puissance de 34,4 W). L'énergie totale délivrée lors de cette synthèse est de 62000 J. La poudre est ensuite lavée une fois avec de la NMP puis deux fois avec du chloroforme (centrifugeuse 11000 rpm, 15 min) avant d'être séchée huit heures à 80 °C avant les analyses (rendement de 80%, 140 mg). Cette synthèse permet aussi de reproduire facilement et beaucoup plus rapidement le MOF-5 (**Annexe A.4**). Cependant, des tests d'encapsulation de QDs par une méthode « *bottle around the ship* » ont été effectués durant le projet. Au bout d'une minute seulement, la luminescence des QDs n'est plus observée. Deux hypothèses ont été émises durant le projet :

- La sonotrode délivre trop d'énergie dans un laps de temps court et dégrade les QDs durant la synthèse
- Des protons sont libérés durant la synthèse en l'absence d'une base ce qui acidifie le milieu et dégrade rapidement les QDs qui perdent leurs propriétés optiques

Par conséquent, cette méthode de synthèse n'a pas été retenue.

La première méthode de synthèse du MOF-5 par micro-onde a été décrite en 2006⁹⁹. La synthèse se réalise en moins de 10 min. Dans un réacteur micro-onde, l'acétate de zinc (0,100 g / 0,54 mmol / 1 éq.) et l'acide téréphtalique (0,095 g / 0,54 mmol / 1 éq.) sont dissous dans le DMF (5 mL pour 1 éq.). La température est d'abord ajustée à 110°C avec une puissance de 90 W puis elle est maintenue pendant 3 min sans agitation. Tout comme pour le protocole de sonochimie, le traitement par micro-onde permet d'obtenir rapidement une phase de MOF-5 (**Annexe A.5**) avec un rendement de 90% (117 mg). Cependant, lors de différents tests de résistance des QDs aux micro-ondes, les propriétés de luminescence ont été rapidement perdues. Encore une fois, cette problématique peut venir d'une énergie trop

importante mise en jeu lors de la synthèse ou de la présence des protons en solution qui peuvent dégrader les QDs.

Afin de pallier ces différents problèmes, nous avons considéré une nouvelle approche qui est la synthèse de MOF-5 à température ambiante, en présence de base.

b. La synthèse à température ambiante

Malgré l'existence de différentes voies de synthèses, nous avons décidé de choisir la méthode proposée par Tranchemontagne *et al.*¹⁰⁴. Dans cette méthode, la synthèse de MOF-5 s'effectue à température ambiante en utilisant une base faible qui permet de déprotoner l'acide téréphtalique pour le rendre beaucoup plus réactif vis-à-vis de la complexation. Ceci présente également l'avantage de neutraliser l'acide formé lors de la synthèse du MOF, qui est susceptible de dégrader les luminophores utilisés (en formant HNET_3^+). La synthèse dure 2h30 avec des rendements proches de 100%. Dans un premier pilulier, l'acide téréphtalique (0,085 g / 0,5 mmol / 1 éq.) est dissous dans 5 mL de DMF (5 mL pour 0,5 éq.) en présence de triéthylamine (0,27 mL / 1 mmol / 2 éq.) sous agitation magnétique (500 rpm). Dans un autre pilulier, l'acétate de zinc hexahydrate (0,285 g / 1,5 mmol / 3 éq.) est dissous dans 5 mL de DMF (5 mL pour 0,5 éq.) à l'aide d'un bain à ultrason. La solution de précurseur de zinc est rapidement ajoutée à la solution organique. Un précipité blanc est immédiatement observable, le MOF-5 cristallise instantanément. Au bout de 2h30, la poudre obtenue est centrifugée une première fois puis lavée trois fois (1xDMF et 2xchloroforme, centrifugation 11000 rpm, 15 min). Le MOF-5 obtenu est séché à l'étuve à 80°C pendant 8h. Le rendement de fin de synthèse est proche de 100% (169 mg).

Contrairement aux synthèses présentées précédemment, la cristallisation du MOF se déroule à température ambiante ce qui ne dégrade ni les composés inorganiques comme les QDs (**voir chapitre III**), ni les composés organiques comme les BODIPYs (**voir chapitre IV**). **Pour la suite de ce travail, le MOF-5 sera synthétisé en suivant ce protocole.** Toute modification éventuelle du protocole sera signalée en fonction des propriétés souhaitées (**voir Chapitre III**, la synthèse de MOF-5 en présence de CTAB).

Tableau 2 : Récapitulatifs des avantages et inconvénients rencontrés pour les différentes méthodes de synthèse

	Avantages	Inconvénients
Voie solvothermale	<i>Simple à réaliser</i>	<i>Non reproductible, présence de phases non désirées, temps de synthèse long, acidité non neutralisée</i>
Sonochimie	<i>Temps de synthèse court, utilisation d'un solvant moins toxique (NMP)</i>	<i>Acidité non neutralisée</i>
Micro-ondes	<i>Temps de synthèse court</i>	<i>Acidité non neutralisée</i>
Température ambiante (en présence de base)	<i>Temps de synthèse court, pas de dégradation des composés d'intérêts, facile à réaliser</i>	/

c. Caractérisations morphologiques et structurales

Les caractérisations présentées dans cette partie ne concernent que les synthèses de MOF-5 réalisées à température ambiante. Les séries d'analyses sur les MOFs se font toujours dans un même ordre logique. Dans un premier temps, la structure obtenue est identifiée à l'aide de la DRX sur poudre afin de s'assurer de la pureté cristalline du composé final obtenu (**Figure 51.A**).

Sur les diffractogrammes, les pics de diffraction (200), (220), (400) et (420) respectivement à $2\theta = 6,8^\circ, 9,7^\circ, 13,7^\circ$ et $15,4^\circ$, avec les bons rapports d'intensité, permettent d'attester de la bonne cristallisation du MOF-5. Cependant, il arrive que les pics (200) et (220) voient leurs rapports d'intensités inversés. Cela est dû à la présence composés à base de zinc dans les pores¹⁵⁰.

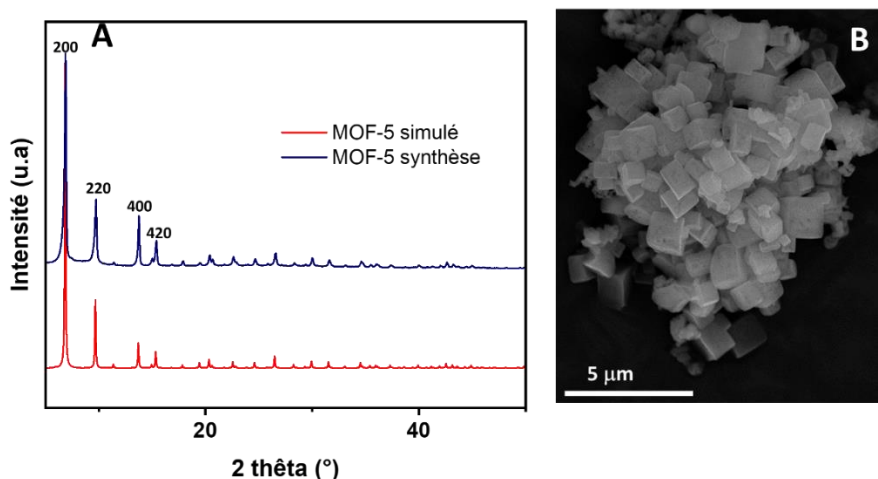


Figure 51 : Diffractogramme simulé et du MOF-5 synthétisé par méthode à température ambiante (A). Image MEB d'un échantillon de MOF-5 (B).

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une analyse importante permettant de déterminer la morphologie des particules synthétisées (**Figure 51.B**). Cette méthode de synthèse permet d'obtenir des MOF-5 cubiques comme ceux décrits dans la littérature¹⁰⁴. La moyenne de la taille des arêtes des différentes particules est d'environ 1 μm .

Concernant les propriétés physico-chimiques du matériau, la mesure de surface spécifique peut être un paramètre extrêmement important en fonction des applications visées (**Figure 52**). De plus, cette mesure permet de comparer les différentes méthodes de synthèse en comparant les valeurs obtenues avec des mesures de référence décrites dans la littérature.

La mesure de surface spécifique du MOF-5 indique une grande porosité dans le domaine du microporeux ($P/P_0 < 0,5$) avec un isotherme de type IV selon la classification IUPAC. La surface spécifique moyenne obtenue pour le MOF-5 avec cette méthode de synthèse est de $1000 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, ce qui est une valeur attendue dans la littérature. La mesure des pores par BJH (Barrett, Joyner et Halenda), donne des tailles d'ouverture de pores de l'ordre de 2,5 nm, avec un volume poreux total de $0,59 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ et un volume microporeux mesuré par t-plot de $0,41 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ soit 70% du volume total.

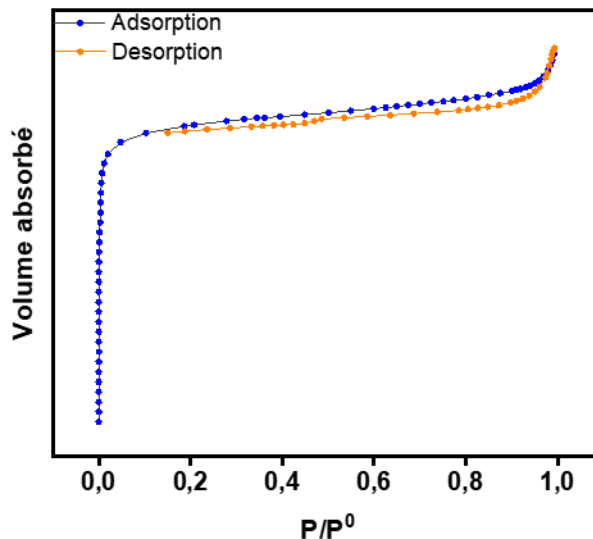


Figure 52 : isotherme d'adsorption pour un échantillon de MOF-5.

d. Conclusion

Plusieurs méthodes de synthèses du MOF-5 ont été testées. Le but de cette thèse est d'encapsuler des luminophores organiques ou inorganiques au sein d'une matrice hybride MOF. Pour cela, la méthode de synthèse devait répondre à plusieurs critères : temps de synthèse court, facilité et faible coût des réactifs et *conditions douces ne dégradant pas les luminophores*. La méthode à température ambiante, en présence de base, proposée par Tranchemontagne *et al.* semble correspondre parfaitement à ce cahier des charges et sera utilisée dans les chapitres suivants.

B. Synthèse de quantum dots à base de phosphore d'indium

La synthèse de quantum dots à base d'InP a été développée au sein de l'équipe par un ancien doctorant de l'équipe (Rodolphe Valleix, thèse soutenue le 16 décembre 2021¹⁵¹) suivant un protocole de synthèse par injection à haute température.

a. Synthèse par injection à haute température

Les travaux sur lesquels nous nous sommes appuyés afin de synthétiser des QDs InP au laboratoire sont les travaux de Tessier *et al.*²⁶. Tous les réactifs sont stockés en boîte à gants pour éviter tout contact avec l'air et l'humidité. Avant toutes les synthèses, l'oléylamine qui est notre solvant de synthèse est dégazé deux heures sous vide dynamique à 130°C afin

d'éliminer toute trace d'oxygène et d'humidité (conditions nécessaires entre autres en raison de la haute viscosité de ce liquide). Il est ensuite stocké dans une boîte à gants en présence de tamis moléculaire de 3 et 4 Å. Le montage utilisé comporte un ballon tricol de 50 mL : une sortie pour le tube réfrigérant, une pour le contrôleur de température et une bouchée par un septum pour les différentes injections. Le tube réfrigérant est ensuite connecté à une rampe à vide avec une sortie vers la pompe à palettes (vide de l'ordre de 0,1 mbar permettant de dégazer rapidement et efficacement les différents solvants ou le milieu réactionnel) et une sortie vers le réseau d'argon. Cette rampe permet de passer directement de l'un à l'autre rapidement et est très importante afin de ne laisser aucune humidité atteindre le milieu réactionnel. La température est contrôlée grâce à un boîtier précis à 0,5°C près (voir schéma **Figure 53**).

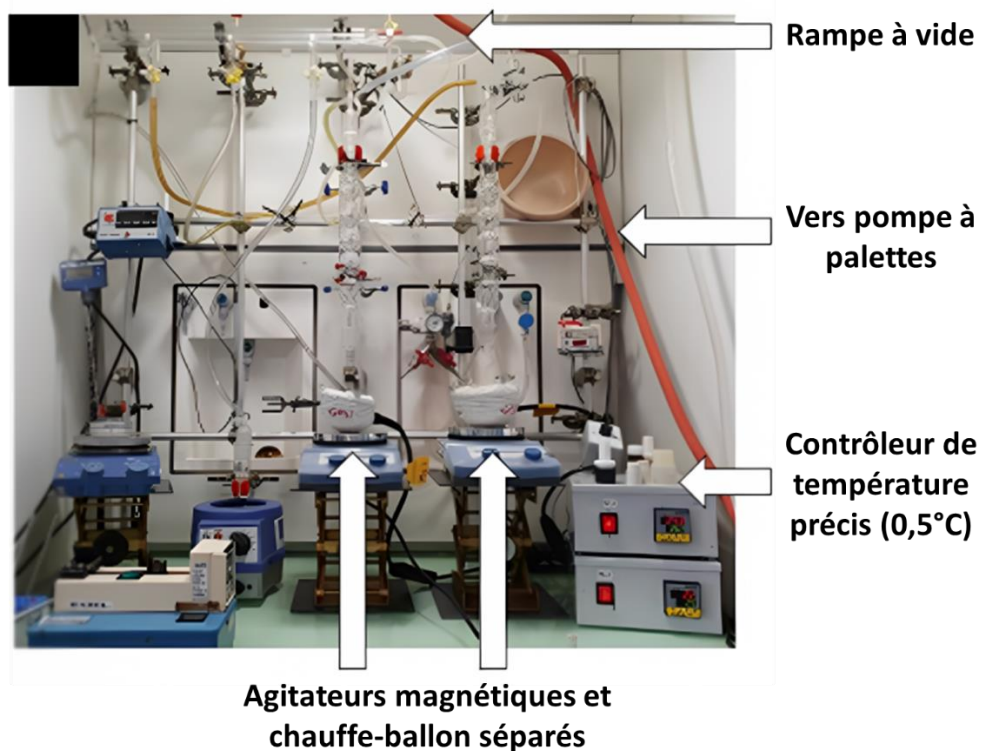


Figure 53 : Photo du montage expérimental d'injection à haute température utilisé pour la synthèse de QDs InP

Pour une synthèse classique de QDs InP, le chlorure d'indium(III) (0,0995 g / 0,45 mmol / 1 éq.) et le chlorure de zinc (0,3067 g / 2,25 mmol / 5 éq.) sont dissous dans

l'oléylamine (5mL pour 1 éq.). La dissolution ne se fait pas à température ambiante mais à 120°C, sous agitation à 500 rpm et sous vide pendant une heure afin de s'affranchir de l'humidité qui aurait pu s'infiltrer durant les différentes étapes de manipulation (mise sous vide, connexion à la rampe...). Une fois les sels dissous, le milieu est chauffé à 180°C sous argon. Une fois cette température atteinte, la trisdiéthylaminophosphine est ajoutée rapidement (0,49 mL / 1,8 mmol / 4 éq.). La couleur du milieu passe alors du jaune clair au rouge en raison du début des étapes de nucléation et de croissance des QDs. Le chauffage est poursuivi à 180°C pendant 20 min. La suspension est ensuite refroidie rapidement à l'aide d'un bain d'eau glacée placée sous le ballon à la fin des 20 min, puis 25 mL de chloroforme sont ajoutés en fin de synthèse afin de bien disperser tous les QDs. Une première centrifugation de 7 min à 5500 rpm permet d'éliminer tous les réactifs n'ayant pas réagi. Les QDs sont ensuite purifiés par une méthode de précipitation/reprécipitation en utilisant de l'éthanol pour changer la polarité du milieu. Le mélange chloroforme/éthanol (1/3 ; v/v) a été optimisé dans la thèse précédente afin d'obtenir des QDs avec la plus faible distribution de taille mais aussi la meilleure stabilité colloïdale possible. Les QDs sont décantés trois fois à l'aide de la centrifugeuse à 11000 rpm pendant 15 min à partir de 25 mL de ce mélange chloroforme/éthanol. Cette méthode de synthèse permet d'obtenir des QDs d'une taille d'environ 5 nm (voir **Chapitre. I**). Ces QDs ont été choisis dans cette thèse car ils sont plus simples à synthétiser en termes de reproductibilité, la dispersion de taille des QDs de plus petites tailles (verts, bleus...) étant moins facilement contrôlables, d'après l'expérience du laboratoire. Ces étapes sont suffisantes pour la production de QDs InP sans coquille (non luminescents) qui seront notamment utilisés dans la partie d'applications en photocatalyse (voir **Chapitre V**).

Concernant les QDs luminescents, une coquille de ZnS est nécessaire afin de favoriser la recombinaison radiative des paires électrons/trous. Pour la synthèse d'une coquille simple ZnS, le protocole suivi est toujours celui de Tessier *et al.*²⁶. Deux solutions sont préalablement préparées :

- Le produit de la réaction en conditions stœchiométriques du soufre (0,718 g, 22,4 mmol) avec la trioctylphosphine (10 mL, 8,3 g, 22,4 mmol). Le résultat est le sulfure de trioctylphosphine (TOP-S). Celui-ci est préparé en boîte à gants, et nécessite

un chauffage à 100°C pendant au moins une heure pour la dissolution et réaction complète du soufre.

- Une solution de stéarate de zinc (3,00 g, 4,7 mmol) dans un mélange octadécène/oléylamine (14 mL, 6/1, v/v), préparée en boîte à gant (nécessitant un chauffage pendant au moins 20 min à 100°C pour observer une dissolution complète).

Pour la préparation de QDs de type InP/ZnS, les étapes de synthèse jusqu'aux cœurs seuls d'InP décrites précédemment sont reproduites. A la fin des 20 min à 180°C après l'ajout de la phosphine, 0,4 mL de TOP-S (0,89 mmol / 2 éq.) sont injectés rapidement à la suspension de QD qui est chauffé pendant encore deux heures. L'agitation est augmentée à 800 rpm. Après les 2 h, 7,5 mL de la solution de zinc sont injectés rapidement au mélange (2,6 mmol / 5,8 éq.). La température est ajustée à 260°C, et le chauffage poursuivi 1h40. Pendant la montée en température, à 200°C, 1,3 mL de TOP-S sont injectés au goutte à goutte à l'aide d'un pousse-seringue (2,9 mmol / 6,5 éq., vitesse du compte-goutte environ 1 goutte/s). A la fin des 1h40, la chauffe est arrêtée, et quand le milieu réactionnel est redescendu à 200°C, un bain d'eau glacée est placé sous le ballon. A 100°C, 25 mL de chloroforme est ajouté au milieu pour disperser les QDs InP. Le protocole de lavage reste identique à celui présenté précédemment.

Les QDs InP ou InP/ZnS, à la fin des différents lavages sont dispersés dans 10 mL de chloroforme pur, puis stockés dans des piluliers hermétiques (**Figure 54**). Les échantillons sont conservés au réfrigérateur (8°C) dans le noir avant de réaliser toutes les analyses nécessaires.



Figure 54 : Comparaison de QDs InP et QDs InP/ZnS sous lumière visible et sous UV à 365 nm.

b. Caractérisations morphologiques, structurales et propriétés optiques

A la fin des synthèses, les QDs sont analysés dans un premier temps à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Vis (**Figure 55**), afin de caractériser leur transition excitonique. Avec cette méthode et ces conditions de synthèse, les QDs présentent celle-ci à 574 nm. La bonne reproductibilité de la synthèse est vérifiée par le profil spectral des différents échantillons et l'emplacement du pic excitonique centré à 574 nm. Cette mesure permet aussi de connaître la concentration en InP ou en nanocristaux de la solution finale préparée d'après des équations décrites dans la littérature (**Équation 4** et **Équation 5**)^{26,42,152}.

Équation 4 : Calcul de la concentration en InP en solution

$$[InP_i] = A_{413} \cdot \frac{\ln(10)}{\mu_{i,th} l} \frac{1}{V_M}$$

Équation 5 : Calcul de la concentration en nanocristaux en solution

$$[Nx] = \frac{[InP_i]}{N}$$

(avec A_{413} l'absorbance à 413 nm, l la longueur du trajet optique : 1 cm, V_M le volume moléculaire en InP : $3,0 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, $\mu_{i,th}$ le coefficient d'absorption intrinsèque en fonction du solvant utilisé, et N le nombre d'unité de InP dans un cristal de QD donné par l'équation $N=L^3/(a_0^3 \cdot 6.2^{1/2})$ avec a_0 le paramètre de maille de InP : 0,5869 nm, et L la longueur d'un côté du tétraèdre d'un QD déterminé par microscopie optique).

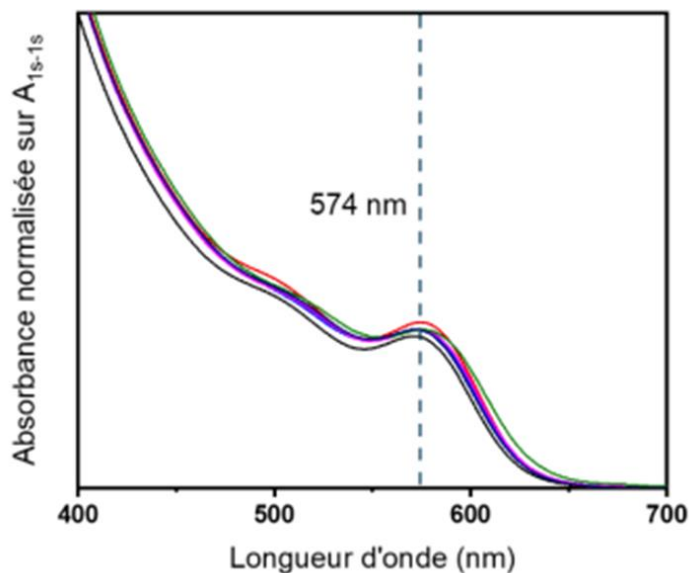


Figure 55 : Spectres UV/Vis normalisés de différentes synthèses de QDs InP en suspension dans le chloroforme.

Les lots de QDs ainsi obtenus présentent une concentration de l'ordre de 60-70 g.L⁻¹ en InP.

Les caractéristiques morphologiques sont ensuite analysées par DRX et par microscopie électronique à transmission. La microscopie utilisée est un microscope à champ sombre (STEM-HAADF).

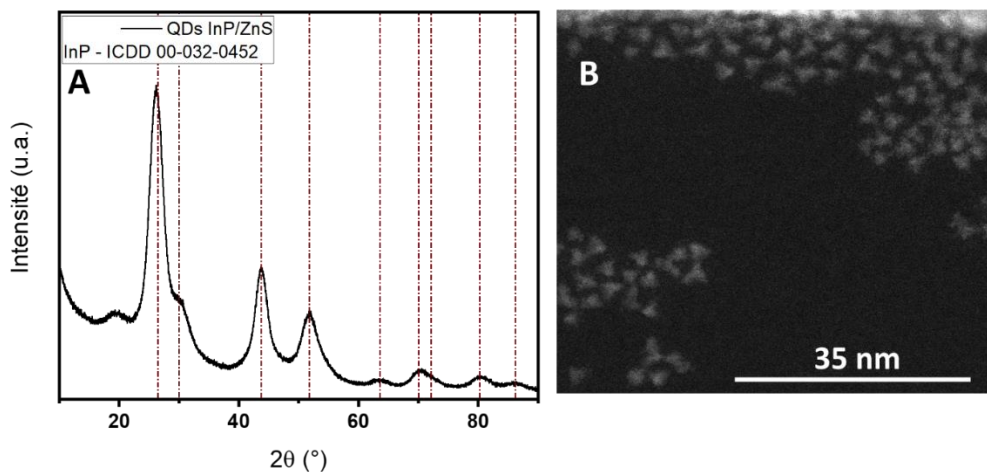


Figure 56 : Diffractogramme d'un échantillon QD InP/ZnS (A). Image STEM-HAADF d'un échantillon QD InP/ZnS (B).

Le diffractogramme présente une structure zinc blende comme indiqué par la fiche ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) du phosphure d'indium, notamment avec le bon positionnement des pics de diffraction (111), (220) et (311) respectivement à $2\theta = 26,7^\circ$, $43,8^\circ$ et $51,7^\circ$ (**Figure 56.A**). La DRX permet aussi de s'assurer de la pureté du composé final notamment, par l'absence d'impuretés telles que Zn_3P_2 . La microscopie électronique est nécessaire afin de caractériser de façon complète les QDs synthétisés. Cependant, il est extrêmement difficile de réaliser des clichés de microscopie de ces QDs car ils s'oxydent très rapidement à l'air. En pratique, une goutte de suspension de QDs très diluée est disposée sur une plaque de carbone puis séchée très rapidement sous vide dynamique avant de réaliser les clichés. Sur les images STEM-HAADF (**Figure 56.B**), nous pouvons observer la bonne cristallisation des QDs InP et InP/ZnS en tétraèdres.

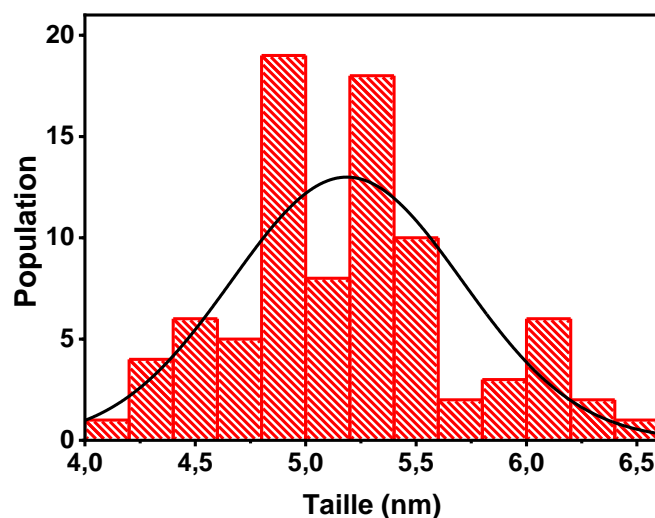


Figure 57 : Moyenne de tailles d'un échantillon de QDs InP/ZnS sur un recensement de 100 particules.

Après comptage, il est possible de présenter un histogramme montrant la dispersion de la taille des particules (**Figure 57**). Avec ce protocole de synthèse, la taille moyenne des QDs InP obtenus est de 5,2 nm.

Enfin, pour les QDs InP/ZnS, les propriétés de photoluminescence en suspension sont étudiées.

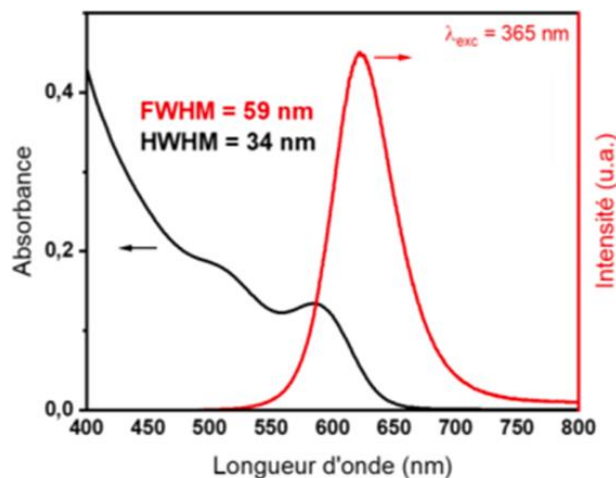


Figure 58 : Spectre de fluorescence (en rouge) et spectre d'absorption (en noir) d'un échantillon QD InP/ZnS ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)

Le tracé du spectre d'émission des QDs InP permet de mettre en évidence l'émission étroite obtenue avec cette méthode de synthèse (**Figure 58**). L'émission est centrée sur 624 nm ce qui correspond à un rouge profond. La faible FWHM du pic d'émission qui est de 59 nm confirme la bonne dispersion des QDs en solution ainsi qu'une distribution étroite de la taille des QDs. Enfin, ces QDs en solution présentent des valeurs de PLQY interne de 60% en solution (diluée tel que $A < 0,1$ afin de limiter les phénomènes de réabsorption ou d'agrégation, et d'obtenir le rendement quantique interne le plus grand possible, ce qui correspond à une concentration de $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$)¹⁵³. Ces rendements quantiques et ces valeurs concernant l'émission et l'absorbance des QDs sont en accord avec la littérature²⁶.

c. Conclusion

Pour la suite de ce manuscrit nous, utiliserons cette méthode de synthèse pour la conception d'InP ou d'InP/ZnS. Ce travail de thèse n'étant pas destiné au développement ou aux caractérisations de QDs InP ou InP/ZnS, le savoir-faire apporté par l'ancien doctorant de notre équipe a été repris afin de pouvoir travailler au plus vite sur la préparation d'échantillons luminescents à l'état solide à partir de QDs ou encore à l'utilisation de ces QDs en photocatalyse. Toutes les étapes de post-traitement et d'échange de ligands seront décrites plus en détails dans ce manuscrit en fonction de l'application visée.

III. Préparation de MOFs luminescents par insertion de BODIPYs carboxylate

A. Introduction

Les bore-dipyrrrométhènes, plus connus par leur acronyme BODIPY, constituent une famille de colorants luminescents organiques. Ils ont été découverts en 1968 par Treibs et Kreuzer¹³¹. Tous les BODIPYs dérivent de la structure du 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène (**Figure 59**). Ces colorants présentent la particularité d'absorber fortement dans le visible avec des hauts coefficients d'absorption molaires, des rendements quantiques de photoluminescence élevés et des bandes d'émission très étroites en solution¹⁵⁴. Ces propriétés permettent aujourd'hui aux BODIPYs d'être utilisés dans de nombreuses applications comme la bio-imagerie, en tant que capteurs luminescents, sondes de pH^{155,156}...

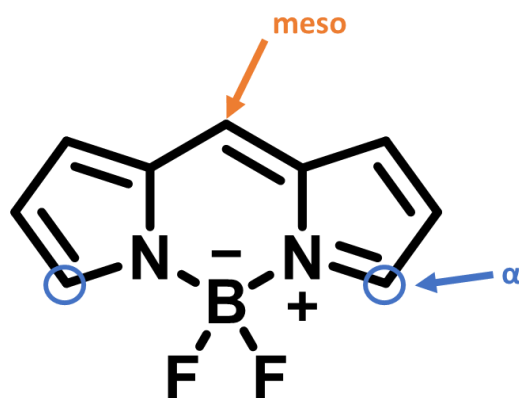


Figure 59 : Structure du 4,4-difluoro-4-bora-3a,4a-diaza-s-indacène (BODIPY) et localisation des positions de substitutions méso et α .

Néanmoins, les BODIPYs présentent un très faible décalage de Stokes (écart entre le maximum d'excitation et le maximum d'émission, généralement inférieur à 15 nm, pour les excitations $S_0 \rightarrow S_1$) ce qui limite considérablement les possibilités d'applications avec ces luminophores et notamment dans le domaine de l'affichage ou de l'éclairage. De plus, les BODIPYs souffrent du phénomène d'extinction de luminescence par agrégation (*aggregation-caused quenching* ou ACQ), ce qui limite leur utilisation à l'état solide. Cet ensemble de limitations est typique des luminophores organiques, le problème du faible décalage de Stokes étant particulièrement aigu pour les BODIPYs.

Chapitre III – Préparation de MOFs luminescents par insertion de BODIPY carboxylate

Comme décrit précédemment (**Chapitre I.B.a**), les MOFs permettent de créer des interactions fortes entre les ligands de type carboxylate et les centres métalliques. Dans cette étude, des BODIPYs seront fonctionnalisés avec des groupements carboxylate pour les lier à des nœuds métalliques du MOF-5. Le but est d'éloigner suffisamment les BODIPYs les uns des autres à l'état solide afin d'obtenir des propriétés de photoluminescence similaires à celles observées en solution.

Ce projet a démarré à la suite de travaux réalisés par Anne-Claire Yelmo, une stagiaire de Master 1 en Chimie Alternative, dans notre thématique, portant sur la synthèse de BODIPYs di-carboxylate en tant que potentiel ligands ditopiques linéaires pour la synthèse de MOF. Face aux difficultés synthétiques rencontrées pendant le stage, nous avons décidé de collaborer avec deux personnes de l'équipe CESMA (Conception, Extraction et Synthèse de Molécules Antalgiques) de l'ICCF. Marion Leroux (doctorante) et le Dr. Clément Michelin travaillent principalement sur l'élaboration de nouveaux BODIPYs pour leur utilisation dans le contexte biologique et avaient en possession un BODIPY mono-acide carboxylique (groupement $-C_6H_4-COOH$ en position méso). Bien que ce composé n'ait été que mono-fonctionnalisé, nous leur avons proposé de tester son intégration dans un matériau hybride entre MOF-BODIPY afin de vérifier si l'effet souhaité sur les propriétés de luminescence à l'état solide était observé. Les collègues du CESMA se sont occupés intégralement de la synthèse des différents BODIPYs, tandis qu'au sein de notre thématique, nous avons mis au point la synthèse et caractérisé les matériaux hybrides dérivés.

B. Préparation des matériaux hybrides MOF@BODIPY

La méthode de synthèse utilisée dans ce chapitre est une modification du protocole de Tranchemontagne *et al.* décrit dans le **chapitre II.A.b**. Dans cette synthèse, une certaine quantité d'acide téréphtalique est remplacée par du BODIPY fonctionnalisé. Cette synthèse à température ambiante et en conditions basiques a été utilisée afin d'éviter toutes dégradations thermiques et/ou causées par la présence d'un acide fort des BODIPYs. La structure du premier BODIPY, que nous appellerons BP-COOH par la suite, est présentée dans la **Figure 60.A**. Ce premier BODIPY a été fonctionnalisé avec un acide carboxylique en position méso (avec un espaceur aromatique). Il est obtenu d'après un protocole modifié d'une synthèse « *one-pot* »¹⁵⁷ à partir de kryptopyrolle, composé commercial, et de l'acide 4-

formylbenzoïque, puis caractérisé par RMN et HRMS avant d'être utilisé dans les différentes expériences. En présence de triéthylamine (pKa de l'acide conjugué dans l'eau de 10,75), l'acide carboxylique se déprotonne entièrement. Pour cette raison, Ce BODIPY sera noté par la suite BP-COO⁻ lorsqu'il sera décrit en solution en présence de triéthylamine ou bien intégré dans une structure MOF.

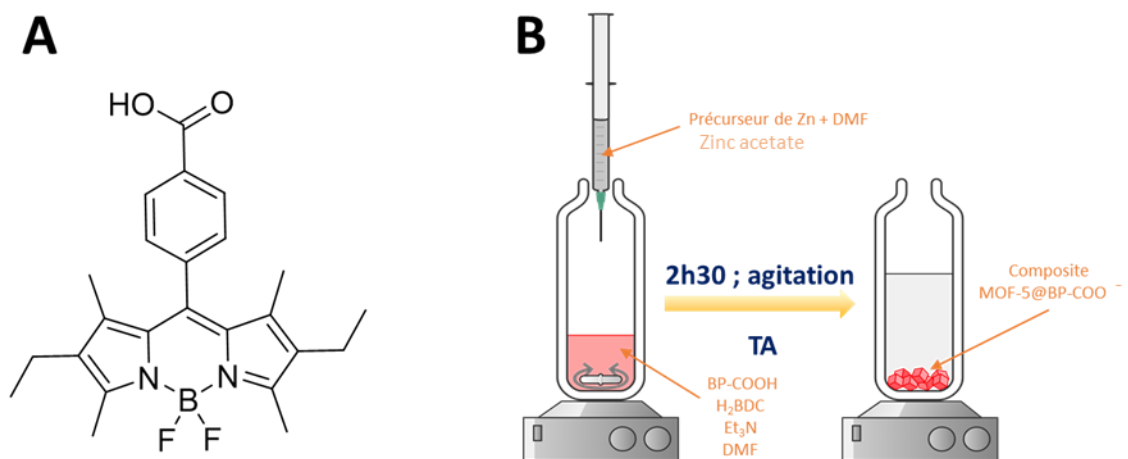


Figure 60 : Structure de BP-COOH (A). Schéma illustrant la technique de synthèse utilisée pour la préparation des MOF@BODIPY (B).

Contrairement à la majorité des études publiées, les BODIPYs utilisés ne serviront pas de ligands assurant la cohésion du MOF mais seulement comme dopants pour minimiser les effets de réabsorption et d'agrégation, et ainsi améliorer les rendements quantiques de photoluminescence^{158,159}. Le BP-COOH présente une couleur rouge à l'état solide. Il a également été étudié en solution basique dans le DMF (solution analogue au milieu de synthèse du MOF dans laquelle, comme relevé plus haut, la forme BP-COO⁻ prédomine). La solution est rouge sous lumière visible et produit une luminescence verte-jaune sous excitation UV à 365 nm (excitation d'une transition de plus haute énergie $S_0 \rightarrow S_n$, $n > 1$), avec un maximum d'excitation à 523 nm pour un maximum d'intensité d'émission à 534 nm (**Figure 61**). Le maximum de PLQY_{int} du BP-COO⁻ en solution est de 54%, pour $\lambda_{exc} = 525$ nm.

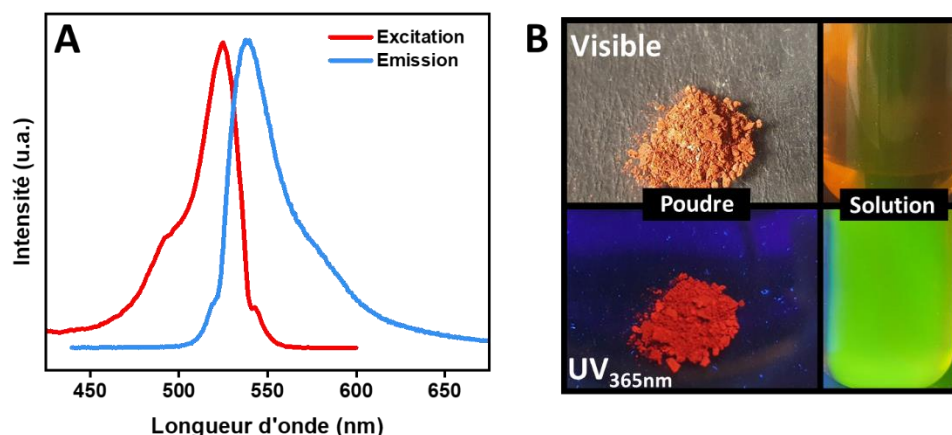


Figure 61 : Spectres d'excitation et d'émission de BP-COO⁻ (5.10^{-8} mol.L⁻¹) dans du DMF/Et₃N (75/1 ; v/v) (A). Photos de BP-COOH en poudre et en solution (DMF/Et₃N) sous lumière visible et sous excitation UV_{365nm} (B).

Dans un pilulier, les différents précurseurs organiques (BP-COOH et H₂BDC) sont dissous dans le DMF en présence de Et₃N. Séparément, l'acétate de zinc est dissous dans du DMF. Les deux solutions sont ensuite mélangées et le reste du protocole reste similaire au protocole de synthèse du MOF-5 présenté dans le chapitre II (**Figure 2.B**). Les quantités de BP-COOH ajoutées dans la synthèse est variable et représente un certain pourcentage de la quantité initiale de H₂BDC (**Tableau 3**). Le pourcentage molaire d'acide téréphthalique remplacé varie de 1 à 20%.

Tableau 3 : Conditions expérimentales utilisées dans les différentes synthèses de MOF@BODIPY

	Zn(OAc) ₂ ·2H ₂ O	H ₂ BDC	BP-COOH	Et ₃ N	DMF
Éq.	2,6	1-x	x	2	10
					mL/mmol

Après les différentes étapes de lavage, le matériau hybride MOF@BP-COO⁻ est séché à l'étuve à 60°C une nuit avant de le caractériser physico-chimiquement ainsi que d'étudier ses propriétés de luminescence.

Par la suite, la préparation de deux MOF@BP-COO⁻ a été effectuée de la même manière avec deux autres BODIPYs : 1) un dérivé ne présentant aucune fonction acide carboxylique, appelée BP2, l'utilisation d'un tel composé servant de témoin négatif pour mettre en évidence

la nécessité de la fonction carboxylate, 2) un autre dérivé avec une fonction carboxylate appelé BP2S-COOH, mais avec un système conjugué plus étendu sur les positions α permettant d'obtenir une luminescence rouge (**Figure 62**). Dans ces deux cas, la méthode de synthèse présentée reste la même avec $x = 15\%$. Ce paramètre correspond à l'optimum déterminé par les différentes analyses optiques pour le composite MOF@BP-COO⁻ (**voir Chapitre III.C.c**).

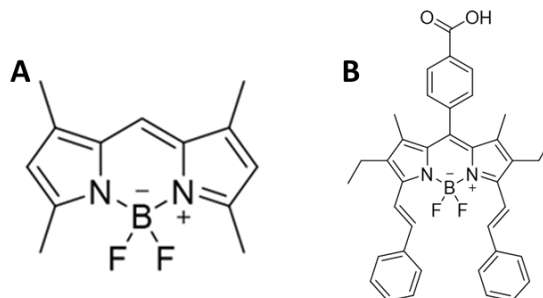


Figure 62 : Structure de BP2 (A) et de BP2S-COOH (B).

C. Caractérisations morphologiques et propriétés de luminescence

a. Preuve de l'intégration du BP-COO⁻ et évaluation de la quantité intégrée

Pendant la synthèse, le matériau précipite dès l'ajout de l'acétate de zinc. Durant les différentes centrifugations, le premier surnageant montre une forte luminescence sous excitation UV. Dès la deuxième centrifugation, le surnageant n'est presque plus luminescent. Cependant, à la fin des différents lavages, la poudre obtenue est de couleur légèrement rosée et surtout, le matériau final présente une luminescence jaune sous excitation UV_{365nm} (**Figure 63**).

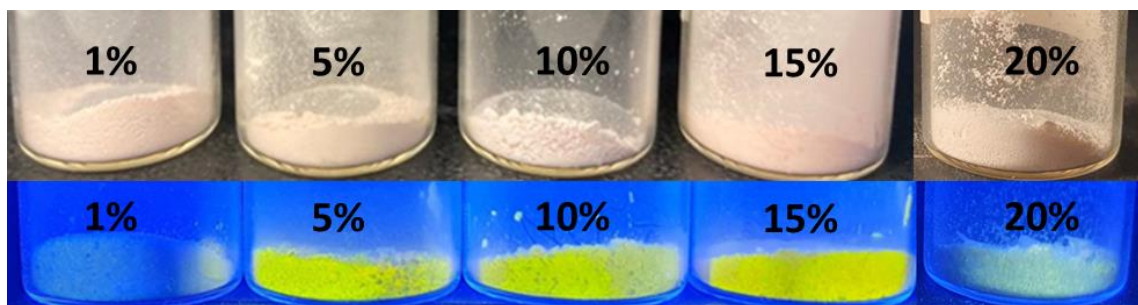


Figure 63 : Photos des différents échantillons MOF@BP-COO⁻ sous lumière visible en haut et sous excitation UV_{365 nm} en bas.

Visuellement, sous excitation UV, l'intensité de luminescence semble croître avec la quantité de BODIPY initialement utilisée dans la synthèse, sauf pour l'échantillon le plus chargé ($x = 20\%$). Cette conservation de la luminescence du MOF-5 malgré les différents lavages est un premier indice de la présence du BP-COO⁻ au sein de la structure. Cependant, il est impossible de savoir si le BP-COO⁻ est dispersé dans la structure grâce à sa fonctionnalisation ou bien si la luminescence est seulement due à la présence de BODIPY dans la porosité du MOF.

Afin de quantifier la quantité de BP-COO⁻ dans la structure, une analyse de l'absorbance des surnageants de lavages a été effectuée dans un premier temps. Pour savoir si cela est possible, nous avons vérifié la stabilité du BP-COO⁻ en milieu de synthèse afin de s'assurer qu'il n'y avait pas de dégradation au cours du temps. Nous avons mesuré l'absorbance d'une solution en BP-COO⁻ fraîchement préparée et après trois mois de stockage (Figure 64.A).

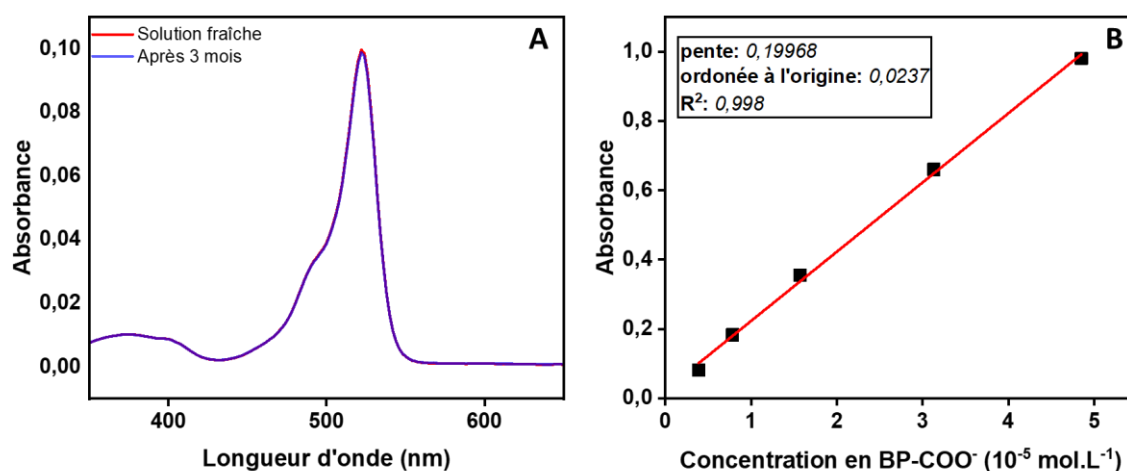


Figure 64 : Evolution de l'absorbance de BP-COO⁻ en solution (DMF/Et₃N ; 75/1 ; v/v) fraîchement préparé et après 3 mois (A). Gamme étalon de BP-COO⁻ avec l'absorbance en fonction de sa concentration en solution (DMF/Et₃N ; 75/1 ; v/v)(B).

