



HAL
open science

Élaboration de matériaux composites à base de polyoxométallates : photocommutateurs moléculaires et thermomètres luminescents

Cédric Viravaux

► **To cite this version:**

Cédric Viravaux. Élaboration de matériaux composites à base de polyoxométallates : photocommutateurs moléculaires et thermomètres luminescents. Chimie inorganique. Université Paris-Saclay, 2024. Français. NNT : 2024UPASF033 . tel-04750270

HAL Id: tel-04750270

<https://theses.hal.science/tel-04750270v1>

Submitted on 23 Oct 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.

Élaboration de matériaux composites à base de polyoxométallates : photocommutateurs moléculaires et thermomètres luminescents

**Development of composite materials based on polyoxometalates : molecular
photoswitches and luminescent thermometers**

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°571 : sciences chimiques : molécules, matériaux,
instrumentation et biosystèmes (2MIB)
Spécialité de doctorat : Chimie

Graduate School : Chimie Référent : Université de Versailles-Saint-Quentin-en Yvelines

Thèse préparée dans l'unité de recherche **Institut Lavoisier de Versailles (Université
Paris-Saclay, UVSQ, CNRS)** sous la direction de **Pierre MIALANE**, Professeur des
universités, la co-direction de **Anne DOLBECQ**, Directrice de recherche CNRS, et le co-
encadrement de **Olivier OMS**, Maître de conférence.

Thèse soutenue à Versailles, le 27 Septembre 2024, par

Cédric VIRAVAUX

Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

Rachelle MEALET Professeur des Universités, Université Paris-Saclay	Présidente
Sandrine PERRUCHAS Chargée de recherche CNRS, Université de Nantes	Rapportrice et Examinatrice
Laurent RUHLMANN Professeur des Universités, Université de Strasbourg	Rapporteur et Examinateur
Lionel SANGUINET Professeur des Universités, Université d'Angers	Examineur
Antoine TISSOT Chargé de recherche CNRS Université Paris-Saclay	Examineur

Titre : Élaboration de matériaux composites à base de polyoxométallates : photocommutateurs moléculaires et thermomètres luminescents

Mots clés : Polyoxométallates, Photochromisme, Luminescence, Spiropyrane, Metal-Organic Frameworks, Détection

Résumé : Les polyoxométallates (POMs) sont des clusters anioniques d'oxydes métalliques possédant une grande richesse structurale et chimique et présentant des propriétés multiples en catalyse, biologie ou encore en optique. L'association de POMs à d'autres entités chimiques peut conduire à des matériaux composites dotés de fonctionnalités nouvelles induites par cet assemblage. Au cours de cette thèse, deux projets ont été développés.

Le premier porte sur la synthèse de matériaux composites obtenus en incorporant le POM {EuW₁₀}, qui émet dans le rouge, dans des matériaux de type Metal-Organic Frameworks (MOFs) et ce dans le but d'obtenir des composés à double émissions. Dans le cas du composé EuW₁₀@Tb-TATB, ce sont les ions Tb³⁺ de la matrice poreuse qui constituent la seconde entité émettrice.

Dans le cas du composé EuW₁₀/CDs@ZIF-8, le POM est cette fois-ci associé à une autre sonde luminescente, des Carbon Dots (CDs). Le suivi de l'évolution avec la température du ratio des intensités d'émission des 2 sondes a mis en avant les propriétés de thermomètre luminescents ratiométriques de ces systèmes.

Notre second projet a consisté à associer des molécules photochromes de type « spiro » à divers POMs pour élaborer des photocommutateurs actifs à l'état solide. A partir du spiropyrane cationique SPPy⁺, des hybrides photochromes négatifs ont été synthétisés. De plus, à partir de la spironaphtoxazine SN(indo)COOH, un hybride covalent POM/SN commutable à l'état solide par irradiation dans le visible que ce soit pour son ouverture ou sa fermeture a pu être obtenu pour la première fois.

Title : Development of composite materials based on polyoxometalates : molecular photoswitches and luminescent thermometers

Keywords : Polyoxometalates, Photochromism, Luminescence, Spiropyran, Metal-Organic Frameworks, Detection

Abstract : Polyoxometalates (POMs) are anionic clusters of metal oxides with a wide range of structural and chemical properties and offering multiple applications in catalysis, biology and optics. Combining POMs with other chemical entities can lead to composite materials with new functionalities induced by this assembly. In the course of this thesis, two projects were developed. The first one concerns the synthesis of composite materials obtained by incorporating the red-emitting POM {EuW₁₀} into Metal-Organic Frameworks (MOFs), with the aim of obtaining dual-emitting compounds. In the case of EuW₁₀@Tb-TATB, Tb³⁺ ions in the porous matrix constitute the second emitting entity. In the case of EuW₁₀/CDs@ZIF-8, the POM is combined with

another luminescent probe, Carbon Dots (CDs). Monitoring the temperature-dependent evolution of the ratio of emission intensities of the two probes highlighted the ratiometric luminescent thermometer properties of these systems.

Our second project involved combining "spiro"-type photochromic molecules with various POMs to build solid-state active photocommutators. Starting with the cationic spiropyran SPPy⁺, negative photochromic hybrids were synthesized. In addition, from the spironaphthoxazine SN(indo)COOH compound, a covalent POM/SN hybrid switchable in the solid state by visible irradiation for both opening and closing was obtained for the first time.