Le spectre d'absorption reste le même avant et après ce laps de temps, ce qui prouve que le BODIPY ne subit pas de dégradation dans ces conditions. Une droite d'étalonnage est obtenue en mesurant l'absorbance du BP-COO⁻ à différentes concentrations dans une solution de

DMF/Et₃N (75/1 ; v/v) à l'aide d'un spectrophotomètre (**Figure 64.B**). Les eaux de lavages sont regroupées, puis diluées jusqu'à obtenir une absorbance comprise dans la gamme étalon. En connaissant la quantité initiale de BP-COOH ajoutée dans la synthèse et la quantité totale de matériaux hybrides récupérés en fin de synthèse, il est possible d'estimer un pourcentage de BP-COO⁻ intégré dans la structure. Cette valeur nous a permis par la suite de distinguer nos différents échantillons en les nommant MOF@BP-COO⁻_y%, avec y le pourcentage massique de BP-COO⁻ inséré. Les résultats obtenus sont répertoriés dans le **Tableau 4**.

Tableau 4 : Absorbance à 525 nm des différentes eaux de lavages obtenues en fin de synthèse et évaluation de la quantité de BP-COOH intégrée dans la structure du MOF-5.

% de BP-COOH utilisé	nBP-COOH initial (mol)	A @ 525 nm /facteur de dilution	nBP-COO⁻ intégré /%mol intégré	Masse totale (mg)/ mBP-COO⁻ (mg)	%m BP-COO⁻	Nom de l'échantillon
1	5,4.10 ⁻⁶	0,094 /100	7,3.10 ⁻⁷ /13	114/0,31	0,27%	MOF@BP-COO ⁻ _{0,27%}
5	2,7.10 ⁻⁵	0,408 /100	7,1.10 ⁻⁶ /26	111/3,0	2,7%	MOF@BP-COO ⁻ _{2,7%}
10	5,4.10 ⁻⁵	0,720 /100	1,9.10 ⁻⁵ /35	95/8,0	8,4%	MOF@BP-COO ⁻ _{8,4%}
15	8,1.10 ⁻⁵	0,571 200	2,4.10 ⁻⁵ /29	94/10,1	10,6%	MOF@BP-COO ⁻ _{10,6%}
20	1,1.10 ⁻⁴	0,770 200	3,13.10 ⁻⁵ /28	75/13,3	17,7%	MOF@BP-COO ⁻ _{17,7%}

Plus la quantité de BP-COOH est importante initialement, plus le pourcentage massique de BP-COO⁻ présent dans le matériau final est élevé, bien qu'il n'y ait pas une relation linéaire. La gamme de pourcentage massique obtenue est de 0,27% pour

l'échantillon le moins concentré jusqu'à 17,7% pour l'échantillon préparé initialement avec 0,2 éq de BP-COOH.

Afin de confirmer ce résultat, nous avons mesuré l'absorbance d'un échantillon MOF@BP-COO⁻ de manière directe à l'état solide. Pour cela, nous avons réalisé des pastilles en mélangeant du KBr et du BP-COOH dissous dans un solvant volatil (chloroforme). 70 mg de poudre obtenue est ensuite broyée au mortier et pilon puis pressée à l'aide d'une presse hydraulique afin d'obtenir une pastille transparente. L'absorbance des pastilles est ensuite mesurée et une courbe étalon du maximum d'absorbance à 525 nm est enregistrée en fonction du pourcentage massique en BP-COOH dans la pastille à l'aide d'un spectrophotomètre (**Figure 65.A**). Nous procédons de cette manière par simplicité. Il aurait été plus difficile d'obtenir une bonne dispersion de la forme déprotonée BP-COO⁻ dans le KBr, et il n'est pas attendu que les propriétés spectroscopiques du BODIPY changent significativement lors de la déprotonation de l'acide carboxylique.

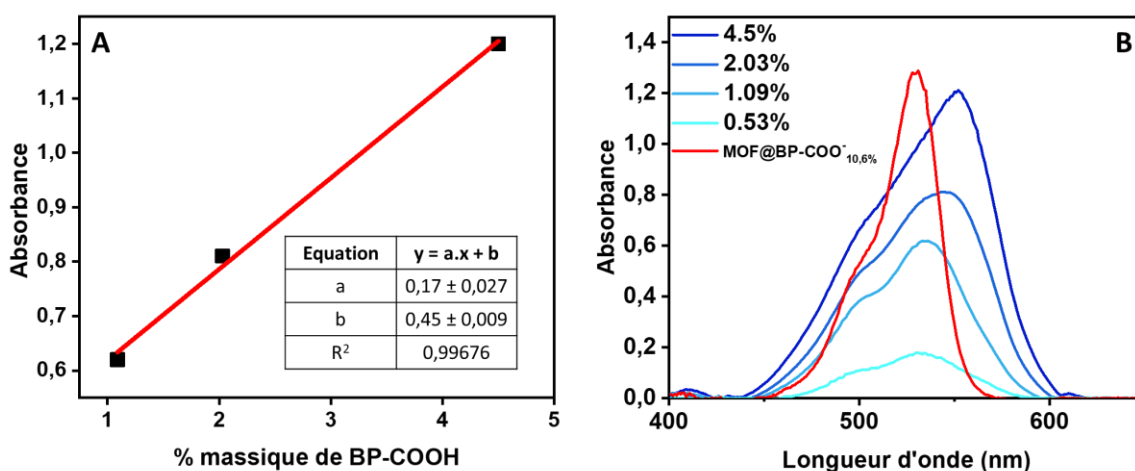


Figure 65 : Gamme étalon de l'absorbance de BP-COOH dans des pastilles de KBr en fonction du pourcentage massique. Au vu de la difficulté de traiter la ligne de base sur l'échantillon le moins concentré, nous ne retenons que les trois autres échantillons. (A). Spectres d'absorption des différentes pastilles de KBr/BP-COOH et MOF@BP-COO⁻_{10.6%} réalisée (B).

Une pastille à partir de l'échantillon MOF@BP-COO⁻_{10.6%} est préparée en mélangeant précisément 43,3 mg de KBr avec 26,6 mg du matériau hybride. En comparant le maximum d'intensité obtenu pour l'échantillon avec le MOF@BP-COO⁻ à 525 nm avec la gamme étalon, il est possible de déterminer le pourcentage massique de BODIPY présent dans le MOF. Cette

étude donne un pourcentage massique de BP-COO⁻ présent dans la structure du MOF de 11,9% contre 10,6% obtenu par les mesures sur les eaux de lavages (**Figure 65.B**). Cette mesure directe de l'absorbance sur un échantillon MOF@BP-COO⁻ permet de confirmer que la mesure indirecte (absorbance des eaux de lavages) est suffisante pour définir la quantité de BP-COOH⁻ intégrée dans la structure du MOF. De plus, le spectre d'absorption du BP-COO⁻ présent dans le MOF est beaucoup plus fin que ceux réalisés à partir de BP-COOH seul¹⁶⁰. Ce résultat indique une bonne dispersion du BODIPY dans le matériau limitant le phénomène d'agrégation contrairement au BP-COOH seul. Pour la suite de l'étude le taux de BODIPY intégré sera déterminé par mesure de l'absorbance des eaux de lavages.

Enfin, notre dernière interrogation portait sur l'utilité de la fonctionnalisation du BODIPY afin de faciliter son incorporation dans la structure du MOF-5. Deux hypothèses sont possibles :

- Le BP-COO⁻ s'intègre dans la structure du MOF-5 en créant une interaction avec le nœud métallique de zinc grâce aux carboxylates
- Le BP-COO⁻ s'insère dans la porosité du MOF-5

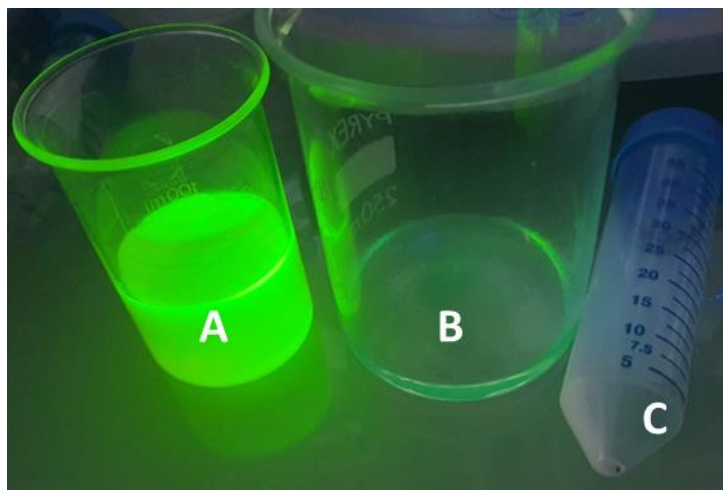


Figure 66 : Photo des eaux de lavages et de la synthèse MOF@BP2 sous lampe UV_{365nm}. De gauche à droite, le premier lavage (A) et le deuxième et troisième lavage (B) dans les béchers. Le MOF-5 non luminescent dans le tube de centrifugation Falcon (C).

Afin de vérifier ces hypothèses, nous avons réalisé une synthèse de MOF@BODIPY en utilisant un nouveau BODIPY sans fonction carboxylate, le BP2 (voir structure **Figure 62**).

Pour son élaboration, 15% de l'acide téréphtalique initial est remplacé par ce BODIPY. Le protocole pour cet essai de synthèse du MOF@BP2 reste identique au protocole précédent. Après les différents lavages, le MOF-5 isolé ne présentait aucune luminescence sous UV (**Figure 66**) tandis que les eaux de lavage étaient fortement luminescentes. Une fonctionnalisation du BODIPY est donc nécessaire afin d'obtenir un MOF@BODIPY luminescent. De ce constat, nous avons émis l'hypothèse que le BP-COO⁻ s'est fixé sur les nœuds métalliques de zinc du MOF-5 par son carboxylate. Cet échange permet finalement de donner une structure hybride MOF-5@BP-COO⁻.

Pour confirmer ce résultat, le MOF@BP-COO⁻ est laissé plusieurs heures dans du chloroforme, puis des spectres d'émissions de la poudre récupérée par centrifugation sont enregistrés afin de vérifier un potentiel phénomène de lessivage du matériau (**Figure 67.A**). Une très légère diminution de 5% de l'intensité initiale est observée après 1 heure dans le chloroforme. Après 48 heures, aucune nouvelle diminution de l'intensité n'est observée. Ce phénomène peut être attribué à la présence d'une petite quantité de BODIPYs dans les pores du MOF-5 mais aucun phénomène de lessivage pour la majorité du BODIPY n'est identifié, ce qui est cohérent avec le fait que le BODIPY est lié de façon forte au matériau.

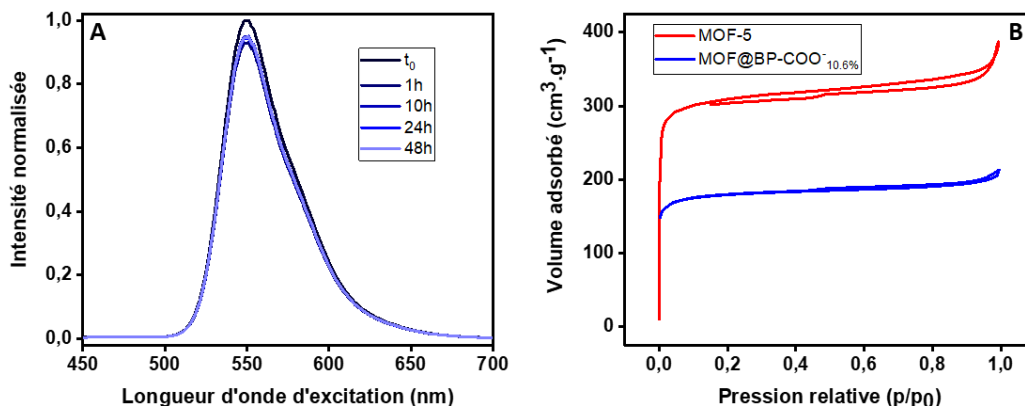


Figure 67 : Spectres d'émission du MOF@BP-COO⁻_{10,6%} enregistrés avec $\lambda_{ex} = 525$ nm après plusieurs heures dans le chloroforme (A). Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote d'un échantillon de MOF-5 et de l'échantillon MOF@BP-COO⁻_{10,6%} (B).

Enfin, la mesure de la surface spécifique du MOF@BP-COO⁻_{10,6%} permet de confirmer l'importance d'une fonction acide carboxylique sur le BODIPY pour l'intégration du luminophore dans la structure (**Figure 67.B**). En effet, une diminution de 44% de la surface

spécifique initiale est observée après intégration du BODIPY. Cette diminution est corrélée avec la formation de défauts causée par le caractère monodenté du BP-COOH. Ce phénomène a déjà été observé et a été repris de nombreuses fois dans la littérature pour l'élargissement de la porosité dans les MOFs par l'ajout de molécules monodentés comme l'acide acétique¹⁶¹.

b. Caractérisations structurales et morphologiques

La première analyse réalisée est la diffraction des rayons X sur poudre. Le BP-COO⁻ ne présentant qu'une seule fonction carboxylate, nous savions que cela aurait pour effet possible de créer des défauts au sein de la matrice. La simulation du diffractogramme du MOF-5 est effectuée d'après le fichier déposé par Eddouadi *et al.*¹⁶² sur CSD (fichier EDUSIF, numéro de déposition 175572)

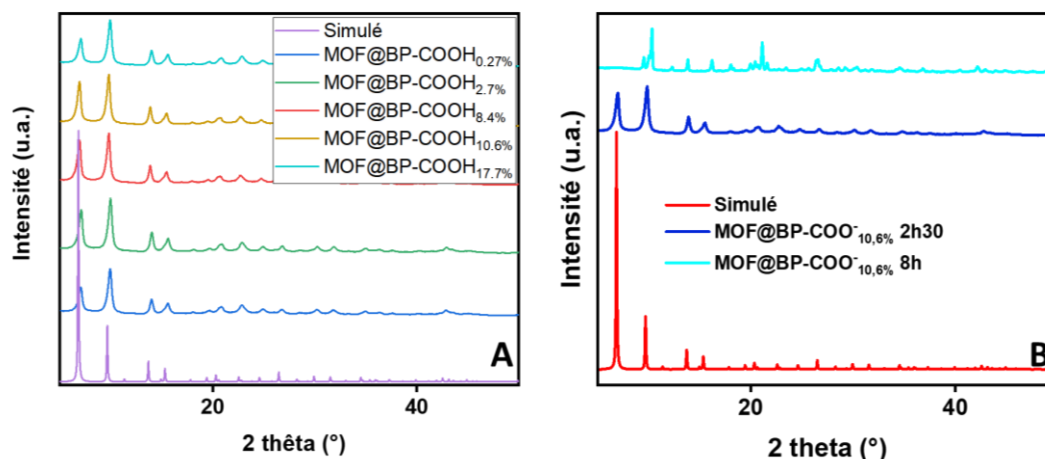


Figure 68 : Diffractogramme de rayons X du MOF-5 simulé et des différents échantillons MOF@BP-COO⁻ (A). Diffractogrammes du MOF-5 simulé et du MOF@BP-COO⁻_{10.6%} après 2,5 h et 8 h de temps de synthèse (B).

En comparant les diffractogrammes des différents MOF@BP-COO⁻ au diffractogramme du MOF-5 simulé, nous avons remarqué qu'aucune différence notable n'était à noter malgré la présence du BP-COO⁻ au sein de la structure (**Figure 68.A**). La structure finale obtenue est similaire à celle du MOF-5 reportée dans la littérature. Les pics principaux (200), (220), (400) et (420) enregistrés respectivement pour des valeurs de $2\theta = 6,8^\circ, 9,7^\circ, 13,7^\circ$ et $15,4^\circ$ démontrent que le produit final synthétisé présente une grande cristallinité. L'inversion des intensités relatives pour les valeurs de $2\theta = 6,8^\circ$ et $9,7^\circ$ est souvent attribuée à la présence de zinc dans les pores du MOF¹⁵⁰.

Pour étudier un éventuel effet déstabilisant du BP-COO⁻ sur la structure du MOF-5, une mesure thermogravimétrique de l'échantillon MOF@BP-COO⁻_{10,6%} a été réalisée et comparée avec celle d'un échantillon de MOF-5 fraîchement préparé par la même méthode de synthèse (**Figure 69**). Les pertes de masse observées à partir de ~100°C sont corrélables à de légères pertes d'eau. Le point essentiel est que les deux thermogrammes montrent un point d'inflexion à 450°C pour les deux échantillons, ce qui correspond aux valeurs retrouvées dans la littérature pour le MOF-5¹⁶³ et indique le BODIPY n'altère aucunement la stabilité thermique du composé final.

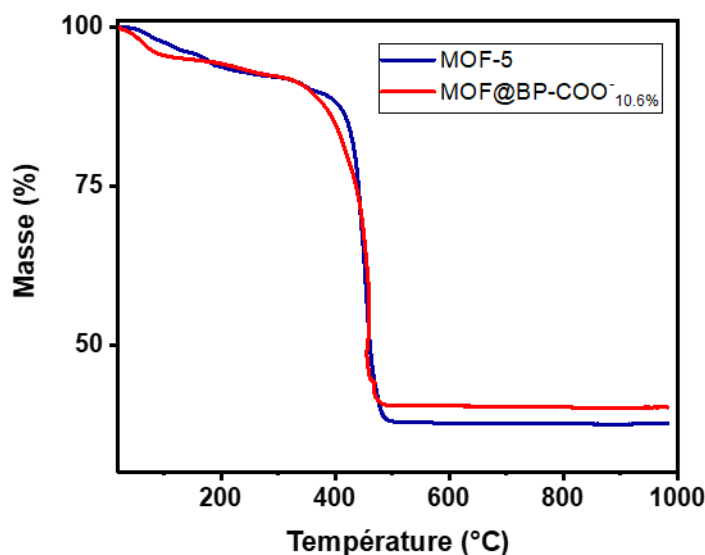


Figure 69 : Thermogrammes des échantillons MOF-5 et MOF@BP-COO⁻_{10,6%}.

Cependant, nous avons voulu vérifier l'influence du temps de synthèse sur l'incorporation de BP-COO⁻ au sein de la structure du MOF-5. Le temps de synthèse décrit par Tranchemontagne *et al.* est de 2,5 heures pour le MOF-5, ce qui est très court, par comparaison aux méthodes solvothermales. Comme constaté plus haut, le taux d'incorporation de BP-COO⁻ dans la structure du MOF-5 n'atteint jamais des valeurs très élevées. Nous avons donc réalisé une synthèse utilisant des paramètres identiques à celle du MOF@BP-COO⁻_{10,6%}, mais en augmentant le temps de réaction de 2,5 heures à 8 heures pour savoir s'il était possible d'intégrer plus de luminophore et si cela avait un impact sur la structure du matériau obtenu. Cependant, après 8 heures de synthèse, le diffractogramme du

matériau obtenu ne présentait plus les caractéristiques cristallines du MOF-5 (**Figure 68.B**). Une nouvelle phase semble avoir été préparée sans pouvoir être précisément définie. Afin de garder la structure originale du MOF-5 qui permet d'avoir accès à une grande porosité et des propriétés d'absorption remarquables, nous avons préféré conserver le temps de synthèse de 2,5 heures pour tous les échantillons en faisant varier le taux de BODIPY initial pour modifier les propriétés optiques du composé final.

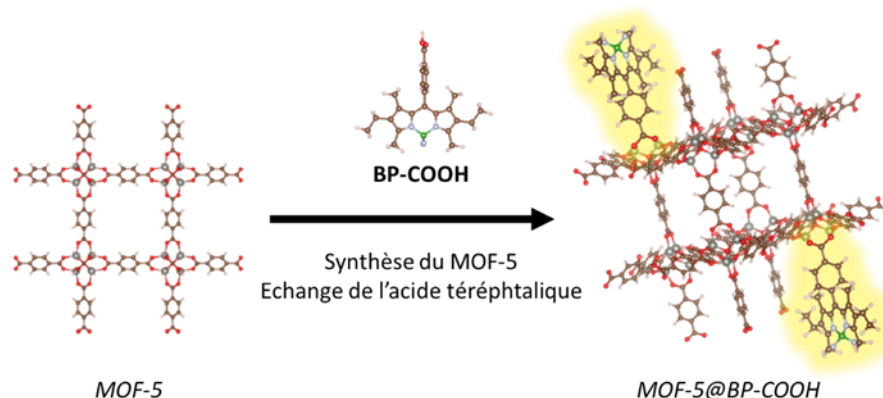


Figure 70 : Schématisation de l'hypothèse émise sur l'insertion du BP-COOH dans une matrice MOF-5 à l'aide de sa fonction acide carboxylique.

D'après les résultats des analyses par DRX ainsi que la synthèse d'un MOF en présence de BODIPY sans carboxylate, nous avons émis l'hypothèse que le BODIPY se fixe sur les nœuds de zinc dans la structure du MOF. Une partie de l'acide téréphtalique est échangée pendant la synthèse et la présence d'une fonctionnalisation sur le BODIPY est nécessaire afin de former le matériau hybride MOF@BP-COO⁻ (**Figure 70**).

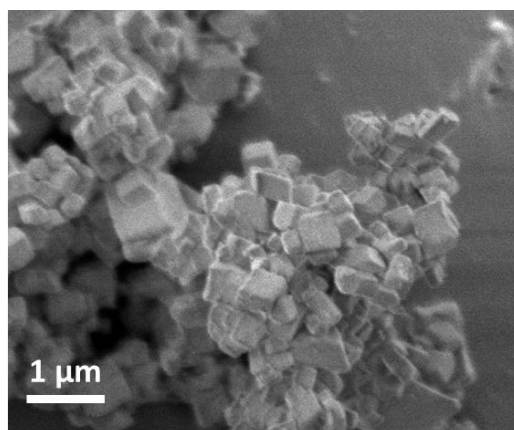


Figure 71 : Image MEB de l'échantillon MOF@BP-COO⁻10,6%

Enfin, les échantillons ont été étudiés au microscope électronique à balayage. On observe sur les images que la forme cubique du MOF-5 décrite dans la littérature n'est pas modifiée par la présence du BP-COO⁻. Les tailles des particules observées pour la synthèse des MOF@BP-COO⁻ varient entre 0,2 et 1 μm .

L'insertion du BP-COOH dans une matrice MOF-5 n'a donc qu'une incidence très limitée sur la microstructure finale du composite. En gardant les conditions de synthèse du MOF-5 décrite par Tranchemontagne *et al.* le matériau hybride obtenu présente les mêmes caractéristiques structurales et morphologiques que le MOF-5.

c. Propriétés de luminescence

Après avoir confirmé que nos matériaux hybrides adoptent la structure de type MOF-5 nous avons étudié leurs propriétés optiques. Dans un premier temps, nous avons enregistré une matrice d'excitation et d'émission (EEM) du matériau dont la luminescence sous excitation UV nous semblait visuellement la plus intense (MOF@BP-COO⁻_{10.6%}, **Figure 72**). Avec la EEM, il est donc possible d'obtenir les maxima d'émission et d'excitation du matériau pour pouvoir les comparer avec les propriétés de luminescence du BP-COO⁻ en solution. Cette mesure est effectuée avec la sphère d'intégration servant pour les mesures de rendement quantique.

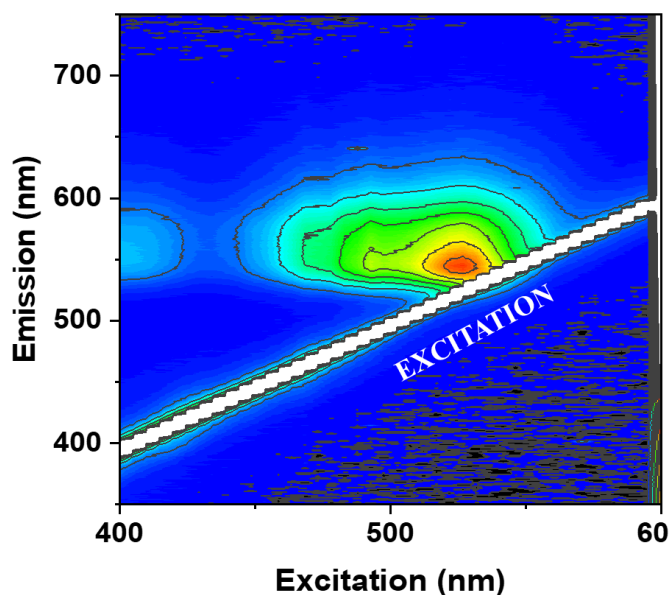


Figure 72 : Matrice d'excitation et d'émission du MOF@BP-COO⁻_{10.6%}.

La longueur d'onde maximum d'excitation du matériau est de 525 nm pour une longueur d'onde maximum d'émission à 544 nm. Pour rappel, le BP-COO⁻ en solution présente la même longueur d'onde maximale d'excitation mais le maximum d'émission est enregistré à 534 nm, indiquent un très léger effet bathochrome sur λ_{em} une fois que le BODIPY est intégré dans le MOF-5.

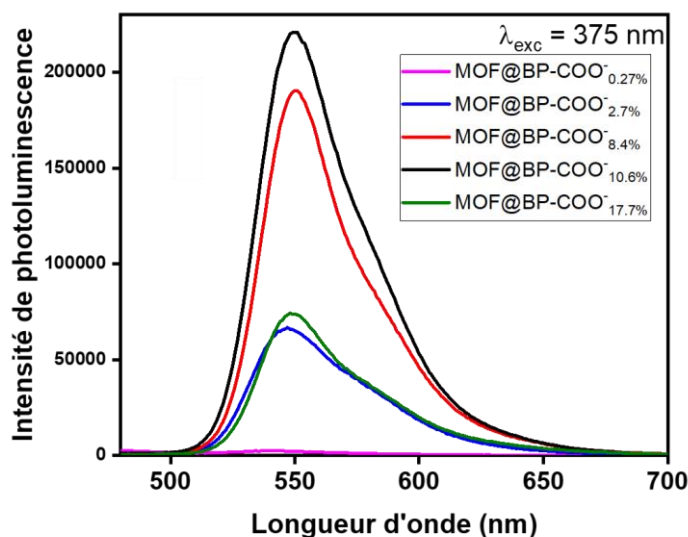


Figure 73 : Comparaison des différentes intensités de photoluminescence des composés MOF@BP-COO⁻ ($\lambda_{ex} = 375$ nm)

Nous avons ensuite déterminé les intensités d'émission des différents MOF@BP-COO⁻ en utilisant des conditions permettant de comparer quantitativement les résultats (porte-échantillon de même taille contenant une même quantité de poudre et avec une lumière excitatrice focalisée sur le centre de l'échantillon) pour toutes les poudres (**Figure 73**). La longueur d'onde d'excitation utilisée est 375 nm. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'une diode laser associée à un détecteur photomultiplicateur Hamamatsu. On remarque que, pour ces mesures à l'état solide, le profil d'émission est similaire à celui du BP-COO⁻ en solution. L'intensité d'émission augmente avec l'augmentation du taux d'intégration de BP-COOH dans la matrice jusqu'à 10,6% massique. Pour le dernier échantillon, qui est le plus chargé, l'intensité chute drastiquement : valeur proche de celle de l'échantillon contenant 2,7% massique de BP-COO⁻. Ce résultat démontre qu'il existe un taux de charge maximum en BP-COO⁻ avant d'être confronté à un phénomène d'extinction par agrégation à l'état solide. L'optimum déterminé pour ce premier matériau est donc le taux de charge en BP-COO⁻ de

10,6%. Ces différences d'intensité de photoluminescence s'accompagnent d'un léger élargissement de la largeur à mi-hauteur d'environ 5 nm pour tous les échantillons, par rapport à la mesure en solution.

Pour compléter cette mesure semi-quantitative d'intensité de photoluminescence, nous avons mesuré les rendements quantiques de photoluminescence sur une plage d'excitation allant de 460 à 570 nm pour tous les échantillons (**Figure 74, Tableau 5**).

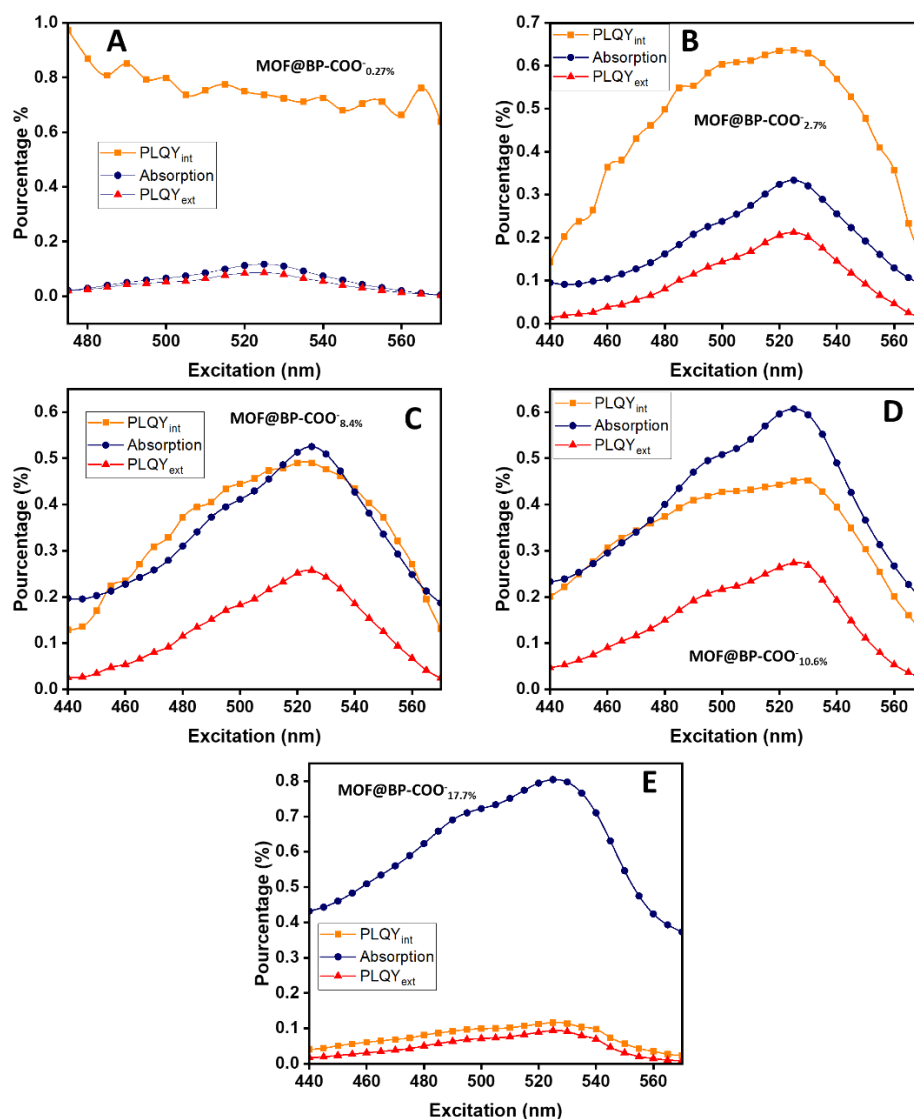


Figure 74 : Evolution du rendement quantique interne et externe ainsi que du coefficient d'absorption des différents échantillons MOF@BP-COO⁻.

Tableau 5 : Récapitulatif des valeurs à $\lambda_{exc} = 525$ nm concernant le $PLQY_{int}$, le $PLQY_{ext}$ et le coefficient d'absorption des différents échantillons MOF@BP-COO⁻.

Echantillon	$PLQY_{int}$	Abs.	$PLQY_{ext}$
BP-COO ⁻ (DMF/Et ₃ N)	54,3%	-	-
MOF@BP-COO ⁻ _{0,27%}	77,9%	0,134	10,4%
MOF@BP-COO ⁻ _{2,7%}	63,9%	0,334	21,3%
MOF@BP-COO ⁻ _{8,4%}	49%	0,528	25,9%
MOF@BP-COO ⁻ _{10,6%}	45%	0,607	27,3%
MOF@BP-COO ⁻ _{17,7%}	11,7%	0,804	8,9%

Les échantillons présentent un maximum de rendement quantique interne pour $\lambda_{exc} = 525$ nm, ce qui correspond à la longueur d'onde maximale d'excitation du BP-COO⁻ (la mesure de l'échantillon le moins chargé est sujette à caution, l'intensité émise étant très faible). En comparant les rendements quantiques internes, on remarque que moins l'échantillon est chargé en BP-COO⁻, plus le $PLQY_{int}$ est élevé. Ce résultat est prévisible, puisque moins le MOF est chargé est plus les BODIPYs sont séparés les uns des autres, ce qui évite les phénomènes d'ACQ à l'état solide et permet d'augmenter significativement le rendement quantique interne. L'immobilisation à l'état solide est probablement bénéfique, car le rendement quantique interne est plus élevé, pour les deux échantillons solides présentant le taux de charge le plus faible, que la valeur mesurée pour la solution diluée (cependant, comme relevé plus haut, les mesures pour les coefficients d'absorption et donc les rendements externes les plus faibles sont également les moins précises). En principe, plus le taux de charge en BP-COO⁻ est élevé, et plus le coefficient d'absorption est important : le nombre de chromophores au sein de la matrice augmente. Comme nous nous intéressons à un matériau présentant le meilleur rendement quantique externe, il faut donc s'orienter vers un taux de charge optimum permettant un compromis entre ces deux évolutions. Cet optimum est encore une fois enregistré pour l'échantillon MOF@BP-COO⁻_{10,6%}, obtenu en substituant 15% de l'acide téréphthalique par le BP-COOH pour une synthèse de 2h30.

Ensuite, nous avons voulu vérifier si le MOF-5 pouvait avoir des intérêts en termes d'amélioration de la résistance vis-à-vis de contraintes thermiques mais aussi photoniques pour le BODIPY. Pour cela, nous avons étudié tout d'abord l'effet de la température sur les propriétés de photoluminescence à l'état solide du BP-COO⁻, puis la résistance sous vieillissement UV en comparant tout d'abord le MOF@BP-COO⁻_{10,6%} avec le BP-COO⁻ en solution sous une lampe à 365 nm de faible puissance (énergie délivrée de 0,12 J après 10 h), et ensuite en vérifiant la stabilité sous UV du matériau sous une lampe bleue proche de celle utilisée dans les dispositifs à LED.

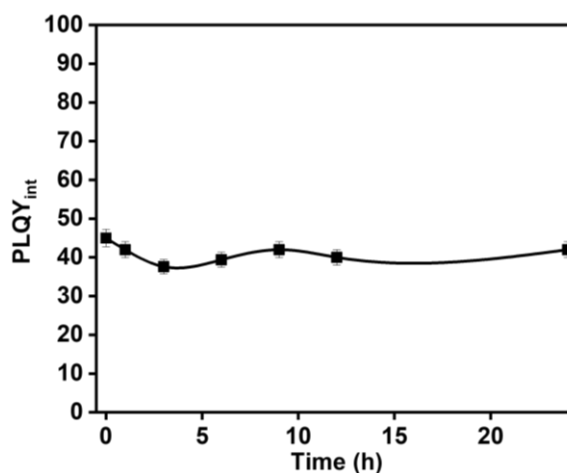


Figure 75 : Evolution du PLQY_{int} de l'échantillon MOF@BP-COO⁻_{10,6%} après un traitement thermique à 100°C pendant plusieurs heures.

Dans un premier temps, nous avons évalué l'impact de la température sur le rendement quantique interne de l'échantillon optimisé (**Figure 75**). Pour cela, nous avons déposé l'échantillon dans une cellule de rendement quantique en quartz que nous avons laissé à l'étuve à 100 °C pendant plusieurs heures. Nous avons retiré cette cellule puis effectué les mesures de rendements quantiques à température ambiante. Nous avons observé que même après 24 h passées à l'étuve à 100°C, l'échantillon MOF@BP-COO⁻_{10,6%} conserve son rendement quantique constant (42% contre 45% initialement, ce qui est dans la marge d'erreur expérimentale). Le matériau semble avoir une bonne stabilité thermique au moins jusqu'à 100°C.

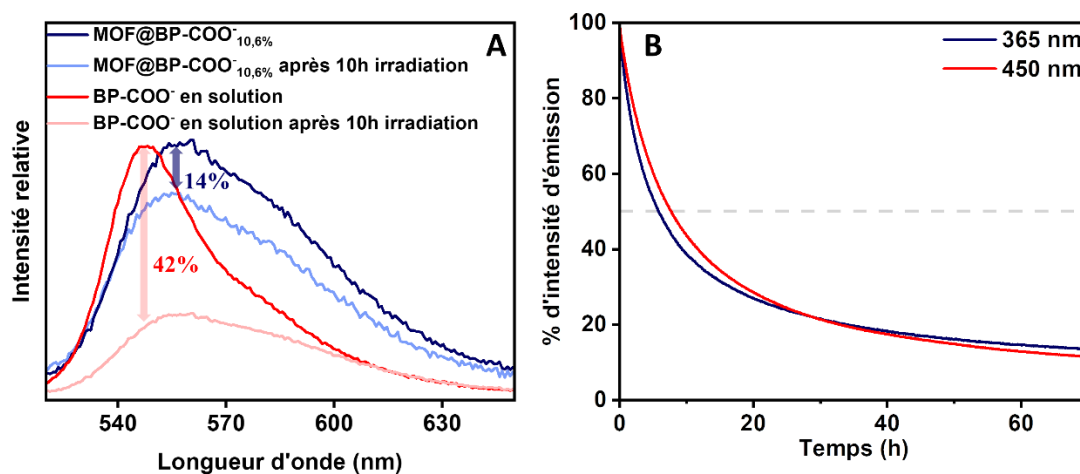


Figure 76 : Vieillessement UV de BP-COO⁻ en solution (2.10^{-3} mol.L⁻¹ dans une solution DMF/Et₃N 75 :1 (v/v)) et du MOF@BP-COO⁻_{10.6%} irradiés sous une lampe UV_{365nm} (énergie délivrée sur 10h = 0.12 J) (A). Aire sous le spectre d'émission de MOF@BP-COO⁻_{10.6%} sous excitation UV = 365 nm et 375 nm (B).

Nous avons ensuite comparé l'évolution du maximum d'intensité pour le MOF@BP-COO⁻_{10.6%} et le BP-COO⁻ en solution (DMF/Et₃N) sous lampe UV à 365 nm pendant 10h (**Figure 76.A**). Au bout de 10 heures, le BODIPY en solution perd plus de 40% de son intensité initiale contre seulement 14% pour le BP-COO⁻ intégré dans la matrice MOF-5. Malgré une plus faible luminescence initiale du MOF@BP-COO⁻_{10.6%}, cette première expérience met en avant une apparente meilleure résistance sous contrainte UV du BODIPY intégré dans une matrice MOF-5 que seul en solution. La résistance aux UV sous une lampe beaucoup plus puissante de l'échantillon MOF@BP-COO⁻_{10.6%} a ensuite été testée (**Figure 76.B**). Le matériel utilisé est un montage conçu dans notre laboratoire constitué d'une boîte noire avec un porte-échantillon irradié par une lampe UV de 65 W (365 ou 450 nm, puissance utilisée dans les montages LED, voir schéma **Figure 77**) et un détecteur HR4000 haute résolution. Un spectre d'émission est enregistré toutes les dix minutes sur une période totale de 80 h.

L'aire sous le spectre d'émission chute drastiquement après moins de 15 h sous irradiation UV (365 ou 450 nm), atteignant 50% de sa valeur initiale. Après des temps supérieurs à 15 heures, l'émission diminue moins rapidement atteignant environ 15% de l'intensité initiale après 80 heures d'irradiation. D'après les résultats obtenus sous 365 ou 450 nm, L'utilisation du matériau final MOF@BP-COO⁻ ne peut donc pas être envisagée dans

des dispositifs de type affichage LED ou encore dans des applications d'éclairage. Cependant, la résistance sous UV paraît suffisante pour pouvoir envisager des applications comme dans le marquage anti-contrefaçon.

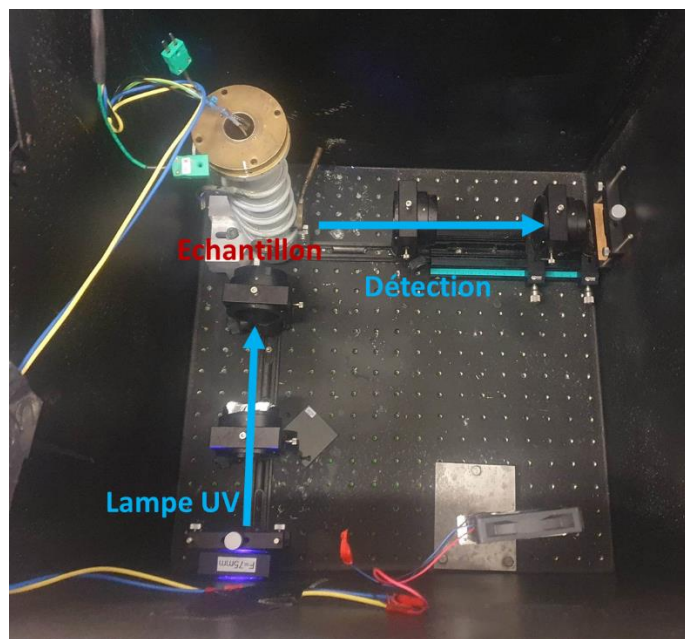


Figure 77 : Montage expérimental utilisé pour le vieillissement d'échantillon sous contrainte photonique à l'aide d'une LED UV.

d. Elaboration d'un nouveau MOF@BODIPY et extension du mode opératoire pour de nouvelles molécules carboxylées

Nous avons, dans la partie précédente, réussi à synthétiser un matériau MOF@BODIPY hybride grâce à la fonctionnalisant d'un BODIPY avec un acide carboxylique. Nous avons démontré l'utilité d'une matrice de type MOF-5 pour obtenir des propriétés de luminescence à l'état solide avec des BODIPYs et l'importance d'une fonctionnalisation pour arriver à ces fins.

Nous avons voulu étendre ce protocole à un nouveau BODIPY, avec des groupements aromatiques (styryles) supplémentaires en α , ce qui a pour but d'allonger la conjugaison et donc de décaler l'émission vers les grandes longueurs d'onde. Le BODIPY utilisé est nommé BP2S-COOH (voir structure **Figure 62**).

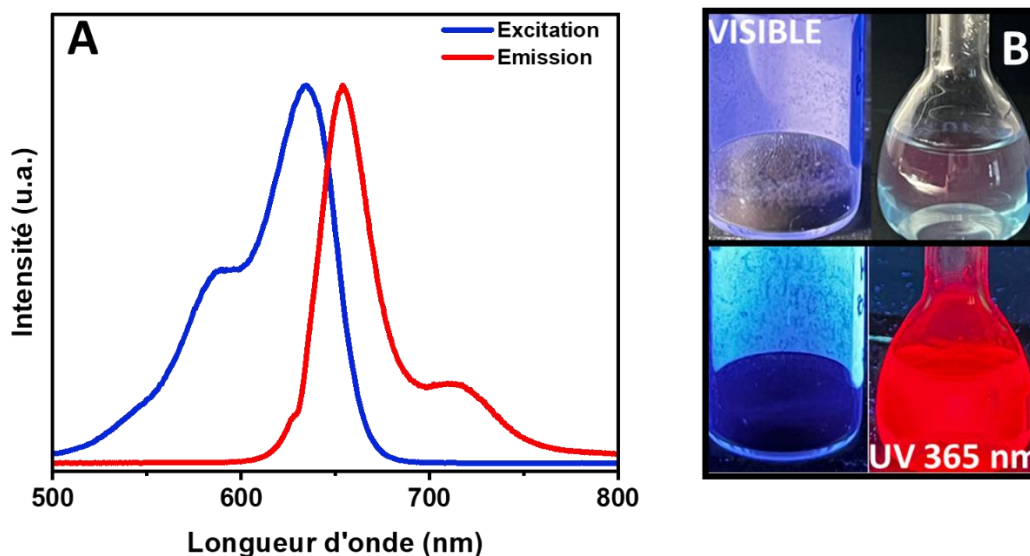


Figure 78 : Spectres d'excitation et d'émission de BP2S-COO⁻ en solution (DMF/Et₃N ; 75/1 ; v/v) (A). Photos de BP2S-COOH en poudre et en solution (DMF/Et₃N) sous lumière visible et sous lampe UV_{365nm} (B).

A l'état solide, ce BODIPY est bleu foncé tendant au noir sous lumière visible et ne génère aucune luminescence sous excitation UV à 365 nm. En solution, il présente une couleur bleu clair et une émission rouge intense sous excitation UV à 365 nm (**Figure 78.B**). Son maximum d'excitation se situe à 634 nm pour un maximum d'émission à 654 nm (**Figure 78.A**) avec un maximum de rendement quantique interne de 70%, pour $\lambda_{exc} = 635$ nm. Dans notre étude, nous avons introduit ce deuxième BODIPY afin de savoir si le protocole mis au point pour BP-COO⁻ était applicable à d'autres composés de la même famille. En particulier, BP2S-COOH est une molécule plus volumineuse que BP-COOH, ce qui est susceptible d'apporter des contraintes stériques supplémentaires lors de son intercalation dans le MOF. Nous avons synthétisé un échantillon avec 15% d'acide téréphtalique échangé par le BP2S-COOH, ce qui correspondait précédemment à notre optimum déterminé en termes de propriétés de luminescence.

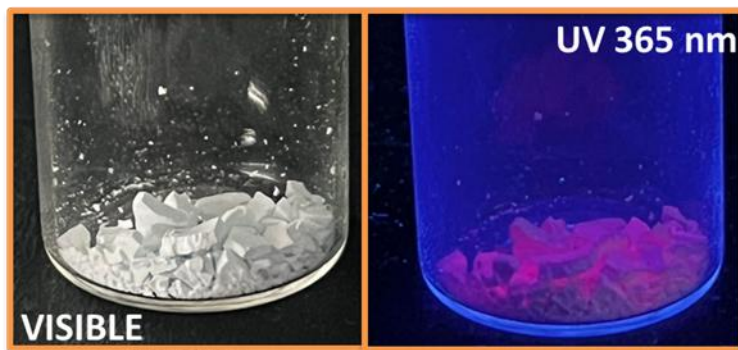


Figure 79 : Photo de l'échantillon MOF@BP2S-COO⁻ synthétisé

Après les différents lavages en fin de synthèse, la poudre obtenue se caractérise par une couleur bleutée très légère mais surtout une émission dans le rouge sous excitation UV_{365nm}, premier signe de la bonne intégration du BODIPY au sein de la structure (**Figure 79**). Nous avons commencé par quantifier la quantité de BP2S-COO⁻ intégré au sein de la structure du MOF. Comme pour le BP-COO⁻, une gamme étalon est réalisée en mesurant l'absorbance du BP2S-COO⁻ en solution à différentes concentrations avant d'évaluer la quantité de BODIPY restante au sein des différentes eaux de lavages (**Figure 80**).

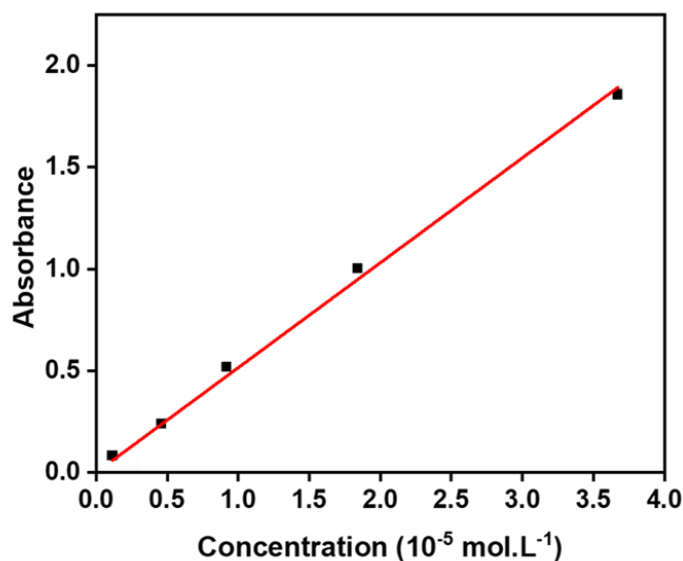


Figure 80 : Gamme étalon de l'absorbance de BP2S-COO⁻ en solution (DMF/Et₃N ; 75/1 ; v/v) en fonction de sa concentration (pente : 0.51 ; R² = 0.9963)

Avec la mesure de l'absorbance sur les eaux de lavages, nous avons déterminé que 8,8% molaire du BP2S-COO⁻ initial a intégré la structure du MOF, ce qui correspond à 5,2%

massique de BODIPY dans la structure. La quantité intégrée est beaucoup moins importante pour ce BODIPY (5,2% contre 10,6% pour le BP-COO⁻). Nous attribuons ce phénomène à l'encombrement stérique du BP2S-COO⁻ rendant sa réactivité moins importante et ne permettant pas un aussi bon échange qu'avec le BP-COO⁻. Pour le reste des études, le matériau sera nommé MOF@BP2S-COO⁻_{5,2%}.

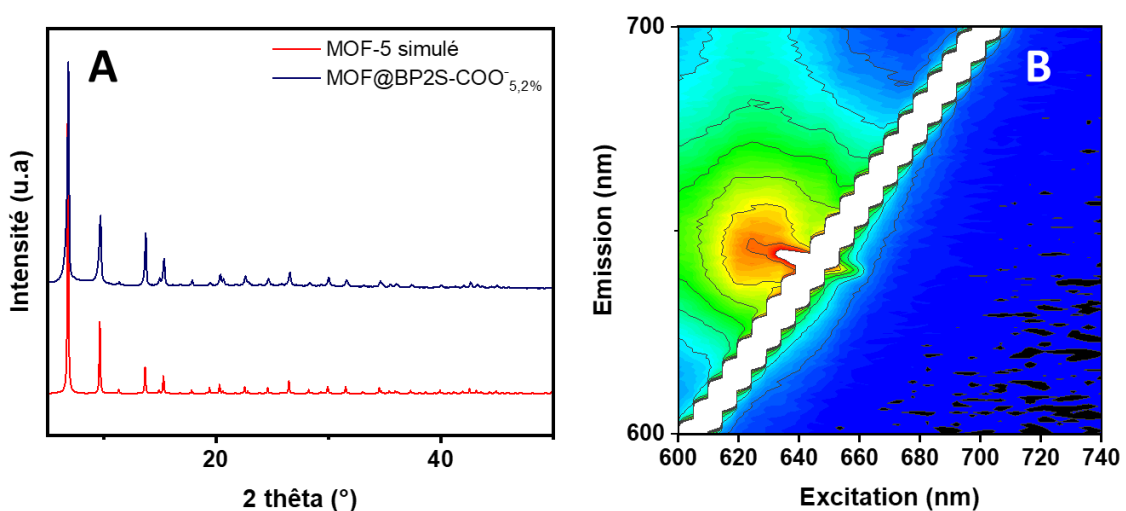


Figure 81 : Diffractogramme de rayons X simulé du MOF-5 et de l'échantillon MOF@BP2S-COO⁻_{5,2%} (A). EEM du matériau MOF@BP2S-COO⁻_{5,2%} (B).

Le diffractogramme de rayons X enregistré pour l'échantillon MOF@BP2S-COO⁻_{5,2%} constitué par les principaux pics de diffraction du MOF-5 (**Figure 81.A**). La position des pics (200), (220), (400) et (420) coïncide parfaitement avec les positions des pics de diffraction du MOF-5 simulé ce qui suggère une haute cristallinité du composé final.

La EEM montre un maximum d'excitation à 634 nm ce qui correspond parfaitement au maximum d'excitation du BODIPY en solution, et un maximum d'émission à 652 nm (**Figure 81**). L'émission est très légèrement décalée vers les faibles longueurs d'onde (2 nm) (**Figure 82**). Le rendement quantique interne obtenu pour le composé est de 52% à 635 nm pour un coefficient d'absorption de 0,304 (PLQY_{ext} = 16%).

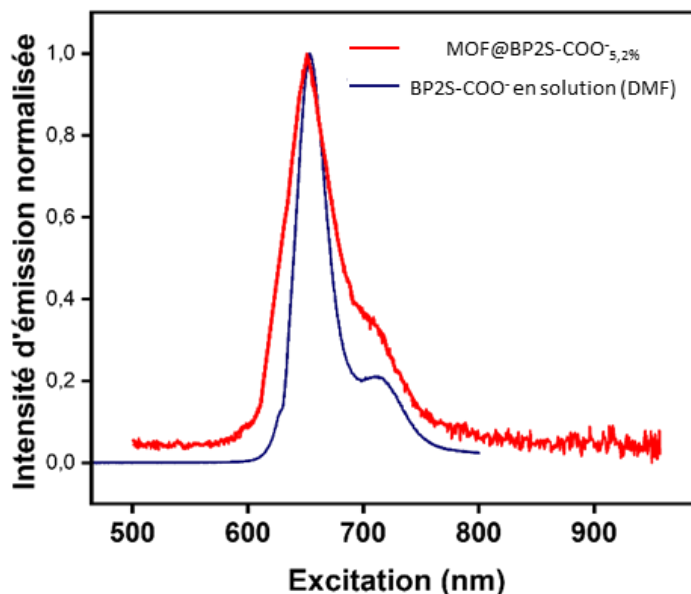


Figure 82 : Intensité d'émission normalisée de l'échantillon MOF@BP2S-COO⁻_{5,2%} et du BP2SCOO⁻ en solution (DMF/Et₃N ; 75/1 ; v/v)

e. Bilan

Dans cette étude, nous avons mis au point une méthode simple, permettant d'utiliser une synthèse du MOF-5 à température ambiante, pour insérer des BODIPYs présentant des fonctions carboxylate. Cette méthode nous a permis d'obtenir les propriétés de luminescence du BODIPY à l'état solide avec de hauts rendements quantiques. Nous avons réussi à quantifier la quantité de BODIPY présente dans chacune des structures. Ces travaux pourraient être étendus pour fonctionnaliser des MOF-5 avec d'autres luminophores présentant des fonction carboxylate.

Cependant, le décalage de Stokes reste très faible comme pour les BODIPYs en solution. Augmenter ce dernier permettrait d'envisager de nouvelles applications pour ces molécules.

Ces résultats ont été publiés dans le journal *J. Mater. Chem. C* le 6 octobre 2023 ("Carboxylate BODIPY integrated in MOF-5: easy preparation and solid state luminescence", doi : 10.1039/D3TC02581K).

D. Préparation d'un « MOF-like@BODIPY » : luminescence à l'état solide et augmentation du déplacement de Stokes

Dans la partie précédente, nous avons montré comment profiter simplement des propriétés de luminescence à l'état solide de BODIPYs présentant des fonctions carboxylate. Dans cette partie, nous allons présenter un nouveau matériau, inspiré de la synthèse du MOF-5, avec un nouveau ligand permettant un rôle d'antenne pour le BODIPY, exploitant ainsi la luminescence de ce dernier dans une plus vague plage de longueur d'onde d'excitation. Cette idée provient d'un article publié par Marshall *et al.*¹⁶⁴ dans lequel ils ont proposé une synthèse de plusieurs ligands organiques plus longs que l'acide téréphtalique avec une forte absorption dans l'UV et une émission dans le bleu. Cette étude avait pour but de synthétiser de nouveaux MOFs au zirconium ou à l'hafnium avec des fonctionnalisations au sein des pores pour des applications de détection d'humidité par luminescence. Exploiter ce type de ligand pourrait avoir deux principales fonctions dans la préparation de MOF@BODIPY :

- L'utilisation d'un ligand de taille similaire à un BODIPY pourrait permettre un meilleur échange de ligand au sein de la structure MOF.
- Utiliser un ligand présentant un recouvrement spectral avec le BODIPY permettrait de jouer le rôle d'antenne collectrice et ainsi créer un transfert d'énergie entre le ligand et le BODIPY pour augmenter le décalage de Stokes.

Ce ligand a été synthétisé dans le cadre de ce travail de thèse en s'attachant à améliorer les procédures publiées, puis utilisé dans une synthèse à température ambiante en présence de zinc. Le but était d'adapter directement le protocole de Tranchemontagne *et al.* permettant une synthèse à température ambiante en conditions basiques à ce nouveau ligand. La seule modification apportée est le changement de l'acide téréphtalique par le nouveau ligand. Le ligand n'a jamais été utilisé pour former des MOFs à base de zinc.

a. Synthèse d'un ligand bidenté conjugué

Le ligand préparé pour la synthèse du nouveau MOF est représenté dans la **Figure 83** et sera désigné par la suite sous le nom de H₂L2. Il a déjà été rapporté¹⁶⁵ mais nous nous

attacherons à simplifier sa synthèse à l'échelle du gramme afin de faciliter son utilisation dans le cadre de la conception de matériaux de type MOF.

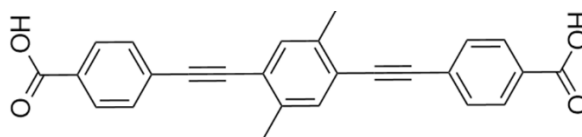


Figure 83 : Structure du ligand H₂L₂

Ce ligand présente une structure incompressible grâce aux deux liaisons triples permettant la conjugaison entre les différents cycles benzéniques. Fonder la structure sur des liaisons triples permet d'utiliser le couplage de Sonogashira pour assembler le ligand. Les deux méthyles sur le benzène central servent principalement à faciliter la solubilisation de la molécule dans différents solvants¹⁶⁶. Enfin, les deux acides carboxyliques en para de la molécule permettent la coordination avec les centres métalliques. Le système conjugué $\pi-\sigma-\pi$ lui permet une forte absorption dans le domaine de l'UV (maximum d'excitation à 410 nm) pour un maximum d'émission à 514 nm. Le rendement quantique annoncé dans la littérature pour ce ligand en solution est de 0,9 pour une concentration telle que le maximum d'absorbance soit inférieur à 0,1 dans l'acétonitrile.

Pour la première étape de synthèse organique, nous avons d'abord cherché à reproduire la méthode de synthèse proposée par Marshall *et al*¹⁶⁴. à partir du 1,4-diiodo-2,5-diméthylbenzène et du 4-éthynylbenzoate de méthyle. Les deux réactifs de départ ont été synthétisés en laboratoire. Pour le 1,4-diiodo-2,5-diméthylbenzène, nous sommes partis du para-xylène comme réactif de départ pour la synthèse du 1,4-diiodo-2,5diméthylbenzène (**Figure 84**, protocole et spectre RMN en **ANNEXE B.1**). Les conditions de synthèse oxydantes utilisées permettent d'utiliser des composés aromatiques peu activés, comme le xylène, comme substrat. Le composé voulu est obtenu facilement à l'échelle de plusieurs grammes. Cette molécule sera la base de notre ligand L2 avant un double couplage de Sonogashira en présence de deux équivalents de 4-éthynylbenzoate de méthyle.

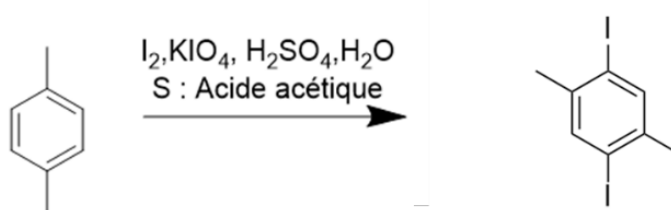


Figure 84 : Schéma de synthèse du 1,4-diiodo-2,5-diméthylbenzène à partir du p-xylène.

Pour la synthèse du 4-éthynylbenzoate de méthyle, nous avons utilisé un couplage de Sonogashira du iodobenzoate de méthyle avec triméthylsilylacétylène, suivi d'une déprotection en conditions basiques douces pour libérer la fonction alcyne vrai (Figure 85).

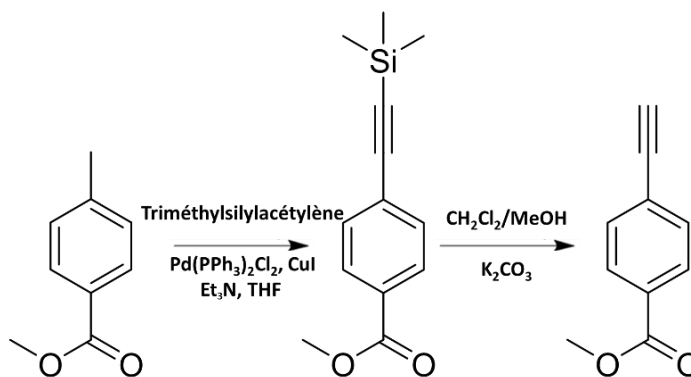


Figure 85 : Synthèse en deux étapes du 4-éthynylbenzoate de méthyle à partir du iodobenzoate de méthyle.

Le couplage de Sonogashira est un couplage direct entre un halogénure d'aryle ou de vinyle et un alcyne terminal pour former une liaison carbone-carbone. Il a été découvert en 1975 par Kenkichi Sonogashira¹⁶⁷. Cette réaction se réalise par catalyse au palladium(0) assistée par le cuivre(I). Elle présente l'avantage d'être extrêmement sélective et est compatible avec toutes les fonctions chimiques. Elle peut être utilisée dans de nombreux solvants et même dans l'eau ce qui lui permet des applications notamment en biologie¹⁶⁸. Un mécanisme de synthèse a été proposé pour cette réaction (Figure 86 : Schéma du mécanisme du couplage de Sonogashira en prenant pour exemple la synthèse du ligand L2..

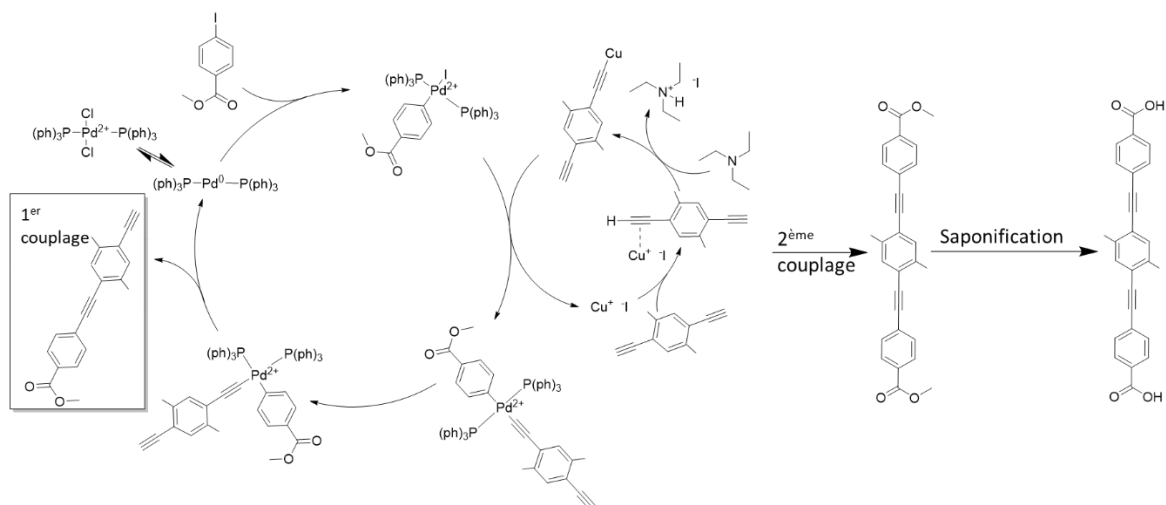


Figure 86 : Schéma du mécanisme du couplage de Sonogashira en prenant pour exemple la synthèse du ligand L2.

Dans un premier temps, il y a une addition oxydante de l'halogénure sur le Pd⁰. Dans le même temps le cuivre va complexer l'alcyne terminal et ainsi faciliter sa déprotonation en présence d'une base (souvent la triéthylamine). Ceci permet la formation d'un complexe cuivre-alcynure. Il y a ensuite une trans-métallation de l'alcynure du cuivre vers le palladium, avant une isomérisation cis-trans et enfin la création de la liaison carbone-carbone par élimination réductrice. Le catalyseur au palladium est ainsi régénéré. La réaction doit cependant se réaliser sous atmosphère inerte. En effet, sous air, le cuivre(I) pourrait s'oxyder ce qui empêcherait la catalyse. De plus, en présence d'oxygène, le cuivre peut former un sous-produit non désiré en couplant deux alcynes terminaux entre eux (couplage de Glaser).

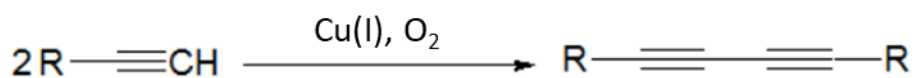


Figure 87 : Réaction du couplage de Glaser.

Le protocole de synthèse du 4-éthynylbenzoate de méthyle en deux étapes est donné en **Annexe B.2 et B.3**. Le produit final obtenu est pur avec un rendement global de 90% (la première étape étant quantitative). Au cours de la mise au point des synthèses, il s'est avéré qu'il faut veiller à bien boucher le ballon lors du couplage de Sonogashira afin d'éviter l'évaporation du triméthylsilylacétylène (un réactif très volatil).

Enfin, le ligand H₂L2 (voir **Annexe B.4 et B.5** pour le protocole de synthèse en deux étapes) peut être préparé par un double couplage de Sonogashira à partir du 1,4-diiodo-2,5-diméthylbenzène et du 4-éthynylbenzoate de méthyle, suivi d'une séquence saponification-acidification pour déprotéger les fonctions acides carboxyliques (**Figure 88**).

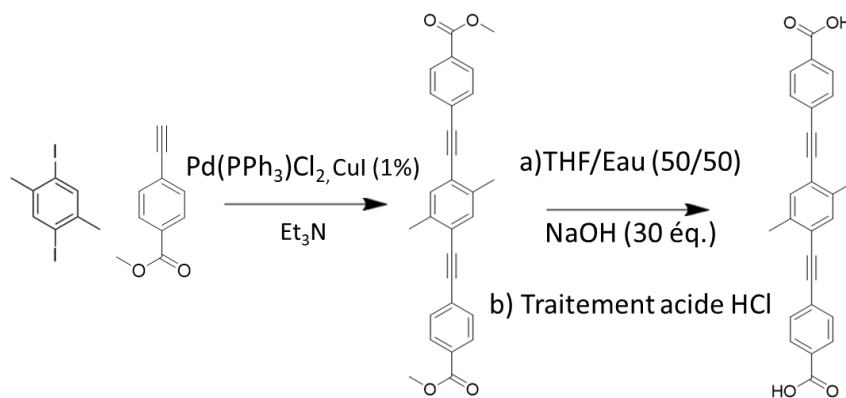


Figure 88 : Schéma de synthèse en deux étapes du ligand H₂L2.

Le produit obtenu final est pur (rendement 90%, 1,3g) et prêt à être utilisé dans une synthèse de MOF. Pour l'étape de couplage de Sonogashira, contrairement à la synthèse décrite dans la littérature, la quantité de catalyseur a été divisée par six (suffisant pour atteindre les mêmes rendements en une nuit) et seule la triéthylamine a été utilisée comme solvant (contrairement à un mélange THF/triéthylamine). En effet, après différentes synthèses, nous avons remarqué que le produit mono-substitué était soluble dans la triéthylamine contrairement au produit disubstitué qui est quant à lui insoluble, ce qui facilite la purification.

Grâce aux précautions expérimentales décrites dans cette partie, il a été possible d'obtenir deux fois plus de produit que ce qui est décrit dans la littérature, avec les mêmes rendements mais en utilisant moins de catalyseurs et sans réaliser de purifications chromatographiques.

b. Synthèses du MOF-like et du MOF-like@BP-COO⁻ : le MOF-L2

La méthode de synthèse est la même que celle employée pour la préparation de MOF@BP-COO⁻ mais le ligand utilisé en remplacement d'une partie de l'acide téréphthalique

Chapitre III – Préparation de MOFs luminescents par insertion de BODIPY carboxylate

est, cette fois-ci, le H₂L2. Dans un premier temps, un « MOF-like » seul a été synthétisé (x = 0%) puis trois matériaux hybrides avec différentes valeurs de x (x = 1, 5 et 10%).

Tableau 6 : Conditions expérimentales utilisées dans les différentes synthèses de MOF-like@BP-COO⁻.

	Zn(OAc) ₂ 2H ₂ O	H ₂ L2	BP-COOH	Et ₃ N	DMF
Éq.	2,6	1-x	x	2	10
					mL/mmol

Le matériau, dans ces conditions de synthèse, semble mettre beaucoup plus de temps à cristalliser que pour l'expérience analogue de synthèse du MOF-5 avec l'acide téréphtalique. Des essais préliminaires ont montré que c'est seulement après 4 jours de synthèse que le rendement se rapproche des 100% (déterminé expérimentalement par mesure des masses obtenues). Les différents matériaux qui seront présentés seront issus d'une synthèse de 4 jours à température ambiante. Les matériaux obtenus seront lavés et séchés de la même manière que les matériaux hybrides MOF@BP-COO⁻ avant les différentes analyses. Le matériau final sera nommé MOF-L2.

c. Caractérisations morphologiques et structurales

Dans un premier temps, nous avons caractérisé les échantillons sans BODIPYs. Le matériau final obtenu est une poudre blanche sous lumière visible qui émet un vert intense sous excitation UV_{365nm} (**Figure 89**). En effet, le ligand L2, très conjugué et rigide, apporte lui-même une certaine luminescence au matériau obtenu.

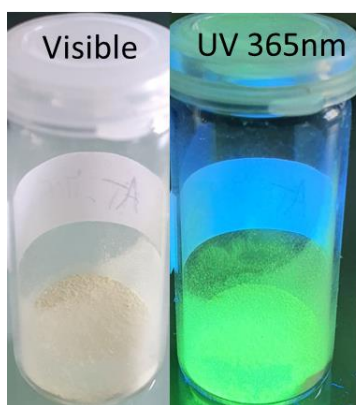


Figure 89 : photos du MOF-like synthétisé sous lumière du jour et sous UV_{365nm}

La poudre est ensuite analysée par DRX. Le but de cette synthèse était de préparer un premier exemple d'une nouvelle série de MOFs isoréticulaires au MOF-5. Etant donné la configuration du ligand et la technique de synthèse utilisée, une cristallisation cubique du MOF-L2 était attendue. Grâce à la collaboration du Prof. Alain Dequidt (équipe TIM, ICCF), nous avons donc simulé la structure cristalline de ce nouveau MOF en admettant une cristallinité cubique finale du composé (**Figure 90.A**). Les diffractogrammes de la maille cubique simulé et du composé final obtenu ne correspondaient pas, ce qui signifie que le MOF ne cristallise pas en structure cubique.

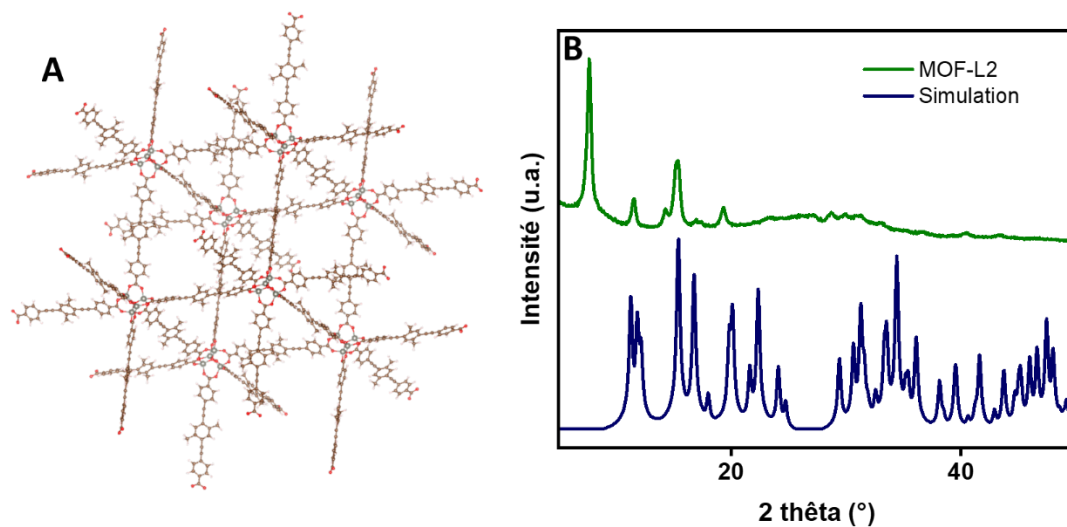


Figure 90 : Structure d'une maille de MOF-L2 simulé par calcul dans une structure cubique (A). Diffractogrammes du MOF-L2 comparé à la simulation du MOF-L2 réalisé en s'inspirant de la structure du MOF-5 (B).

La morphologie du MOF-L2 synthétisé a été observée en microscopie électronique à balayage (**Figure 91** : Image SEM du MOF-L2 synthétisé). La structure qui semble se dégager de ces images sont des plaquettes. Aucune structure cubique n'a pu être observé sur les différentes images.

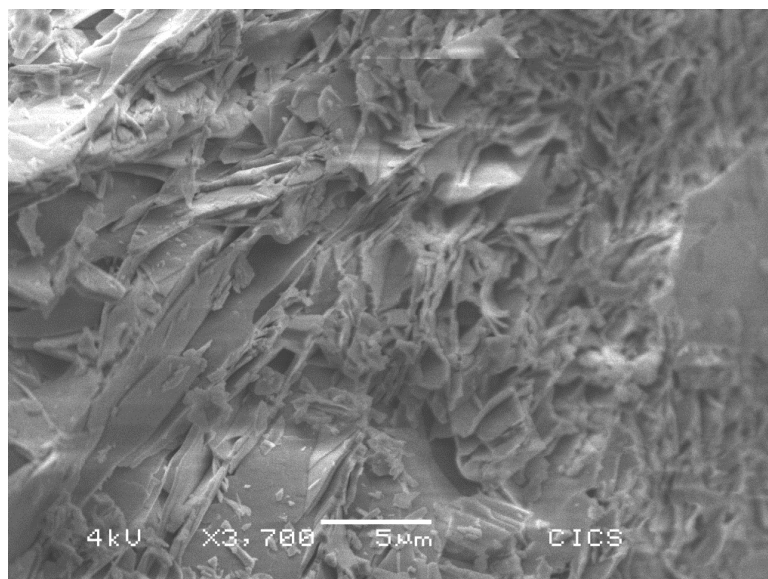


Figure 91 : Image SEM du MOF-L2 synthétisé

De multiples synthèses de monocristaux ont été tentées afin de pouvoir résoudre la structure finale du composé cristallographiquement. Toutefois, dans le domaine des MOF, il est plus difficile d'obtenir des monocristaux que pour les composés moléculaires, car il est typiquement quasiment impossible de recristalliser les composés obtenus. Il faut donc qu'au moins une partie du brut de synthèse corresponde à des monocristaux. Jusqu'à présent, aucun monocristal n'a pu être obtenu pour ce matériau. Les conditions des différentes expériences effectuées pour obtenir des monocristaux sont détaillées dans le **Tableau 7**.

Tableau 7 : Conditions et modes opératoires pour la préparation de monocristaux pour le MOF-L2. Pour le protocole de base, 10 mL par éq.

Exp.	Zn(OAc) ₂	L2	Et ₃ N	Conditions
1	1 éq.	1 éq.	2 éq.	110°C, 24h
2	1 éq.	1 éq.	/	110°C, 24h
3	1 éq.	1 éq.	/	70°C, 24h
4	1 éq.	1 éq.	/	70°C, 1semaine
5	1 éq.	1 éq.	/	Dilution par 5 du protocole de base, 110°C, 72h

6	1 éq.	1 éq.	Oui	Diffusion de Et ₃ N en vapeur dans le milieu de synthèse, TA, 1 semaine
7	1 éq.	1 éq.	/	Dilution par 10 du protocole de base, 70°C, 72h
8	3 éq.	1 éq.	/	110 °C, 1 semaine
9	3 éq.	1 éq.	/	70°C, 1 semaine
10	1 éq.	1 éq.	Oui	Diffusion de Et ₃ N dans un tube en H, TA, 1 semaine

En résumé, une structure unique est synthétisée en utilisant le zinc et L2 comme ligand. Cependant, elle n'a pas pu être exactement caractérisée jusqu'à présent. Pour ce faire, d'autres essais de préparation de monocristaux sont en cours au laboratoire.

Pour la suite du chapitre, les échantillons seront nommés en fonction de la quantité de BODIPY échangée en début de synthèse et non en pourcentage massique intégrée comme dans la première partie de ces travaux. Ces travaux étant préliminaires et la structure du matériau n'ayant pas été élucidée, la quantité de BODIPY exacte insérée dans la structure n'a pas encore été déterminée.

Nous avons ensuite caractérisé les différents MOF-L2@BP-COO⁻ synthétisés, qui présentent tous la luminescence caractéristique du BODIPY, par diffraction des rayons X (**Figure 92**). Les diffractogrammes enregistrés montrent que les matériaux hybrides synthétisés présentent la même structure cristalline que le MOF-L2 synthétisé précédemment.

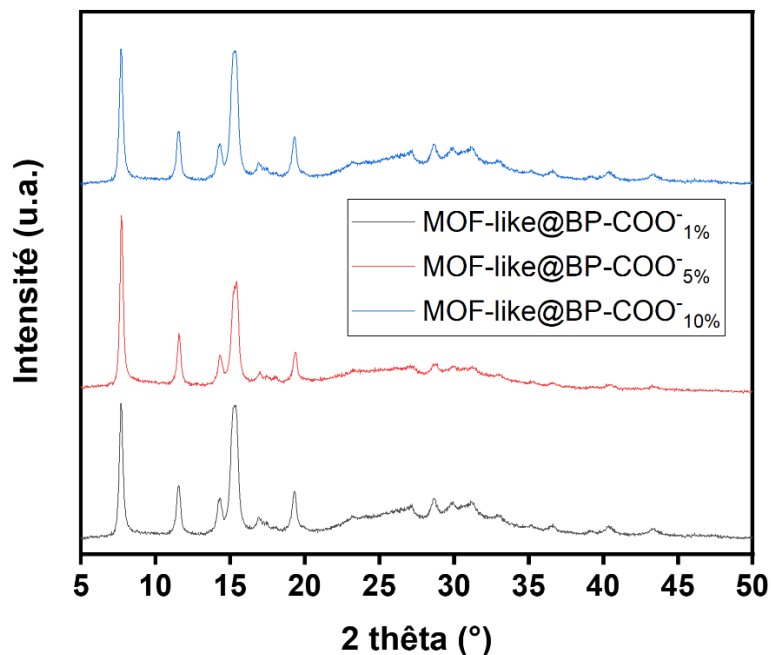


Figure 92 : Diffractogrammes des différents MOF-L2@BP-COO⁻ synthétisés

d. Propriétés de luminescence

Les propriétés de luminescence du MOF-L2 seul ont d'abord été étudiées seules. Pour cela, une EEM est d'abord enregistrée à l'aide de la sphère d'intégration pour déterminer les maxima d'excitation et d'émission. Les PLQY ont été également été mesurés (**Figure 93**).

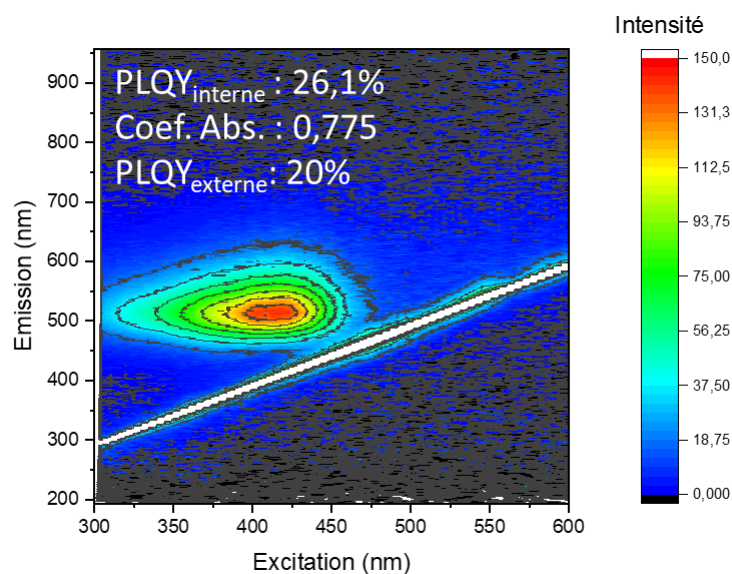


Figure 93 : Carte d'excitation/émission du MOF-L2

Chapitre III – Préparation de MOFs luminescents par insertion de BODIPY carboxylate

Le MOF-L2 présente un maximum d'excitation à 410 nm pour un maximum d'émission à 514 nm. Le rendement quantique interne est de 26,1% pour un coefficient d'absorption de 0,775 à 410 nm ($PLQY_{abs} = 20\%$). Comme le ligand seul, le MOF-L2 absorbe très fortement dans une zone d'excitation allant de 300 à 450 nm avec une émission dans le vert.

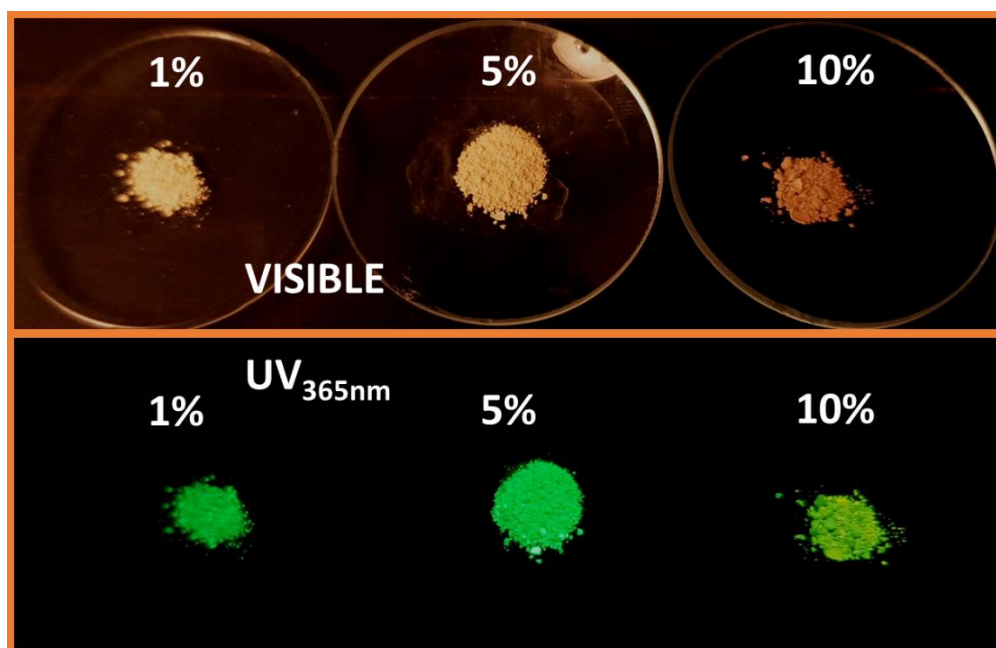


Figure 94 : Photos sous lumière visible et sous UV_{365nm} des échantillons $MOF-L2@BP-COO^-$ synthétisés.

Les échantillons $MOF-L2@BP-COO^-$ présentent une couleur jaunâtre sous lumière visible et une émission tirant vers le vert pour les échantillons les moins concentrés en BODIPY, vers le jaune pour le plus grand taux de charge (**Figure 94**). Cette différence de couleur est une première preuve de l'insertion du BODIPY dans la structure du MOF-L2. Ce matériau semble donc agir tout aussi efficacement que le MOF-5 pour disperser les BODIPYs à l'état solide afin de pouvoir exploiter leurs propriétés de luminescence, à la différence près que la luminescence intrinsèque du MOF se superpose à celle du BODIPY (à noter que la longueur d'onde de lampe UV utilisée, 365 nm, n'est pas optimale pour l'excitation du BODIPY). Nous avons ensuite réalisé les différentes EEM pour l'ensemble des échantillons ainsi que des mesures du rendement quantique de photoluminescence (**Figure 95**).

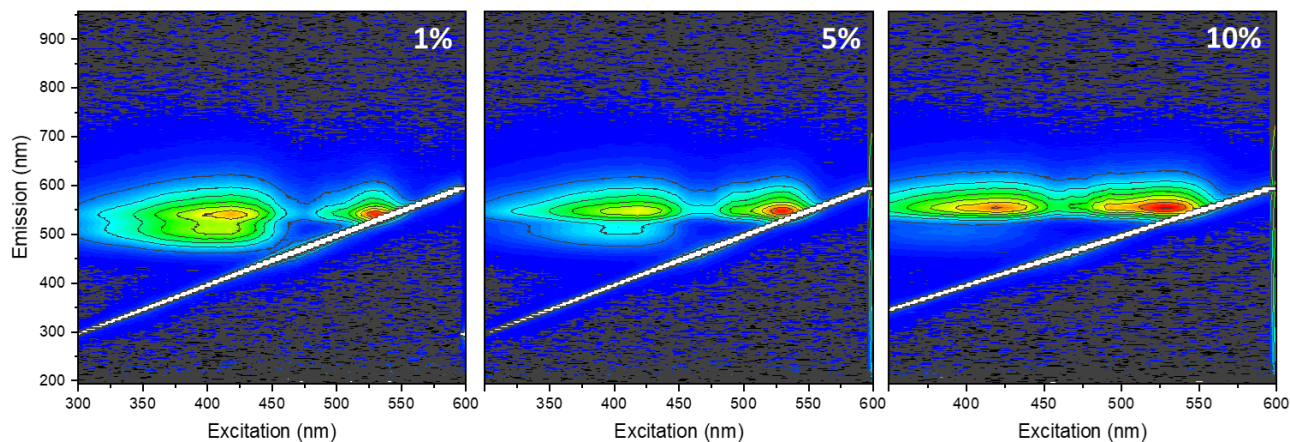


Figure 95 : EEM des différents échantillons MOF-L2@BP-COO-

Contrairement aux échantillons MOF@BP-COO⁻ synthétisés précédemment, ce nouveau matériau présente désormais plusieurs zones d'excitation possibles. Pour les trois échantillons, nous pouvons observer deux zones d'excitation principales, une à 410 nm, correspondant au maximum d'excitation du ligand L2, mais aussi une à 530 nm qui correspond au maximum d'excitation du BP-COO⁻. Pour l'échantillon le moins chargé en BP-COO⁻, deux maxima d'émission sont déterminés, avec une émission à 515 nm qui correspond à l'émission du ligand L2 mais aussi une émission à 534 nm qui correspond à l'émission du BP-COO⁻. Plus la quantité de BODIPY augmente et plus l'émission du L2 diminue. Dans l'échantillon le plus chargé, seule l'émission à la longueur d'onde maximale du BP-COO⁻ est observée. Cependant, le matériau reste excitable non seulement dans le visible au pic d'excitation du BODIPY, mais aussi à la limite du visible et de l'UV, correspondant à l'absorption du ligand. Ce matériau permet non seulement d'obtenir une luminescence du BODIPY à l'état solide mais permet d'observer l'émission du BODIPY avec un plus grand décalage de Stokes

Les rendements quantiques externes sont en moyenne de 25% à 410 nm pour les trois matériaux et varient de 19 à 28% pour une excitation à 530 nm (**Tableau 8 et Figure 96**). Le coefficient d'absorption tend vers 1 lorsque les transitions du ligand sont utilisées, ce qui illustre bien l'intérêt d'utiliser ces transitions (et non celles du dopant BODIPY) si l'objectif est de maximiser le rendement quantique externe.

Tableau 8 : Rendements quantiques et absorbance des échantillons MOF-L2@BP-COO⁻ à 410 et 530 nm.

	PLQY _{int,410nm}	Abs _{410nm}	PLQY _{int,410nm}	Abs _{530nm}
MOF-L2@BP-COO ⁻ _{-1%}	0,264	~1	0,191	0,78
MOF-L2@BP-COO ⁻ _{-10%}	0,277	~1	0,281	0,84
MOF-L2@BP-COO ⁻ _{-15%}	0,244	~1	0,242	0,90

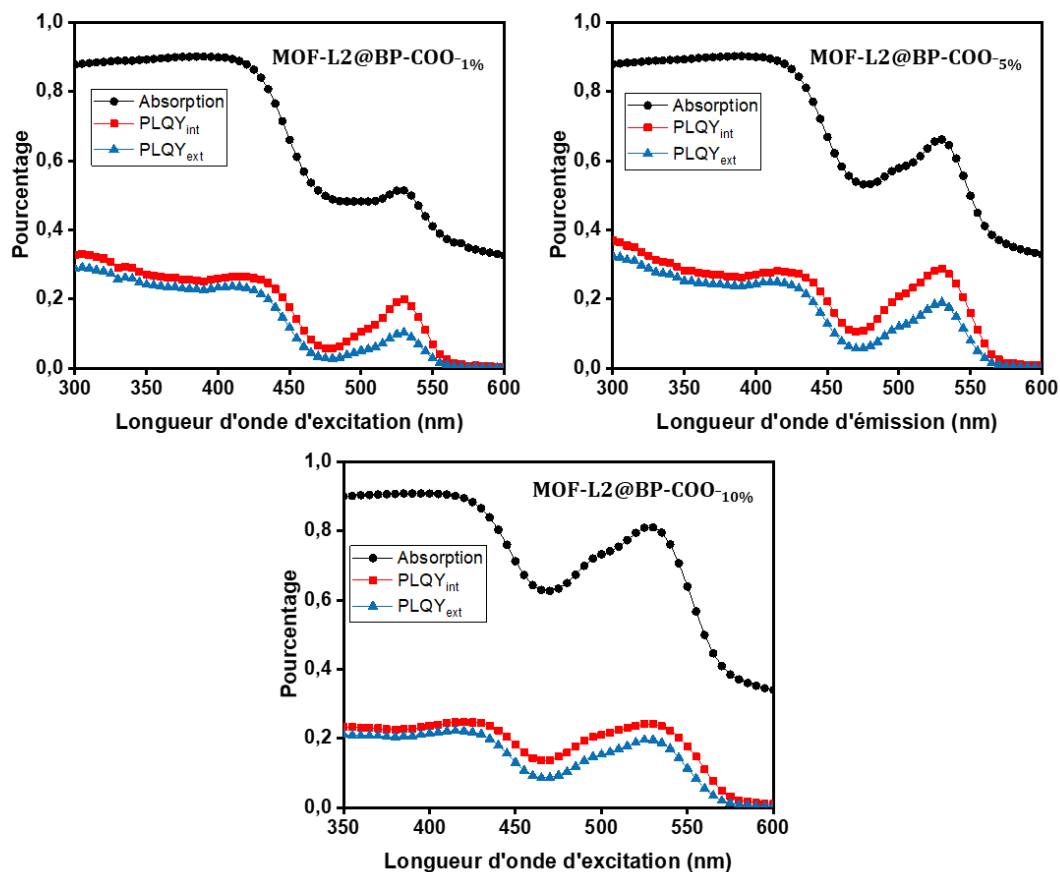


Figure 96 : Evolution du coefficient d'absorption, du PLQY_{int}, et du PLQY_{ext} des différents échantillons MOF-L2@BP-COO⁻ synthétisés en fonction des longueurs d'onde d'excitation.

Les intensités d'émission ($\lambda_{exc} = 410 \text{ nm}$) ont été comparées pour les échantillons MOF@BP-COO⁻ et MOF-L2@BP-COO⁻ échangés initialement avec 10% de BP-COOH. Nous pouvons remarquer une grande amélioration de l'intensité d'émission, avec un spectre similaire au BP-COO⁻ en solution dans le cas du composite formé avec le MOF-L2. Ceci constitue une nouvelle illustration du fait qu'utiliser l'absorption du ligand L2 semble être nettement plus efficace que d'utiliser des transitions $S_0 \rightarrow S_n$ du BODIPY. Ce résultat reste

préliminaire car la quantité de BP-COO⁻ intégrée pourrait être plus grande pour le MOF-L2 du fait d'une meilleure compatibilité entre la taille du ligand et celle du BODIPY que dans les cas des matériaux hybrides à base de MOF-5.