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail. Je remercie le Pr Laurent Ruhlmann et le Dr Sandrine Perruchas en leur qualité de rapporteurs. Je remercie également le Pr Lionel Sanguinet, le Pr Rachel Meallet et le Dr Antoine Tissot en tant qu'examineurs. Je tiens également à remercier Antoine Tissot pour sa participation dans mes comités de suivi tout au long de mon doctorat.

Je tiens ensuite à remercier grandement mes encadrants de thèse qui m'ont suivi et formé tout au long de mon doctorat. Mon directeur de thèse, le Pr Pierre Mialane, ma co-directrice de thèse, le Dr Anne Dolbecq et mon encadrant de thèse, le Dr Olivier Oms. Merci de m'avoir fait confiance et de m'avoir donné ma chance pour cette thèse qui ne se sera pas déroulée complètement sans accros. Merci également à vous trois pour avoir été patients lors de la lente rédaction de ce manuscrit. Merci à Pierre pour les musiques étranges et les discussions cinéma au labo, merci à Anne pour sa gentillesse et enfin, merci infiniment à Olivier de m'avoir patiemment formé sur des techniques et concepts qui m'étaient parfois complètement inconnus.

Durant cette thèse, de nombreuses collaborations m'ont permis de mener à bien mon travail. Je souhaiterais pour cela remercier le Dr Caroline Mellot-Draznieks du Collège de France pour ses simulations et calculs pour nos MOFs, le Dr Hélène Serier-Brault de l'Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel pour les mesures de luminescence en température et les mesures TEMs. Je remercie le Pr Remi Dessapt de l'IMN également pour les mesures d'absorption UV des hybrides photochromes. Je tiens à remercier également les membres de l'ILV avec qui j'ai été amené à collaborer. Je remercie le Dr Mohammed Haouas pour les mesures cinétiques par RMN et les RMN à l'état solide. Un grand merci à Flavien Bourdoux pour les RMN en température et à Aurélie Damond pour les spectres de masses. Je remercie le Dr Jérôme Marrot pour avoir résolu les structures présentées dans cette thèse ainsi que le Dr Nathalie Guillou. Au-delà des collaborations directes, je suis reconnaissant aux chercheurs qui sont responsables des machines que j'ai pu utiliser pendant cette thèse. Je tiens à remercier également le Dr Muriel Bouttemy pour m'avoir formé en MEB et EDX. Je remercie également le Dr Nathalie Leclerc pour sa gestion de l'ATG et son aide au labo en général.

Je dois également remercier les stagiaires que j'ai pu encadrer : Khadija et Valentin qui resteront traumatisés par mes goûts musicaux et les colonnes chromatographiques que je leur ai infligées pour leurs premiers jours de stage respectifs. Merci également à Nicolas qui a pu travailler sur les assemblages POM-SPs et me fournir les quelques figures qui me manquaient dans la toute dernière ligne droite !

Au-delà de l'aspect scientifique, un grand merci à tous ceux que j'ai pu rencontrer dans ce laboratoire. Merci aux permanents de l'ILV pour les bons moments que l'on a pu passer ensemble : Marc dont j'ai partagé le bureau et son humour, Solène pour sa bienveillance, Anne « Madame Gaucher » pour sa présence dans mon CSI. Je remercie également le Dr Emmanuel Magnier et le Pr Emmanuel Cadot pour les discussions, scientifiques ou non, que nous avons pu avoir tout au long de cette thèse. Plus généralement, je remercie tous les membres du labo qui sont trop nombreux pour être tous remerciés.

Je remercie également les postdocs et non permanents qui sont passés par ici, mais surtout Mouhieddine (Patron !) et Amanda, notre arizonienne favorite pour les restos faits ensemble, les discussions au labo et ce fameux appel un mardi à 21h pour me demander d'assister à un mariage à l'improviste dans la semaine.

L'ILV a été riche en doctorants pendant mon séjour, dont certains sont déjà docteurs. Je remercie donc les Dr Mathis, Thibault, Mamour, Maxence, Sa, Ali le libano-grenoblois et Juan, merci pour toutes nos discussions et moments passés ensemble, on se revoit bientôt. Je remercie en particulier Manon sans qui je n'aurais sans doute pas fait autant de rencontres, merci infiniment pour ta bienveillance et ta sincérité.

Merci évidemment à Camille pour tout, les innombrables soirées ciné ou encore les attaques coordonnées œil autocollant/canard en plastique qui ont marqué tous nos collègues du labo.

Je remercie les futurs doctorants des générations suivantes, Olfa l'amatrice de fraise tagada, Jason le CROUSticier, Arnaud dit « Pipoune », Tourya, « El Gabo le fou », Maria, Matylde, Maxime, et je remercie une deuxième fois Khadija, ma « petite sœur du labo ». Depuis ton stage de M1, chaque jour où tu étais au labo était un jour rempli de rire et de bonne humeur. Je suis honoré et heureux de pouvoir te voir t'épanouir et grandir dans ta vie. Je te souhaite évidemment le meilleur professionnellement et personnellement, maintenant que l'arrivée de la petite « Shérifa-luna » est si proche (je refuse de l'appeler autrement).

Au-delà du laboratoire, je me dois de remercier ceux qui me soutiennent et supportent depuis tant d'années. Je tiens tout d'abord à remercier LaëtiTia, après t'avoir rencontrée il y a 5 ans au Japon, c'est toujours un plaisir de passer du temps avec toi. Je remercie Charlotte aka Cha-Cha pour nos sorties à Grenoble, je te revois bientôt pour effectuer les « 3B » une fois de plus. Je remercie également Camille/La Duchesse et ton humour cassé comme le mien. Je te remercie pour avoir pris le train et l'avion pour me rendre visite quelle que soit la distance et en profiter pour visiter au passage !