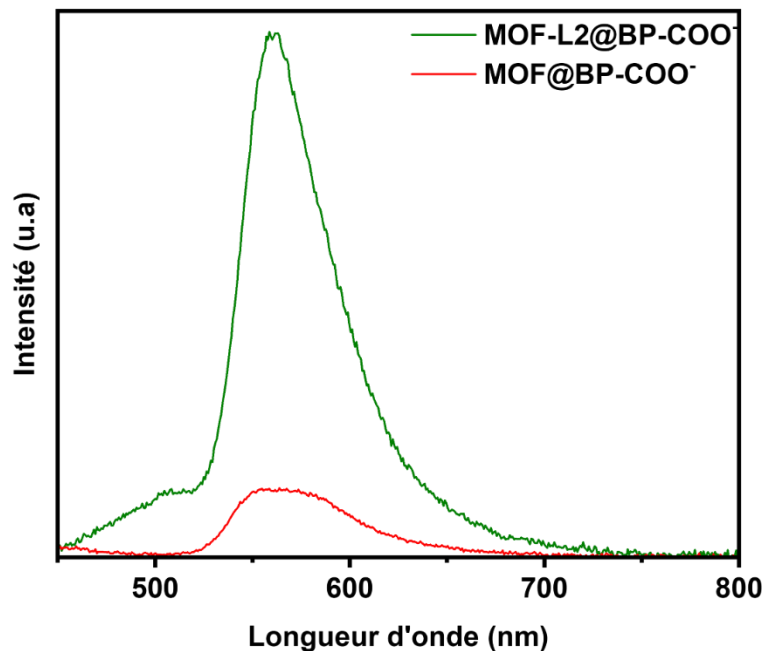


Figure 97 : Différence d'intensité d'émission (excitation 410 nm) pour les échantillons MOF@BP-COO⁻ et MOF-L2@BP-COO⁻ avec 10% de ligand initial échangé par le BP-COOH

E. Conclusion

Nous avons présenté, dans ce chapitre, une manière simple d'exploiter les propriétés de luminescence à l'état solide d'un BODIPY fonctionnalisé avec un acide carboxylique. Nous avons adapté un protocole publié, pour synthétiser des matériaux de type MOF-5@BODIPY. Nous avons pu quantifier la quantité de BODIPY intégrée dans la structure. Les caractérisations physico-chimiques ont montré que le MOF@BODIPY conservait une structure de type MOF-5 malgré la présence de BP-COO⁻. Le matériau final présentait une émission forte et similaire au BP-COO⁻ en solution avec des bons rendements quantiques de photoluminescence. Ce protocole a pu être étendu à un nouveau BODIPY (BP2S-COOH présentant une structure moléculaire plus étendue et une émission décalée vers le rouge) afin de réaliser un autre MOF luminescent. Ce protocole permet donc de disperser facilement des BODIPY à l'état solide en utilisant une matrice de type MOF-5 afin d'obtenir une

luminescence au sein d'un matériau hybride. Il pourrait potentiellement être appliqué pour tous types de molécules présentant une fonction acide carboxylique.

Enfin, nous avons préparé un ligand avec une plus grande conjugaison en améliorant une synthèse décrite dans la littérature. L'utilisation du même protocole de synthèse que pour le MOF-5 a permis d'obtenir de façon reproductible un matériau microcristallin, dont la structure n'a malheureusement pas pu être élucidée à ce jour. En appliquant la même méthodologie de remplacement d'une partie du ligand par BP-COOH, nous avons obtenu une série de matériaux luminescents avec un maximum d'émission correspondant au maximum d'excitation du BP-COO⁻. De façon remarquable, la grande gamme d'excitation allait de l'UV jusqu'au visible pour ces matériaux, et pour des taux de BODIPY optimaux, seule la luminescence du BODIPY est observée après excitation du ligand. Ceci est explicable par un transfert d'énergie entre le ligand L2 et le BODIPY au sein du matériau, ce qui permet d'augmenter considérablement le décalage de Stokes.

En utilisant les MOFs comme matrice, nous avons pu apporter une possible réponse à deux des plus grandes problématiques rencontrées par l'utilisation de BODIPY en tant que luminophores à l'état solide : la fluorescence du BODIPY à l'état solide et l'accès à l'émission du BODIPY avec une excitation présentant un large décalage de Stokes.

Pour la suite de ces travaux, le plus important serait dans un premier temps, de déterminer la structure exacte du nouveau MOF-L2 synthétisé. En élucidant la structure exacte, cela permettrait de corrélérer ces résultats avec les résultats obtenus sur le MOF-5 classique, tout en ajoutant un nouvel effet non négligeable sur l'augmentation du décalage de Stokes. Enfin, l'association de plusieurs BODIPYs présentant une fluorescence à l'état solide, permettrait de préparer des films minces en silicone de différentes couleurs. Concevoir une gamme de matériaux MOF@BODIPY avec toutes les couleurs du spectre visible permettrait d'intégrer très largement les BODIPYs dans de nouvelles applications à l'état solide.

IV. Préparation de MOFs luminescents par encapsulation de quantum dots à base de phosphore d'indium

A. Introduction

Dans le chapitre bibliographique, les QDs InP ainsi que leurs limitations ont été présentés (**Chapitre I.A.d**). Parmi les différentes problématiques associées à l'utilisation de ces QDs, leur utilisation à l'état solide n'est pas très répandue en raison du phénomène d'ACQ et d'une oxydation rapide après exposition à l'atmosphère ordinaire. Une des stratégies proposées pour pallier ces problèmes est l'encapsulation des QDs InP dans une matrice inorganique permettant d'assurer une protection ainsi qu'une bonne dispersion à l'état solide. L'encapsulation de QDs dans des matrices de type metal-organic frameworks a déjà été testée pour des QDs de type CdS (**Chapitre I.C.a**). Si les auteurs de ces études sont parvenus à enregistrer la luminescence à l'état solide des QDs CdS par cette approche, aucune quantification du rendement quantique de photoluminescence n'a été effectuée. De plus, il n'existe actuellement aucun article sur la préparation de composés hybrides MOF@QDs à partir de QDs InP ou InP/ZnS.

Dans ce chapitre, deux méthodes simples d'encapsulation de QDs InP/ZnS (synthétisés par méthode d'injection à haute température, **Chapitre II.B.a**) dans des MOF-5 seront présentées. La première approche est la technique « *bottle around the ship* » qui consiste à synthétiser le MOF autour des QDs. Cette technique nécessite, dans un premier temps, un échange de ligand des QDs InP/ZnS afin de pouvoir disperser les particules dans le solvant de synthèse du MOF (DMF). Le deuxième procédé utilisé est l'approche « *ship in the bottle* » qui consiste à insérer les QDs dans un MOF déjà synthétisé. La synthèse du MOF est modifiée au préalable afin de pouvoir augmenter la taille des pores et obtenir une taille suffisante pour l'insertion des QDs. Les différents matériaux hybrides MOF@QDs ont ensuite été caractérisés par DRX et microscopie avant d'étudier leurs propriétés optiques.

B. La méthode “*bottle around the ship*”

a. *Echange de ligand et préparation de surface : dispersion des quantum dots dans le DMF*

Pour cette technique d'encapsulation, les QDs doivent être dispersés dans le DMF, qui est le solvant de synthèse du MOF-5. Cependant, l'oléylamine en surface des QDs ne permet pas de disperser les particules correctement dans ce solvant. Il faut donc procéder à un échange de ligand afin de limiter l'agrégation des QDs dans le DMF. L'échange de ligand proposé dans cette partie est basé sur les travaux de Chang *et al.* qui effectuent un échange de l'oléylamine de surface par du 6-mercaptohexan-1-ol (**Figure 98**). Ce ligand présente à la fois une fonction thiol et une fonction alcool. Cette dernière, qui a moins d'affinité pour la surface des QDs que la fonction thiol, va être orientée vers le solvant permettant la stabilisation de la suspension colloïdale dans un solvant polaire et accepteur de liaisons hydrogène tel que le DMF.

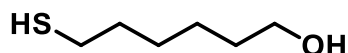


Figure 98 : Structure du 6-mercaptohexan-1-ol (MHOH).

Les QDs InP/ZnS émettant dans le rouge sont synthétisés selon la procédure présentée dans le **chapitre II.A.a**. Ensuite, l'échange de ligand se déroule selon les étapes suivantes :

- 50 mg de QDs InP/ZnS-OLAm (environ 0,9 mL pour une suspension de QDs avec une concentration de 60 mg.mL⁻¹) sont placés dans un ballon tricol sous flux d'argon afin de garantir l'inertie du milieu.
- Une solution composée de 5 mL de DMF et d'un large excès de 6-mercaptohexan-1-ol (MHOH, 2 mL, 11 mmol) est ajoutée à la suspension de QDs.
- Le mélange est porté à 120°C sous agitation (1000 rpm) et est laissé réagir pendant 30 min. Au cours de cette période, les QDs et le DMF forment une suspension en apparence homogène.

- Après avoir laissé la suspension revenir à température ambiante, les QDs sont purifiés par deux cycles de précipitation/redispersion (11 000 rpm, 15 min) avec un mélange de 25 mL d'isopropanol/toluène (1/5 ; v/v).
- Les QDs sont ensuite mis en suspension dans le DMF (0,9 mL) avant d'être stockée dans un réfrigérateur (**Figure 99**).



Figure 99 : Suspension de QDs échangés par MHOH dans le DMF et suspension de QDs dans du chloroforme sous lumière visible (gauche) et sous UV à 365 nm (droite).

Les QDs sont ensuite analysés en DRX et en spectroscopie UV-visible afin de déterminer la concentration présente dans la suspension de DMF.

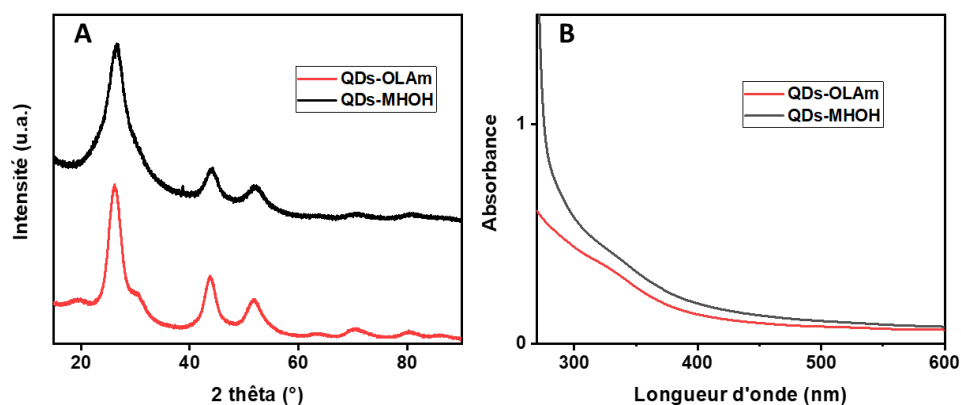


Figure 100 : Diffractogrammes de QDs InP/ZnS-OLAm et après échange avec le MHOH comparés avec la fiche ICDD InP (00-032-0452) en pointillés (A). Spectres UV d'une suspension de QDs InP/ZnS dans le chloroforme et d'une suspension de QDs InP/ZnS dans le DMF après échange avec le MHOH pour des concentrations totales en QDs de 1 g.L^{-1} (B).

Les diffractogrammes des deux échantillons (**Figure 100.A**) présentent les mêmes pics de diffraction que les QDs InP avant échange (111), (220) et (311) respectivement pour des valeurs de 2θ de $26,7^\circ$; $43,8^\circ$; et $51,7^\circ$ (voir **chapitre II.A.b**). L'échange de ligand par MHOH effectué sous argon n'induit pas la formation d'espèces oxydées. Cependant, une légère diminution de la taille des QDs InP/ZnS est à noter après échange et est en accord par l'augmentation moyenne des largeurs à mi-hauteur des différents pics de diffraction.

En utilisant les équations permettant de calculer la concentration de QDs en suspension (**chapitre II.A.b**) à partir de l'absorbance à 413 nm, les spectres UV et l'absorbance des QDs InP/ZnS à 413 nm démontrent que l'échange des QDs est total puisque 100% de la quantité initiale en QDs est retrouvée *in fine*. Le seul paramètre qui diffère dans l'équation par rapport à la mesure de concentration en QDs dans du chloroforme est la constante diélectrique du solvant (4,81 pour le chloroforme contre 36,70 pour le DMF¹⁶⁹).

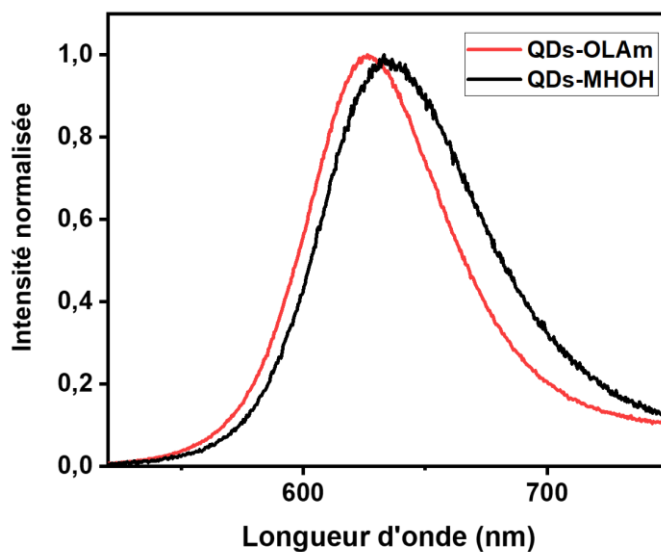


Figure 101 : Spectres d'émission ($\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$) des QDs en suspension dans le chloroforme et après échange avec le MHOH dans le DMF avec une concentration de 1 g.L^{-1} .

Les spectres d'émission des échantillons après échange avec le MHOH sont enregistrés pour une longueur d'onde d'excitation de 365 nm (**Figure 101**). Les QDs dans le chloroforme, ont pour rappel, un maximum d'émission à 624 nm à la même longueur d'excitation. Les QDs une fois échangés présentent un léger décalage bathochrome du maximum d'émission d'environ 10 nm. La largeur à mi-hauteur augmente aussi, après

échange, de 10 nm. Ces modifications sont cependant minimes et ne modifient pas fondamentalement les propriétés de luminescence des QDs.

Concernant les rendements quantiques de photoluminescence enregistrés à 365 nm à une concentration de 1 g.L^{-1} , la valeur du PLQY_{int} avant échange atteint 50% contre 32% après échange à 365 nm et plus généralement sur l'ensemble du domaine étudié (**Figure 102**). Ce phénomène peut s'expliquer par la modification la création de défauts lors de l'arrachage de l'OLAm de surface limitant la recombinaison des paires électrons/trous. Les valeurs de PLQY restent cependant largement suffisantes pour des applications dans le domaine du marquage ou encore du rétroéclairage.

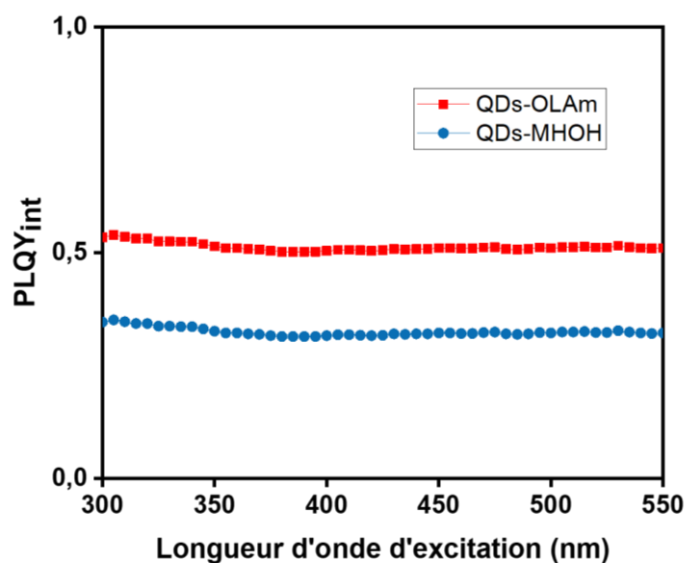


Figure 102 : Evolution du rendement quantique interne des QDs avant et après échange avec MHOH en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

Les suspensions de QDs dans le DMF restent stables pendant des mois au réfrigérateur et à l'abri de la lumière.

b. Préparation des matériaux hybrides MOF-5@QD

La stratégie de cette approche est de construire la structure du MOF-5 autour des QDs InP/ZnS (**Figure 103**). Le protocole décrit dans le **Chapitre II.B.a** est légèrement modifié

afin de préparer ces matériaux. Une synthèse de MOF-5 classique est effectuée mais dans chaque milieu réactionnel, une certaine quantité de QDs InP/ZnS échangés dans le DMF est ajoutée. Les suspensions de QDs utilisées ont une concentration de 60 g.L^{-1} et la quantité utilisée est soustraite au volume de réaction pour obtenir toujours un volume total de 10 mL. Différentes masses de QDs ont été utilisées allant de 6 à 18 mg pour une synthèse habituelle de MOF-5 (0,285 g de $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / 0,085 g de H_2BDC).

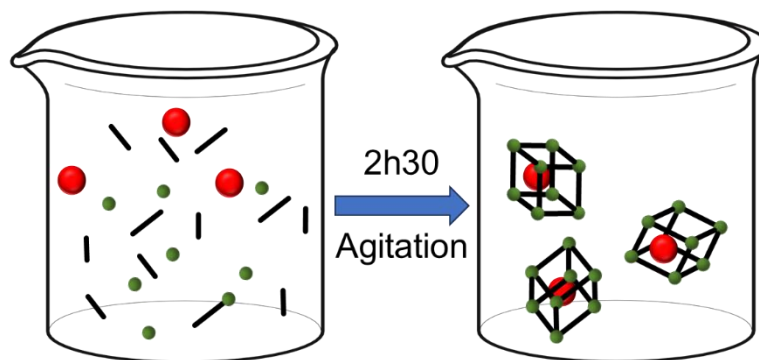


Figure 103 : Principe de l'encapsulation par méthode "bottle around the ship". Synthèse du MOF-5 autour de QDs InP/ZnS dispersés dans le solvant de synthèse du MOF (boules rouges : QDs, bâtons noirs : acide téréphtalique, boules vertes : cluster de zinc).

En pratique, les QDs sont mélangés à une solution d'acide téréphtalique et de la triéthylamine avant d'ajouter la solution de précurseurs de zinc. Le reste du protocole (temps de synthèse, lavages, centrifugations, séchages) reste strictement identique (**Chapitre II.B.a**).

c. Caractérisations physico-chimiques et propriétés optiques

Dans un premier temps, la quantité de QDs insérée dans le MOF-5 a été déterminée par des mesures d'absorbance dans les eaux de lavages. Pour cela, ces dernières sont regroupées et mises dans une fiole jaugée afin d'atteindre un volume total de 20 mL. Ainsi, la quantité de QDs restante dans les eaux de lavage est mesurée et par différence, la quantité de QDs intégrée est déterminée. En reprenant les équations décrites dans le **chapitre I.A.b**, les mesures d'absorbance à 413 nm sont effectuées (**Figure 104**).

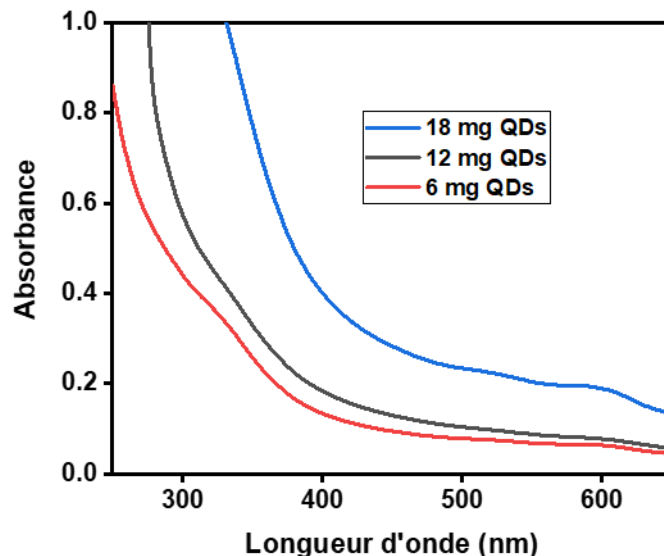


Figure 104 : Spectres d'absorption des eaux de lavages des échantillons MOF@QD synthétisés en fonction de la masse de QDs utilisées.

Tableau 9 : Pourcentages d'intégration des QDs dans les différents échantillons MOF@QD. La quantité de QDs correspond à la quantité en mmol d'unités InP.

Masse de QDs	A _{413nm}	Quantité d'InP initiale (mmol)	Quantité d'InP restante (mmol)	Quantités d'InP intégrée (mmol)	% d'intégration
18 mg	0,12	$4,0 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$	70
12 mg	0,175	$8,0 \cdot 10^{-2}$	$2,16 \cdot 10^{-2}$	$5,84 \cdot 10^{-2}$	73
6 mg	0,345	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$7,8 \cdot 10^{-2}$	65

Dans toutes les synthèses, la majorité des QDs du milieu réactionnel sont intégrés dans la structure (**Tableau 9**) avec des valeurs proches de 70% pour les trois échantillons. En prenant la masse obtenue pour les différents échantillons après synthèse, il est possible de donner une valeur de QDs incorporés en mmol par gramme de matériau. Ces valeurs sont confirmées par ICP (**Tableau 10**).

Tableau 10 : Détermination de la quantité d'InP en mmol par gramme de matériaux synthétisés.

Masse de QDs	Masse récupérée (g)	mmol d'InP/g de matériau	ICP	Désignation échantillon
18 mg	0,101	0,28	0,30	MOF@QD _{0,28}
12 mg	0,107	0,55	0,62	MOF@QD _{0,55}
6 mg	0,113	0,69	0,75	MOF@QD _{0,69}

Cette mesure permet de nommer les échantillons en fonction du mmol d'InP intégré par gramme de matériau. Dans la suite de ce travail, les échantillons seront référencés MOF@QD_x avec x la quantité de matière (en mmol) d'unités InP par gramme de matériau.

Une des premières observations effectuées après les différents lavages et les séchages est la couleur des différentes poudres. Les produits récupérés présentent des teintes roses sous lumière visible et une forte luminescence dans le rouge sous excitation UV_{365nm}.



Figure 105 : Photos des échantillons MOF-5@QDs synthétisés avec respectivement 0,1 ; 0,2 et 0,3 mL de suspension de QDs par méthode "bottle around the ship" sous lumière visible et sous UV_{365nm}.

Malgré les différents lavages, la poudre obtenue reste luminescente, ce qui permet de supposer que les QDs ne sont pas seulement liés en surface mais bien piégés dans la structure.

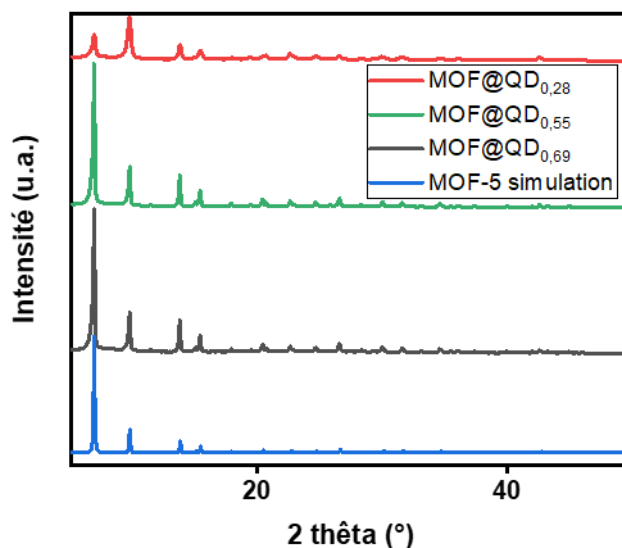


Figure 106 : Diffractogrammes des différents échantillons MOF@QD_x synthétisés comparés avec la fiche CCDC du MOF-5 (fichier edusif).

La poudre microcristalline obtenue est étudiée par DRX (**Figure 106**). Les pics de diffraction attestent l'obtention d'un matériau hybride MOF@QD avec la cristallinité du MOF-5. Les pics de diffraction des plans réticulaires (200), (220), (400) et (420) sont observés respectivement aux valeurs attendues de 6,8° ; 9,7° ; 13,7° et 15,4°. Pour le matériau contenant la plus grande quantité de QDs, les intensités des pics relatifs aux plans (200) et (220) sont inversées. Dans la littérature, cela correspond à un encombrement des pores dû à la présence de composés de zinc.

Afin d'identifier la présence de nouvelles espèces dans la porosité du MOF-5, des mesures de surface spécifique ont été réalisées par physisorption d'azote (**Figure 107**). Les différents isothermes sont de type I d'après la classification IUPAC, attestant le caractère microporeux des différents échantillons analysés.

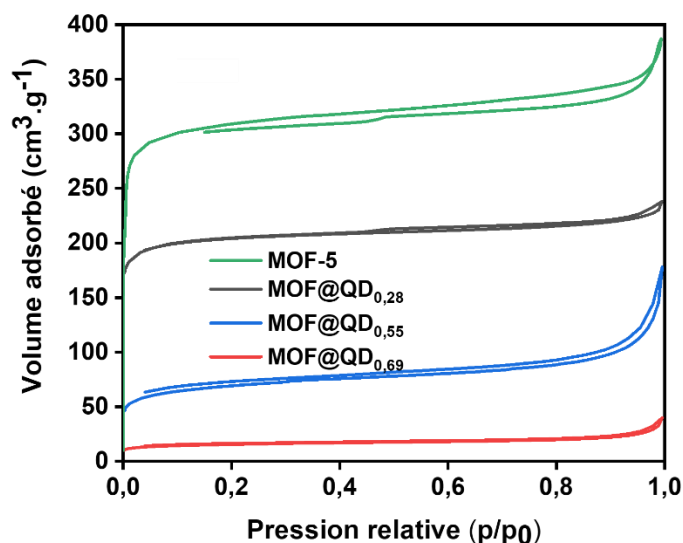


Figure 107 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote sur les échantillons MOF@QD_x synthétisés et comparés avec l'isotherme d'un MOF-5 classique synthétisé par la méthode de Tranchemontagne¹⁰⁴.

Plus la quantité en QDs insérés est importante, plus la surface spécifique des différents échantillons diminue (**Tableau 11**). La porosité est donc de plus en plus encombrée. Associées à la conservation de la luminescence des composés MOF@QD après plusieurs lavages, ces mesures semblent cohérentes avec l'encapsulation de QDs au sein de la matrice du MOF-5.

Tableau 11 : Récapitulatif des résultats BET et BJH des différents échantillons MOF@QDs synthétisés par méthode "bottle around the ship"

Echantillon	Surface spécifique par BET (m ² .g ⁻¹)	Taille des pores par BJH (nm)
MOF-5	940	4,5
MOF@QD _{0,28}	655	4,4
MOF@QD _{0,55}	234	4,3
MOF@QD _{0,69}	51	4,8

La quasi-totalité de la surface spécifique initiale du MOF-5 disparaît pour l'échantillon préparé avec la plus grande quantité initiale en QDs. Il est important de noter que la taille des pores, calculée à partir de la méthode BJH, n'est pas modifiée malgré l'augmentation de la quantité de QDs dans la synthèse. La taille reste inférieure à la taille d'un QD. Cette information montre que si les QDs sont encapsulés, ce n'est pas par une insertion directe dans la porosité du MOF une fois celui-ci synthétisé mais bien par formation de la matrice autour des QDs.

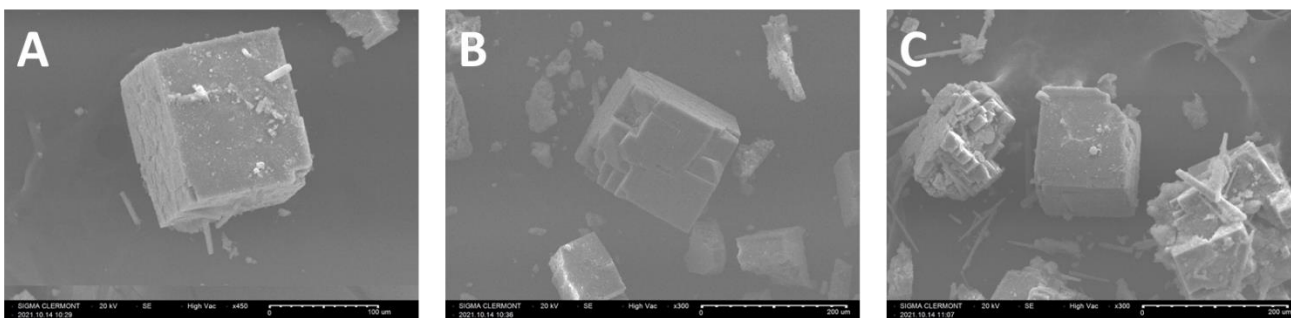


Figure 108 : Images MEB des échantillons MOF@QD_{0,28} (A), MOF@QD_{0,55} (B) et MOF@QD_{0,69} (C).

Les clichés MEB révèlent la présence de structures cubiques correspondant à l'organisation microscopique attendue pour un MOF-5 (**Figure 108**). Cependant, plus la quantité initiale en QDs est importante dans le milieu de synthèse, plus les structures présentent des défauts. Des fissures et même des microstructures différentes sont observées notamment pour l'échantillon MOF@QD_{0,69}. Par physisorption, il a été démontré que plus la quantité initiale en QDs dans le milieu de synthèse est importante, plus la quantité intégrée dans la structure est élevée. Cela signifie que les QDs créent de larges défauts dans la structure, ce qui fragilise considérablement l'ensemble et explique les phénomènes de désordre observés par microscopie.

Les propriétés optiques des différents matériaux sont ensuite évaluées. Des spectres d'émission sont enregistrés, à l'aide d'un porte-échantillon permettant de mesurer la luminescence pour une même quantité de poudre, à une longueur d'onde d'excitation de 375 nm (**Figure 109**).

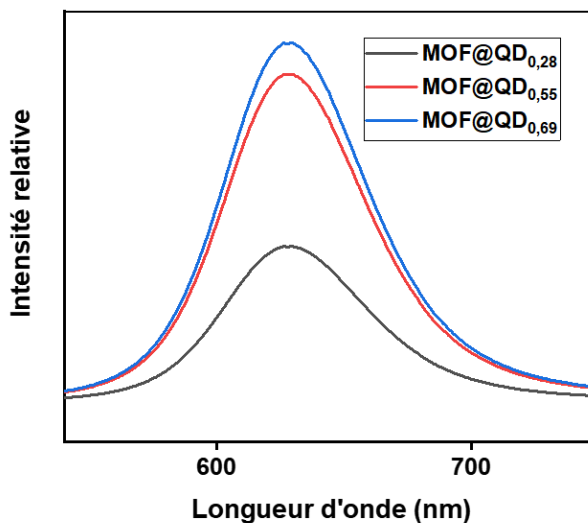


Figure 109 : Spectres d'émissions des échantillons MOF@QD_x synthétisés par méthode bottle around the ship, sous excitation à 375 nm.

Le maximum d'émission des différents échantillons est à 628 nm (contre 634 nm pour les QDs après échange de ligand). Une fois insérés dans les MOFs, les QDs présentent donc une luminescence légèrement décalée vers les basses longueurs d'onde. Les deux échantillons les plus chargés ont une intensité d'émission deux fois plus importante que l'échantillon MOF@QD_{0,28}. Cependant, l'intensité d'émission entre les deux échantillons les plus chargés n'est pas significativement différente. L'émission des échantillons tend vers un maximum d'intensité en fonction du taux de charge. Doubler la quantité de QDs en solution initialement ne double pas le l'intensité maximum d'émission. Dans le matériau le plus chargé, il peut se produire des phénomènes de ré-absorption ou d'agrégation ce qui expliqueraient la plus faible croissance de l'intensité.

Les PLQY des différents échantillons sont comparés afin de vérifier les hypothèses énoncées précédemment (**Tableau 12** et **Figure 110**).

Tableau 12 : PLQY mesurés à 365 nm sur les différents échantillons MOF@QDs préparés par la méthode bottle around the ship.

Echantillon	PLQY _{int,365nm} (%)	Coefficient d'absorption	PLQY _{ext,365nm} (%)
MOF@QD _{0,28}	13	0,32	4,2
MOF@QD _{0,55}	10	0,61	6,1
MOF@QD _{0,69}	8	0,90	7,2

Le rendement quantique interne diminue avec le taux de charge en QDs, et, au contraire, le coefficient d'absorption augmente. Le rendement quantique est plus important dans l'échantillon le moins chargé ce qui est corrélable avec le fait que les QDs sont plus éloignés les uns des autres. Cependant, la légère baisse du rendement quantique interne est compensée par l'augmentation du coefficient d'absorption, si bien que l'échantillon possédant le meilleur rendement quantique externe est celui le plus chargé (ce qui est cohérent avec les spectres présentés en **Figure 109**).

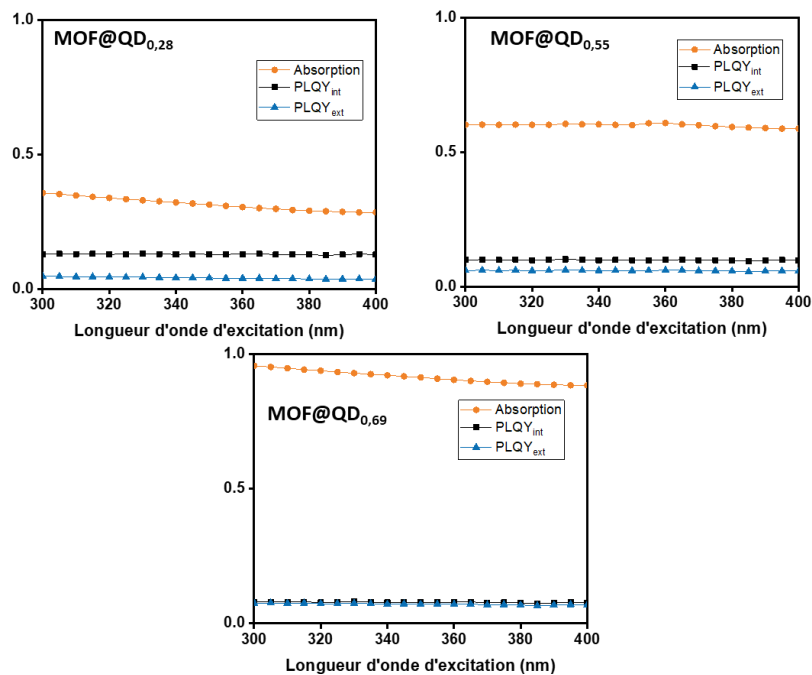


Figure 110 : Evolution de l'absorption, du PLQY_{int} et du PLQY_{ext} en fonction de la longueur d'onde d'excitation des différents échantillons MOF@QD_x synthétisés.

Dans cette partie, une méthode simple d'encapsulation de QDs InP/ZnS a été présentée en utilisant la technique d'encapsulation dite « *bottle around the ship* ». Cette méthode permet simplement d'encapsuler des QDs afin de profiter de leur luminescence à l'état solide. Si l'encapsulation a été mise en évidence à travers différentes analyses, les propriétés optiques restent cependant modestes. En effet, lors de l'échange de ligand et après encapsulation, les QDs voient leur rendement quantique de photoluminescence diminuer drastiquement. Il est impossible d'envisager des applications d'éclairage avec ce type de matériaux, cependant, des applications dans le domaine du marquage sont envisageables.

C. La méthode «*ship in the bottle*»

a. Modification du protocole de synthèse du MOF-5 : amélioration de la taille des pores.

La porosité du MOF-5 ne permet pas une encapsulation directe des QDs par capillarité, la taille moyenne des pores étant de 2 à 4 nm (**Chapitre I.B.b**). La méthode d'insertion dite « *ship in the bottle* » (**Figure 111**) consiste à insérer des particules directement dans la porosité d'une matrice présentant des tailles de pores suffisantes. L'avantage de cette technique est d'utiliser des QDs sans modifications post-synthèse qui conduisent à des détériorations des propriétés de luminescence, comme observé dans la partie précédente.

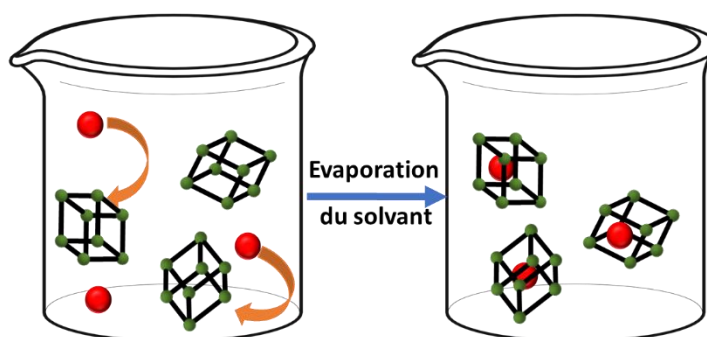


Figure 111 : Schématisation du principe d'encapsulation « *ship in the bottle* ». Préparation d'un MOF avec une porosité suffisamment importante pour pouvoir accueillir les QDs par capillarité.

Afin d'augmenter la taille des pores, la méthode de préparation du MOF-5 mésoporeux est inspiré des travaux de Ren *et al.*¹²⁶ dans lesquels un MOF-5 est préparé par voie

solvothermale en présence de bromure cétyltriméthylammonium (CTAB) qui joue le rôle d'agent structurant. Le MOF se construit alors autour du CTAB qui est retiré après différentes étapes de lavages afin d'induire une augmentation de la taille moyenne des pores (**Figure 112**). Afin d'apporter de la nouveauté dans la préparation de MOF-5 mésoporeux, les matériaux sont synthétisés à *température ambiante* en modifiant le protocole de Tranchemontagne *et al.* par la présence de CTAB

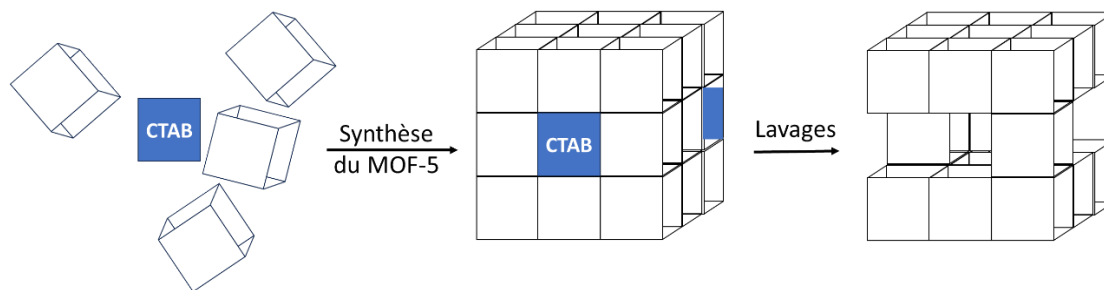


Figure 112 : Schéma résumant la synthèse de MOF-5 en présence de CTAB. Le MOF-5 s'assemble autour des micelles de CTAB, après les étapes de lavage, le MOF se retrouve avec des défauts mésoporeux au sein de la structure.

Pendant la préparation de la solution d'acide téréphtalique/triéthylamine, 0,1 à 0,3 éq. de CTAB sont dissous (**Tableau 13**). Le précurseur de zinc est ensuite additionné à la solution d'acide téréphtalique. Le reste du protocole reste similaire (temps de synthèse, lavages, séchages).

Tableau 13 : Récapitulatif des différents équivalents dans la préparation de MOF-5 mésoporeux (*x* prend la valeur 0,1/0,2 ou 0,3 dans la synthèse)

	Zn(OAc) ₂	H ₂ BDC	CTAB	Et ₃ N	DMF
Éq.	2,6	1	x	2	10 mL/mmol

Les différents échantillons préparés sont ensuite analysés afin de déterminer les modifications structurales apportées par le CTAB. Habituellement, les synthèses sont réalisées à partir de 0,285 g de Zn(OAc)₂.2H₂O et 0,085 g de H₂BDC. Les masses moyennes d'échantillons récupérées en fin de synthèses sont respectivement de 0,100, 0,90 g et 0,85 g pour les échantillons avec 0,1, 0,2 et 0,3 équivalents de CTAB.

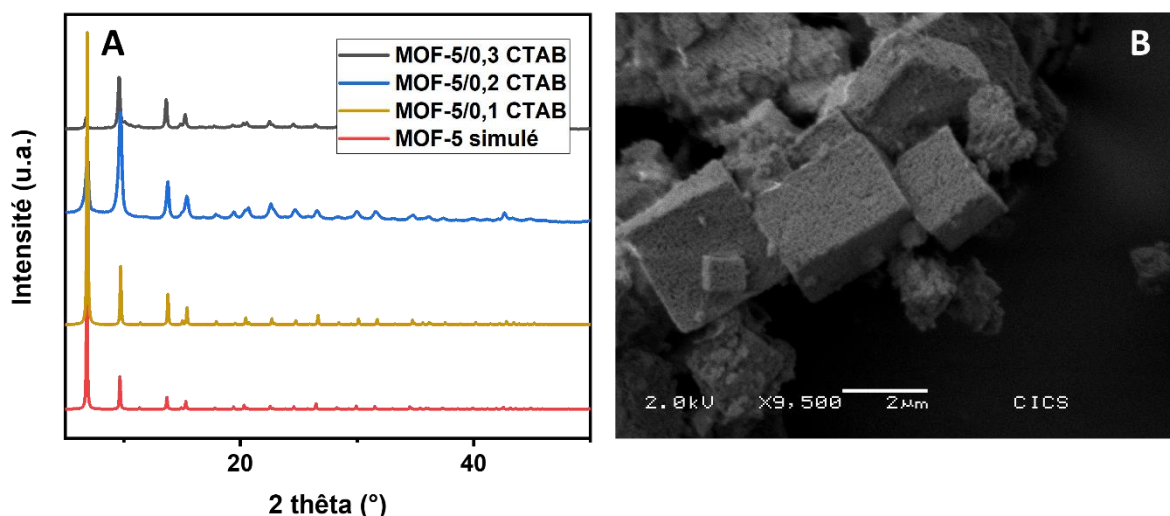


Figure 113 : Diffractogrammes des différents MOF-5 mésoporeux synthétisés comparés au diffractogramme simulé du MOF-5 (A). Image MEB de l'échantillon MOF-5/0,3 CTAB (B).

Les diffractogrammes (**Figure 113.A**) enregistrés sur les échantillons MOF-5/CTAB, présentent les pics de diffraction des plans (200), (220), (400) et (420) respectivement aux valeurs $2\theta = 6,8^\circ$; $9,7^\circ$; $13,7^\circ$ et $15,4^\circ$. Si l'échantillon synthétisé avec le moins de CTAB présente un diffractogramme superposable à celui simulé, plus la quantité initiale de CTAB dans la synthèse augmente, plus les intensités relatives des pics de diffractions des plans (200) et (220) s'inversent. Cependant, malgré cette différence, les diffractogrammes correspondent toujours au MOF-5.

Les images MEB des MOF-5/CTAB enregistrées (**Figure 113.B**) présentent des morphologies cubiques, classiques du MOF-5. Cependant, la présence de CTAB dans la synthèse semble induire la formation d'une nouvelle porosité. En effet, les clichés montrent des surfaces avec des aspérités évidentes contrairement aux surfaces lisses habituellement obtenues lors des synthèses classiques de MOF-5. La taille des pores est cependant difficilement mesurable au microscope. Afin de démontrer le bon fonctionnement de la synthèse, les MOFs sont ensuite analysés en physisorption d'azote afin de déterminer les nouvelles surfaces spécifiques ainsi que les porosités.

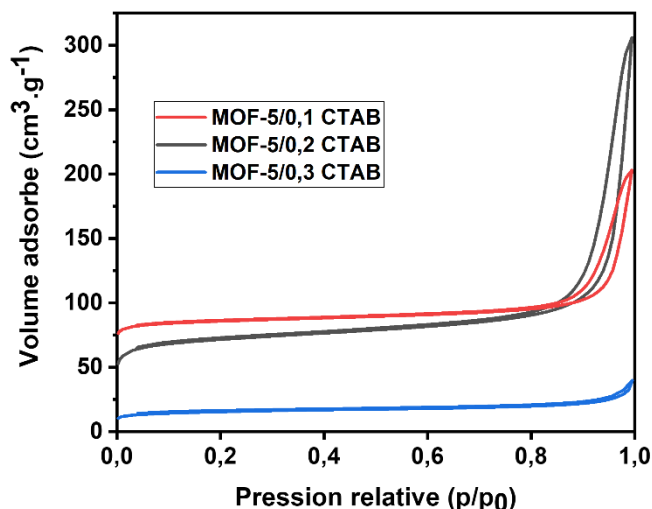


Figure 114 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote des échantillons MOF-5/CTAB.

Les isothermes présentent un type I selon la classification IUPAC. Plus le taux de CTAB dans la synthèse est élevé et plus la surface spécifique du MOF diminue ce qui signifie que la porosité se bouche ou que la taille des pores augmentent, diminuant le taux de microporosité au sein de la structure. Le décrochement au niveau de la désorption montre cependant la présence d'une mésoporosité. Les analyses BET et BJH sont données dans le **Tableau 14**.

Tableau 14 : Analyses BET et BJH (désorption) sur les échantillons MOF-5/CTAB.

Echantillon	BET (m ² /g)	BJH (nm)
MOF-5/0,1 CTAB	329	20
MOF-5/0,2 CTAB	233	21
MOF-5/0,3 CTAB	50	48

Les surfaces spécifiques mesurées sont toutes inférieures au 1000 m².g⁻¹ obtenues avec le MOF-5 seul. L'augmentation du taux de CTAB diminue les surfaces spécifiques. Concernant les valeurs d'ouvertures des pores, la méthode BJH donne des valeurs toutes supérieures à la taille des QDs (de 20 à 48 nm). Ces tailles de pore sont du même ordre de grandeur que les valeurs rapportées dans la publication de Ren *et al.* Cependant, la synthèse à cette fois-ci a été réalisée à température ambiante et non par voie solvothermale, et en seulement 2,5 heures.

Les images MEB associées à la physisorption permettent d'attester de la présence de mésoporosité au sein de la structure avec des tailles suffisantes permettant l'encapsulation de QDs.

b. Préparation des matériaux hybrides MOF-5@QD

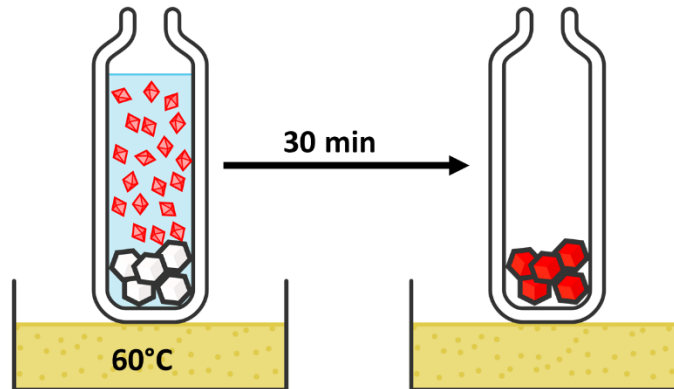


Figure 115 : Schématisation du procédé "ship in the bottle" utilisé pour l'encapsulation de QDs InP/ZnS dans les MOF-5.

L'encapsulation des QDs dans les MOFs mésoporeux s'effectue par capillarité en retirant le solvant dans lequel sont plongés les MOFs et les QDs (**Figure 115**). La préparation du matériau hybride MOF@QD par méthode « *ship in the bottle* » se déroule selon les étapes suivantes :

- 0,1 g de MOFs sont placés dans un pilulier de 10 mL
- Une solution avec 0,3 mL d'une suspension de QDs à 60 g.L^{-1} et 5 mL de chloroforme est préparée et injectée dans le pilulier avec le MOF
- Le pilulier est placé dans un bain de sable à 60°C jusqu'à évaporation totale du solvant
- Le matériau luminescent rouge final est lavé trois fois avec du chloroforme (10 mL, dispersion à l'aide d'un bain à ultrasons) à l'aide de la centrifugeuse (11000 rpm/10 min)
- Le matériau est séché à l'étuve à 80°C pendant une nuit

Un échantillon de référence a été préparé avec un MOF-5 synthétisé sans CTAB. La notation des échantillons pour le reste de l'étude sera « MOF@QD/x » avec x la quantité de CTAB en équivalent molaire ajouté pendant la synthèse.

c. Caractérisations morphologiques et propriétés de luminescence

La poudre obtenue après les différentes étapes de synthèse, présente une couleur rouge beaucoup plus intense que celle obtenue avec les matériaux préparés par méthode « *bottle around the ship* » (**Figure 116**). Sous excitation UV à 365 nm, la luminescence de ces poudres se caractérise par une émission rouge intense. Les étapes de lavage n'ont pas diminué la luminescence du matériau hybride final, ce qui montre que les QDs ne sont pas simplement déposés en surface du MOF mais ont été bien intégrés à l'intérieur de la structure. Concernant la tentative d'insertion de QDs dans le MOF-5 préparé sans CTAB, aucune couleur rouge ni luminescence n'est observable après les différentes étapes de lavage. Ces premiers indices soulignent l'importance du CTAB dans la préparation des MOFs, permettant d'obtenir une porosité de taille plus importante dans le but d'incorporer des QDs InP/ZnS. La suite de cette étude se portera donc sur les MOFs ayant été synthétisés en présence de CTAB.



Figure 116 : Photos des échantillons MOF@QD/CTAB sous lumière visible et sous UV_{365nm}.

Les eaux de lavages ne présentaient aucune luminescence après les différents passages à la centrifugeuse. La quantité de QDs intégrée est donc la même pour chacun des échantillons. Dans chacun des échantillons, 18 mg de QDs ont été incorporés dans la structure du MOF.

Les échantillons ont ensuite été analysés par DRX et microscopie afin de déterminer si l'insertion de QDs a entraîné des modifications structurales et morphologiques.

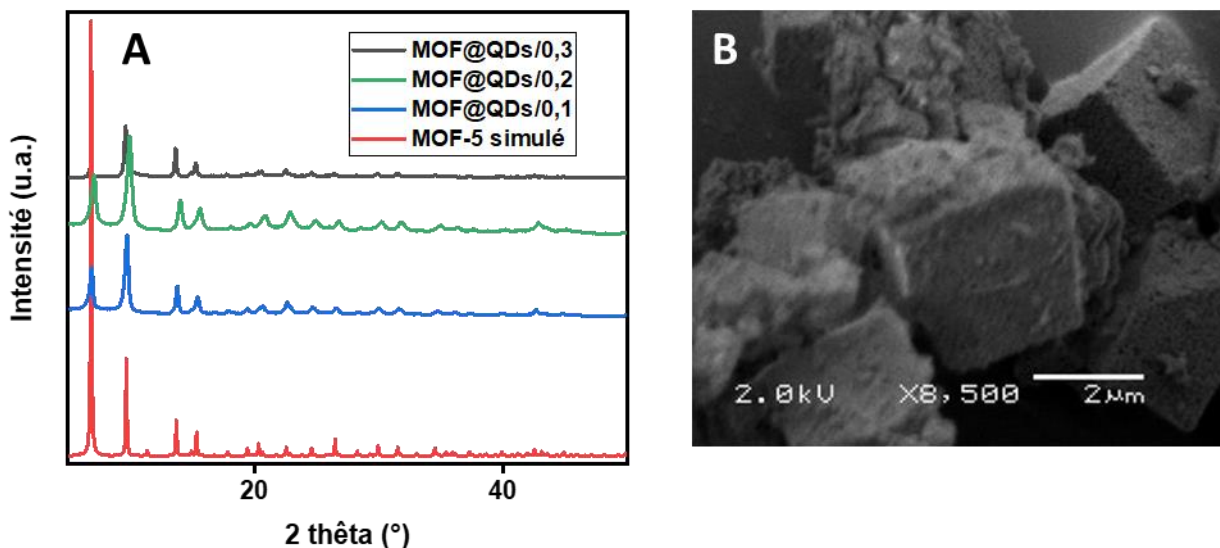


Figure 117 : Diffractogrammes enregistrés sur des échantillons MOF@QDs/CTAB et comparés au diffractogramme du MOF-5 simulé du fichier ICDD (A). Image MEB de l'échantillon MOF@QDs/0,3 (B).

Les diffractogrammes enregistrés des différents échantillons MOF@QDs/CTAB (**Figure 117.A**) ne montrent aucune différence notable par comparaison aux échantillons synthétisés sans QDs. Il y a simplement un léger décalage des pics de diffraction pour l'échantillon MOF@QDs/0,3 vers les bas angles (2°) qui n'est pas expliqué. Les images de microscopie dévoilent les mêmes morphologies que celles obtenues sans QDs. La porosité du MOF grâce au CTAB est toujours apparente. Les QDs ne peuvent pas être visibles à cette résolution en surface des MOFs (**Figure 117.B**). L'incorporation des QDs dans la structure du MOF ne semble pas modifier cette dernière.

La valeur des surfaces spécifiques des différents échantillons est mesurée afin de déterminer l'évolution de cette dernière après l'insertion des QDs (**Figure 118**).

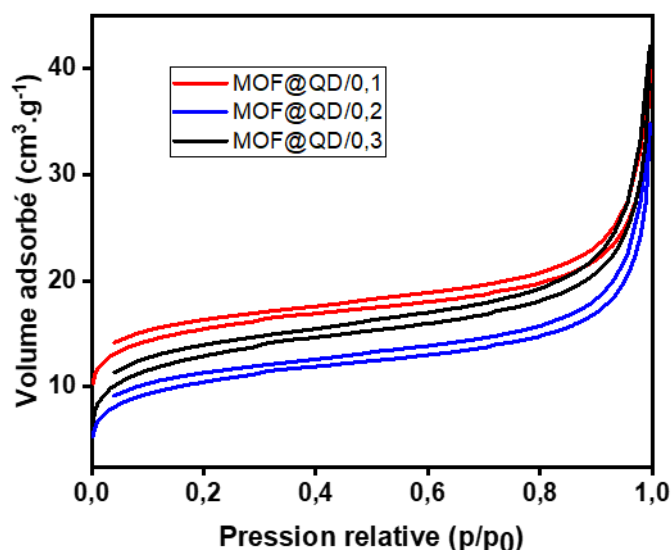


Figure 118 : isothermes d'adsorption et de désorption des échantillons MOF@QD/CTAB.

Les isothermes correspondent toujours à un type I selon la classification IUPAC. Cependant, les valeurs de surfaces spécifiques ont fortement diminué après l'insertion des QDs (**Tableau 15**). Ces diminutions peuvent s'expliquer par l'insertion des QDs dans la porosité des matériaux, qui obstruent totalement les différents pores. La mesure de la surface spécifique permet de conclure sur la bonne encapsulation des QDs au sein des MOFs.

Tableau 15 : Comparaison des valeurs de surfaces spécifiques mesurées par BET pour les échantillons MOF@QD/CTAB avant et après insertion.

Echantillon	BET avant insertion (m ² /g)	BET après insertion (m ² /g)
MOF-5/0,1 CTAB	329	52
MOF-5/0,2 CTAB	233	45
MOF-5/0,3 CTAB	50	27

Les spectres d'émission et les valeurs des PLQY des différentes poudres ont été enregistrés à l'aide d'un porte échantillon permettant d'étudier les propriétés optiques pour une même quantité de poudre, à une longueur d'onde d'excitation de 375 nm afin de déterminer les propriétés optiques des différents matériaux obtenus (**Figure 119**).

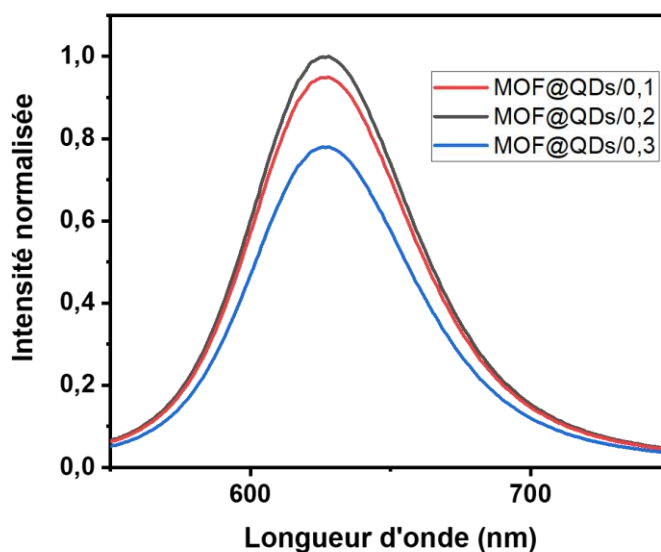


Figure 119 : Spectres d'émission des échantillons MOF@QDs/CTAB enregistrés à 375 nm.

Le maximum d'émission des trois échantillons est à 626 nm. L'émission du matériau hybride est donc légèrement décalée vers les grandes longueurs d'onde par rapport aux QDs en suspension (624 nm). Les échantillons avec respectivement 0,1 et 0,2 éq. de CTAB présentent une intensité d'émission similaire. Le maximum d'intensité diminue simplement de 5% entre ces deux échantillons, ce qui n'est pas très significatif. Cependant, pour l'échantillon ayant été préparé avec la plus grande quantité de CTAB, l'intensité d'émission chute de 22%. Ce phénomène est expliqué par la disparition de porosité au sein de la structure, ce qui a pour conséquence de piéger les QDs plus proche les uns des autres, ce qui génère des phénomènes d'agrégation qui diminuent considérablement l'émission des QDs InP/ZnS.

Tableau 16 : Résultats des mesures de rendements quantique effectuées sur les échantillons MOF@QDs/CTAB à 365 nm.

Echantillon	PLQY _{int}	Coef. Abs.	PLQY _{ext}
MOF@QDs/0,1	22	0,71	15,6
MOF@QDs/0,2	22	0,82	18,0
MOF@QDs/0,3	15	0,82	12,3

La mesure des rendements quantique permet de valider les hypothèses formulées par l'analyse des spectres d'émission (**Tableau 16 et Figure 120**). En effet la quantité de QDs intégrée semble similaire dans les trois différents échantillons puisque les coefficients d'absorption des différents matériaux sont plus ou moins du même ordre de grandeur. Cependant, pour l'échantillon préparé avec le plus de CTAB, le rendement quantique interne à 365 nm est inférieur aux autres échantillons (15% contre 22% pour les deux premiers échantillons). Cette baisse peut être expliquée par des phénomènes d'agrégation entre QDs InP/ZnS trop proches au sein de la structure.

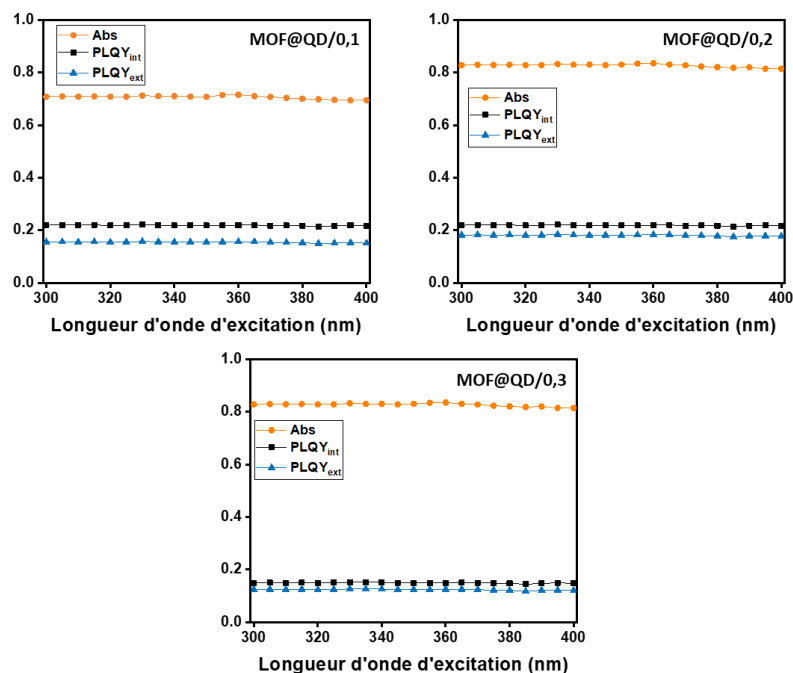


Figure 120 : Evolution de l'absorption, du PLQY_{int} et du PLQY_{ext} en fonction de la longueur d'onde d'excitation des différents échantillons MOF@QD/CTAB synthétisés.

Contrairement aux matériaux synthétisés par méthode « *bottle around the ship* », la porosité est assez grande pour accueillir les QDs. Cependant, il est en principe aussi possible de relarguer ces QDs dans le temps en présence de solvant. Pour cela l'effet de relargage a été quantifié en mesurant l'évolution de l'émission de l'échantillon MOF@QD après plusieurs heures passées dans le chloroforme. 0,100 g de poudre MOF@QD/0,3 sont placés dans 10 mL de chloroforme pendant plusieurs heures. Pour chaque point de mesure, la poudre a été relavée par centrifugation et séchée puis le spectre de luminescence est enregistré (Figure 121).

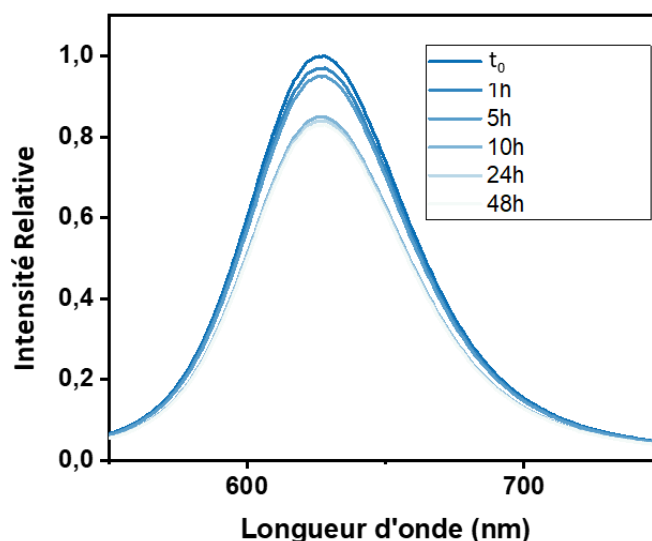


Figure 121 : Evolution des spectres de luminescence ($\lambda_{ex} = 375 \text{ nm}$) de l'échantillon MOF@QDs/0,3 après plusieurs heures passées dans le chloroforme.

L'intensité d'émission de l'échantillon MOF@QDs/0,3 diminue au cours du temps en présence de chloroforme. Cela confirme notre hypothèse selon laquelle les QDs peuvent entrer dans la structure mais peuvent aussi en sortir. Cependant, après 10 h dans le chloroforme, une limite semble atteinte, une faible diminution ultérieure étant observée pour les temps plus longs (l'intensité de luminescence chute de 5 % après 10 heures et 22% après 48 h).

D. Conclusion

Dans ce chapitre, deux méthodes simples d'encapsulation de QDs InP/ZnS permettant l'obtention d'une luminescence des QDs à l'état solide ont été mises en œuvre.

La première technique consiste à synthétiser le MOF autour des QDs. Pour cela, un échange de ligand a été proposé afin de disperser les QDs dans le DMF, qui est le solvant de synthèse du MOF. Cette étape est cependant contraignante car les rendements quantiques de photoluminescence des QDs après échange sont plus faibles. Cependant, la synthèse du MOF s'effectue facilement, à température ambiante, en 2,5 heures autour des QDs. Le matériau final présente une luminescence rouge à l'état solide.

La deuxième technique consiste à synthétiser un MOF avec une porosité plus importante afin d'intégrer les QDs dans la structure par capillarité. Pour cela, une modification du protocole de synthèse a été proposée afin de synthétiser des MOF-5 à température ambiante en présence de CTAB, qui joue le rôle d'agent structurant et permet la formation de mésoporosité. L'intégration des QDs dans la structure se fait simplement par évaporation du solvant. Le matériau final obtenu est aussi luminescent à l'état solide avec une luminescence plus importante que les matériaux préparés selon la première méthode.

Si la deuxième technique semble plus intéressante pour obtenir de meilleures propriétés optiques, il est à noter que les matériaux préparés avec la méthode « *bottle around the ship* » ne présentent pas de relargage dans le temps en présence de solvant. Cette technique permet d'obtenir des matériaux luminescents à l'état solide avec de moins bonnes propriétés optiques, mais montrant de plus grandes surfaces spécifiques, ce qui peut être intéressant dans des domaines de détection ou bien encore, avec d'autres types de QDs (par exemple pour la catalyse). Malgré le phénomène de relargage avec le temps, la deuxième technique permet d'encapsuler facilement des nanomatériaux dans des matrices et permet d'obtenir de meilleures propriétés optiques. Cela peut être intéressant pour préparer des films luminescents en silicone par exemple. En effet, les QDs fonctionnalisés avec l'OLAm de surface ne peuvent être dispersés dans ce genre de polymère. Cependant, les matrices comme les MOFs sont facilement dispersées dans ces milieux.

Ces techniques d'encapsulation ont été testées sur des QDs, qui sont des objets nanométriques. Il serait envisageable d'encapsuler tous types d'objets nanométriques à partir de ces méthodes en choisissant la plus pertinente en fonction de l'application visée (catalyse, détection, protection, dispersion...).

V. Applications de quantum dots à base de phosphore d'indium pour la photodépollution

A. Introduction

Le développement des activités humaines (industrielles, agricoles...) sont sources de nombreux types de pollutions (eaux usées, pesticides, médicaments, composés organiques volatils...). Ces pollutions ont des impacts énormes sur l'environnement, la santé et la société¹⁷⁰. Dans les rapports les plus récents, on considère que dix millions de morts sont dus chaque année à la pollution de l'air ou de l'eau. Le traitement de ces pollutions se présente donc comme l'un des enjeux majeurs du 21^{ème} siècle¹⁷¹. Pour répondre à ces problématiques, la dégradation photocatalytique des polluants a suscité beaucoup d'intérêt^{172,173}. Cependant, les principaux catalyseurs utilisés de nos jours (TiO_2 , ZnO , WO_3 ...) ¹⁷⁴ absorbent principalement dans l'UV et ne permettent pas de tirer pleinement profit de la totalité du spectre solaire. Développer des photocatalyseurs avec un spectre d'absorption plus large dans le visible permettrait d'améliorer les efficacités de photodépollution. Le catalyseur le plus utilisé et le plus décrit dans la littérature pour des applications en photocatalyse est le dioxyde de titane (TiO_2). Cependant, le TiO_2 absorbe principalement dans l'UV et très peu dans le visible, ce qui rend son utilisation limitée, contrairement aux QDs InP qui présentent une forte absorption dans le visible (**Figure 122.A et Figure 122.B**).

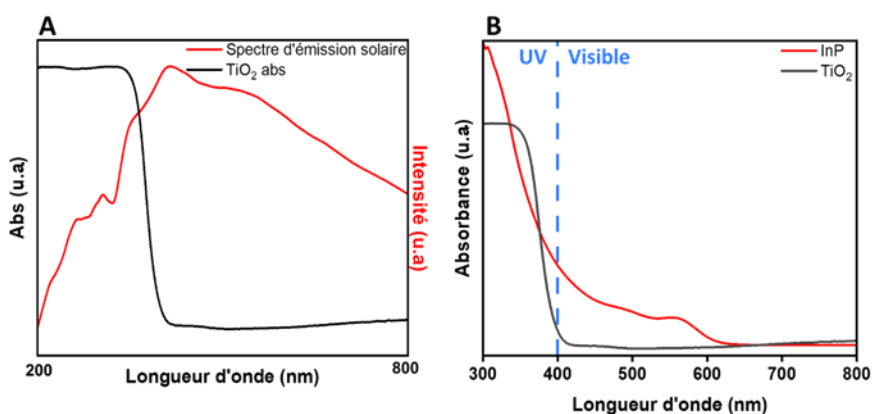


Figure 122: Comparaison entre le spectre d'absorption du TiO_2 et le spectre d'émission solaire (A). Comparaison entre le spectre d'absorption du TiO_2 et de InP (B).

Dans la partie précédente, les QDs InP ont été étudiés pour leurs propriétés optiques à l'état solide. Nous avons discuté dans la partie bibliographique de l'importance des ligands de surface d'un QDs pour favoriser sa capacité à extraire les porteurs de charges plutôt qu'à les recombinaison. Dans cette partie, des QDs de type InP « cœur simple » pour une utilisation en photodépollution de l'air et de l'eau seront présentés. La synthèse de QDs utilisés sera la même que celle présentée dans le Chapitre II. Aucune coquille de ZnS ne sera préparée car ici le but n'est pas de favoriser la recombinaison radiative.

Dans un premier temps, l'échange de ligands de surface permettant d'exacerber l'extraction des porteurs de charge et de disperser les QDs InP dans l'eau (OLA par S^{2-}) sera présenté. Les QDs obtenus seront caractérisés et les résultats en photodépollution de l'eau seront présentés sur deux polluants modèles : l'acide caféique et l'acide 4-hydroxyphénylacétique. Ces deux molécules ont été choisies premièrement pour leur facilité d'utilisation (faibles prix, toxicité). Ces polluants ne sont pas très dangereux seuls en faible concentration mais font partie des molécules très présentes dans ce que l'on appelle l'effet cocktail (effets néfastes engendrés par la présence de plusieurs espèces chimiques en coexistence).

Enfin, les résultats et le mode opératoire étudiés pour la photodépollution du formaldéhyde en phase gaz seront présentés. Le formaldéhyde fait partie des polluants que l'on retrouve le plus dans l'air à l'intérieur des locaux d'habitation ou professionnels (décoration d'intérieur, produits d'entretiens, fumée de tabac, bougies...). Il est dangereux pour des expositions aiguës et chroniques engendrant des irritations oculaires et des voies respiratoires (valeurs limites d'exposition professionnelle (VLEP) de 8h à 0,5 ppm soit $0,6 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ou 15 minutes à 1 ppm soit $1,23 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ selon la directive (UE) 2019/983). Il est considéré comme cancérigène (groupe 1, cancérogène de catégorie 3).

Ces études ont été réalisées en collaboration avec Dr. M. Sleiman et Matea Matic (stagiaire master de l'université de Split) de la thématique « Photochimie, Réactivité et Environnement » (PRE), appartenant à l'équipe « Photochimie » de l'ICCF. La thématique PRE possède une expertise en photodégradation des polluants et les équipements adéquats pour mener à bien ces études.

B. L'échange de ligands pour une dispersion dans l'eau

Pour pouvoir utiliser les QDs dans un milieu aqueux, il faut échanger l'OLA de surface par des ligands hydrophiles. Dans la littérature, il existe plusieurs protocoles utilisant des ligands organiques ou inorganiques permettant la dispersion des QDs dans des milieux aqueux. Pour une application en photocatalyse, les ligands possédant des longues chaînes carbonées sont exclus car ils tendent à isoler le QD du milieu extérieur. Un ligand plus court avec des niveaux d'énergies proches des bandes de valence et de conduction des QDs InP est plutôt recherché car il permet d'extraire facilement les porteurs de charges. D'après la littérature, le ligand inorganique S^{2-} répond parfaitement à tous ces critères¹⁷⁵. Le protocole d'échange de l'OLA par S^{2-} est résumé dans la **Figure 123**.

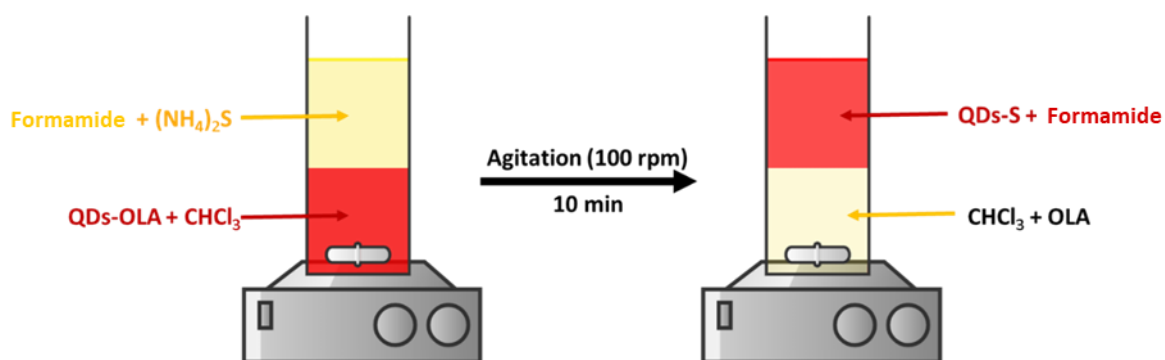


Figure 123: Schéma de la procédure d'échange de ligands utilisée.

Pour une suspension de 5 mL de QDs dans le chloroforme à $0,2 \text{ g.L}^{-1}$, 100 μL d'une solution de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (solution commerciale d'une concentration de $2,89 \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'eau) et 5 mL de formamide sont ajoutés. Un système biphasique est formé avec le chloroforme contenant les QDs dans la phase inférieure et le formamide dans la phase supérieure. Le mélange est agité à 1000 rpm pendant dix minutes jusqu'à obtenir une phase organique totalement limpide (**Figure 124**). Le suivi de cette réaction est visuel, lorsque la phase chloroforme devient incolore et la phase formamide devient rouge, l'agitation est arrêtée. Ensuite, la phase organique est séparée à l'aide d'une ampoule à décanter. La phase aqueuse est lavée deux fois avec de l'acétone (25 mL) et les QDs sont purifiés par centrifugation et re-dispersion (par ultrasons) à l'aide d'un mélange 1/3 (v/v) eau/acétone afin d'enlever l'excédent d'ions sulfure n'ayant pas réagi. Les QDs sont ensuite dispersés dans 5 mL d'eau pour être utilisés

dans la suite des études. Lorsque cette dispersion est mise en présence de CHCl_3 (**Figure 124**), on n’observe aucune couleur rouge caractéristique des QDs dans la phase organique.

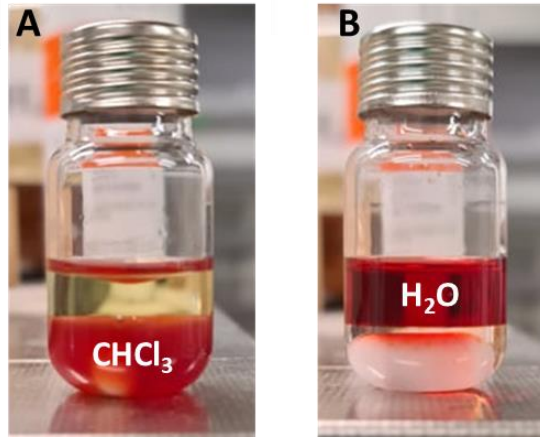


Figure 124: photographie des flacons avant échange de ligands (A) et après échange de ligands (B).

Les QDs issus de cet échange de ligands ont ensuite pu être caractérisés avec différentes techniques d’analyses. Les QDs forment une suspension colloïdale stable dans l’eau et aucun dépôt de QDs n’est observable même après plusieurs mois. En mesurant le potentiel zêta, on obtient -33.9 mV (moyenne sur trois mesures différentes). Cette mesure de potentiel coïncide avec l’échange de ligands par S^{2-} qui est chargé négativement, contrairement à l’OLA, qui est un ligand neutre (**Figure 125.A**).

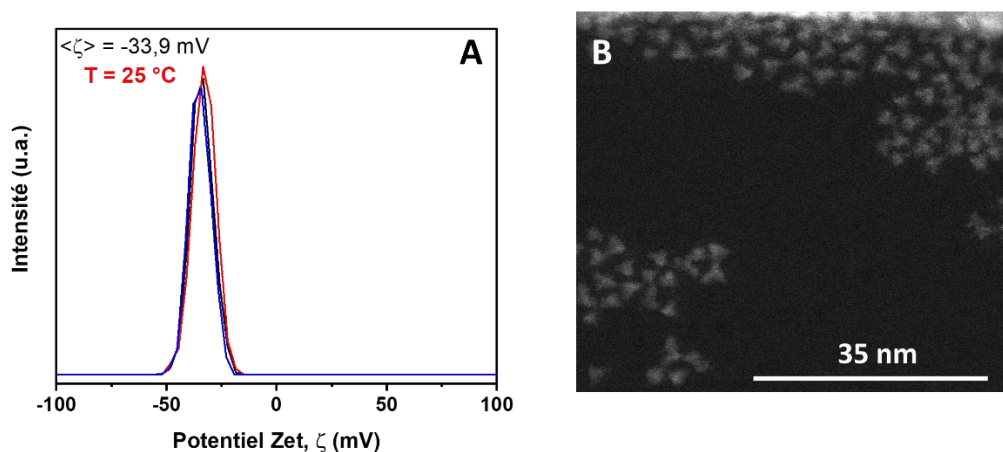


Figure 125: Potentiel zêta obtenu sur 3 mesures différentes d’une même suspension de QDs dans l’eau après échange de ligands (A) et image MET de QDs InP après échange avec S^{2-} (B).

La microscopie électronique à transmission (**Figure 125.B**) permet de conclure que les QDs InP ne sont pas modifiés après échange de ligands et conservent leur forme tétraédrique. Enfin, un diffractogramme et une mesure du spectre d'absorption des QDs en solution aqueuse ont été enregistrés. Après échange de ligands, il n'y a aucune modification de la structure zinc blende des QDs. La mesure de l'absorbance montre que le pic excitonique se situe toujours à 574 nm et n'est pas modifié après l'échange. De plus, cette mesure montre que les QDs absorbent dans une grande partie du visible (jusqu'à 620 nm), ce qui nous sera utile par la suite pour les expériences de photocatalyse. L'échange de ligand n'a donc aucun impact sur la structure et les propriétés d'absorption du QD (**Figure 126**).

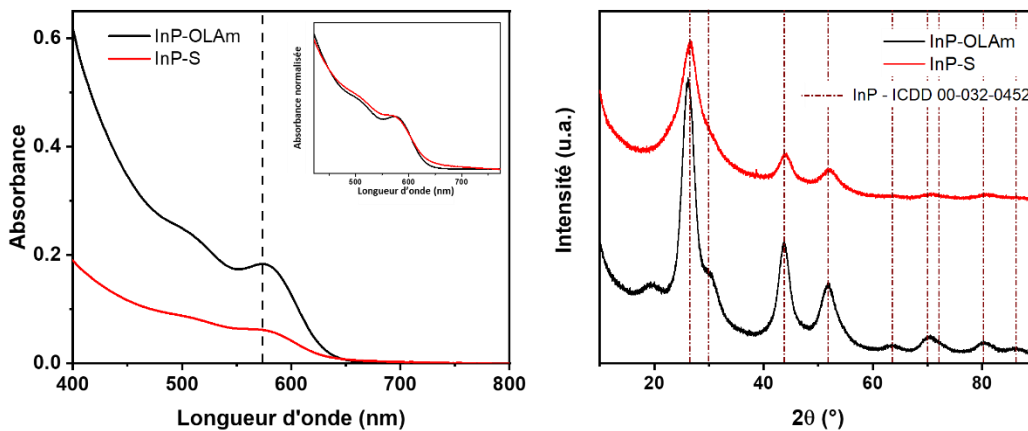


Figure 126: Spectres d'absorption des QDs avant échange (InP-OLAm, 0,2 g.L⁻¹ dans le chloroforme) et après échange (InP-S, 0,2 g.L⁻¹ dans l'eau) (A). Diffractogrammes sur poudre des QDs avant et après échange (B).

La concentration des suspensions de QDs est déterminée en évaporant un volume connu de suspension et en pesant la masse de QDs séchés. Cette concentration massique n'est pas fixe et dépend du pourcentage d'échange réalisé (souvent proche de 100%), de la concentration initiale de la suspension de QDs dans le chloroforme, de la perte au niveau de l'étape de lavage... Cette mesure est cependant nécessaire afin d'utiliser toujours la même quantité de QDs dans les expériences de photocatalyse. La suspension de QDs est toujours diluée de manière à obtenir une concentration massique totale de 2 g.L⁻¹ après échange.

C. Photodépollution de l'eau : étude sur l'acide hydroxyphénylacétique (HPAA) et l'acide caféique (CA)

a. Montage expérimental

Le montage expérimental utilisé pour les expériences de photo-dépollution de l'eau est présenté dans la **Figure 127.A**.

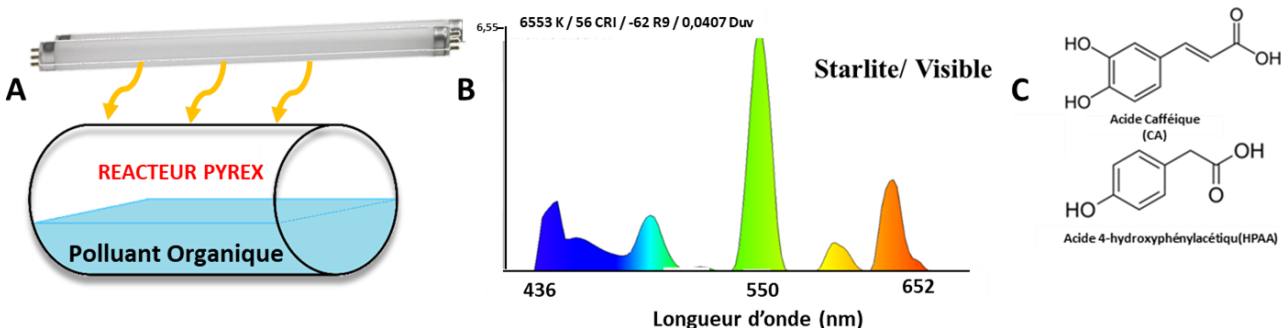


Figure 127: Schéma du protocole expérimental utilisé pour les expériences de photo-dépollution de l'eau (A), spectre d'émission de la lampe solaire utilisée (B) et structure de CA et de HPAA (C).

Dans un pilulier en verre n'absorbant pas la lumière visible, 10 mL d'un mélange de 0,6 mg de polluant organique (HPAA ou CA, concentration totale de 60 mg.L⁻¹, structure détaillée dans la **Figure 127.C**) et 0,53 ou 0,106 mg de QDs échangés (concentration totale de 53 mg.L⁻¹ ou 106 mg.L⁻¹ respectivement) dans de l'eau sont placés 24 cm en dessous d'une lampe solaire (Starlite, 30 W, spectre présenté dans la **Figure 127.B**). Le mélange est laissé sous la lampe allumée et des prélèvements sont effectués à t_0 , au bout d'une et deux heures pour évaluer l'avancement de dégradation des polluants. Les prélèvements sont analysés par chromatographie en phase liquide (HPLC : High performance liquid chromatography) munie d'un détecteur à barrette de diodes (DAD). En évaluant l'évolution de l'aire sous les pics correspondant aux polluants sur le chromatogramme, il est possible de déterminer le pourcentage de composé dégradé dans la solution. Des analyses de référence (blancs) sont effectués au préalable en effectuant des prélèvements sur des solutions ne contenant que les polluants organiques. Les résultats de décomposition des polluants sont comparés en utilisant plusieurs paramètres différents comme avec ou sans QDs, avec ou sans lampe, en faisant varier la distance lampe/pilulier, en utilisant un autre catalyseur (TiO₂)...

b. Résultats

Dans un premier temps, des étalonnages sur le chromatographe sont effectués afin de déterminer le temps de rétention des polluants. L'appareil utilisé est un Shimadzu NEXERA XR LC-20AD relié à un détecteur Shimadzu prominence DAD (*diode array detector*) avec longueur d'onde d'absorbance réglable. La colonne utilisée est une Macherey Nagel, C18 EC (*end capped*) avec une phase Nucleodur, d'une longueur de 25 cm pour 4,6 mm de diamètre. La phase mobile consiste en un mélange d'acétonitrile (ACN) et d'eau, en mode gradient d'élution (**Annexe C.1**). La longueur d'onde de détection est fixée en fonction du maximum de la longueur d'onde d'absorption du composé étudié (324 nm pour le CA et 276 nm pour le HPAA). Dans ces conditions le CA a un temps de rétention de 6,40 min et le HPAA de 7,30 min (**voir Annexe C.2 et C.3**).

Nous avons comparé les résultats de photo-dépollution du HPAA et du CA avec 53 mg.L⁻¹ et sans QDs sous irradiation. Les piluliers sont placés sous la lampe et après 2 h et 4 h d'irradiation, 0,1 mL de la solution est prélevé et analysée en HPLC afin de déterminer la concentration de polluants restant. En comparant l'aire sous le pic des deux analytes avant et après irradiation, on peut donc définir un pourcentage de polluant décomposé en fonction du temps et des conditions expérimentales (**Figure 128.A**).

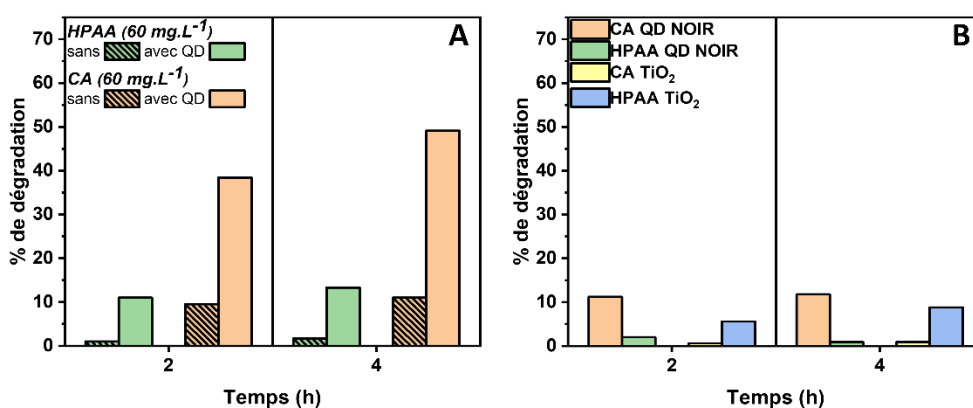


Figure 128: Pourcentage de dégradation du CA et HPAA (60 mg.L⁻¹) sans et avec QDs InP (53 mg.L⁻¹) sous irradiation solaire (A) et pourcentage de dégradation du HPAA et CA dans en présence de QDs InP (53 mg.L⁻¹) dans le noir et en présence de TiO₂ (53 mg.L⁻¹) sous irradiation (B).

Après 2 h sous irradiation, sans QDs, il y a une légère décomposition de HPAA et de CA qui est respectivement de 1% et 9,5%, et qui augmente légèrement atteignant 1,7% et

11% après 4 h d'irradiation. Cette légère décomposition, qui est souvent décrite dans les expériences de photo-dépollution dans la littérature, est associée à une décomposition thermique ou photochimique sans catalyseur des polluants¹⁷⁶. Cependant, on observe qu'en présence de QDs InP, les rendements de décomposition augmentent pour les deux polluants étudiés. Après 2 h d'irradiation, le pourcentage de décomposition de HPAA et de CA atteint, respectivement, 11% et 38%. Après 4 h d'irradiation, la décomposition augmente encore atteignant des valeurs de 14% et 49% pour le HPAA et le CA.

Afin d'exclure que la dégradation observée soit une simple catalyse de surface, deux autres expériences ont été menées. La première expérience consiste en l'étude d'une même solution de HPAA ou CA (60 mg.L^{-1}) en présence de QDs InP (53 mg.L^{-1}), mais dans le noir, afin de vérifier le rôle de la lumière dans la décomposition des polluants en présence de QDs. La deuxième consiste à réaliser l'irradiation en présence de TiO_2 qui n'absorbe pas la partie visible de la lumière solaire.

Après 4 h dans le noir, moins de 10% des contaminants ont été dégradés en présence de QDs InP (**Figure 128.B**). Ces valeurs permettent de mettre en évidence l'importance de la lumière solaire dans la photo-décomposition des deux molécules. Ce phénomène est d'autant plus marqué sur le CA qui est décomposé à 50% en 4 h en présence de QDs InP sous irradiation contre 10% dans le noir. Cette expérience permet d'exclure le phénomène de dégradation en surface des QDs InP, ce qui permet de conclure sur la réalité de l'activité photo-catalytique des QDs InP dans les conditions de notre étude.

Concernant le TiO_2 , on observe encore une fois que moins de 8% des deux composés sont dégradés au bout de 4 h sous irradiation solaire, comme attendu d'après l'incapacité de TiO_2 à absorber dans le visible. Les QDs InP se présentent donc comme des nouveaux candidats très prometteurs pour la dépollution de l'eau sous lumière solaire en tant que photo-catalyseurs.

Les résultats étant plus prometteurs avec le CA qu'avec le HPAA, nous avons décidé d'approfondir l'étude de décomposition du CA en présence de QDs InP en variant différents paramètres. Dans un premier temps, nous avons réduit la distance lampe/pilulier à 12 cm au lieu de 24 cm (**Figure 129**). Le but de cette expérience est de vérifier s'il y a une relation

entre le flux de photons apporté au système et les taux de dégradation des différents polluants. Cela permet aussi de valider que la lampe éclaire bien tout le système et non pas qu'une faible couche de solution. La concentration en QDs InP utilisés est de 60 mg.L⁻¹.

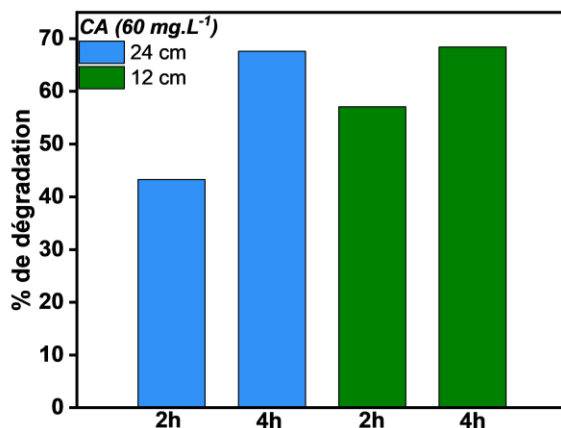


Figure 129: Pourcentage de dégradation du CA en présence de QDs InP (60 mg.L⁻¹) sous une lampe solaire placée à 12 ou 24 cm du pilulier.

Après 2 h, le taux de dégradation du CA est légèrement supérieur lorsque la lampe se situe à 12 cm. Cependant, après 4 h d'irradiation, le taux de décomposition du CA en présence de QDs InP reste identique. Cette expérience met en avant l'homogénéité de l'éclairage sur le pilulier et montre la bonne reproductibilité des expériences. Nous avons ensuite doublé la concentration en QDs InP (Figure 130).

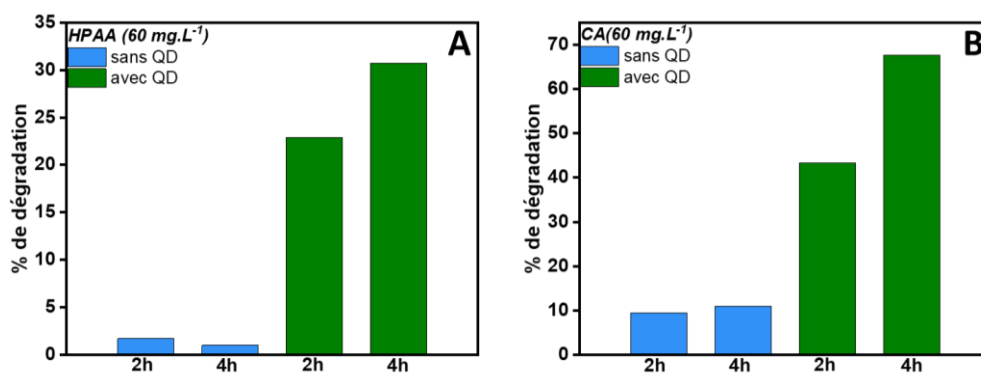


Figure 130: (A) dégradation du HPA et (B) dégradation du CA sans ou avec QDs InP (106 mg.L⁻¹) après 2 h et 4 h d'irradiation solaire

Après 2 h sous irradiation solaire, 23% de HPA et 43% de CA sont décomposés. Après 4 h d'irradiation, ces valeurs atteignent 31 % et 68 % pour le HPA et le CA,

respectivement. Ces résultats montrent que la réaction de dégradation des composés est dépendante de la concentration de QDs en solution.