Je tiens évidemment à remercier le seul et l'unique Grenouille Gang. Les OG : Antoine, Andrea, Baptiste, Maria et Niels qui sont toujours là après nos aventures folles à Tsukuba, entre konbini-vie jusqu'à 4h du matin et retour à pied du Mt Tsukuba dans les rizières. Je remercie

également les nouveaux membres additionnels, mais dorénavant indispensables du groupe : Julie et Victor. Merci à tous pour nos fameuses soirées du lundi et les nouvel ans ou weekend passés ensemble.

Enfin, je tiens à remercier ma famille qui a été là pour m'assister lors de mes problèmes de santé et m'héberger pendant 6 mois quand je ne pouvais plus être autonome. Je souhaite enfin évidemment dire un grand merci pour tout à Chloé, qui me supporte au quotidien.

Liste des abréviations

2-PrOH	Isopropyl alcohol
ACN	Acétonitrile
AFM	Atomic force microscopy
ATG	Analyse thermo gravimétrique
ATR	Attenuated Total Reflectance
AuNPs	Nanoparticules d'Or
BCDs	Blue Carbon Dots
BDC	Acide téréphtalique
BEST	bis(ethylenediseleno)tetrathiafulvalene
BFDH	Bravais-Fridel, Donnay–Harker
BODIPY	Bore dipyrométhène
BTC	Trimesic acid
BTD-4,7-ImH	benzothiadiazole–imidazolium
BTTT	bis(thiophene)thienothiophene
CIE	CIE 1931 color spaces
CNDs	Carbon Nano Dots
CO ₂ RR	CO ₂ reduction reaction
COSY	CORrelated SpectroscopY (2D H- ¹ H NMR)
CPDs	Carbon Polymer Dots
CP-MAS	Cross-Polarization Magic-Angle-Spinning
CQDs	Carbon Quantum Dots
CTAB	Cetrimonium Bromide
DCM	Dichlorométhane
DFT	Density functional theory
DLS	Dinamic Light Scattering
DMA	Diméthylacétamide
DMF	N,N-diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DODA	Dimethyldioctadecylammonium
DRX	Diffraction des rayons X
EDX/EDS	(analyse) dispersive en énergie par rayons X
EEDQ	2-éthoxy-1-éthoxycarbonyl-1,2-dihydroquinoline
ES-MS	electrospray mass spectrometry
ESP	Electrostatic Potential
GCDs	Green Carbon Dots
GQDs	Graphene Quantum Dots
HER	Hydrogen Evolution Reaction
HKUST	Hong Kong University of Science and Technology (MOF)
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation NMR

HPPT	4-hydroxy-1H-pyrrolo[3,4-c]pyridine-1,3,6(2H,5H)-
HR-TEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Cohérence NMR
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy
ILV	Institut Lavoisier de Versailles
IMN	Institut des Matériaux de Nantes
IR	Infrarouge
IRMOF	IsoReticular MOF
LMCT	Ligand-to-metal charge transfer
MC	Merocyanine
MEB/SEM	Microscopie électronique à balayage
MeOH	Methanol
MET/TEM	Microscope électronique à transmission
MIL	Materials Institute Lavoisier
MLCT	Metal-to-ligand charge transfer
MOF	Metal Organic Framework
MWCO	Molecular Weight Cut-Off
NPs	Nanoparticules
OER	Oxygene Evolution Reaction
PCP	Polymères de Coordination Poreux
PMMA	Poly(Methyl MethAcrylate)
POM	Polyoxométallate
POM/SP	Assemblage ionique entre un POM et un Spiropyrane
POM-SP	Assemblage covalent entre un POM et un Spiropyrane
POMOF	Polyoxometalate-Organic Framework
RB	Rhodamine B
RMN/NMR	Résonance magnétique nucléaire
SMM	Single Molecule Magnet
SN	Spiroaphtoxazine
SO	Spirooxazine
SP	Spiropyrane
TATB	4'-4"-striazine-2,4,6-triyl-tribenzoic acid
TBA	Tetrabutylammonium
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetraméthylsylane
TRIS	Tris(hydroxyméthyl)aminométhane
UIO	Universitetet i Oslo (MOF)
UV	Ultraviolet
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
ZIF	Zeolitic Imidazolate Framework

Publications (au 09 octobre 2024)

Les travaux réalisés durant cette thèse ont permis la publication des articles suivants :

Temperature sensors based on europium polyoxometalate and mesoporous terbium metal–organic framework

C. Viravaux, O. Oms, A. Dolbecq, E. Nassar, L. Busson, C. Mellot-Draznieks, R. Dessapt, H. Serier-Brault, P. Mialane, *J. Mater. Chem. C* **9**, 8323–8328 (2021) (DOI 10.1039/d1tc01532j)

Heterogenization of molecular cobalt catalysts in robust metal–organic frameworks for efficient photocatalytic CO₂ reduction

S. Parshamoni, C. Viravaux, M. Robert, C. Mellot-Draznieks, G. Chen, P. Mialane, A. Dolbecq, J. Bonin, *Catal. Sci. Technol.* **12**, 5418–5424 (2022) (DOI 10.1039/d2cy01147f)

Tunable ratiometric temperature sensors based on a Zn-MOF material incorporating luminescent polyoxometalates and carbon dots