Enfin, afin d'étudier la cinétique de dégradation du CA, une expérience a été réalisée sur un temps plus long en utilisant une concentration en QDs InP de 106 mg.L⁻¹ (**Figure 131**).

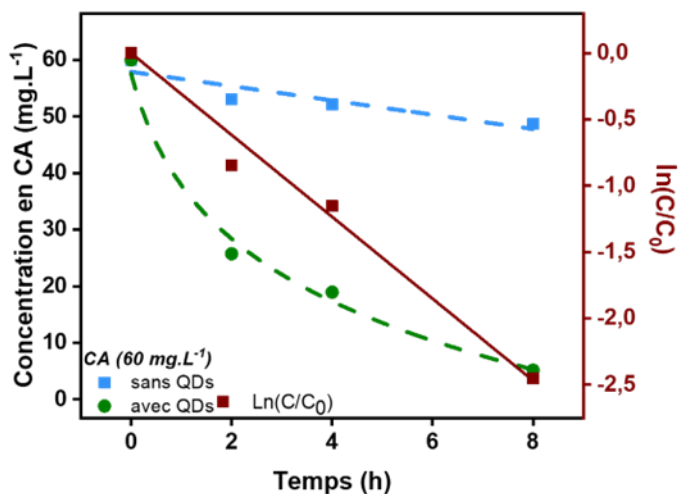


Figure 131: Evolution de la concentration en CA avec et sans QDs InP (106 mg.L⁻¹) et évolution du ln(C/C₀) avec QDs InP.

Dans ces conditions, plus de 90% de la quantité initiale de CA est dégradée après 8 h d'irradiation. Une loi vitesse d'ordre 1 en CA donne une droite pour un tracé de ln(C/C₀), avec C la concentration à un moment t en CA et C₀ la concentration initiale en CA, en fonction du temps. Avec ce graphique, on peut aussi déterminer la constante de vitesse apparente notée k_{app} d'après l'**Equation 6** ainsi que le $t_{1/2}$ (**Equation 7**) : temps nécessaire pour dégrader la moitié de la quantité initiale en polluant.

$$\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -k_{app}t \quad (\text{Equation 6})$$

$$\frac{0,5}{k_{app}} = t_{1/2} \quad (\text{Equation 7})$$

La régression linéaire, donne un R² de 0,98 ce qui confirme l'ordre 1 apparent de la réaction. Le k_{app} de la réaction (pente) est de 0,31 h⁻¹. Cette validation du modèle cinétique permet d'émettre certaines hypothèses concernant les mécanismes de photo-dégradation de ces polluants en présence de QDs InP. Une cinétique d'ordre 1 en CA signifie que le catalyseur a une faible capacité à adsorber les polluants et que, par conséquent, la surface du catalyseur

se retrouve vite saturée. La réaction est donc favorisée lorsque la concentration en polluant est plus faible qu'un certain seuil. En comparant ces résultats avec la littérature, on observe qu'une cinétique d'ordre 1 est le modèle principalement décrit dans des études similaires (**Tableau 17**).

Tableau 17: Comparaison de différents k_{app} obtenus par dégradation sous lumière solaire en présence de nanoparticules.

Référence	Polluant	Catalyseur	k_{app} (h^{-1})
Bracco <i>et al.</i> ¹⁷⁷	Acide Salicylique	N-doped TiO ₂	0,37
Das <i>et al.</i> ¹⁷⁸	Bleu de méthylène	QDs de carbone	2,3
Mandal <i>et al.</i> ¹⁷⁹	Hélianthine	QDs de graphène	0,31
Ce travail	Acide Caféique	QDs InP	0,31

Même si nos résultats ne sont pas comparables aux réactions de dégradations réalisées sous UV (k_{app} allant jusqu'à 30 h⁻¹, 90% de décomposition en 2 min¹⁸⁰), on observe que le k_{app} obtenu en dégradant le CA à l'aide de QDs InP sous lumière visible est du même ordre de grandeur à ceux retrouvés dans la littérature pour d'autres systèmes catalytiques.

Si les QDs InP ont déjà été utilisés en photocatalyse pour de la production d'hydrogène⁴², ils n'avaient jamais été jusqu'à présent étudiés en tant que catalyseur en photodépollution de l'eau. Dans cette étude, nous avons montré qu'il était possible d'utiliser la lumière visible pour dégrader le CA et le HPAA. En faisant des expériences sous lampe solaire, dans le noir, en modifiant la concentration en QDs, nous avons démontré que les QDs InP avaient une réelle activité photocatalytique. Ces QDs présentent l'avantage de pouvoir être utilisés avec une lumière solaire et non pas UV contrairement aux principaux catalyseurs décrits jusqu'à présent dans le domaine de la photocatalyse. Cependant, si l'activité photocatalytique a été démontrée, ses mécanismes restent à être élucidés. Des expériences complémentaires sont nécessaires pour comprendre réellement ce qu'il se passe en surface des QDs au moment de la réaction. Ces résultats restent préliminaires mais permettent de mettre en avant une nouvelle famille de catalyseurs pour le traitement de l'eau que sont les QDs InP.

Les résultats de ces travaux ont fait l'objet d'une communication orale lors de la Conférence Internationale Matériaux (Lille, Octobre 2022) et ont récemment été publiés dans le journal « *Environmental Science : Nano* »¹⁸¹.

D. Photodépollution de l'air : étude sur le formaldéhyde

Pour diversifier les potentialités d'utilisation des QDs InP en tant que photocatalyseurs, nous avons décidé de mener des expériences de photo-dépollution en phase gaz. Dans la littérature, aucun type de QD n'a jamais été utilisé dans une expérience de photo-dégradation en phase gaz. Cette étude reste très préliminaire mais permet de proposer l'utilisation d'un nouveau catalyseur pour le traitement de l'air sous lumière visible.

a. Montage expérimental

Le montage utilisé pour les expériences de photo-dégradation en phase gaz est schématisé (**Figure 132**). Dans un premier temps, une solution de formaldéhyde (noté FA) diluée dans de l'eau est préparée à partir d'une solution aqueuse de formaldéhyde commerciale à 36% massique. La concentration de formaldéhyde en solution est fixée à $3 \mu\text{g.L}^{-1}$. La concentration de FA choisie donne des valeurs en phase gaz qui sont un peu plus élevées que la moyenne relevée dans des foyers mais permet d'obtenir des chromatogrammes mieux définis ce qui facilite l'analyse des résultats. La solution est parcourue par un flux de gaz composé de 80% en diazote et 20% en dioxygène.

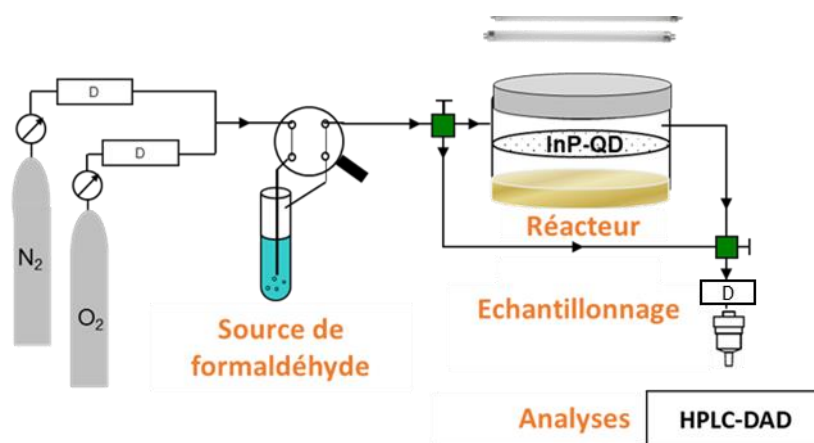


Figure 132: Schéma du montage expérimental utilisé pour les expériences de photodégradation du formaldéhyde par les QDs InP en phase gazeuse.

Le débit de chacun des gaz est mesuré grâce à un débitmètre en sortie des bouteilles de gaz mais aussi en sortie du réacteur dans lequel le gaz circule afin de vérifier qu'il n'y a aucune fuite. Le débit total est fixé à $125 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Avec ce débit, la solution de formaldéhyde peut être utilisée pendant plus d'une journée avant de voir la quantité diminuer en sortie du réacteur. On utilise un réacteur fermé, avec une fenêtre en verre qui n'absorbe pas la lumière fournie par la lampe Starlite. Le volume total du réacteur est de 50 cm^3 ce qui donne un temps de résidence totale dans le réacteur de 24 s. Le support utilisé pour les QDs InP est un papier non blanchi, ce qui permet d'éviter toute contamination par un autre composé organique qui pourrait être présent dans un papier blanchi classique. Un bout de papier de la taille du réacteur est découpé puis trempé et retiré immédiatement dans une solution de QDs à $2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Il est ensuite séché pendant plus de 24 h dans un frigo avant d'être utilisé dans les différentes expériences. En sortie du réacteur, une valve permet de récupérer le gaz. Le formaldéhyde est piégé dans une capsule contenant de la 2,4-dinitrophénylhydrazine (DNPH) permettant de former un composé stable, facilement récupérable par extraction, (Figure 133).

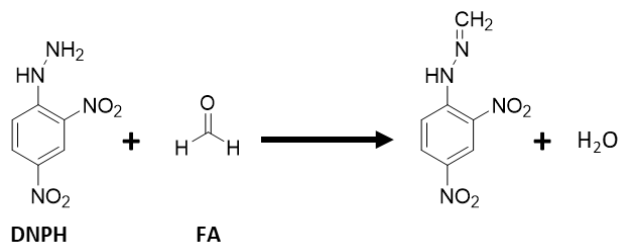


Figure 133 : Schéma de réaction entre la DNP et le FA.

Le gaz est balayé pendant exactement cinq minutes dans la capsule, puis le contenu est extrait avec 3 mL d'acétonitrile avant d'être examiné en HPLC-DAD. Les références de l'HPLC utilisée, de la colonne et du détecteur sont les mêmes que celles utilisées pour les expériences de photocatalyse en phase liquide. La phase mobile consiste en un mélange ACN/eau en mode gradient d'élution (**voir Annexe C.4** Erreur ! Source du renvoi introuvable.). Dans ces conditions, le temps de rétention du FA est de 6,35 min (**voir Annexe C.5**).

Concernant le mode opératoire, le support de QDs est placé à l'intérieur du réacteur avant d'être balayé par les gaz ayant traversé la solution de FA. Le réacteur est placé sous la lampe solaire et des prélèvements sont effectués après une heure de balayage avant d'être analysé en HPLC. Des blancs sont effectués en mesurant l'aire sous la courbe du pic du FA du chromatogramme. La différence d'aire avec et sans QDs permet de déterminer l'activité photo-catalytique des QDs InP.

b. Résultats

Avec un papier non blanchi sans QDs InP et sous lampe solaire, l'aire sous la courbe du pic du FA n'est pas modifiée même après plusieurs heures. En présence de QDs InP, le taux de dégradation du FA après une heure d'irradiation est de 89% (Cycle 1 de la **Figure 134**). Ce résultat n'évolue pas dans le temps et après deux heures et trois heures, il y a toujours plus de 85% du FA qui est dégradé dans le réacteur. Contrairement aux expériences menées en phase liquide, le support imprégné de QDs est facilement réutilisable, ce qui nous a permis d'effectuer plusieurs cycles. Le papier est retiré du réacteur puis laissé au frigo pendant une nuit afin de libérer tous les gaz pouvant être piégés dans ce dernier. Le support est déposé

une nouvelle fois dans le réacteur, puis un deuxième et un troisième cycle sont effectués afin d'étudier le recyclage du photo-catalyseur.

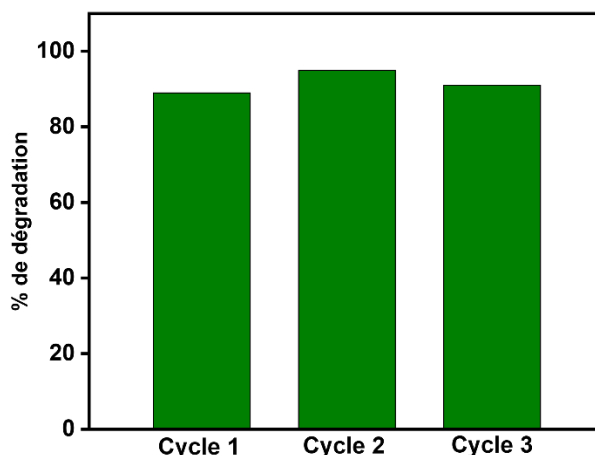


Figure 134: pourcentage de dégradation du FA en présence de QDs InP après trois cycles différents.

Les taux de dégradation du FA atteignent des valeurs de 95% pour le deuxième cycle et 91% pour le troisième cycle après une heure d'irradiation sous lampe solaire.

Dans cette expérience, nous avons montré qu'avec des QDs InP il était possible de dégrader presque la totalité du formaldéhyde en phase gaz pendant 1 h sous irradiation solaire. Le support catalytique choisi est réutilisable jusqu'à trois fois (au moins) tout en conservant les mêmes pourcentages de dégradation. Cependant, le support ne peut pas être caractérisé à cause de problématiques de reproductibilité. La quantité totale de QDs InP utilisés dans cette expérience ne peut être calculée ce qui limite l'exploitation des données. De plus, tout comme dans la partie de photo-dépollution en phase aqueuse, les mécanismes exacts intervenant dans les réactions n'est pas déterminé.

E. Conclusion

Dans la littérature, les QDs InP ont déjà été utilisés dans des expériences de photocatalyse, mais jamais en tant que catalyseur pour le traitement de l'eau ou de l'air. Nous avons démontré ici sur deux modèles (acide caféique et acide 4-hydroxyphénylacétique) le rôle photocatalytique des QDs InP en phase aqueuse. Concernant l'acide caféique, un taux de dégradation proche de 90 % est obtenu après 8 h d'exposition sous lampe solaire. Enfin pour la première fois, des QDs ont été utilisés en phase gaz pour une application de traitement de

l'air en dégradant le formaldéhyde. Tous ces résultats permettent de proposer une nouvelle stratégie en photodépollution fonctionnant sous lumière visible, ce qui est un grand avantage contrairement aux catalyseurs nécessitant un rayonnement UV.

Cependant, ces résultats restent préliminaires. Si l'activité photo-catalytique des QDs InP n'est plus à prouver, les mécanismes restent) étudier. Cela permettrait de déterminer ce qu'il se passe réellement en surface des QDs lors des réactions de dégradation.

Conclusion générale et perspectives

Le travail effectué au cours de cette thèse a donné lieu à trois études finalisées avec le développement de MOFs luminescents par insertion de luminophores organiques (BODIPYs), ainsi que par encapsulation de nano-luminophores inorganiques (QDs InP) dans des matrices de type MOF-5, et, enfin, une application en photo-dépollution de l'eau et de l'air par des QDs InP sous lumière visible est décrite.

Dans le **chapitre I**, une étude bibliographique approfondie est proposée, ce qui a permis de contextualiser les travaux de thèse proposés sur les QDs, les MOFs et la préparation de MOFs luminescents dans un cadre plus vaste de conception de nouveaux matériaux luminescents ou photoactifs.

Le **chapitre II** est une reproduction de l'état de l'art concernant la synthèse du MOF-5 mais également des QDs InP. Pour le MOF-5, une approche à température ambiante en conditions basiques¹⁰⁴ s'est avérée être la plus appropriée et a été utilisée dans le reste des chapitres, notamment grâce à sa simplicité de mise en œuvre et sa reproductibilité. Pour les QDs, c'est la synthèse d'InP par injection à haute température à partir de trisdéthylaminophosphine a été retenue. Dans ce chapitre, les différentes techniques de caractérisations physico-chimiques sont présentées pour l'ensemble de matériaux synthétisés.

Le **chapitre III** de cette thèse est dédié à la préparation de matériaux luminescents de type MOF@BODIPY. Une modification simple d'un protocole de synthèse du MOF-5 à température ambiante en remplaçant une partie de la quantité initiale d'acide téréphtalique par un BODIPY fonctionnalisée avec un acide carboxylique (BP-COOH), permet d'obtenir facilement ces matériaux. Dans un premier temps, la quantité de BODIPY intégrée a été déterminée par dosage UV des différentes eaux de lavages dans les étapes de purification et confirmée par mesure d'absorbance sur des pastilles KBr/MOF@BP-COO⁻. L'intégration de BODIPYs dans la structure du MOF-5 ne modifie pas la morphologie et la signature DRX des composés finaux. Les propriétés de luminescence des différents matériaux ont été caractérisées. La dispersion des BODIPYs dans une matrice inorganique de type MOF-5 permet d'obtenir une luminescence à l'état solide avec une émission proche des BODIPYs en

solution. Un taux de charge optimal de 10,6% massique en BP-COO⁻ a été déterminé avec des rendements quantiques externes atteignant 27%. Le concept a ensuite été étendu sur un autre BODIPY (BP2S-COOH) présentant une conjugaison plus grande et un maximum d'émission décalée vers les grandes longueurs d'onde. Enfin, dans la dernière partie de ce chapitre, l'élaboration d'un ligand (L2H₂) avec une plus grande conjugaison a été proposée pour la formation d'un nouveau MOF luminescent à base de zinc. En intégrant le BP-COOH dans cette structure, une luminescence à l'état solide a été observée accompagnée d'une augmentation du décalage de Stokes pour le BP-COO⁻ qui présente alors deux maxima d'excitation (410 nm et 525 nm).

Ce travail permet d'obtenir facilement une luminescence à l'état solide à partir de BODIPYs. Plusieurs pistes peuvent cependant être explorées dans une optique d'amélioration du concept. Le choix du MOF peut être une nouvelle piste à envisager. En effet, le MOF-5 n'est pas le MOF le plus robuste décrit dans la littérature, souffrant notamment de modifications structurales non réversibles importantes en présence d'humidité. Le MOF-5 a été choisi initialement par sa simplicité de synthèse et son faible coût de production. L'étude de l'insertion de BODIPYs dans des matrices comme UiO-66 (Zr⁴⁺/téréphtalate) pourrait répondre à cette problématique, bien qu'il n'existe pas à notre connaissance un protocole de synthèse similaire à celui utilisé pour le MOF-5 (température ambiante et base stœchiométrique). De plus, la préparation de UiO-66 à température ambiante conduit à la formation de défauts structuraux majeurs, ce qui a limité notre choix au MOF-5 pour le moment¹⁸². La préparation de nouveaux MOFs avec des BODIPYs émettant à diverses longueurs d'onde permettrait d'élargir grandement la palette de choix de LMOFs. Plusieurs BODIPYs présentant des fonctions carboxylates ont été présentés dans la littérature comme biomarqueurs ou luminophores organiques^{183,184} (**Figure 135**). L'étude de nouveaux matériaux MOF@BODIPYs permettrait d'exploiter ces propriétés optiques à l'état solide ou encore de développer de nouveaux matériaux bio-compatibles avec de grandes surfaces spécifiques.

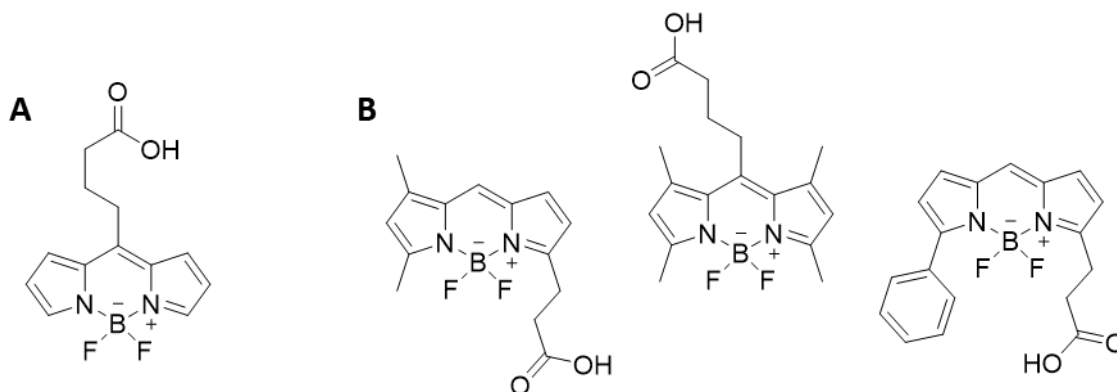


Figure 135 : BODIPYs avec des fonctions acide carboxylique proposés par l'équipe de Wang et al. comme luminophore organique¹⁸³ (A) et par Guseva et al. en tant que biomarqueurs¹⁸⁴ (B).

Cette méthode de préparation pourrait s'étendre à d'autres molécules organiques fluorescentes comportant des fonctions acide carboxylique. En effet, la majorité des luminophores organiques souffrent de phénomènes d'ACQ à l'état solide¹⁸⁵. Cette méthode simple de synthèse permettrait de répondre à ces problématiques pour de nombreuses familles de luminophores (**Figure 136**).

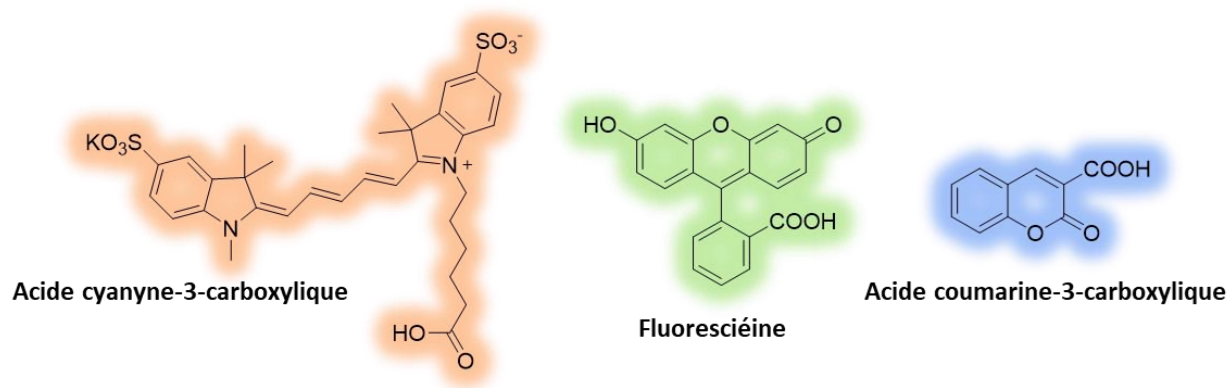


Figure 136 : Structures d'autres familles de luminophores avec des fonctions acides carboxyliques comme les cyanines, la fluorescéine ou la coumarine.

Enfin, la détermination de la structure du matériaux MOF-like obtenu à partir de L2 est d'importance cruciale pour rationaliser l'effet observé de luminescence de BP-COO⁻. En effet, le matériau préparé ne présente pas la structure cubique attendue. La connaissance de la structure permettrait de comprendre exactement les mécanismes liés à l'augmentation du décalage de Stokes lors de l'intégration de BODIPYs.

Le **chapitre IV** est consacré à l'élaboration de LMOFs par encapsulation de QDs InP/ZnS. Dans la première moitié de ce chapitre, une méthode *bottle around the ship* a été proposée. Les QDs ont tout d'abord été dispersés dans le DMF en procédant à un échange de ligand de surface avec du 6-mercaptophexan-1-ol. Ensuite, le MOF-5 a été synthétisé autour des QDs en suivant la synthèse classique à basse température décrite dans les chapitres précédents. En fonction de la quantité initiale de QDs InP ajoutée dans le milieu de synthèse, la quantité intégrée a été confirmée en dosant les eaux de lavages par spectrophotométrie UV-visible, mais aussi par ICP, ainsi qu'en évaluant l'évolution de la surface spécifique du matériau qui diminue avec l'augmentation de la quantité introduite en QDs InP/ZnS. Les analyses DRX ont confirmé la synthèse d'un MOF-5 malgré la présence de QDs. Cependant, des irrégularités morphologiques sont visibles en microscopie avec l'augmentation en concentration de QDs dans la structure. Concernant les propriétés optiques, le matériau final présente une luminescence à l'état solide légèrement décalée vers les grandes longueurs d'onde par rapport aux QDs échangés en solution (environ 15 nm), ce qui montre l'efficacité de la technique pour la bonne dispersion des QDs limitant les effets d'ACQ. Les rendements quantiques externes sont cependant assez faibles avec un maximum de 9% pour le MOF le plus chargé en QDs. Il semble cependant que la limite de taux de charge en QDs soit atteinte d'après les analyses BET des différents matériaux. Une première étude a permis de montrer l'amélioration de la stabilité thermique des QDs après plusieurs heures dans une étuve mais aucune amélioration de la résistance vis-à-vis des contraintes photoniques n'a pu être mise en évidence.

Dans la deuxième partie du chapitre, l'encapsulation des QDs InP est réalisée avec une approche *ship in the bottle*. Des MOF-5 mésoporeux ont été préparés à température ambiante d'après une technique innovante en modifiant la synthèse à température ambiante utilisée dans l'ensemble de ce travail, pour y inclure l'utilisation de CTAB pour la préparation de MOF-5 mésoporeux, précédemment décrite en conditions solvothermales¹²⁶. Les MOFs ont dans un premier temps été caractérisés et l'apparition de mésopores a été confirmée par physisorption d'azote ainsi que par microscopie. Les QDs ont ensuite été intégrés dans la structure par capillarité en évaporant une suspension de QDs InP dans du chloroforme en présence de MOF-5 mésoporeux dégazés au préalable. L'intégration de QDs au sein de la

structure a été confirmée par la mesure de la surface spécifique. Différentes quantités de QDs ont été utilisées mais la quasi-totalité a été incorporée dans les différents MOFs. En termes de propriétés optiques, les spectres d'émission des matériaux obtenus sont identiques à ceux des QDs en suspension. L'échantillon synthétisé avec le MOF présentant la plus grande mésoporosité présente cependant une plus faible intensité d'émission. Cette hypothèse a été rationalisée en considérant la formation de cages plus volumineuses dans lesquelles les QDs se sont agrégés conduisant ainsi à des phénomènes d'ACQ. Ce phénomène a été confirmé par la mesure des rendements quantiques de photoluminescence, qui sont cependant plus élevés que pour la méthode *bottle around the ship* avec des valeurs atteignant 18% pour le meilleur échantillon. Enfin, si les QDs InP se sont intégrés facilement par capillarité, l'effet de lessivage a été quantifié en laissant des MOF@QD dans le chloroforme pendant plusieurs heures. Le maximum de lessivage observé est une perte de 22% d'intensité de luminescence après plus de 24 h dans le solvant.

Pour conclure, deux techniques simples ont été proposées pour l'encapsulation de QDs InP/ZnS dans une matrice de type MOF-5. Si l'approche *bottle around the ship* permet d'obtenir des matériaux avec des propriétés de luminescence modestes, elle implique cependant la formation d'un matériau avec une grande surface spécifique. A l'inverse, l'approche *ship in the bottle* permet d'obtenir les rendements quantiques de photoluminescence les plus élevés à l'état solide avec les QDs InP. Tout comme pour les matériaux MOF@BODIPY, il serait envisageable de synthétiser des matériaux hybrides MOF@QD avec des MOFs intrinsèquement luminescents qui pourraient potentiellement permettre des transferts d'énergie du MOF vers les QDs pour améliorer les propriétés optiques finales. Dans la littérature, il est aussi décrit qu'il est impossible de disperser des QDs dans des polymères comme le silicone. Dans une optique de développement de films luminescents à base de QDs InP/ZnS, il peut être possible de concevoir ce type de films à partir de MOF@QD.

Enfin, dans le **chapitre V**, une application innovante de photocatalyse sous lumière visible est proposée avec l'utilisation de QDs InP comme catalyseurs. Dans un premier temps, les ligands de surface oléylamine de QDs InP ont été échangés avec des ions sulfure pour

pouvoir disperser les nanoparticules dans l'eau et dans un même temps, augmenter l'extraction des paires électrons/trous en surface du matériau.

Dans un premier temps, la dégradation des acides caféique (CA) et hydroxyphénylacétique (HPAA) dans l'eau ont été étudiées en présence de QDs InP avec différentes concentrations, avec et sans lumière. La dégradation a été évaluée par mesure HPLC après plusieurs heures de réaction. Si les résultats obtenus sont plus efficaces pour le CA que pour le HPAA, c'est la première fois que des QDs InP ont été utilisés en photocatalyse pour le traitement de l'eau. Même si les résultats sont loin d'être équivalents avec ceux obtenus pour des photocatalyseurs bien établis nécessitant un rayonnement UV, ces résultats ouvrent la porte à une nouvelle famille de catalyseurs pour le traitement de l'eau sous lumière visible.

Dans la deuxième moitié de ce chapitre, une approche très préliminaire de l'efficacité des QDs InP en phase gaz sur la dégradation du formaldéhyde a été proposée. Les QDs ont été déposés sur une feuille de papier non blanchie avant d'être balayés par un flux de formaldéhyde. L'analyse HPLC montre une grande efficacité des QDs sur la dégradation du formaldéhyde avec un taux proche de 95% après 2 h pendant trois cycles successifs. Cette étude reste préliminaire, la quantité de QDs utilisés n'étant pas connue. De plus, pour une application, concrète, les QDs pourront être insérés dans une matrice de type MOF afin d'augmenter les temps de contacts entre les QDs et les molécules à dégrader par augmentation de la surface spécifique.

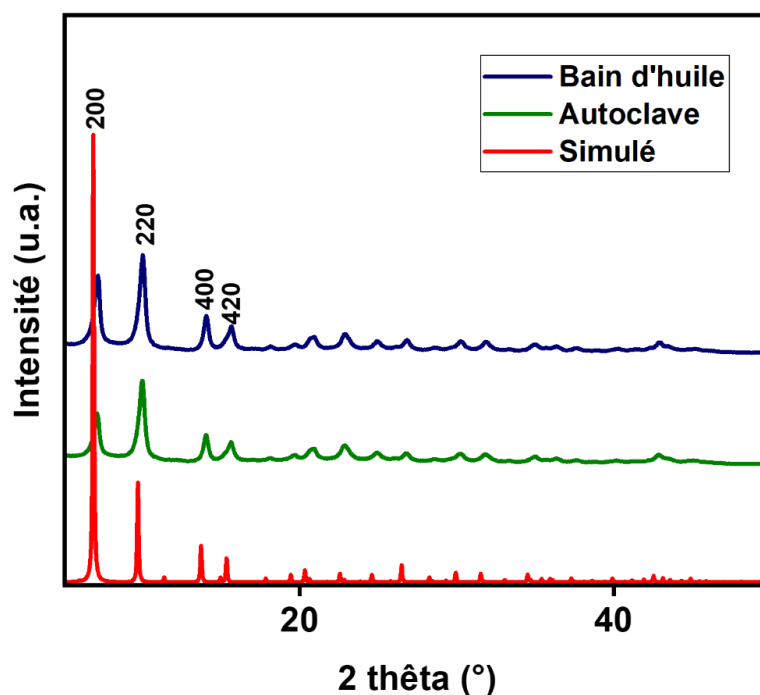
Pour les deux parties de ce chapitre, la compréhension des mécanismes exacts impliqués dans les réactions de photodégradation ne sont pas compris réellement. L'étude de ces mécanismes permettrait d'appréhender les limites des QDs InP en photodépollution. En solution, les résultats sont prometteurs et pourraient être étendus à des polluants liés à des problématiques plus importantes (perturbateurs endocriniens, molécules cancérigènes, engrais...). Enfin en phase gaz, au-delà des problématiques de quantification et de mise en forme des QDs discutées ci-avant, les résultats obtenus sur le formaldéhyde sont très encourageants et pourraient permettre de répondre à un réel besoin actuel. Pour une application concrète, la technique *ship in the bottle* décrit dans le chapitre IV pourrait permettre d'encapsuler facilement nanocatalyseurs au sein de MOFs. L'utilisation de telles matrices permettrait de réaliser de la catalyse sélective en jouant sur la taille et la forme des

pores mais aussi d'augmenter les temps de contact des différentes réactions grâce à la grande surface spécifique proposée par le MOF. La compréhension du mécanisme et l'amélioration du procédé par l'utilisation de MOFs permettraient d'envisager la préparation de prototypes de filtre pour le traitement du formaldéhyde produit en grande quantité par de nombreuses entreprises.

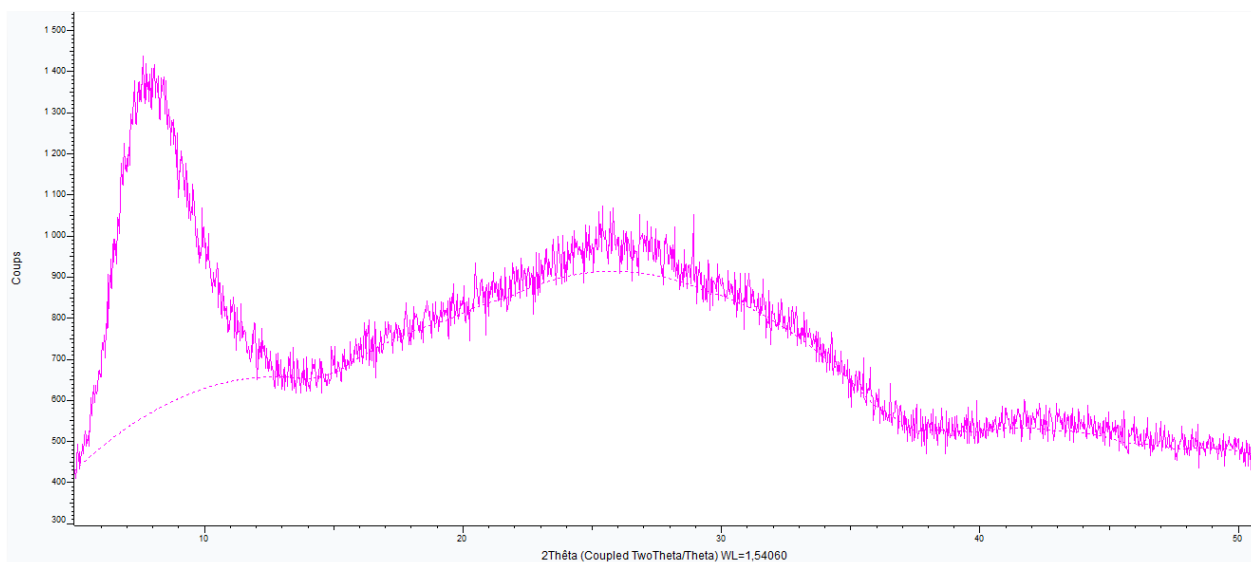
VI. ANNEXES :

ANNEXES A : diffractogrammes des différents échantillons de MOF-5 préparés dans le chapitre II

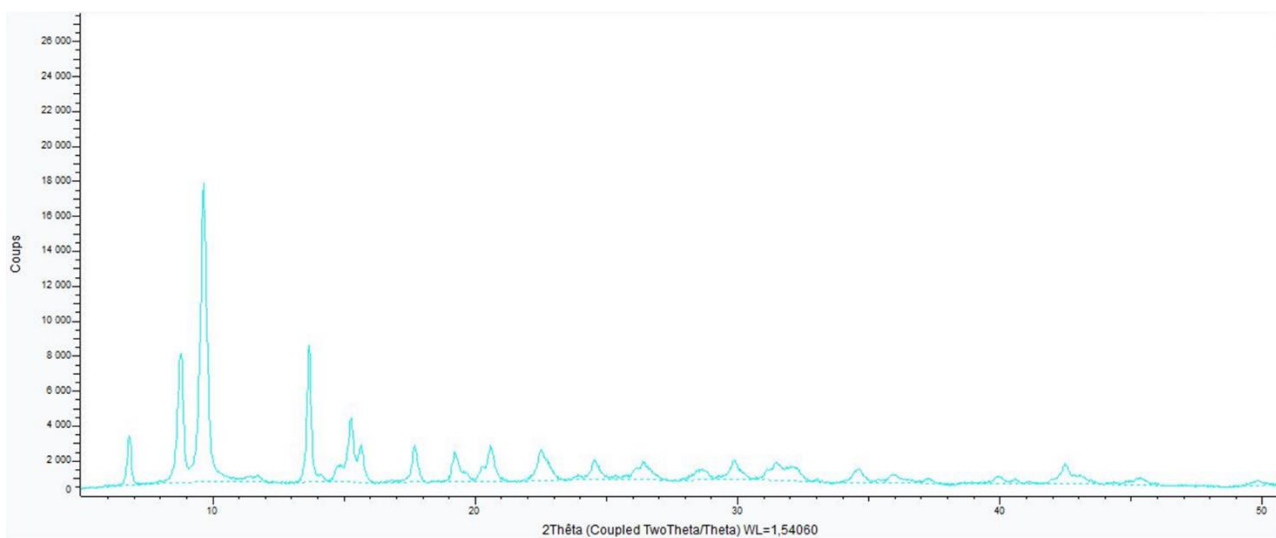
Dans cette partie, une méthode simple d'encapsulation de QDs InP/ZnS a été présentée en utilisant la technique d'encapsulation dite « *bottle around the ship* ». Cette méthode permet simplement d'encapsuler des QDs afin de profiter de leur luminescence à l'état solide. Si l'encapsulation a été mise en évidence à travers différentes analyses, les propriétés optiques restent cependant modestes. En effet, lors de l'échange de ligand et après encapsulation, les QDs voient leur rendement quantique de photoluminescence diminuer drastiquement. Il est impossible d'envisager des applications d'éclairage avec ce type de matériaux, cependant, des applications dans le domaine du marquage sont envisageables.



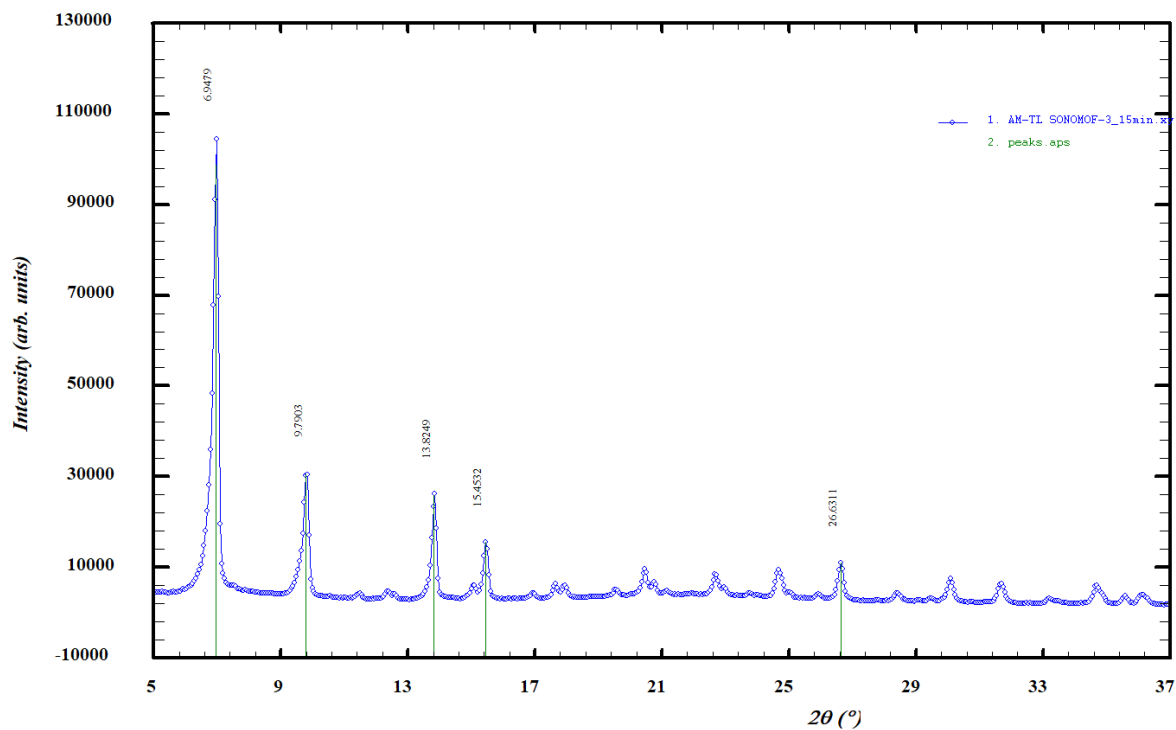
ANNEXE A.1 : Diffractogrammes de rayons X enregistrés pour le MOF-5 synthétisé par voie solvothermale dans un bain d'huile ou dans un autoclave à l'étuve et comparé avec le fichier CCDC du MOF-5 (fichier edusif)



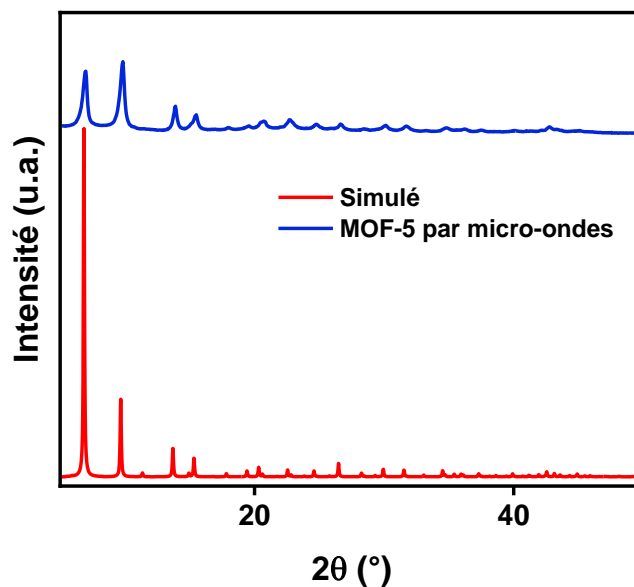
ANNEXE A.2 : Diffractogramme d'un MOF-5 réalisé par voie solvothermale. Les résultats montrent que le matériau synthétisé est amorphe.



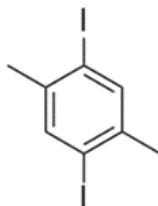
ANNEXE A.3 : Diffractogramme d'un MOF-5 réalisé par voie solvothermale. Les résultats montrent une nouvelle phase cristalline qui ne correspond pas au MOF-5



ANNEXE A.4 : Diffractogramme d'un MOF-5 synthétisé par sonochimie (en bleu) et pics collectés à partir du fichier CCDC correspondant au MOF-5 (en vert, code edusif)



ANNEXE A.5 : Diffractogramme des rayons X enregistrés pour un MOF-5 synthétisé par micro-ondes et comparé à la fiche ICDD du MOF-5 (fichier edusif).

ANNEXE B : protocoles de synthèse des composés organiques du chapitre III**ANNEXE B.1 :**

Synthèse du 1,4-diiodo-2,5-diméthylbenzène : dans un ballon de 100 mL, I₂ (5,46 g, 43 mmol, 2 éq.) et KIO₄ (3,90 g, 16,9 mmol, 0,8 éq.) sont dissous dans l'acide acétique à l'aide du bain à ultrason. Le para-xylène (2,85 g, 26,8 mmol, 1,2 éq.) est ajouté à la seringue. L'eau (5,4 mL) et l'acide sulfurique (1 mL) sont ajoutés juste avant de porter le mélange à reflux à 120°C pendant une nuit. Le chauffage est ensuite éteint puis le mélange est refroidi doucement en laissant le ballon sur la plaque chauffante. Les cristaux de 1,4-diiodo-2,5-diméthylbenzène se forment dans le ballon. Le ballon est placé dans un bain de glace pour finir la cristallisation. Le produit est ensuite filtré puis lavé plusieurs fois à l'eau et avec un minimum d'éthanol froid. Le solide blanc obtenu est ensuite séché au dessiccateur puis analysé en RMN. Le spectre RMN correspond au produit attendu et décrit dans la littérature¹⁸⁶ : RMN ¹H (400MHz, CDCl₃) : δ = 2,34 (6H, s, Me), 7,65 (2H, s, aromatiques). Le rendement de la synthèse est 70% (6,7 g, 18,7 mmol).

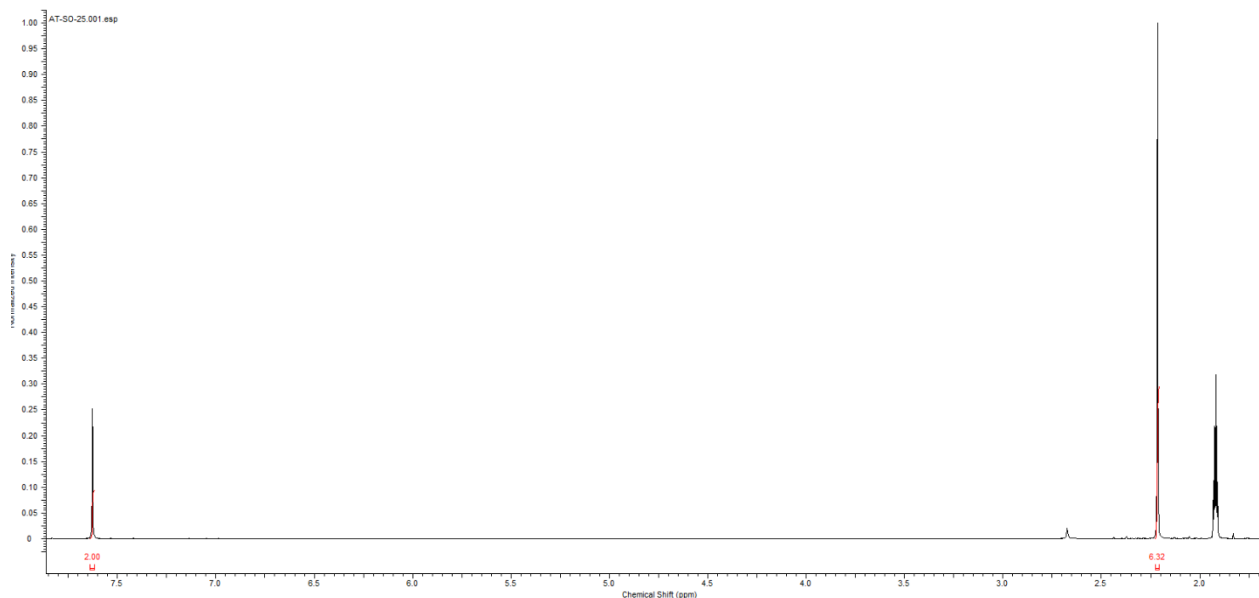
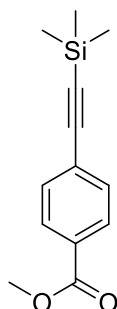


Figure : Spectre RMN ^1H du 1,4-diiodo-2,5-diméthylbenzène.