C. Viravaux, P. Mialane, A. Dolbecq, N. Ramsahye, C. Mellot-Draznieks, H. Serier-Brault and O. Oms, *J. Mater. Chem. C* **12**, 15535–15540 (2024) (DOI 10.1039/D4TC02596B)

Table des matières

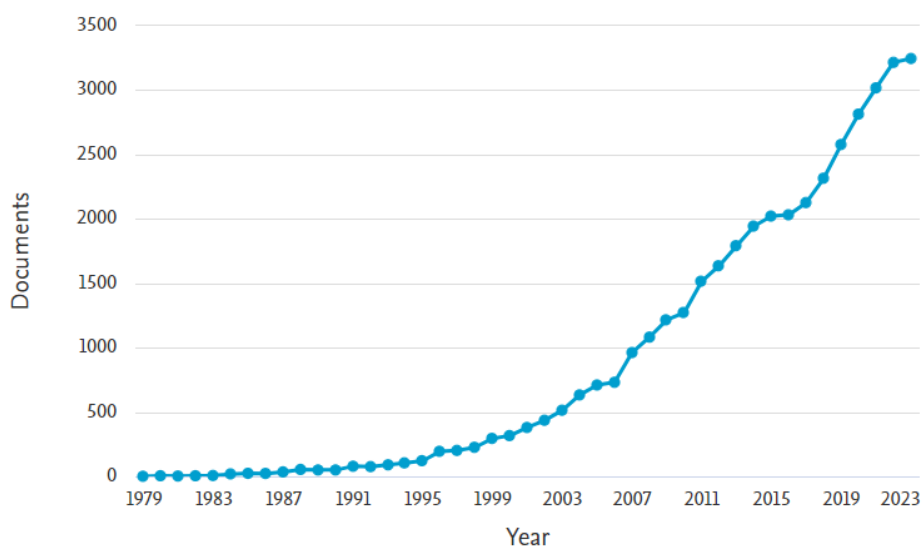
Introduction générale	1
Chapitre I : Repères bibliographiques	4
I : Présentation générale des POMs	4
I.1 Définition	4
I.2 Architecture des POMs	4
II : Fonctionnalisations des POMs	10
II.1 Fonctionnalisation inorganique	10
II.2 Fonctionnalisation organique et hybride	14
III : Propriétés et applications des POMs	19
III.1 Propriétés électrochimiques	19
III.2 Propriétés catalytiques	19
III.3 Propriétés magnétiques	20
III.4 Propriétés biologiques	21
III.5 Propriétés de luminescence	22
IV : Des POMs aux composites POM@MOF luminescents	25
IV.1 Présentation des MOFs et leurs applications	25
IV.2 Composés Guest@MOFs	28
IV.3 Les MOFs luminescents pour la détection ratiométrique	32
V : Des POMs aux POM-Spiro photochromes	37
V.1 Les photochromes organiques	37
V.2 Les photochromes POM-hybrides	40
V.3 Les photochromes POM-Spiro	42
Chapitre II : Elaboration de thermomètres luminescents POM@MOF	69
I : Introduction	69
II : Elaboration de composites EuW₁₀@Tb-TATB	69
II.1 Synthèse	70
II.2 Analyse computationnelle	75
II.3 Caractérisation optique	76
II.4 Application en tant que thermomètres luminescents	79
II.5 Limites et point d'amélioration	82
III : Les Cdots : Etat de l'art	84
III.1 Présentation générale	84
III.2 Propriétés notables des Cdots	85

III.3 Méthodes de synthèse	87
III.4 Caractérisation.....	89
III.5 Applications	90
III.6 Matériaux composites à base de Cdots	93
IV : Elaboration de composites Cdots/EuW₁₀@ZIF-8²	97
IV.1 Synthèse des Green et Blue Carbon Dots.....	97
IV.2 Synthèse des Composites Cdots/POM@MOF.....	100
IV.3 Propriétés optiques	106
IV.4 Points d'améliorations	111
V : Perspectives et conclusion.....	112
Chapitre III : Synthèses d'hybrides ioniques POM/Spiro photochromes.....	121
I : Introduction	121
II : Etude du photochrome négatif SPPy⁺Cl⁻.....	122
II.1 Introduction.....	122
II.2 Synthèse	123
II.3 Etude par spectroscopie RMN	124
II.4 Autres caractérisations	127
III : Synthèse de [W₆O₁₉]/SPPy	129
III.1 Synthèse	129
III.2 Caractérisation.....	131
III.3 Etude par spectroscopie RMN	133
III.4 Propriétés optiques.....	134
IV : Synthèse de [PW₁₂O₄₀]/SPPy	138
IV.1 Synthèse	138
IV.2 Caractérisation.....	138
IV.3 Etude par spectroscopie RMN.....	140
IV.4 Propriétés Optiques.....	142
V : Synthèse de [Mo₈O₂₆]/SPPy.....	144
V.1 Synthèse à 50°C et caractérisation.....	144
V.2 Synthèse à 0°C et caractérisation.....	146
V.3 Etude par spectroscopie RMN.....	148
V.4 Propriétés Optiques.....	150
VI : Perspectives et conclusion.....	153
Chapitre IV : Synthèse d'hybrides covalents POM-SP et POM-SN fonctionnalisés	156
I : Synthèse et couplage de photochrome SN(indo) pour l'obtention d'hybrides activable par la lumière visible	157

I.1 Etude de l'approche ionique.....	159
I.2 Etude de l'approche covalente : Synthèse de SN(indo)COOH.....	161
I.3 Synthèse du POM hybride AlMo ₆ -SN(indo)	167
I.4 Propriétés optiques à l'état solide	173
II : Synthèse et couplage de spiropyranes fonctionnalisés	175
II.1 Synthèse des précurseurs organiques photochromes	177
II.2 Synthèses et caractérisation des assemblages AlMo ₆ -Spiro	180
II.3 Propriétés optiques des composés organiques et des hybrides	186
III : Perspectives et conclusion.....	188
Conclusion Générale	194
Annexes.....	197
Annexe I : Modes opératoires	197
Annexe II : Figures supplémentaires	217
Annexe III : Données cristallographiques	231
Annexe IV : Méthodes de caractérisations.....	232
Annexe V : Analyses computationnelles.....	235

Introduction générale

Les polyoxométallates (POMs) peuvent être décrits comme des oxydes moléculaires anioniques de métaux de transition à haut degré d'oxydation ($\text{Mo}^{\text{VI/V}}$, $\text{W}^{\text{VI/V}}$, $\text{V}^{\text{VI/IV}}, \dots$). Ces espèces discrètes, à mi-chemin entre des ions métallates et des oxydes infinis, ne cessent d'attirer l'attention de chercheurs depuis la fin du XX^{ème} siècle (Figure ci-dessous). Cet intérêt croissant peut être facilement expliqué par l'immense diversité de structures, de compositions et de propriétés que présentent les POMs, leur permettant d'être impliqués dans des champs d'application variés allant de la catalyse à l'optique en passant par la biologie ou encore l'énergie.



Récurrance du terme « polyoxometalate » dans les articles scientifiques publiés de 1979 à 2023. Données de Scopus

La synthèse de matériaux hybrides à base de POMs présentant des propriétés optiques (photochromisme, luminescence) à l'état solide est un des centres d'intérêt de l'équipe Molécules Interactions et Matériaux de l'Institut Lavoisier de Versailles dans laquelle ma thèse s'est déroulée. Sous la direction du Pr Pierre Mialane et l'encadrement des Dr Anne Dolbecq et Olivier Oms, mes travaux ont consisté à développer d'une part des composites POM@MOF (MOF = Metal-Organic Framework) pour la détection de température et d'autre part des systèmes POM/Spiro (Spiro = spiropyrane ou spironaphthoxazine) photochromes à l'état solide sous irradiation douce.

Dans le premier chapitre, un tour d'horizon bibliographique des différentes familles de POMs sera effectué en précisant les propriétés et applications usuelles de ces derniers. Nous nous intéresserons ensuite aux stratégies de fonctionnalisation des POMs ayant pour but de faire émerger de nouvelles propriétés pour ces composés hybrides. Nous dresserons après cela l'état de l'art des MOFs et en particulier celui de la synthèse de composites POM@MOF luminescents pour la détection ratiométrique. Enfin, après une succincte description des grandes familles de molécules organiques photochromes, leur association, ionique ou covalente, à des polyoxométallates sera présentée, avec notamment la description des systèmes POM/Spiro déjà reportés dans la littérature.

Le second chapitre sera consacré à l'élaboration de nouveaux composites POM@MOF luminescents pour la détection ratiométrique de température. Deux matériaux de ce type ont été obtenus contenant tous deux le POM à l'euprium $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ $\{\text{EuW}_{10}\}$ comme sonde luminescente émettant dans le rouge. Dans le premier composite, $\{\text{EuW}_{10}\}$ est inséré dans un MOF au terbium émettant dans le vert (Tb-TATB) préalablement synthétisé. La taille importante des fenêtres et des pores du MOF permet en effet l'incorporation du POM au sein de la matrice. Une autre stratégie a été adoptée pour la synthèse du second composite. Cette fois, deux sondes luminescentes, $\{\text{EuW}_{10}\}$ et des Carbon Dots émettant dans le vert ou le bleu, ont été incorporées *in situ* dans le MOF au zinc ZIF-8. Une présentation bibliographique des Carbon Dots sera tout d'abord effectuée dans ce chapitre. Puis, nous présenterons la synthèse de deux composites qui ont été complètement caractérisés par des méthodes d'analyse complémentaires (ICP, DRX, ATG, IR, BET, spectroscopies UV-Vis et de luminescence). La modélisation structurale de ces systèmes POM@MOF a également été réalisée par le Dr Caroline Mellot-Draznieks (ILV/LCPB). Ce travail a notamment permis de mettre en évidence des positions préférentielles pour le POM au sein des matrices poreuses et les interactions entre les deux entités. Enfin, les propriétés de détection thermométrique des deux composés seront détaillées. Les résultats de cette étude, dirigée par le Dr Hélène Serier-Brault (Université de Nantes), valident la stratégie de synthèse de composites POM@MOF pour la réalisation de thermomètres luminescents.

Dans le troisième chapitre, l'étude de l'association d'un cation photochrome négatif (c'est-à-dire plus stable sous sa forme colorée qu'incolore) en solution et nommé SPPy⁺ avec divers POMs par simple échange de contre-ions sera décrite, l'objectif étant d'obtenir des matériaux photochromes négatifs à l'état solide. L'influence de la nature du POM sur les propriétés optiques de ces composés ioniques sera détaillée. De plus, nous montrerons que dans certains cas les conditions de synthèse (en particulier la température de réaction) permettent un contrôle de la couleur initiale du composé hybride POM/Spiro obtenu. En plus des caractérisations par spectroscopies IR et UV-Vis et par ATG, une étude RMN approfondie a été réalisée par le Dr Mohamed Haouas (ILV) dans le but notamment d'évaluer la proportion

de forme mérocyanine en phase solide. Enfin, les propriétés photochromes des composés solides à température ambiante seront présentées. Cette dernière étude, réalisée par le Pr Rémi Dessapt (Université de Nantes) permet notamment d'évaluer les cinétiques des processus de coloration et décoloration.