ANNEXE B.2 :



Synthèse du 4-triméthylsilylbenzoate de méthyle: Dans un ballon de 50 mL, le iodobenzoate de méthyle (3,0 g, 11,4 mmol, 1 éq.) est dissout dans le THF (30 mL). La triéthylamine est ajoutée (3,6 g, 22,8 mmol, 2 éq.). Puis, les précatalyseurs $\text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$ (0,08 g, 0,02 mmol, 1 mol-%) et CuI (0,02 g, 0,02 mmol, 1 mol-%) sont ajoutés à la réaction. Le mélange est chauffé à 80°C pendant une nuit, sous argon. A la fin de la réaction, le mélange est filtré sur terre de diatomée avec de l'eau et de l'ammoniaque afin de complexer tout le cuivre restant en solution. Un minimum d'acétate d'éthyle est ajouté afin de récupérer le plus de produit possible. Les phases organiques et aqueuses sont séparées. La phase organique récupérée est séchée sur Na_2SO_4 puis le solvant est évaporé. Le rendement de la première étape est quantitatif (100%, 1,33 g). RMN ^1H (400MHz, CDCl_3): $\delta = 0,22$ (9H, s, Si- CH_3),

3,89 (3H, s, CO₂CH₃), 7,51 (2H, d, aromatiques, $J = 16$ Hz), 7,97 (2H, d, aromatiques, $J = 16$ Hz).

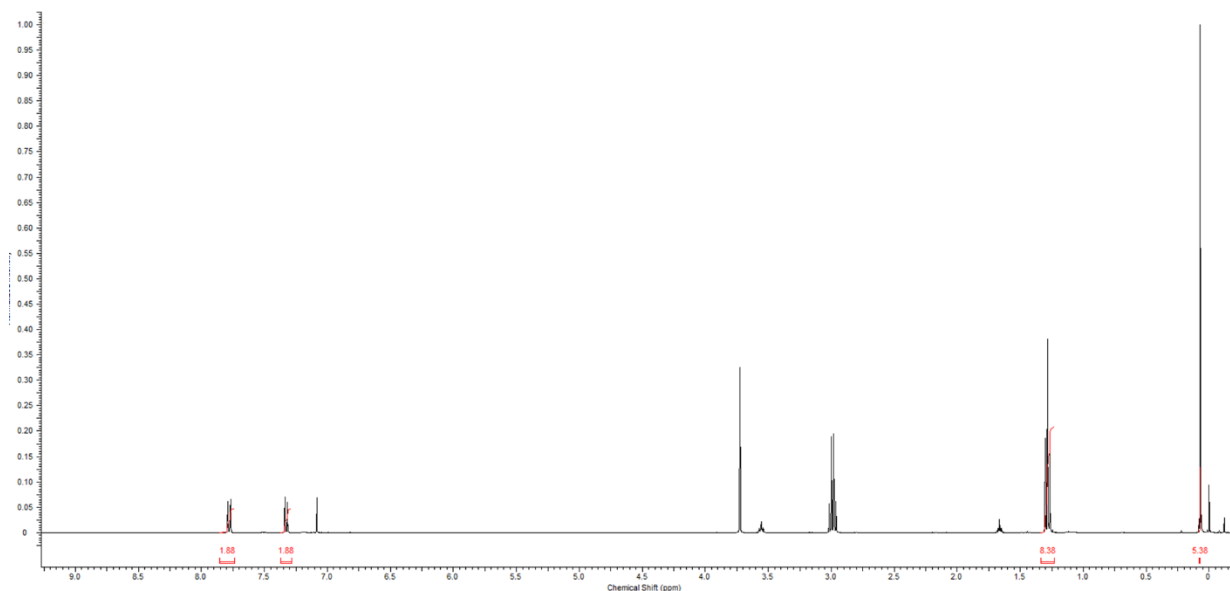
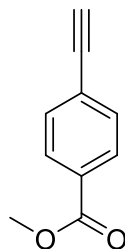


Figure : Spectre RMN ¹H du 4-triméthylsilylbenzoate de méthyle

ANNEXE B.3 :



Synthèse du 4-éthynylbenzoate de méthyle : le groupement triméthylsilyle est déprotégé en utilisant une solution de K₂CO₃ dissous dans un mélange dichlorométhane/méthanol (50/50, 20 mL pour 1,33 g de composé initial). Le produit final est extrait avec du dichlorométhane. Le solvant est évaporé à l'aide de l'évaporateur rotatif. Le produit est ensuite analysé en RMN (400MHz) dans du chloroforme deutéré et correspond au produit décrit dans la littérature. RMN ¹H (400MHz, CDCl₃): $\delta = 1,47$ (3H, s, CO₂CH₃), 3,32 (1H, s, C_{sp}), 7,49 (2H, d, aromatiques, $J = 16$ Hz), 7,86 (2H, d, aromatiques, $J = 16$ Hz).

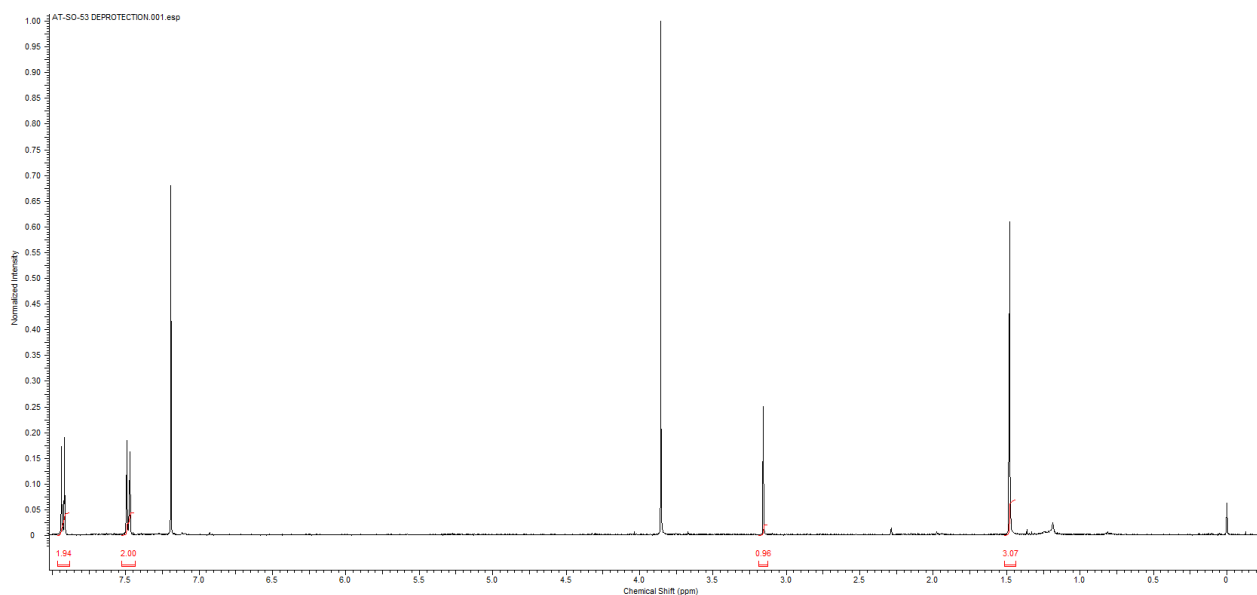
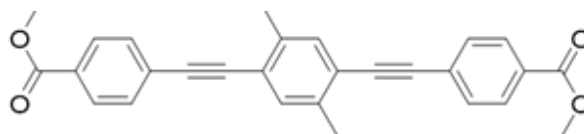
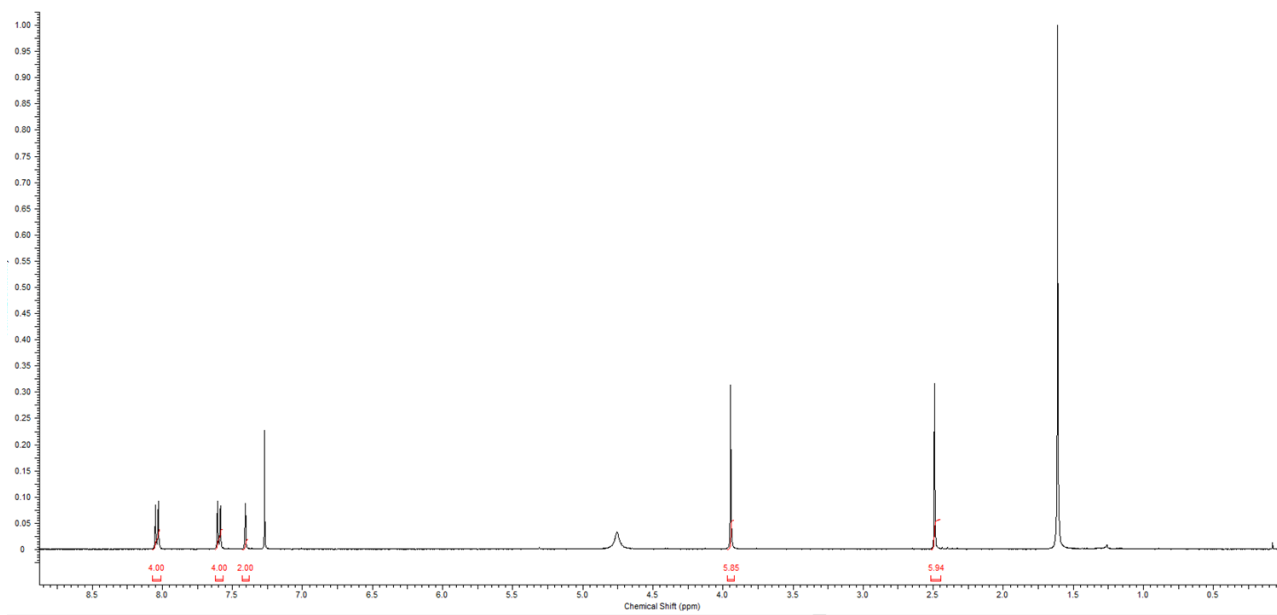


Figure : Spectre RMN ^1H du 4-éthynylbenzoate de méthyle

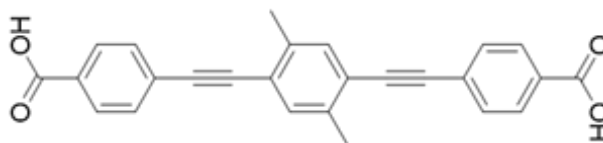
ANNEXE B.4 :



Synthèse du L2-OMe : dans un ballon le 1,4-diiodo-2,5-diméthylbenzène (0,700 g, 1,95 mmol, 1 éq.) et le 4-éthynylbenzoate de méthyle (0,785 g, 4,90 mmol, 2,5 éq.) sont dissous dans la triéthylamine pure (50 mL). Les catalyseurs $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (0,015 g, 0,022 mmol, 1 mol-%) et CuI (0,004 g, 0,022 mmol, 1 mol-%) sont ajoutés. Le mélange est chauffé à 70°C pendant toute une nuit sous argon. A la fin du temps de chauffage, le produit est lavé à l'acétone et à l'éthanol. Le rendement de la première étape est de 90% (0,74 g). Le produit est analysé par RMN : RMN ^1H (400MHz, $\text{DMSO}-d_6$) $\delta = 2,49$ (6H, s, Me), 3,94 (6H, s, OMe), 7,41 (2H, s, aromatique central), 7,60 (4H, d, aromatiques, $J = 8\text{Hz}$), 8,03 (4H, d, aromatiques, $J = 8\text{Hz}$).



Annexe B.5 :



Saponification de L2-OMe et préparation du L2 : le L2-OMe est saponifiée afin d'obtenir le di-acide carboxylique. L2-OMe (0,74 g, 1,95 mmol, 1 éq.) est dispersé dans un mélange THF/Eau (50/50, 50 mL). De la soude (2,34 g, 58,5 mmol, 30 éq.) est dissoute dans solution du ligand. Le mélange est ensuite porté à 100°C pendant une nuit. La molécule saponifiée va passer dans la phase aqueuse au fur et à mesure de la saponification. A la fin du chauffage, le THF est évaporé à l'aide de l'évaporateur rotatif. Le ligand précipite par ajout de HCl (2,96 mL, 97,0 mmol, 50 éq.) dans l'eau. Le ligand L2 est alors filtré puis lavé plusieurs fois avec de l'eau et du THF. Le rendement de la deuxième étape est de 68%. Le produit est analysé en RMN (400MHz) dans du DMSO deutéré. RMN ^1H (400MHz, DMSO- d_6) δ = 2,45 (6H, s), 7,52 (2H, s), 7,68 (4H, d), 7,98 (2H,d). HRMS calculé pour $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{O}_4$ (M) $^+$ 394,1204, m/z déterminé de 394,1206.

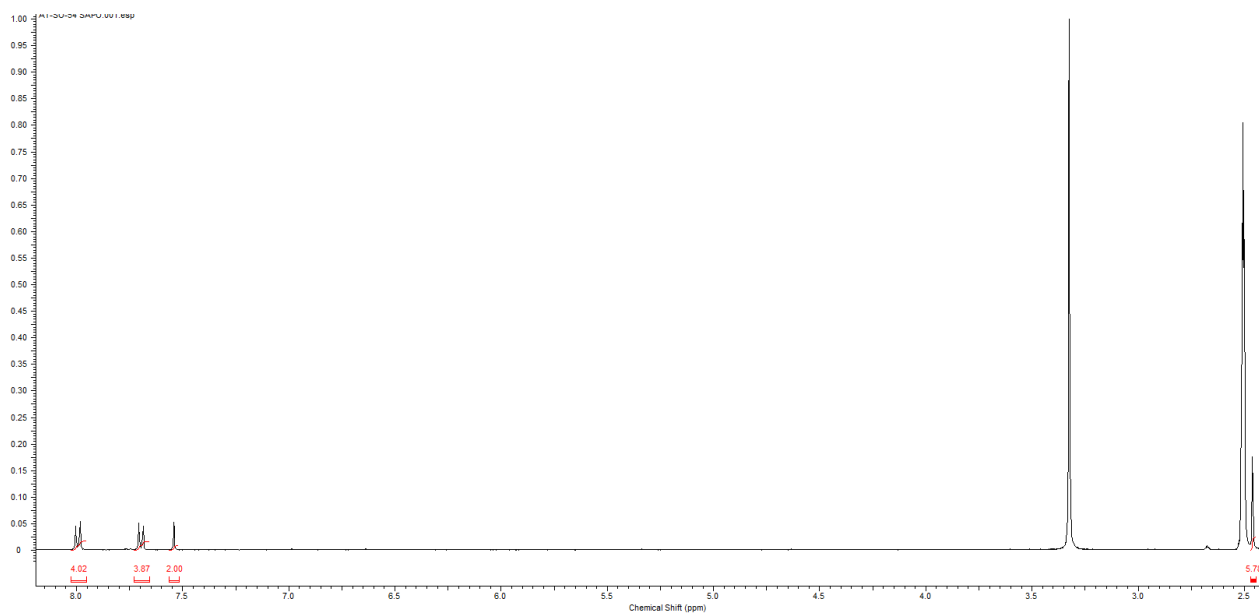
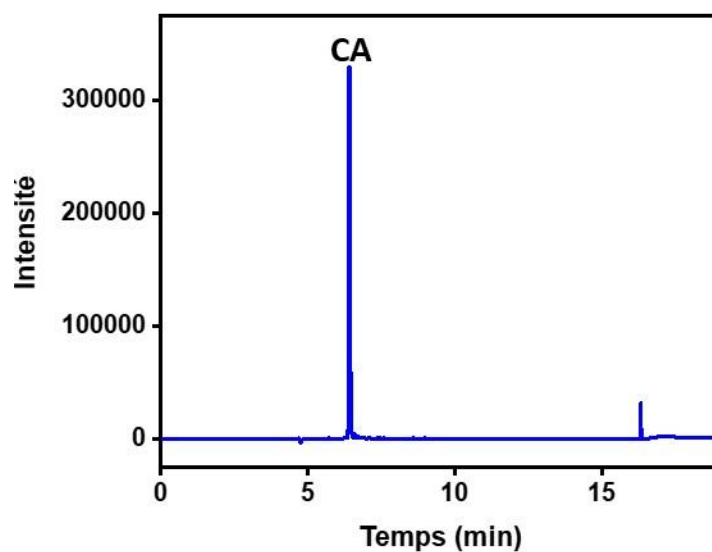


Figure : Spectre RMN ^1H du composé L2

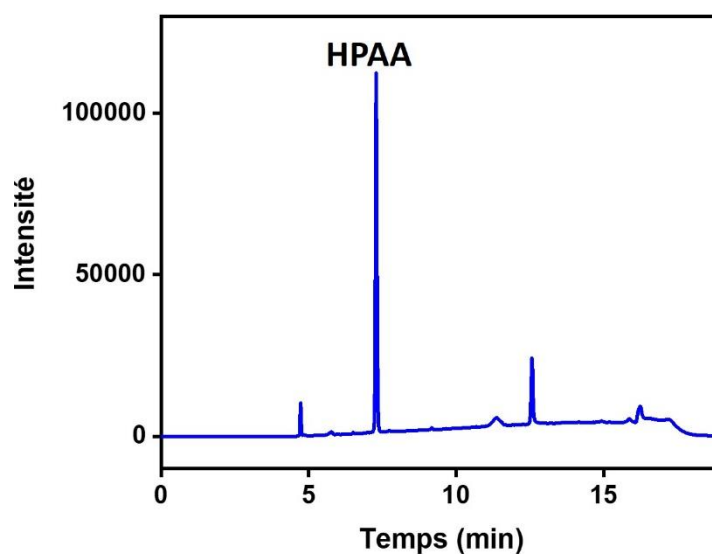
ANNEXES C : chromatogrammes des composés étudiés dans le chapitre V

Temps (min)	% en ACN
0	0
1	0
11	95
14	95
14,1	0
20	0

ANNEXE C1 : Evolution de la part d'ACN dans la phase mobile en fonction du temps pour l'analyse du CA et du HPAA.



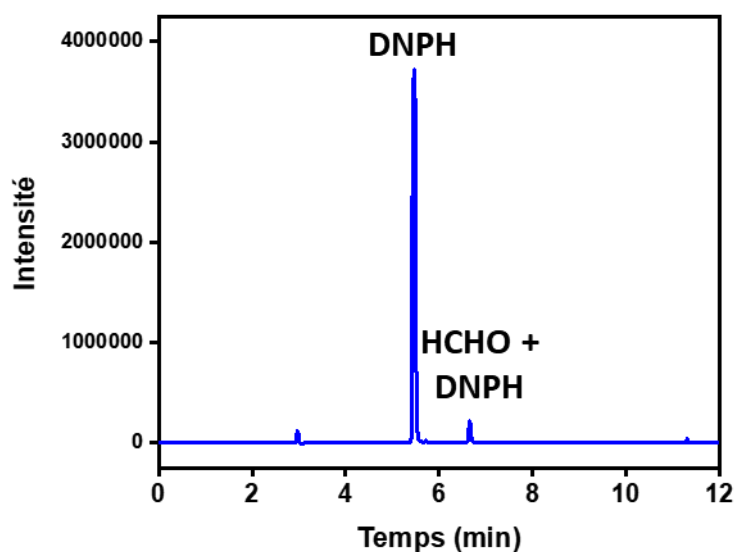
ANNEXE C.2 : Chromatogramme d'une solution de CA pure obtenu à 324 nm, servant d'étalonnage. Le temps de rétention du CA est de 6,40 min.



ANNEXE C.3 : Chromatogramme d'une solution de HPAA pure obtenu à 276 nm, servant d'étalonnage. Le temps de rétention du HPAA est de 7,30 min.

Temps (min)	% ACN
0	50
1	50
11	100
12	100
12,1	50
20	50

ANNEXE C.4 : Evolution de la part d'ACN dans la phase mobile en fonction du temps pour l'analyse du FA.



ANNEXE C.5 : Chromatogramme du HCHO pur en phase gaz après piégeage dans une capsule de DNPH, enregistré à 355 nm. Le temps de rétention du HCHO est de 6,35 min. Le pic enregistré à 5,30 min correspond au DNPH qui est en excès étant donné que le HCHO est extrêmement dilué.

Annexe D : instrumentation et considérations scientifiques

Boîte à gants :

Les échantillons ou les produits sensibles à l'environnement extérieur (air, humidité), sont stockés dans une boîte à gant Jacomex G(BOX) sous argon. La boîte est munie de capteurs de O₂ et d'humidité.

Rendement quantique de photoluminescence :

Le dispositif utilisé pour la mesure de rendements quantiques de photoluminescence est commercialisé par Hamamatsu sous la référence C9920-02G et permet l'enregistrement de différentes propriétés optiques (rendements quantiques interne et externe, coordonnées trichromatiques, spectre d'émission, spectre d'excitation). L'appareil est équipé d'une source d'excitation Xénon (150 W, 250 – 950 nm avec une résolution de bande spectrale <5 nm) munie d'un monochromateur, d'une sphère d'intégration recouverte de spectralon (revêtement réfléchissant 99% de la lumière incidente) et d'un analyseur multicanaux photonique. L'erreur relative sur le PLQY_{ext} est de 5% de la valeur indiquée par le dispositif.

Spectres d'émission/excitation :

Pour une mesure quantitative, les spectres d'émission/excitation sont enregistrés à l'aide d'un dispositif commercialisé par Jobin-Yvon. La source d'excitation est une diode EPL-375 de 140 W équipée d'un monochromateur TRIAX 180 Jobin-Yvon avec deux réseaux 600 tr.mm⁻¹ et 1800 tr.mm⁻¹. La fluorescence émise par l'échantillon est focalisée sur un réseau de fibres optiques, relié à un monochromateur TRIAX 550 Jobin-Yvon équipé de trois réseaux (150 tr.mm⁻¹, 1200 tr.mm⁻¹ et 2400 tr.mm⁻¹) et d'une caméra CCD SYMPHONY 1024x256 pixels refroidie par azote liquide.

Pour une mesure qualitative, les spectres d'émission/excitation sont enregistrés sur un spectrophotomètre combiné absorption/emission Duetta commercialisé par Horiba. L'excitation est possible sur une plage de 250 à 1000 nm (lampe xénon 75 W). La détection s'effectue grâce à une caméra CCD entre 250 et 1100 nm. Les données sont traitées grâce au logiciel EZSpec (Horiba).

Spectres d'absorption (UV-Visible) :

Deux appareils ont été utilisés afin d'obtenir le spectre UV-Visible. Le premier est le Duetta (présenté précédemment). Le second, est un spectrophotomètre Shimadzu UV-2600 qui permet la détection entre 200 et 1100 nm. L'absorption est mesurée à l'aide d'un détecteur silicium.

Diffraction des rayons X :

Les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés avec l'aide de Rodolphe Thirouard (technicien à l'ICCF) en utilisant un diffractomètre X-Pert Pro (Philips) fonctionnant en géométrie Bragg-Brentano avec une longueur d'onde correspondant à la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Les données ont été collectées de 1 à 90° en 2θ avec un pas de $0,0167^\circ$.

Microscopie à balayage (MEB) :

Les clichés de microscopie électronique à balayage ont été enregistrés au Centre d'Imagerie Cellulaire Santé (CICS) de Clermont-Ferrand sur un microscope électronique à balayage Jeol 6060 LV combiné avec une caméra CCD Hamamatsu. Les échantillons sont préparés sur place avec métallisation à l'or sur scotch carbone.

Microscopie à transmission (MET) :

Les clichés MET ont été réalisés sur des QDs en suspension dans CHCl_3 , en utilisant un microscope FEI Titan Themis fonctionnant à 200 kV. Le Dr. Hanako Okuno (CEA Grenoble – réseau METSA) a réalisé les clichés. Les QDs ont été déposés sur une membrane Lacey Carbon.

Vieillessement sous contrainte photoniques :

Une enceinte de vieillissement élaborée au laboratoire permet de mesurer l'évolution de l'émission de fluorescence d'un luminophore soumis à une contrainte photonique. Le dispositif est une boîte cubique (50 x 50 cm) avec couvercle, parfaitement étanche ne laissant pas entrer de lumière parasite. Une lampe LED de marque Enfis (375, 405 ou 465 nm) permet d'irradier l'échantillon. Le faisceau incident est focalisé sur l'échantillon à l'aide d'un porte-échantillon ajustable. La détection du signal de fluorescence est assurée par un spectrophotomètre Ocean Optics HD4000 à fibre optique. Le porte échantillon est constitué d'un support en laiton.

Résonance magnétique nucléaire (RMN) :

Les spectres de RMN ont été enregistrés au moyen d'un spectromètre Bruker Avance III 400 (^1H : 400 MHz). Les déplacements chimiques sont donnés en parties par millions (ppm) en se servant du signal résiduel du solvant comme référence. Les valeurs de constantes de couplage (J) ont été données en Hz. Les multiplicités ont été notées : s (singulet), d (doublet), t (triplet), m (multiplet).

Analyse thermogravimétrique (ATG) :

Les mesures ATG des échantillons MOF@BP-COOH ont été réalisées à l'aide d'un SETARAM TGA 92 sous air avec une rampe de 5°C/min sur une plage de 25 à 1000°C.

Physiorption d'azote :

Les mesures de surface spécifique pour le MOF-5 ont été réalisées au laboratoire sur un ASAP 2020 de chez Micromeritics. Les échantillons ont été dégazés une nuit sous vide primaire à 120°C puis 24h à 200°C sous vide secondaire à l'aide du système présent sur l'ASAP 2020. Suite aux difficultés rencontrées pour mesurer des matériaux microporeux sur l'ASAP 2020, les surfaces spécifiques des autres échantillons ont été enregistrées avec l'aide de Franck Tessier (directeur de recherche CNRS – Université de Rennes) sur un Tristar II+. Les échantillons ont été dégazés 24h à l'aide du vide prévu à cet effet sur le Tristar II+. Les

calculs BET, BJH et les isothermes ont été traitées à l'aide du logiciel Flex développé par Micromeritics.

Chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC) :

La décomposition des polluants en phase liquide et en phase gaz ont été enregistrés par HPLC sur un Shimadzu NEXERA XR LC-20AD relié à un détecteur Shimadzu prominence DAD (*diode array detector*) avec longueur d'absorption réglable. La colonne utilisée est une Macherey Nagel, C18 EC (*end capped*) avec une phase Nucleodur, d'une longueur de 25 cm pour 4,6 mm de diamètre. La phase mobile consiste en un mélange d'acétonitrile (ACN) et d'eau, avec un gradient d'élution en fonction du temps et du composé analysé. La longueur d'onde de détection est fixée en fonction du maximum de la longueur d'onde d'absorption du composé étudié.

Produits chimiques :

Hormis le $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (synthétisé en laboratoire d'après un protocole publié¹⁸⁷) l'ensemble des produits chimiques décrits dans les différentes synthèses (solvants, molécules, sels métalliques) sont disponibles chez des fournisseurs commerciaux (Sigma Aldrich, Acros, Carlo Erba, Fisher Scientific, Merck...).

VII. Références :

- (1) Jang, E.; Jang, H. Review: Quantum Dot Light-Emitting Diodes. *Chem. Rev.* **2023**, *123* (8), 4663–4692. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00695>.
- (2) Park, H.; Shin, D. J.; Yu, J. Categorization of Quantum Dots, Clusters, Nanoclusters, and Nanodots. *J. Chem. Educ.* **2021**, *98* (3), 703–709. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.0c01403>.
- (3) Ekimov, A. I.; Efros, Al. L.; Onushchenko, A. A. Quantum Size Effect in Semiconductor Microcrystals. *Solid State Commun.* **1985**, *56* (11), 921–924. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(85\)80025-9](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(85)80025-9).
- (4) Larocca, G. Wannier-Mott Excitons in Semiconductors. In *Electronic Excitations in Organic Based Nanostructures*; Elsevier, 2003; pp 97–128. [https://doi.org/10.1016/S1543-5016\(03\)80006-2](https://doi.org/10.1016/S1543-5016(03)80006-2).
- (5) Htoon, H.; Cox, P. J.; Klimov, V. I. Structure of Excited-State Transitions of Individual Semiconductor Nanocrystals Probed by Photoluminescence Excitation Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93* (18), 187402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.187402>.
- (6) Efros, A. Interband Light Absorption in Semiconductor Spheres, *Soviet Phys. Semiconductors.* **1982**, *16* (7), 772-775
- (7) Tessier, M. D.; Baquero, E. A.; Dupont, D.; Grigel, V.; Bladt, E.; Bals, S.; Coppel, Y.; Hens, Z.; Nayral, C.; Delpech, F. Interfacial Oxidation and Photoluminescence of InP-Based Core/Shell Quantum Dots. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (19), 6877–6883. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03117>.
- (8) Virieux, H.; Le Troedec, M.; Cros-Gagneux, A.; Ojo, W.-S.; Delpech, F.; Nayral, C.; Martinez, H.; Chaudret, B. InP/ZnS Nanocrystals: Coupling NMR and XPS for Fine Surface and Interface Description. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (48), 19701–19708. <https://doi.org/10.1021/ja307124m>.
- (9) Jouyandeh, M.; Mousavi Khadem, S. S.; Habibzadeh, S.; Esmaeili, A.; Abida, O.; Vatanpour, V.; Rabiee, N.; Bagherzadeh, M.; Irvani, S.; Reza Saeb, M.; Varma, R. S. Quantum Dots for

- Photocatalysis: Synthesis and Environmental Applications. *Green. Chem.* **2021**, *23* (14), 4931–4954. <https://doi.org/10.1039/D1GC00639H>.
- (10) Cao; Banin, U. Growth and Properties of Semiconductor Core/Shell Nanocrystals with InAs Cores. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122* (40), 9692–9702. <https://doi.org/10.1021/ja001386g>.
- (11) Li, L.; Daou, T. J.; Texier, I.; Kim Chi, T. T.; Liem, N. Q.; Reiss, P. Highly Luminescent CuInS₂/ZnS Core/Shell Nanocrystals: Cadmium-Free Quantum Dots for In Vivo Imaging. *Chem. Mater.* **2009**, *21* (12), 2422–2429. <https://doi.org/10.1021/cm900103b>.
- (12) Hullavarad, N. V.; Hullavarad, S. S.; Karulkar, P. C. Cadmium Sulphide (CdS) Nanotechnology: Synthesis and Applications. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2008**, *8* (7), 3272–3299. <https://doi.org/10.1166/jnn.2008.145>.
- (13) Frenzel, J.; Joswig, J.; Sarkar, P.; Seifert, G.; Springborg, M. The Effects of Organisation, Embedding and Surfactants on the Properties of Cadmium Chalcogenide (CdS, CdSe and CdS/CdSe) Semiconductor Nanoparticles. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, *2005* (18), 3585–3596. <https://doi.org/10.1002/ejic.200500390>.
- (14) Mahajan, S.; Rani, M.; Dubey, R. B.; Mahajan, J. *Synthesis of CdSe Crystal using hot injection method*; Vol. 2.
- (15) Ratnesh, R. K. Hot Injection Blended Tunable CdS Quantum Dots for Production of Blue LED and a Selective Detection of Cu²⁺ Ions in Aqueous Medium. *Opt. Laser Technol.* **2019**, *116*, 103–111. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.03.001>.
- (16) Gao, B.; Shen, C.; Yuan, S.; Yang, Y.; Chen, G. Synthesis of Highly Emissive CdSe Quantum Dots by Aqueous Precipitation Method. *J. Nanomater.* **2013**, *2013*, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2013/138526>.
- (17) Wang, S.; Yu, J.; Zhao, P.; Guo, S.; Han, S. One-Step Synthesis of Water-Soluble CdS Quantum Dots for Silver-Ion Detection. *ACS Omega* **2021**, *6* (10), 7139–7146. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00162>.

- (18) Xie, R.; Battaglia, D.; Peng, X. Colloidal InP Nanocrystals as Efficient Emitters Covering Blue to Near-Infrared. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (50), 15432–15433. <https://doi.org/10.1021/ja076363h>.
- (19) Reiss, P.; Carrière, M.; Lincheneau, C.; Vaure, L.; Tamang, S. Synthesis of Semiconductor Nanocrystals, Focusing on Nontoxic and Earth-Abundant Materials. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (18), 10731–10819. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00116>.
- (20) Directive (EU) n°2017/1975 of 7 August 2017, for the purposes of adapting to scientific and technical progress, Annex III to Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council as regards an exemption for cadmium in colour converting light-emitting diodes (LEDs) for use in display systems, OJ L 281, 31.10.2017, **2017**, p29-31.
- (21) Tarantini, A.; Wegner, K. D.; Dussert, F.; Sarret, G.; Beal, D.; Mattera, L.; Lincheneau, C.; Proux, O.; Truffier-Boutry, D.; Moriscot, C.; Gallet, B.; Jouneau, P.-H.; Reiss, P.; Carrière, M. Physicochemical Alterations and Toxicity of InP Alloyed Quantum Dots Aged in Environmental Conditions: A Safer by Design Evaluation. *NanoImpact* **2019**, *14*, 100168. <https://doi.org/10.1016/j.impact.2019.100168>.
- (22) Shagufta, N. Top-down Fabrication Technologies for High Quality III-V Nanostructures, Royal Institute of Technology (KTH), Thèse de l'université de Sotckholm, 2013.
- (23) LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72* (11), 4847–4854. <https://doi.org/10.1021/ja01167a001>.
- (24) Murray, C. B.; Norris, D. J.; Bawendi, M. G. Synthesis and Characterization of Nearly Monodisperse CdE (E = Sulfur, Selenium, Tellurium) Semiconductor Nanocrystallites. *J Am Chem Soc* **1993**, *115* (19), 8706–8715. <https://doi.org/10.1021/ja00072a025>.
- (25) Battaglia, D.; Peng, X. Formation of High Quality InP and InAs Nanocrystals in a Noncoordinating Solvent. *Nano. Lett.* **2002**, *2* (9), 1027–1030. <https://doi.org/10.1021/nl025687v>.

- (26) Tessier, M. D.; Dupont, D.; De Nolf, K.; De Roo, J.; Hens, Z. Economic and Size-Tunable Synthesis of InP/ZnE (E = S, Se) Colloidal Quantum Dots. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (13), 4893–4898. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02138>.
- (27) Matsumoto, T.; Maenosono, S.; Yamaguchi, Y. Organometallic Synthesis of InP Quantum Dots Using Tris(Dimethylamino)Phosphine as a Phosphorus Source. *Chem. Lett.* **2004**, *33* (11), 1492–1493. <https://doi.org/10.1246/cl.2004.1492>.
- (28) Laufersky, G.; Bradley, S.; Frécaut, E.; Lein, M.; Nann, T. Unraveling Aminophosphine Redox Mechanisms for Glovebox-Free InP Quantum Dot Syntheses. *Nanoscale* **2018**, *10* (18), 8752–8762. <https://doi.org/10.1039/C8NR01286E>.
- (29) Kirkwood, N.; De Backer, A.; Altantzis, T.; Winckelmans, N.; Longo, A.; Antolinez, F. V.; Rabouw, F. T.; De Trizio, L.; Geuchies, J. J.; Mulder, J. T.; Renaud, N.; Bals, S.; Manna, L.; Houtepen, A. J. Locating and Controlling the Zn Content in In(Zn)P Quantum Dots. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (1), 557–565. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b04407>.
- (30) Laufersky, G.; Bradley, S.; Frécaut, E.; Lein, M.; Nann, T. Unraveling Aminophosphine Redox Mechanisms for Glovebox-Free InP Quantum Dot Syntheses. *Nanoscale* **2018**, *10* (18), 8752–8762. <https://doi.org/10.1039/C8NR01286E>.
- (31) Valleix, R.; Cisnetti, F.; Okuno, H.; Boutinaud, P.; Chadeyron, G.; Boyer, D. Size-Controlled Indium Phosphide Quantum Dots for Bright and Tunable Light Emission by Simple Hindered Diamine Addition. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4* (10), 11105–11114. <https://doi.org/10.1021/acsanm.1c02577>.
- (32) Xu, S.; Ziegler, J.; Nann, T. Rapid Synthesis of Highly Luminescent InP and InP/ZnS Nanocrystals. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18* (23), 2653. <https://doi.org/10.1039/b803263g>.
- (33) Mushonga, P.; Onani, M. O.; Madiehe, A. M.; Meyer, M. One-Pot Synthesis and Characterization of InP/ZnSe Semiconductor Nanocrystals. *Mater. Lett.* **2013**, *95*, 37–39. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.12.102>.
- (34) Zhang, W.; Ding, S.; Zhuang, W.; Wu, D.; Liu, P.; Qu, X.; Liu, H.; Yang, H.; Wu, Z.; Wang, K.; Sun, X. W. InP/ZnS/ZnS Core/Shell Blue Quantum Dots for Efficient Light-Emitting Diodes. *Adv. Funct. Mater.* **2020**, *30* (49), 2005303. <https://doi.org/10.1002/adfm.202005303>.

- (35) Won, Y.-H.; Cho, O.; Kim, T.; Chung, D.-Y.; Kim, T.; Chung, H.; Jang, H.; Lee, J.; Kim, D.; Jang, E. Highly Efficient and Stable InP/ZnSe/ZnS Quantum Dot Light-Emitting Diodes. *Nature* **2019**, *575* (7784), 634–638. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1771-5>.
- (36) Cao, F.; Wang, S.; Wang, F.; Wu, Q.; Zhao, D.; Yang, X. A Layer-by-Layer Growth Strategy for Large-Size InP/ZnSe/ZnS Core–Shell Quantum Dots Enabling High-Efficiency Light-Emitting Diodes. *Chem. Mater.* **2018**, *30* (21), 8002–8007. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b03671>.
- (37) Nemoto, K.; Watanabe, J.; Sun, H.-T.; Shirahata, N. Coherent InP/ZnS Core@shell Quantum Dots with Narrow-Band Green Emissions. *Nanoscale* **2022**, *14* (27), 9900–9909. <https://doi.org/10.1039/D2NR02071H>.
- (38) Won, Y.-H.; Cho, O.; Kim, T.; Chung, D.-Y.; Kim, T.; Chung, H.; Jang, H.; Lee, J.; Kim, D.; Jang, E. Highly Efficient and Stable InP/ZnSe/ZnS Quantum Dot Light-Emitting Diodes. *Nature* **2019**, *575* (7784), 634–638. <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1771-5>.
- (39) Zhang, W.; Zhuang, W.; Liu, R.; Xing, X.; Qu, X.; Liu, H.; Xu, B.; Wang, K.; Sun, X. W. Double-Shelled InP/ZnMnS/ZnS Quantum Dots for Light-Emitting Devices. *ACS Omega* **2019**, *4* (21), 18961–18968. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b01471>.
- (40) Tamang, S.; Beaune, G.; Texier, I.; Reiss, P. Aqueous Phase Transfer of InP/ZnS Nanocrystals Conserving Fluorescence and High Colloidal Stability. *ACS Nano* **2011**, *5* (12), 9392–9402. <https://doi.org/10.1021/nn203598c>.
- (41) Zillner, E.; Fengler, S.; Niyamakom, P.; Rauscher, F.; Köhler, K.; Dittrich, T. Role of Ligand Exchange at CdSe Quantum Dot Layers for Charge Separation. *J. Phys. Chem.* **2012**, *116* (31), 16747–16754. <https://doi.org/10.1021/jp303766d>.
- (42) Yu, S.; Fan, X. B.; Wang, X.; Li, J.; Zhang, Q.; Xia, A.; Wei, S.; Wu, L. Z.; Zhou, Y.; Patzke, G. R. Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution with Ligand Engineered All-Inorganic InP and InP/ZnS Colloidal Quantum Dots. *Nat. Chem.* **2018**, *9* (1). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06294-y>.
- (43) Taki, T.; Strassburg, M. Review—Visible LEDs: More than Efficient Light. *ECS. J. Solid. State. Sci. Technol.* **2020**, *9* (1), 015017. <https://doi.org/10.1149/2.0402001JSS>.

- (44) Jalali, H. B.; Sadeghi, S.; Dogru Yuksel, I. B.; Onal, A.; Nizamoglu, S. Past, Present and Future of Indium Phosphide Quantum Dots. *Nano. Res.* **2022**, *15* (5), 4468–4489. <https://doi.org/10.1007/s12274-021-4038-z>.
- (45) García de Arquer, F. P.; Talapin, D. V.; Klimov, V. I.; Arakawa, Y.; Bayer, M.; Sargent, E. H. Semiconductor Quantum Dots: Technological Progress and Future Challenges. *Science (1979)* **2021**, *373* (6555). <https://doi.org/10.1126/science.aaz8541>.
- (46) Massadeh, S.; Xu, S.; Nann, T. Synthesis and Exploitation of InP/ZnS Quantum Dots for Bioimaging; *Photo-optical Instrumentation. Eng.*; **2009**; p 718902. <https://doi.org/10.1117/12.816892>.
- (47) Bharali, D. J.; Lucey, D. W.; Jayakumar, H.; Pudavar, H. E.; Prasad, P. N. Folate-Receptor-Mediated Delivery of InP Quantum Dots for Bioimaging Using Confocal and Two-Photon Microscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (32), 11364–11371. <https://doi.org/10.1021/ja051455x>.
- (48) Lee, I.; Moon, J.; Lee, H.; Koh, S.; Kim, G.-M.; Gauthé, L.; Stellacci, F.; Huh, Y. S.; Kim, P.; Lee, D. C. Photodynamic Treatment of Multidrug-Resistant Bacterial Infection Using Indium Phosphide Quantum Dots. *Biomater. Sci.* **2022**, *10* (24), 7149–7161. <https://doi.org/10.1039/D2BM01393B>.
- (49) Chakraborty, I. N.; Roy, S.; Devatha, G.; Rao, A.; Pillai, P. P. InP/ZnS Quantum Dots as Efficient Visible-Light Photocatalysts for Redox and Carbon–Carbon Coupling Reactions. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (7), 2258–2262. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b00086>.
- (50) Jasinski, J.; Leppert, V. J.; Lam, S.-T.; Gibson, G. A.; Nauka, K.; Yang, C. C.; Zhou, Z.-L. Rapid Oxidation of InP Nanoparticles in Air. *Solid State Commun.* **2007**, *141* (11), 624–627. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2006.12.033>.
- (51) Thuy, U. T. D.; Thuy, P. T.; Liem, N. Q.; Li, L.; Reiss, P. Comparative Photoluminescence Study of Close-Packed and Colloidal InP/ZnS Quantum Dots. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96* (7), 073102. <https://doi.org/10.1063/1.3291049>.
- (52) Kim, T.-G.; Zhrebetsky, D.; Bekenstein, Y.; Oh, M. H.; Wang, L.-W.; Jang, E.; Alivisatos, A. P. Trap Passivation in Indium-Based Quantum Dots through Surface Fluorination: Mechanism

- and Applications. *ACS Nano* **2018**, *12* (11), 11529–11540. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b06692>.
- (53) Ziegler, J.; Xu, S.; Kucur, E.; Meister, F.; Batentschuk, M.; Gindele, F.; Nann, T. Silica-Coated InP/ZnS Nanocrystals as Converter Material in White LEDs. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (21), 4068–4073. <https://doi.org/10.1002/adma.200800724>.
- (54) Cho, S.; Jung, S.; Jeong, S.; Bang, J.; Park, J.; Park, Y.; Kim, S. Strategy for Synthesizing Quantum Dot-Layered Double Hydroxide Nanocomposites and Their Enhanced Photoluminescence and Photostability. *Langmuir*. **2013**, *29* (1), 441–447. <https://doi.org/10.1021/la303812y>.
- (55) Valleix, R.; Zhang, Q.; Boyer, D.; Boutinaud, P.; Chadeyron, G.; Feng, Y.; Okuno, H.; Réveret, F.; Hintze-Bruening, H.; Leroux, F. A First Wide-Open LDH Structure Hosting InP/ZnS QDs: A New Route Toward Efficient and Photostable Red-Emitting Phosphor. *Adv. Mater.* **2021**, *33* (38), 2103411. <https://doi.org/10.1002/adma.202103411>.
- (56) Yusuf, V. F.; Malek, N. I.; Kailasa, S. K. Review on Metal–Organic Framework Classification, Synthetic Approaches, and Influencing Factors: Applications in Energy, Drug Delivery, and Wastewater Treatment. *ACS Omega* **2022**, *7* (49), 44507–44531. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05310>.
- (57) Yaghi, O. M.; Li, H. Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (41), 10401–10402. <https://doi.org/10.1021/ja00146a033>.
- (58) David S. Bell. The Promise of Metal-Organic Frameworks for Use in Liquid Chromatography. *LC GC N. Am.* **2018**, *36* (6), 352–354.
- (59) Yuan, S.; Feng, L.; Wang, K.; Pang, J.; Bosch, M.; Lollar, C.; Sun, Y.; Qin, J.; Yang, X.; Zhang, P.; Wang, Q.; Zou, L.; Zhang, Y.; Zhang, L.; Fang, Y.; Li, J.; Zhou, H. Stable Metal–Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Applications. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (37), 1704303. <https://doi.org/10.1002/adma.201704303>.
- (60) Long, P.; Wu, H.; Zhao, Q.; Wang, Y.; Dong, J.; Li, J. Solvent Effect on the Synthesis of MIL-96(Cr) and MIL-100(Cr). *Microporous Mesoporous Mater.* **2011**, *142* (2–3), 489–493. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.12.036>.