Le dernier chapitre est consacré à l'association covalente d'un POM de type Anderson ($[AlMo_6O_{18}(OH)_3\{(OCH_2)_3CNH_2\}]^{3-}$ ($\{AlMo_6\}$) à des composés photochromes spiropyranes et spirooxazines. Un premier objectif était d'évaluer l'impact de la fonctionnalisation du photochrome (substituants bromo, nitro ou méthoxy introduits sur la partie benzopyrane) sur les propriétés optiques à l'état solide des composés POM/Spiropyrane. D'autre part, un dérivé spironaphthoxazine fonctionnalisé par un acide carboxylique et un groupement indoline a été synthétisé. Une étude approfondie en spectroscopie RMN a permis une attribution complète des signaux du spectre RMN 1H pour ce nouveau composé. Un couplage peptidique a permis le greffage de ce dérivé sur la plateforme inorganique $\{AlMo_6\}$. Le solide POM/Spiro-naphthoxazine ainsi obtenu est le premier composé de la famille POM/Spiro à pouvoir être activé de façon réversible (ouverture et fermeture du cycle du photochrome) par des irradiations dans le domaine du visible.

Chapitre I : Repères bibliographiques

I : Présentation générale des POMs

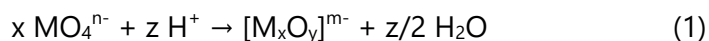
I.1 Définition

Les polyoxométallates (POMs), également appelés polyanions, peuvent être décrits comme des clusters anioniques d'oxydes de métaux de transition à haut degrés d'oxydation ($W^{VI/V}$, $Mo^{VI/V}$, $V^{VI/IV}$...). Bien que l'on attribue la découverte du premier POM à J. J. Berzelius¹ en 1826 pour sa synthèse du $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{40}]$, c'est néanmoins avec les travaux de J. F. Keggin^{2,3} que la chimie des POMs commence réellement son développement. Ce dernier réussit en 1933 à résoudre la structure du composé $(NH_4)_3[PW_{12}O_{40}]$ par diffraction des rayons X sur monocristal. Dès lors, l'engouement pour les polyoxométallates se développe dû en particulier à leur grande diversité structurale et à leurs multiples propriétés, notamment dans les domaines de la catalyse⁴⁻⁶, de la biologie⁷⁻⁹ du magnétisme¹⁰⁻¹² ou encore de l'optique^{13,14}. La structure des POMs dépend fortement du pH du milieu de synthèse. D'autres paramètres peuvent également influencer la nature des espèces formées. On nommera notamment la température, la nature du milieu de synthèse, la concentration des espèces en solution ou encore la force ionique du milieu. Les POMs sont remarquables tant pour leur architecture unique que pour leur richesse structurale et compositionnelle. Ainsi dans cette première partie, nous développerons ces aspects de la chimie des polyoxométallates, de leur formation à leur fonctionnalisation jusqu'à aborder leurs applications.

I.2 Architecture des POMs

I.2.A Une riche diversité structurale

Les POMs sont constitués de l'assemblage de polyèdres oxométallates $\{MO_n\}$ ($M = W^{VI/V}$, $Mo^{VI/V}$, $V^{VI/IV}$...) connectés au travers d'oxygènes pontants. L'obtention des POMs se fait grâce à un mécanisme de condensation inorganique d'ions métallates en milieu acide (1)



Les polyèdres formant un POM sont majoritairement des octaèdres $\{MO_6\}$, pouvant se lier au travers d'un sommet (on parlera alors d'oxygène de type $(\mu-O)$) (**Figure 1.1a**) ou d'une arête ($(\mu-O)_2$) (**Figure 1.1b**). Il est également possible pour ces octaèdres $\{MO_6\}$ d'être reliés par une face ($(\mu-O)_3$) (**Figure 1.1c**). C'est par exemple le cas des POMs de structure Silverton (**Figure 1.3a**), mis en évidence par J. V. Silverton en 1968¹⁵. Ce partage de face est cependant

plus rarement observé car il survient souvent lors de la présence de Mo^{V} dans la structure d'un POM (**Figure 1.1**). Enfin, il existe un dernier type d'oxygène appelé oxygène terminal. Ce dernier est lié à un unique atome métallique via une liaison courte $\text{M}=\text{O}$ et est responsable de la nature discrète des polyoxométallates.

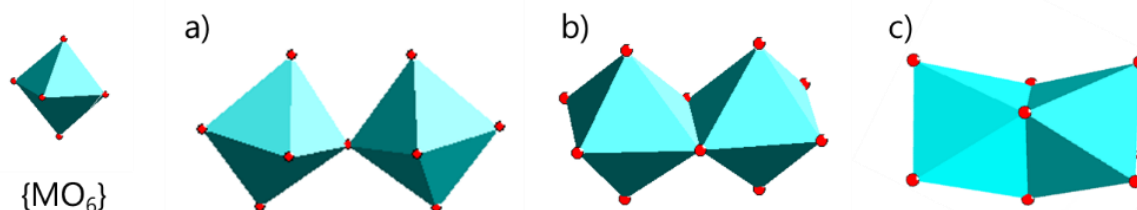


Figure 1.1 : Représentation des différents assemblages d'octaèdres $\{\text{MO}_6\}$ observés : a) par un sommet, b) par une arête, c) par une face

La diversité structurale des POMs est liée aux différents assemblages possibles des polyèdres métalliques. On distingue généralement deux grandes familles de POMs. La première, celle des isopolyoxométallates, ou isopolyanions, de formule $[\text{M}_x\text{O}_y]^{n-}$ est constituée uniquement d'un agencement d'octaèdres $\{\text{MO}_6\}$. Bien que plus simples que les POMs de la seconde famille, les isopolyoxométallates possèdent toutefois une diversité de structures et de compositions chimiques. Les isopolyoxométallates les plus répandus sont les POMs de type Lindqvist $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{n-}$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}, \text{V}$) (**Figure 1.2a**), le paratungstate $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$ (**Figure 1.2b**), le décavanadate $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ (**Figure 1.2c**) ou encore l'octamolybdate $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ (**Figure 1.2d**).

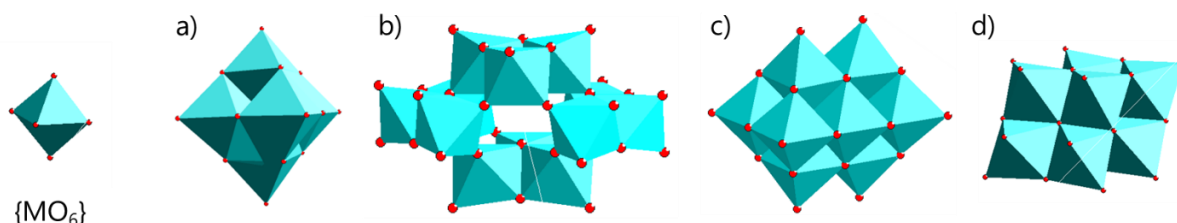


Figure 1.2 : Représentation des différents isopolyanions : a) le Lindqvist $[\text{M}_6\text{O}_{19}]^{n-}$, b) le paratungstate $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}]^{10-}$, c) le décavanadate $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$, d) les POMs de formule $[\text{M}_8\text{O}_{26}]^{n-}$

La seconde famille de POMs est celle des hétéropolyoxométallates, ou hétéropolyanions, de formule $[\text{X}_z\text{M}_x\text{O}_y]^{n-}$, X est alors un hétéroatome, appartenant généralement au groupe p du tableau périodique (et plus rarement un alcalin ou un élément du groupe d). Quelques hétéroéléments notables sont le phosphore(V), le silicium(IV) et le bore(III). Ces hétéroatomes se trouvent le plus souvent au centre du polyoxométallate et dans un environnement tétraédrique $\{\text{XO}_4\}$ ou octaédrique $\{\text{XO}_6\}$. Les hétéropolyanions les plus courants sont les POMs de type Keggin $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, Dawson $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$ et Anderson-Evans $[\text{XM}_6\text{O}_{24}]^{n-}$ (**Figure 1.3**).

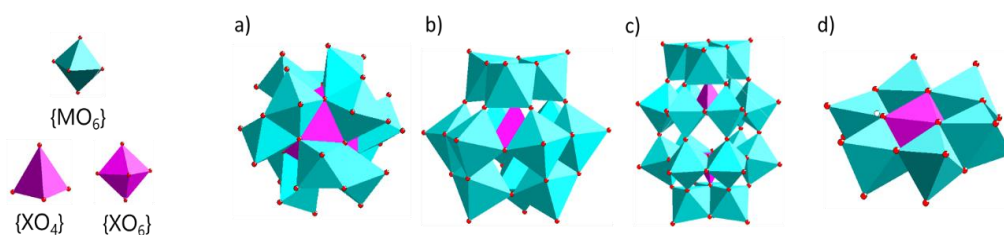


Figure 1.3 : Représentation des différents hétéropolyanions : a) le Silverton $[XM_{12}O_{42}]^{n-}$, b) le Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, c) le Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ et d) l'Anderson-Evans $[XM_6O_{24}]^{n-}$

Les polyoxométallates étant avant tout des polyanions, ces derniers sont également accompagnés de contre-ions cationiques. De nombreux cations ont été utilisés dans la littérature, et peuvent tout aussi bien être inorganiques (comme la série des alcalins) qu'organiques. Leur rôle est trop souvent négligé mais de nombreuses études démontrent leur importance dans les propriétés des composés à base de polyoxométallates^{16,17}, ce rôle ne se limitant pas à leur impact sur la solubilité des sels qu'ils forment avec les POMs. Les liquides ioniques à base de POMs sont un excellent exemple de l'importance du contre-ion dans les propriétés physicochimiques des polyoxométallates. Les POMs utilisés au cours de cette thèse seront exclusivement des polyoxomolybdates et polyoxotungstates. Il existe cependant d'autres familles de POMs, présentant des structures variées et des propriétés intéressantes que nous développerons brièvement.

Les polyoxovanadates, regroupant les POMs contenant des ions vanadium, ont été étudiés principalement pour leurs propriétés magnétiques^{18,19}, catalytiques²⁰ et biomédicales²¹. On pourra par exemple citer le décavanadate (**Figure 1.2c**) et ses propriétés antivirales, antibactériennes et anticancéreuses²¹.