- (61) Seoane, B.; Dikhtiarenko, A.; Mayoral, A.; Tellez, C.; Coronas, J.; Kapteijn, F.; Gascon, J. Metal Organic Framework Synthesis in the Presence of Surfactants: Towards Hierarchical MOFs? *Cryst. Eng. Commun.* **2015**, *17* (7), 1693–1700. <https://doi.org/10.1039/C4CE02324B>.
- (62) Kong, X.-J.; He, T.; Zhang, Y.-Z.; Wu, X.-Q.; Wang, S.-N.; Xu, M.-M.; Si, G.-R.; Li, J.-R. Constructing New Metal–Organic Frameworks with Complicated Ligands from “One-Pot” *in Situ* Reactions. *Chem. Sci.* **2019**, *10* (14), 3949–3955. <https://doi.org/10.1039/C9SC00178F>.
- (63) Sindoro, M.; Jee, A.-Y.; Granick, S. Shape-Selected Colloidal MOF Crystals for Aqueous Use. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (83), 9576. <https://doi.org/10.1039/c3cc45935g>.
- (64) Yusuf, V. F.; Malek, N. I.; Kailasa, S. K. Review on Metal–Organic Framework Classification, Synthetic Approaches, and Influencing Factors: Applications in Energy, Drug Delivery, and Wastewater Treatment. *ACS Omega* **2022**, *7* (49), 44507–44531. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c05310>.
- (65) Nuri, A.; Vucetic, N.; Smått, J.-H.; Mansoori, Y.; Mikkola, J.-P.; Murzin, D. Yu. Pd Supported IRMOF-3: Heterogeneous, Efficient and Reusable Catalyst for Heck Reaction. *Catal. Lett.* **2019**, *149* (7), 1941–1951. <https://doi.org/10.1007/s10562-019-02756-0>.
- (66) Sun, Y.; Rogge, S. M. J.; Lamaire, A.; Vandenbrande, S.; Wieme, J.; Siviour, C. R.; Van Speybroeck, V.; Tan, J.-C. High-Rate Nanofluidic Energy Absorption in Porous Zeolitic Frameworks. *Nat. Mater.* **2021**, *20* (7), 1015–1023. <https://doi.org/10.1038/s41563-021-00977-6>.
- (67) Trung, T. K.; Ramsahye, N. A.; Trens, P.; Tanchoux, N.; Serre, C.; Fajula, F.; Férey, G. Adsorption of C5–C9 Hydrocarbons in Microporous MOFs MIL-100(Cr) and MIL-101(Cr): A Manometric Study. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *134* (1–3), 134–140. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.05.018>.
- (68) Cheetham, A. K.; Rao, C. N. R.; Feller, R. K. Structural Diversity and Chemical Trends in Hybrid Inorganic–Organic Framework Materials. *Chem. Commun.* **2006**, No. 46, 4780–4795. <https://doi.org/10.1039/B610264F>.
- (69) Li, H.; Li, L.; Lin, R.-B.; Zhou, W.; Zhang, Z.; Xiang, S.; Chen, B. Porous Metal-Organic Frameworks for Gas Storage and Separation: Status and Challenges. *Energy. Chem.* **2019**, *1* (1), 100006. <https://doi.org/10.1016/j.enchem.2019.100006>.

- (70) Férey, G.; Latroche, M.; Serre, C.; Millange, F.; Loiseau, T.; Percheron-Guégan, A. Hydrogen Adsorption in the Nanoporous Metal-Benzenedicarboxylate $M(OH)(O_2C-C_6H_4-CO_2)$ ($M = Al^{3+}, Cr^{3+}$), MIL-53. *Chem. Commun.* **2003**, No. 24, 2976–2977. <https://doi.org/10.1039/B308903G>.
- (71) Chowdhury, M. A. The Applications of Metal-Organic-Frameworks in Controlled Release of Drugs. *Rev. J. Chem.* **2017**, 7 (1), 1–22. <https://doi.org/10.1134/s2079978017010022>.
- (72) Yang, D.; Gates, B. C. Catalysis by Metal Organic Frameworks: Perspective and Suggestions for Future Research. *ACS Catal.* **2019**, 9 (3), 1779–1798. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b04515>.
- (73) Alhumaimess, M. S. Metal–Organic Frameworks and Their Catalytic Applications. *Journal of Saudi Chem. Soc* **2020**, 24 (6), 461–473. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2020.04.002>.
- (74) Ethiraj, J.; Sankaranarayanan, R. K.; Ramaswamy, V. MOF and Its Application in Electrochemistry. In *Adv. Fut. Potential*; Elsevier, 2022; pp 219–253. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-90784-2.00009-5>.
- (75) Kreno, L. E.; Leong, K.; Farha, O. K.; Allendorf, M.; Van Duyne, R. P.; Hupp, J. T. Metal–Organic Framework Materials as Chemical Sensors. *Chem. Rev.* **2012**, 112 (2), 1105–1125. <https://doi.org/10.1021/cr200324t>.
- (76) Small, L. J.; Schindelholz, M. E.; Nenoff, T. M. Hold on Tight: MOF-Based Irreversible Gas Sensors. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2021**, 60 (21), 7998–8006. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c01266>.
- (77) Yuan, H.; Li, N.; Fan, W.; Cai, H.; Zhao, D. Metal-Organic Framework Based Gas Sensors. *Adv. Sci.* **2022**, 9 (6), 2104374. <https://doi.org/10.1002/advs.202104374>.
- (78) Gangu, K. K.; Maddila, S.; Jonnalagadda, S. B. The Pioneering Role of Metal–Organic Framework-5 in Ever-Growing Contemporary Applications – a Review. *RSC Adv.* **2022**, 12 (22), 14282–14298. <https://doi.org/10.1039/D2RA01505F>.

- (79) Li, H.; Eddaoudi, M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework. *Nature* **1999**, *402* (6759), 276–279. <https://doi.org/10.1038/46248>.
- (80) Sun, Y.; Zhou, H.-C. Recent Progress in the Synthesis of Metal–Organic Frameworks. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2015**, *16* (5), 054202. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/16/5/054202>.
- (81) Lee, T. B.; Kim, D.; Jung, D. H.; Choi, S. B.; Yoon, J. H.; Kim, J.; Choi, K.; Choi, S.-H. Understanding the Mechanism of Hydrogen Adsorption into Metal Organic Frameworks. *Catal. Today*. **2007**, *120* (3–4), 330–335. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.09.030>.
- (82) Tsao, C.-S.; Yu, M.-S.; Chung, T.-Y.; Wu, H.-C.; Wang, C.-Y.; Chang, K.-S.; Chen, H.-L. Characterization of Pore Structure in Metal–Organic Framework by Small-Angle X-Ray Scattering. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (51), 15997–16004. <https://doi.org/10.1021/ja0752336>.
- (83) Rouquerol, J.; Avnir, D.; Fairbridge, C. W.; Everett, D. H.; Haynes, J. M.; Pernicone, N.; Ramsay, J. D. F.; Sing, K. S. W.; Unger, K. K. Recommendations for the Characterization of Porous Solids (Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66* (8), 1739–1758. <https://doi.org/10.1351/pac199466081739>.
- (84) Xuan, W.; Zhu, C.; Liu, Y.; Cui, Y. Mesoporous Metal–Organic Framework Materials. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41* (5), 1677–1695. <https://doi.org/10.1039/C1CS15196G>.
- (85) Peng, L.; Yang, S.; Jawahery, S.; Moosavi, S. M.; Huckaba, A. J.; Asgari, M.; Oveisi, E.; Nazeeruddin, M. K.; Smit, B.; Queen, W. L. Preserving Porosity of Mesoporous Metal–Organic Frameworks through the Introduction of Polymer Guests. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (31), 12397–12405. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b05967>.
- (86) Xin, Z.; Bai, J.; Pan, Y.; Zaworotko, M. J. Synthesis and Enhanced H₂ Adsorption Properties of a Mesoporous Nanocrystal of MOF-5: Controlling Nano-/Mesostructures of MOFs To Improve Their H₂ Heat of Adsorption. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16* (44), 13049–13052. <https://doi.org/10.1002/chem.201001700>.

- (87) Forsyth, C.; Taras, T.; Johnson, A.; Zagari, J.; Collado, C.; Hoffmann, M. M.; Reed, C. R. Microwave Assisted Surfactant-Thermal Synthesis of Metal-Organic Framework Materials. *Appl. Sci.* **2020**, *10* (13), 4563. <https://doi.org/10.3390/app10134563>.
- (88) Wang, S.; Xie, X.; Xia, W.; Cui, J.; Zhang, S.; Du, X. Study on the Structure Activity Relationship of the Crystal MOF-5 Synthesis, Thermal Stability and N₂ Adsorption Property. *High Temp. Mater. Process.* **2020**, *39* (1), 171–177. <https://doi.org/10.1515/htmp-2020-0034>.
- (89) Alesaadi, S. J.; Sabzi, F. Hydrogen Storage in a Series of Zn-Based MOFs Studied by Sanchez–Lacombe Equation of State. *Int. J. Hydrog. Energy* **2015**, *40* (4), 1651–1656. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.12.008>.
- (90) Ming, Y.; Purewal, J.; Yang, J.; Xu, C.; Soltis, R.; Warner, J.; Veenstra, M.; Gaab, M.; Müller, U.; Siegel, D. J. Kinetic Stability of MOF-5 in Humid Environments: Impact of Powder Densification, Humidity Level, and Exposure Time. *Langmuir*. **2015**, *31* (17), 4988–4995. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b00833>.
- (91) Wang, S.; Lv, Y.; Yao, Y.; Yu, H.; Lu, G. Modulated Synthesis of Monodisperse MOF-5 Crystals with Tunable Sizes and Shapes. *Inorg. Chem.* **2018**, *93*, 56–60. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2018.05.010>.
- (92) Suresh, K.; Kalenak, A. P.; Sotuyo, A.; Matzger, A. J. Metal-Organic Framework (MOF) Morphology Control by Design. *Chemistry – A European Journal* **2022**, *28* (18). <https://doi.org/10.1002/chem.202200334>.
- (93) Vellingiri, K.; Tsang, D. C. W.; Kim, K.-H.; Deep, A.; Dutta, T.; Boukhvalov, D. W. The Utilization of Zinc Recovered from Alkaline Battery Waste as Metal Precursor in the Synthesis of Metal-Organic Framework. *J. Clean. Prod.* **2018**, *199*, 995–1006. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.233>.
- (94) Biserčić, M. S.; Marjanović, B.; Vasiljević, B. N.; Mentus, S.; Zasońska, B. A.; Ćirić-Marjanović, G. The Quest for Optimal Water Quantity in the Synthesis of Metal-Organic Framework MOF-5. *Microporous Mesoporous Mater.* **2019**, *278*, 23–29. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.11.005>.

- (95) Hajiashrafi, S.; Motakef Kazemi, N. Preparation and Evaluation of ZnO Nanoparticles by Thermal Decomposition of MOF-5. *Heliyon* **2019**, *5* (9). <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02152>.
- (96) Wu, Z.; Wang, M.; Zhou, L.; Yin, Z.; Tan, J.; Zhang, J.; Chen, Q. Framework-Solvent Interactional Mechanism and Effect of NMP/DMF on Solvothermal Synthesis of [Zn₄O(BDC)₃]₈. *Trans. Nonferrous Met. Soc.* **2014**, *24* (11), 3722–3731. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63521-4](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63521-4).
- (97) Brozek, C. K.; Michaelis, V. K.; Ong, T.-C.; Bellarosa, L.; López, N.; Griffin, R. G.; Dincă, M. Dynamic DMF Binding in MOF-5 Enables the Formation of Metastable Cobalt-Substituted MOF-5 Analogues. *ACS Cent. Sci.* **2015**, *1* (5), 252–260. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.5b00247>.
- (98) Gawande, M. B.; Shelke, S. N.; Zboril, R.; Varma, R. S. Microwave-Assisted Chemistry: Synthetic Applications for Rapid Assembly of Nanomaterials and Organics. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47* (4), 1338–1348. <https://doi.org/10.1021/ar400309b>.
- (99) Microwave Synthesis of a Porous Metal-Organic Framework, Zinc Terephthalate MOF-5. *Bull. Korean. Chem. Soc. B.* **2006**, *27* (10), 1523–1524. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2006.27.10.1523>.
- (100) Lu, C.-M.; Liu, J.; Xiao, K.; Harris, A. T. Microwave Enhanced Synthesis of MOF-5 and Its CO₂ Capture Ability at Moderate Temperatures across Multiple Capture and Release Cycles. *J. Chem. Eng.* **2010**, *156* (2), 465–470. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.10.067>.
- (101) Choi, J.-S.; Son, W.-J.; Kim, J.; Ahn, W.-S. Metal–Organic Framework MOF-5 Prepared by Microwave Heating: Factors to Be Considered. *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, *116* (1–3), 727–731. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.04.033>.
- (102) Gedanken, A.; Perelshtein, I. Power Ultrasound for the Production of Nanomaterials. In *Power Ultrasonics.* **2015**; 543–576. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-028-6.00018-1>.
- (103) Vaitsis, C.; Sourkouni, G.; Argirusis, C. Metal Organic Frameworks (MOFs) and Ultrasound: A Review. *Ultrason. Sonochem.* **2019**, *52*, 106–119. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.11.004>.

- (104) Tranchemontagne, D. J.; Hunt, J. R.; Yaghi, O. M. Room Temperature Synthesis of Metal-Organic Frameworks: MOF-5, MOF-74, MOF-177, MOF-199, and IRMOF-0. *Tetrahedron* **2008**, *64* (36), 8553–8557. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2008.06.036>.
- (105) Yang, H.; Liu, X.; Song, X.; Yang, T.; Liang, Z.; Fan, C. In Situ Electrochemical Synthesis of MOF-5 and Its Application in Improving Photocatalytic Activity of BiOBr. *Trans. Nonferrous Met. Soc.* **2015**, *25* (12), 3987–3994. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(15\)64047-X](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(15)64047-X).
- (106) Anumah, A.; Magu, T. O.; Amos, P. I. Metal-Organic Frameworks (MOFs): Recent Advances in Synthetic Methodologies and Some Applications Mechanistic Study and Adsorption Performance of Environmental Benign Nanobiochar for the Efficient Removal of Emerging Contaminants View Project Drug Release View Project. **2018**. <https://doi.org/10.22034/CHEMM.2018.139807.1067>.
- (107) Faustini, M.; Kim, J.; Jeong, G.-Y.; Kim, J. Y.; Moon, H. R.; Ahn, W.-S.; Kim, D.-P. Microfluidic Approach toward Continuous and Ultrafast Synthesis of Metal–Organic Framework Crystals and Hetero Structures in Confined Microdroplets. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (39), 14619–14626. <https://doi.org/10.1021/ja4039642>.
- (108) Gupta, G.; Thakur, A. A Comprehensive Review on Luminescent Metal–Organic Framework Detectors. *Mater. Today: Proc.* **2022**, *50*, 1721–1725. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.09.170>.
- (109) Aguilera-Sigalat, J.; Bradshaw, D. Synthesis and Applications of Metal-Organic Framework–Quantum Dot (QD@MOF) Composites. *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *307*, 267–291. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.08.004>.
- (110) Boström, H. L. B.; Goodwin, A. L. Hybrid Perovskites, Metal–Organic Frameworks, and Beyond: Unconventional Degrees of Freedom in Molecular Frameworks. *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54* (5), 1288–1297. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.0c00797>.
- (111) Nie, W.; Tsai, H. Perovskite Nanocrystals Stabilized in Metal–Organic Frameworks for Light Emission Devices. *J. Mater. Chem. A.* **2022**, *10* (37), 19518–19533. <https://doi.org/10.1039/D2TA02154D>.

- (112) Zhang, Q.; Zhang, X.; Shu, Y.; Wang, J. Metal–Organic Frameworks Encapsulating Carbon Dots Enable Fast Speciation of Mono- and Divalent Copper. *Anal. Chem.* **2022**, *94* (4), 2255–2262. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c04943>.
- (113) Lu, G.; Li, S.; Guo, Z.; Farha, O. K.; Hauser, B. G.; Qi, X.; Wang, Y.; Wang, X.; Han, S.; Liu, X.; Duchene, J. S.; Zhang, H.; Zhang, Q.; Chen, X.; Ma, J.; Loo, S. C. J.; Wei, W. D.; Yang, Y.; Hupp, J. T.; Huo, F. Imparting Functionality to a Metal-Organic Framework Material by Controlled Nanoparticle Encapsulation. *Nat. Chem.* **2012**, *4* (4), 310–316. <https://doi.org/10.1038/nchem.1272>.
- (114) Nishiyabu, R.; Aimé, C.; Gondo, R.; Kaneko, K.; Kimizuka, N. Selective Inclusion of Anionic Quantum Dots in Coordination Network Shells of Nucleotides and Lanthanide Ions. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (24), 4333. <https://doi.org/10.1039/c001012j>.
- (115) Imaz, I.; Hernando, J.; Ruiz-Molina, D.; Maspoch, D. Metal-Organic Spheres as Functional Systems for Guest Encapsulation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48* (13), 2325–2329. <https://doi.org/10.1002/anie.200804255>.
- (116) Müller, M.; Hermes, S.; Kähler, K.; van den Berg, M. W. E.; Muhler, M.; Fischer, R. A. Loading of MOF-5 with Cu and ZnO Nanoparticles by Gas-Phase Infiltration with Organometallic Precursors: Properties of Cu/ZnO@MOF-5 as Catalyst for Methanol Synthesis. *Chem. Mater.* **2008**, *20* (14), 4576–4587. <https://doi.org/10.1021/cm703339h>.
- (117) He, J.; Yan, Z.; Wang, J.; Xie, J.; Jiang, L.; Shi, Y.; Yuan, F.; Yu, F.; Sun, Y. Significantly Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution under Visible Light over CdS Embedded on Metal–Organic Frameworks. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (60), 6761. <https://doi.org/10.1039/c3cc43218a>.
- (118) Wakaoka, T.; Hirai, K.; Murayama, K.; Takano, Y.; Takagi, H.; Furukawa, S.; Kitagawa, S. Confined Synthesis of CdSe Quantum Dots in the Pores of Metal–Organic Frameworks. *J. Mater. Chem. C.* **2014**, *2* (35), 7173–7175. <https://doi.org/10.1039/C4TC01136H>.
- (119) Jin, S.; Son, H.-J.; Farha, O. K.; Wiederrecht, G. P.; Hupp, J. T. Energy Transfer from Quantum Dots to Metal–Organic Frameworks for Enhanced Light Harvesting. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (3), 955–958. <https://doi.org/10.1021/ja3097114>.

- (120) Asadi, F.; Azizi, S. N.; Chaichi, M. J. Green Synthesis of Fluorescent PEG-ZnS QDs Encapsulated into Co-MOFs as an Effective Sensor for Ultrasensitive Detection of Copper Ions in Tap Water. *Mater. Sci. Eng. C* **2019**, *105*, 110058. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110058>.
- (121) Yi, K.; Zhang, L. Embedding Dual Fluoroprobe in Metal-Organic Frameworks for Continuous Visual Recognition of Pb²⁺ and PO₄³⁻ via Fluorescence “turn-off-on” Response: Agar Test Paper and Fingerprint. *J. Hazard. Mater.* **2020**, *389*, 122141. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122141>.
- (122) Buso, D.; Jasieniak, J.; Lay, M. D. H.; Schiavuta, P.; Scopece, P.; Laird, J.; Amenitsch, H.; Hill, A. J.; Falcaro, P. Highly Luminescent Metal-Organic Frameworks Through Quantum Dot Doping. *Small* **2012**, *8* (1), 80–88. <https://doi.org/10.1002/sml.201100710>.
- (123) Falcaro, P.; Hill, A. J.; Nairn, K. M.; Jasieniak, J.; Mardel, J. I.; Bastow, T. J.; Mayo, S. C.; Gimona, M.; Gomez, D.; Whitfield, H. J.; Riccò, R.; Patelli, A.; Marmiroli, B.; Amenitsch, H.; Colson, T.; Villanova, L.; Buso, D. A New Method to Position and Functionalize Metal-Organic Framework Crystals. *Nat. Chem.* **2011**, *2* (1), 237. <https://doi.org/10.1038/ncomms1234>.
- (124) Stone, A. E. B. S.; Irgen-Giorgio, S.; López-Arteaga, R.; Hupp, J. T.; Weiss, E. A. Encapsulating CdSe/CdS QDs in the MOF ZIF-8 Enhances Their Photoluminescence Quantum Yields in the Solid State. *Chem. Mater.* **2022**, *34* (4), 1921–1929. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c04355>.
- (125) He, J.; Yan, Z.; Wang, J.; Xie, J.; Jiang, L.; Shi, Y.; Yuan, F.; Yu, F.; Sun, Y. Significantly Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution under Visible Light over CdS Embedded on Metal-Organic Frameworks. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (60), 6761. <https://doi.org/10.1039/c3cc43218a>.
- (126) Ren, J.; Li, T.; Zhou, X.; Dong, X.; Shorokhov, A. V.; Semenov, M. B.; Krevchik, V. D.; Wang, Y. Encapsulating All-Inorganic Perovskite Quantum Dots into Mesoporous Metal Organic Frameworks with Significantly Enhanced Stability for Optoelectronic Applications. *J. Chem. Eng.* **2019**, *358*, 30–39. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.09.149>.

- (127) Lai, Y.-Y.; Huang, V.-H.; Lee, H.-T.; Yang, H.-R. Stacking Principles on π - and Lamellar Stacking for Organic Semiconductors Evaluated by Energy Decomposition Analysis. *ACS Omega* **2018**, 3 (12), 18656–18662. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b02713>.
- (128) Perry Iv, J. J.; Bauer, C. A.; Allendorf, M. D. Luminescent Metal-Organic Frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, (5), <https://doi.org/10.1039/B802352M>.
- (129) Asad, M.; Imran Anwar, M.; Abbas, A.; Younas, A.; Hussain, S.; Gao, R.; Li, L.-K.; Shahid, M.; Khan, S. AIE Based Luminescent Porous Materials as Cutting-Edge Tool for Environmental Monitoring: State of the Art Advances and Perspectives. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, 463, 214539. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214539>.
- (130) Perego, J.; Bezuidenhout, C. X.; Villa, I.; Cova, F.; Crapanzano, R.; Frank, I.; Pagano, F.; Kratochwill, N.; Auffray, E.; Bracco, S.; Vedda, A.; Dujardin, C.; Sozzani, P. E.; Meinardi, F.; Comotti, A.; Monguzzi, A. Highly Luminescent Scintillating Hetero-Ligand MOF Nanocrystals with Engineered Stokes Shift for Photonic Applications. *Nat. Chem.* **2022**, 13 (1), 3504. <https://doi.org/10.1038/s41467-022-31163-0>.
- (131) Treibs, A.; Kreuzer, F.-H. Difluorboryl-Komplexe von Di- Und Tripyrrylmethenen. *Liebigs Ann.* **1968**, 718 (1), 208–223. <https://doi.org/10.1002/jlac.19687180119>.
- (132) Loudet, A.; Burgess, K. BODIPY Dyes and Their Derivatives: Syntheses and Spectroscopic Properties. *Chem. Rev.* **2007**, 107 (11), 4891–4932. <https://doi.org/10.1021/cr078381n>.
- (133) Park, J.; Feng, D.; Zhou, H.-C. Structure-Assisted Functional Anchor Implantation in Robust Metal–Organic Frameworks with Ultralarge Pores. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (4), 1663–1672. <https://doi.org/10.1021/ja5123528>.
- (134) Zhou, L.; Xue, Y.-S.; Xu, Y.; Zhang, J.; Du, H.-B. Two Photoluminescent Metal–Organic Frameworks Based on a BODIPY-Derived Bipyridine Ligand. *Cryst. Eng. Commun.* **2013**, 15 (36), 7315. <https://doi.org/10.1039/c3ce41002a>.
- (135) Zhang, T.; Wang, L.; Ma, C.; Wang, W.; Ding, J.; Liu, S.; Zhang, X.; Xie, Z. BODIPY-Containing Nanoscale Metal–Organic Frameworks as Contrast Agents for Computed Tomography. *J. Mater. Chem. B.* **2017**, 5 (12), 2330–2336. <https://doi.org/10.1039/C7TB00392G>.

- (136) Xu, X.; Ma, M.; Sun, T.; Zhao, X.; Zhang, L. Luminescent Guests Encapsulated in Metal–Organic Frameworks for Portable Fluorescence Sensor and Visual Detection Applications: A Review. *Biosens.* **2023**, *13* (4), 435. <https://doi.org/10.3390/bios13040435>.
- (137) Wang, Z.; Sun, G.; Chen, J.; Xie, Y.; Jiang, H.; Sun, L. Upconversion Luminescent Humidity Sensors Based on Lanthanide-Doped MOFs. *Chemosensors.* **2022**, *10* (2), 66. <https://doi.org/10.3390/chemosensors10020066>.
- (138) Zhao, D.; Yue, D.; Zhang, L.; Jiang, K.; Qian, G. Cryogenic Luminescent Tb/Eu-MOF Thermometer Based on a Fluorine-Modified Tetracarboxylate Ligand. *Inorg. Chem.* **2018**, *57* (20), 12596–12602. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b01746>.
- (139) Yang, H.; Wang, J.; Ma, J.; Yang, H.; Zhang, J.; Lv, K.; Wen, L.; Peng, T. A Novel BODIPY-Based MOF Photocatalyst for Efficient Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution. *J. Mater. Chem. A.* **2019**, *7* (17), 10439–10445. <https://doi.org/10.1039/C9TA02357G>.
- (140) Xia, Q.; Yang, J.; Zhang, S.; Zhang, J.; Li, Z.; Wang, J.; Chen, X. Bodipy-Based Metal–Organic Frameworks Transformed in Solid States from 1D Chains to 2D Layer Structures as Efficient Visible Light Heterogeneous Photocatalysts for Forging C–B and C–C Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145* (11), 6123–6134. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c11647>.
- (141) Meng, X.-B.; Sheng, J.-L.; Tang, H.-L.; Sun, X.-J.; Dong, H.; Zhang, F.-M. Metal-Organic Framework as Nanoreactors to Co-Incorporate Carbon Nanodots and CdS Quantum Dots into the Pores for Improved H₂ Evolution without Noble-Metal Cocatalyst. *Appl Catal B* **2019**, *244*, 340–346. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.11.018>.
- (142) He, J.; Yan, Z.; Wang, J.; Xie, J.; Jiang, L.; Shi, Y.; Yuan, F.; Yu, F.; Sun, Y. Significantly Enhanced Photocatalytic Hydrogen Evolution under Visible Light over CdS Embedded on Metal–Organic Frameworks. *Chem. Commun.* **2013**, *49* (60), 6761. <https://doi.org/10.1039/c3cc43218a>.
- (143) Wan, S.; Ou, M.; Zhong, Q.; Wang, X. Perovskite-Type CsPbBr₃ Quantum Dots/UiO-66(NH₂) Nanojunction as Efficient Visible-Light-Driven Photocatalyst for CO₂ Reduction. *J. Chem. Eng.* **2019**, *358*, 1287–1295. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.120>.

- (144) Kong, Z.-C.; Liao, J.-F.; Dong, Y.-J.; Xu, Y.-F.; Chen, H.-Y.; Kuang, D.-B.; Su, C.-Y. Core@Shell CsPbBr₃@Zeolitic Imidazolate Framework Nanocomposite for Efficient Photocatalytic CO₂ Reduction. *ACS Energy Lett.* **2018**, *3* (11), 2656–2662. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b01658>.
- (145) Kaur, R.; Vellingiri, K.; Kim, K.-H.; Paul, A. K.; Deep, A. Efficient Photocatalytic Degradation of Rhodamine 6G with a Quantum Dot-Metal Organic Framework Nanocomposite. *Chemosphere* **2016**, *154*, 620–627. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.04.024>.
- (146) Jin, S.; Son, H.-J.; Farha, O. K.; Wiederrecht, G. P.; Hupp, J. T. Energy Transfer from Quantum Dots to Metal–Organic Frameworks for Enhanced Light Harvesting. *J Am Chem Soc* **2013**, *135* (3), 955–958. <https://doi.org/10.1021/ja3097114>.
- (147) Chen, B.; Wang, X.; Zhang, Q.; Xi, X.; Cai, J.; Qi, H.; Shi, S.; Wang, J.; Yuan, D.; Fang, M. Synthesis and Characterization of the Interpenetrated MOF-5. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20* (18), 3758. <https://doi.org/10.1039/b922528e>.
- (148) Iswarya, N.; Kumar, M. G.; Rajan, K. S.; Balaguru, R. J. B. Synthesis, Characterization and Adsorption Capability of MOF-5. *Asian J. Sci. Res.* **2012**, *5* (4), 247–254. <https://doi.org/10.3923/ajsr.2012.247.254>.
- (149) Son, W.-J.; Kim, J.; Kim, J.; Ahn, W.-S. Sonochemical Synthesis of MOF-5. *Chem. Commun.* **2008**, No. 47, 6336. <https://doi.org/10.1039/b814740j>.
- (150) Hafizovic, J.; Bjørgen, M.; Olsbye, U.; Dietzel, P. D. C.; Bordiga, S.; Prestipino, C.; Lamberti, C.; Lillerud, K. P. The Inconsistency in Adsorption Properties and Powder XRD Data of MOF-5 Is Rationalized by Framework Interpenetration and the Presence of Organic and Inorganic Species in the Nanocavities. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (12), 3612–3620. <https://doi.org/10.1021/ja0675447>.
- (151) Rodolphe Valleix. Synthèse et Fonctionnalisation de Quantum Dots de Phosphore d'indium Pour Des Applications Optiques, UCA, Thèse de l'université de Clermont-Ferrand, 2021.
- (152) McMurtry, B. M.; Qian, K.; Teglassi, J. K.; Swarnakar, A. K.; De Roo, J.; Owen, J. S. Continuous Nucleation and Size Dependent Growth Kinetics of Indium Phosphide Nanocrystals. *Chem. Mater.* **2020**, *32* (10), 4358–4368. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c01561>.

- (153) Resch-Genger, U.; Rurack, K. Determination of the Photoluminescence Quantum Yield of Dilute Dye Solutions (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85* (10), 2005–2013. <https://doi.org/10.1351/pac-rep-12-03-03>.
- (154) Çetindere, S. Photophysics of BODIPY Dyes: Recent Advances. In Photophysics, Photochemical and Substitution Reactions; *IntechOpen* **2021**. <https://doi.org/10.5772/intechopen.92609>.
- (155) Kaur, P.; Singh, K. Recent Advances in the Application of BODIPY in Bioimaging and Chemosensing. *J. Mater. Chem. C.* **2019**, *7* (37), 11361–11405. <https://doi.org/10.1039/C9TC03719E>.
- (156) Li, F.-Z.; Wu, Z.; Lin, C.; Wang, Q.; Kuang, G.-C. Photophysical Properties Regulation and Applications of BODIPY-Based Derivatives with Electron Donor-Acceptor System. *Results Chem.* **2022**, *4*, 100384. <https://doi.org/10.1016/j.rechem.2022.100384>.
- (157) Tomasulo, M.; Deniz, E.; Alvarado, R. J.; Raymo, F. M. Photoswitchable Fluorescent Assemblies Based on Hydrophilic BODIPY–Spiropyran Conjugates. *J. Phys. Chem.* **2008**, *112* (21), 8038–8045. <https://doi.org/10.1021/jp8009035>.
- (158) Gupta, G.; Sun, Y.; Das, A.; Stang, P. J.; Yeon Lee, C. BODIPY Based Metal-Organic Macrocycles and Frameworks: Recent Therapeutic Developments. *Coord. Chem. Rev.* **2022**, *452*, 214308. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214308>.
- (159) Xia, Q.; Yang, J.; Zhang, S.; Zhang, J.; Li, Z.; Wang, J.; Chen, X. Bodipy-Based Metal–Organic Frameworks Transformed in Solid States from 1D Chains to 2D Layer Structures as Efficient Visible Light Heterogeneous Photocatalysts for Forging C–B and C–C Bonds. *J Am Chem Soc* **2023**, *145* (11), 6123–6134. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c11647>.
- (160) Marfin, Y. S.; Banakova, E. A.; Merkushev, D. A.; Usoltsev, S. D.; Churakov, A. V. Effects of Concentration on Aggregation of BODIPY-Based Fluorescent Dyes Solution. *J. Fluoresc.* **2020**, *30* (6), 1611–1621. <https://doi.org/10.1007/s10895-020-02622-y>.
- (161) Medvedev, P. V.; Butova, V. V.; Soldatov, M. A.; Kuzharov, A. A.; Fedorenko, A. G.; Shapovalova, S. O.; Burachevskaya, O. A.; Gorban, I. E.; Soldatov, A. V. The Influence of Acetic Acid on the Properties of Microporous Metal–Organic Framework MIL-88a at Microfluidic Conditions

- and Room Temperature. *Nanobiotechnology Reports* **2021**, *16* (4), 488–496. <https://doi.org/10.1134/S2635167621040066>.
- (162) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isoreticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science* (1979) **2002**, *295* (5554), 469–472. <https://doi.org/10.1126/science.1067208>.
- (163) Wang, S.; Xie, X.; Xia, W.; Cui, J.; Zhang, S.; Du, X. Study on the Structure Activity Relationship of the Crystal MOF-5 Synthesis, Thermal Stability and N₂ Adsorption Property. *High Temperature Materials and Processes* **2020**, *39* (1), 171–177. <https://doi.org/10.1515/htmp-2020-0034>.
- (164) Marshall, R. J.; Kalinovsky, Y.; Griffin, S. L.; Wilson, C.; Blight, B. A.; Forgan, R. S. Functional Versatility of a Series of Zr Metal–Organic Frameworks Probed by Solid-State Photoluminescence Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (17), 6253–6260. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b02184>.
- (165) Marshall, R. J.; Griffin, S. L.; Wilson, C.; Forgan, R. S. Stereoselective Halogenation of Integral Unsaturated C–C Bonds in Chemically and Mechanically Robust Zr and Hf MOFs. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22* (14). <https://doi.org/10.1002/chem.201505185>.
- (166) Fasina, T. M.; Collings, J. C.; Burke, J. M.; Batsanov, A. S.; Ward, R. M.; Albesa-Jové, D.; Porrès, L.; Beeby, A.; Howard, J. A. K.; Scott, A. J.; Clegg, W.; Watt, S. W.; Viney, C.; Marder, T. B. Synthesis, Optical Properties, Crystal Structures and Phase Behaviour of Symmetric, Conjugated Ethynylarene-Based Rigid Rods with Terminal Carboxylate Groups. *J. Mater. Chem.* **2005**, *15* (6), 690–697. <https://doi.org/10.1039/B413514H>.
- (167) Sonogashira, K.; Tohda, Y.; Hagihara, N. A Convenient Synthesis of Acetylenes: Catalytic Substitutions of Acetylenic Hydrogen with Bromoalkenes, Iodoarenes and Bromopyridines. *Tetrahedron Lett.* **1975**, *16* (50), 4467–4470. [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(00\)91094-3](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(00)91094-3).
- (168) Chinchilla, R.; Nájera, C. The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (3), 874–922. <https://doi.org/10.1021/cr050992x>.

- (169) Mopsik, F. I. Chapter II: Tables of Dielectric Constants, Dipole Moments, Dielectric Relaxation Times. *Digest of Literature on Dielectrics* **1964**; IEEE, 1964; pp 33–66. <https://doi.org/10.1109/DLD.1964.7738989>.
- (170) Ai, H.; Tan, X. A Literature Review of the Effects of Energy on Pollution and Health. *Energy Res. Soc. Sci.* **2021**, *2* (4). <https://doi.org/10.46557/001c.28135>.
- (171) IEA, IRENA. *Tracking SDG 7: The Energy Progress Report. World*; **2022**. <https://www.iea.org/reports/tracking-sdg7-the-energy-progress-report-2023>
- (172) Sharma, S.; Kumar, R.; Raizada, P.; Ahamad, T.; Alshehri, S. M.; Nguyen, V.-H.; Thakur, S.; Nguyen, C. C.; Kim, S. Y.; Le, Q. Van; Singh, P. An Overview on Recent Progress in Photocatalytic Air Purification: Metal-Based and Metal-Free Photocatalysis. *Environ. Res.* **2022**, *214*, 113995. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113995>.
- (173) Ren, G.; Han, H.; Wang, Y.; Liu, S.; Zhao, J.; Meng, X.; Li, Z. Recent Advances of Photocatalytic Application in Water Treatment: A Review. *Nanomater.* **2021**, *11* (7), 1804. <https://doi.org/10.3390/nano11071804>.
- (174) Kumari, H.; Sonia; Suman; Ranga, R.; Chahal, S.; Devi, S.; Sharma, S.; Kumar, S.; Kumar, P.; Kumar, S.; Kumar, A.; Parmar, R. A Review on Photocatalysis Used For Wastewater Treatment: Dye Degradation. *Water. Air. Soil. Pollut.* **2023**, *234* (6), 349. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06359-9>.
- (175) Yu, S.; Fan, X.-B.; Wang, X.; Li, J.; Zhang, Q.; Xia, A.; Wei, S.; Wu, L.-Z.; Zhou, Y.; Patzke, G. R. Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution with Ligand Engineered All-Inorganic InP and InP/ZnS Colloidal Quantum Dots. *Nat. Chem.* **2018**, *9* (1), 4009. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-06294-y>.
- (176) Yáñez, E.; Santander, P.; Contreras, D.; Yáñez, J.; Cornejo, L.; Mansilla, H. D. Homogeneous and Heterogeneous Degradation of Caffeic Acid Using Photocatalysis Driven by UVA and Solar Light. *J. Environ. Sci. Health A.* **2016**, *51* (1), 78–85. <https://doi.org/10.1080/10934529.2015.1086211>.
- (177) Bracco, E.; Butler, M.; Carnelli, P.; Candal, R. TiO₂ and N-TiO₂-Photocatalytic Degradation of Salicylic Acid in Water: Characterization of Transformation Products by Mass Spectrometry.

- Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, *27* (23), 28469–28479. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06045-6>.
- (178) Das, G. S.; Shim, J. P.; Bhatnagar, A.; Tripathi, K. M.; Kim, T. Biomass-Derived Carbon Quantum Dots for Visible-Light-Induced Photocatalysis and Label-Free Detection of Fe(III) and Ascorbic Acid. *Sci. Rep.* **2019**, *9* (1), 15084. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-49266-y>.
- (179) Mandal Peetam; Nath Kandarpa Kumar; Saha Mitali. Efficient Blue Luminescent Graphene Quantum Dots and Their Photocatalytic Ability Under Visible Light. *Biointerface Res. Appl. Chem.* **2020**, *11* (1), 8171–8178. <https://doi.org/10.33263/BRIAC111.81718178>.
- (180) Yáñez, E.; Santander, P.; Contreras, D.; Yáñez, J.; Cornejo, L.; Mansilla, H. D. Homogeneous and Heterogeneous Degradation of Caffeic Acid Using Photocatalysis Driven by UVA and Solar Light. *J. Environ. Sci. Health A.* **2016**, *51* (1), 78–85. <https://doi.org/10.1080/10934529.2015.1086211>.
- (181) Tran, A.; Valleix, R.; Matic, M.; Sleiman, M.; Cisnetti, F.; Boyer, D. Environmentally Friendly InP Quantum Dots as a Visible-Light Catalyst for Water Treatment. *Environ. Sci. Nano.* **2023**, *10* (7), 1749–1753. <https://doi.org/10.1039/D3EN00158J>.
- (182) DeStefano, M. R.; Islamoglu, T.; Garibay, S. J.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Room-Temperature Synthesis of UiO-66 and Thermal Modulation of Densities of Defect Sites. *Chemistry of Materials* **2017**, *29* (3), 1357–1361. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05115>.
- (183) Wang, D.; Fan, J.; Gao, X.; Wang, B.; Sun, S.; Peng, X. Carboxyl BODIPY Dyes from Bicarboxylic Anhydrides: One-Pot Preparation, Spectral Properties, Photostability, and Biolabeling. *J Org Chem* **2009**, *74* (20), 7675–7683. <https://doi.org/10.1021/jo901149y>.
- (184) Guseva, G. B.; Lukanov, M. M.; Ksenofontov, A. A.; Antina, E. V.; Lisovskaya, S.; Nikitina, L. E.; Galembikova, A. R.; Boichuk, S. V. Carboxyl-BODIPY Based Fluorescent Biomarkers: Spectral Characteristics, Photostability and Possibilities for Practical Application. *J Photochem Photobiol A Chem* **2023**, *444*, 114926. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2023.114926>.
- (185) Forster; Kasper. Ein Konzentrationsumschlag Der Fluoreszenz. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1954**, *1* (5_6), 275–277. https://doi.org/10.1524/zpch.1954.1.5_6.275.

- (186) Albright, E.; Cann, J.; Decken, A.; Eisler, S. Halogen···halogen Interactions in Diiodo-Xylenes. *Cryst. Eng. Commun.* **2017**, *19* (7), 1024–1027. <https://doi.org/10.1039/C6CE02339H>.
- (187) Itatani, H.; Bailar, J. C. Homogenous Catalysis in the Reactions of Olefinic Substances. V. Hydrogenation of Soybean Oil Methyl Ester with Triphenylphosphine and Triphenylarsine Palladium Catalysts. *J Am Oil Chem Soc* **1967**, *44* (2), 147–151. <https://doi.org/10.1007/BF02558176>.

VIII. Communications scientifiques :

A. Articles avec comité de lecture

1. **Tran A**, Valleix R, Matic M, Sleiman M, Cisnetti F, Boyer D. Environmental friendly InP quantum dots as visible light catalyst for water treatment. *Environ. Sci. Nano.* **2023**, 10, 1749-1753. <https://doi.org/10.1039/D3EN00158J>.
2. **Tran A**, Leroux M, Michelin C, Réveret F, Boyer D, Cisnetti F. Carboxylate BODIPY integrated in MOF-5: easy preparation and solid state luminescence. *J. Mater. Chem. C* **2023**. <https://doi.org/10.1039/D3TC02581K>

B. Communications orales

1. Journée du groupe français des luminophores (GFL 2022) ; France ; Juillet 2022. Présentation orale : « *Matériaux hybrides luminescents de type InP/ZnS@MOF-5* ».
2. Conférence internationale Matériaux ; Lille ; France ; Octobre 2022. Présentation orale : « *Evaluation de matériaux photocatalytiques à base de QDs InP : applications pour le traitement de l'eau et de l'air intérieur* ».
3. Congrès C'Nano 2023 ; Poitiers ; France ; Mars 2023. Poster : « *Facile InP/ZnS QDs encapsulation in MOF-5 matrices : towards solid state luminescence* ».
4. FEZA 2023 ; Portoroz, Slovénie ; Juillet 2023. Présentation orale « *Carboxylate BODIPY functional zinc based metal-organic frameworks: towards solid state luminescence* ».

Résumé en Français:

Ce travail de thèse est consacré à l'élaboration de nouveaux Metal-Organic Frameworks (MOFs) luminescents. Dans un premier temps, des MOFs luminescents ont été préparés par intégration de BODIPYs (bore-dipyrrrométhènes) dans la structure. Une méthode simple de synthèse est proposée à température ambiante, en remplaçant une partie de la quantité initiale de ligands bidentés par des BODIPYs fonctionnalisés par un acide carboxylique. Pour les matériaux obtenus, les différentes caractéristiques physico-chimiques ainsi que les propriétés de luminescence ont été étudiées. Cette partie met en évidence l'utilisation d'une matrice inorganique pour l'obtention d'une luminescence à l'état solide à partir de luminophores organiques avec de hauts rendements quantiques externes de photoluminescence ($PLQY_{ext} \approx 27\%$). Dans un second temps, des MOFs luminescents ont été préparés par encapsulation de quantum dots (QDs) à base de phosphore d'indium. Deux techniques d'encapsulation sont proposées : les approches *bottle around the ship* et *ship in the bottle*. Les propriétés physico-chimiques des matériaux ainsi que leurs propriétés de luminescence ont été caractérisées. Dans les deux cas, les QDs InP ont été convenablement dispersés permettant de limiter les effets *d'aggregation caused quenching* (ACQ) et d'obtenir une luminescence à l'état solide. Si la première technique permet d'obtenir des matériaux luminescents avec une luminescence modeste ($PLQY_{ext} \approx 9\%$) mais de grandes surfaces spécifiques, la seconde à l'inverse permet d'obtenir de meilleures performances optiques ($PLQY_{ext} \approx 18\%$). Enfin, dans le dernier chapitre, une application sans précédents dans la littérature en photodépollution de l'eau et de l'air est proposée avec l'utilisation de QDs InP. La dégradation des acides caféique et hydroxyphénylacétique dans l'eau a été suivie par HPLC en présence de QDs InP irradiés par une lumière solaire. Les taux de décomposition ont atteint des valeurs proche de 90% après 8h d'exposition. Enfin, une étude préliminaire de photodépollution du formaldéhyde en phase gazeuse est proposée en présence de QDs InP sous lumière visible. Des valeurs de 90% de décomposition sont atteintes après 2h et plusieurs cycles.

Résumé en anglais:

This thesis is devoted to the development of novel luminescent Metal-Organic Frameworks (MOFs). Firstly, luminescent MOFs were prepared by integrating BODIPYs (boron-dipyrrromethenes) into the structure. A simple way is proposed at room temperature, replacing part of the initial amount of bidentate ligand by carboxyl- functionalized BODIPYs. For the obtained materials, the various physico-chemical characteristics and luminescence properties have been studied. This section highlights the use of an inorganic matrix to obtain solid-state luminescence from organic luminophores with high external photoluminescence quantum yields ($PLQY_{ext} \approx 27\%$). Secondly, luminescent MOFs were prepared by encapsulation of indium phosphide (InP) quantum dots (QDs). Two encapsulation techniques are proposed: *bottle around the ship* and *ship in the bottle* approaches. The physico-chemical and luminescence properties of the materials have been characterized. In both cases, the InP QDs were suitably dispersed to limit ACQ effects and achieve solid-state luminescence. While the first technique results in luminescent materials with modest luminescence properties ($PLQY_{ext} \approx 9\%$) but large specific surface areas, the second gives better optical performance ($PLQY_{ext} \approx 18\%$). Finally, in the last chapter, an unprecedented application in water and air photodepollution is proposed using InP QDs. The degradation of caffeic and hydroxyphenylacetic acids in water was monitored by HPLC in the presence of InP QDs irradiated by visible light. Decomposition ratios reached values close to 90% after 8h of exposure. Finally, a brief approach to the photodepollution of gas-phase formaldehyde is proposed in the presence of InP QDs under visible light. 90% decomposition ratios are achieved after 2h and several cycles.