Les polyoxonobiates et les polyoxotantalates, quant à eux, se démarquent par l'existence de charges négatives élevées. Les espèces de type Lindqvist et Keggin sont en particulier chargées respectivement 8- et 15- contre 2- et 3- pour leurs équivalents polyoxotungstates et polyoxomolybdates. Ces espèces sont généralement plus instables et présentent des structures originales, comme le polyoxonobiate $[Nb_{24}O_{72}H_9]^{15-}$ décrit par M. Nyman en 2006²² qui est constitué de l'assemblage de 3 POMs de type Lindqvist entourant un cycle de 6 octaèdres niobiates reliés par des sommets (**Figure 1.4a**).

Les polyoxopalladates, polyoxoplatinates et polyoxoaurates ont été découverts pour la première fois dans les années 2000²³⁻²⁵. Ces derniers possèdent des structures bien différentes des POMs plus traditionnels du fait du degré d'oxydation plus faible des métaux qui les constituent, amenant à d'autres coordinances. Ces métaux forment souvent des assemblages de géométrie cubique ou plan carré (**Figure 1.4b,c**).

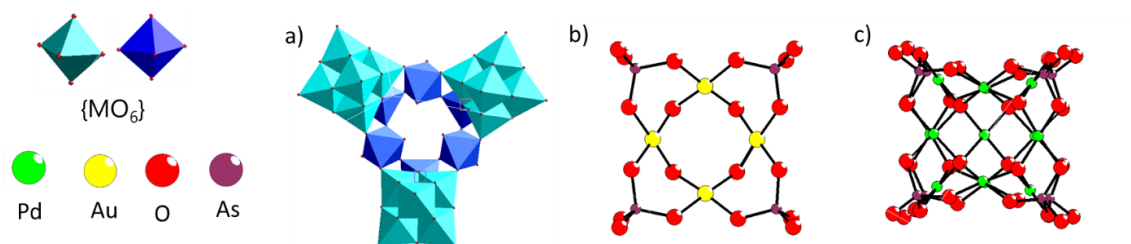


Figure 1.4 : Représentations de : a) le polyoxoniobate $\{Nb_{24}O_{72}H_9\}^{22}$, b) le polyoxoaurate $\{Au^{III}_4As^V_4O_{20}\}^{24}$, c) le polyoxopalladate $\{Pd^{II}_{13}As^V_8O_{34}(OH)_6\}^{25}$

Enfin, on peut distinguer un dernier type de POMs, appelé POMs géants, dont les exemples les plus connus sont sans doute les POMs de type Keplerate $\{Mo_{132}\}^{26,27}$ (**Figure 1.5b**). Les POMs géants ont tous la particularité, en plus de leur nucléarité élevée, d'incorporer dans leur structure des unités pentagonales $\{M(M_5)\}$ où un atome central de coordinance 7 est relié à 5 octaèdres par ses arêtes (**Figure 1.5a**). Un second très bon exemple serait le POM appelé « roue bleue », de formule détaillée $[Mo_{154}(NO)_{14}O_{420}(OH)_{28}(H_2O)_{70}]^{28-}$ (**Figure 1.5c**). Ces POMs étant cycliques ou sphériques et de grande dimension, de nombreuses interactions de type host-guest peuvent être envisagées²⁸.

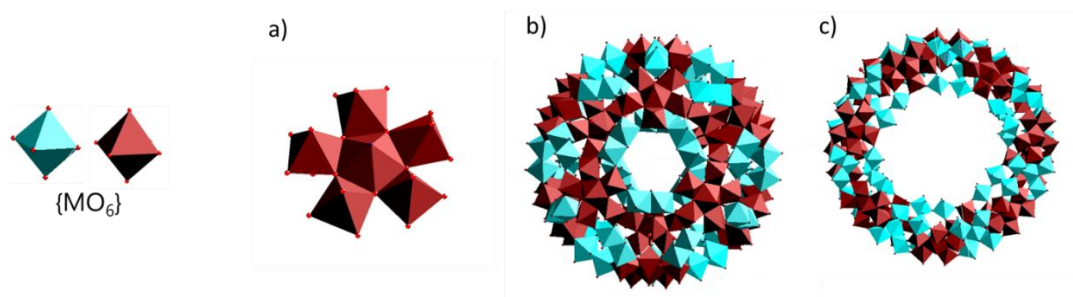


Figure 1.5 : Représentation de divers POM géants : a) unité pentagonale $\{M(M_5)\}$, b) le Keplerate $\{Mo_{132}\}^{27}$, c) le POM appelé « roue bleue » $\{Mo_{154}\}^{26}$

I.2.B Isomères et POMs lacunaires

À la richesse structurale des POMs se rajoute la possibilité pour certains de ces assemblages de posséder plusieurs isomères et de perdre un ou plusieurs polyèdres métalliques pour donner lieu à des espèces appelées POMs lacunaires ou POMs vacants. Ces espèces sont obtenues par hydrolyse sélective des espèces dites « saturées ». Par exemple, dans le cas d'un ion Keggin, il est possible d'obtenir de manière sélective une espèce monovacante $[XM_{11}O_{39}]^{n-}$, divacante $[XM_{10}O_{36}]^{n-}$ ou encore trivacante $[XM_9O_{34}]^{n-}$ (**Figure 1.6**). Les POMs de type Dawson peuvent également former des espèces lacunaires. Leurs structures, que l'on peut apparenter à l'agencement de deux Keggin trivacants, les rendent en effet particulièrement sujets à l'apparition d'octaèdres vacants. Enfin, il est bon de noter que dans certains cas rares, seule l'espèce lacunaire d'un POM est stable. C'est notamment le cas pour les Keggin ayant pour hétéroélément As^{III} ou Sb^{III} .

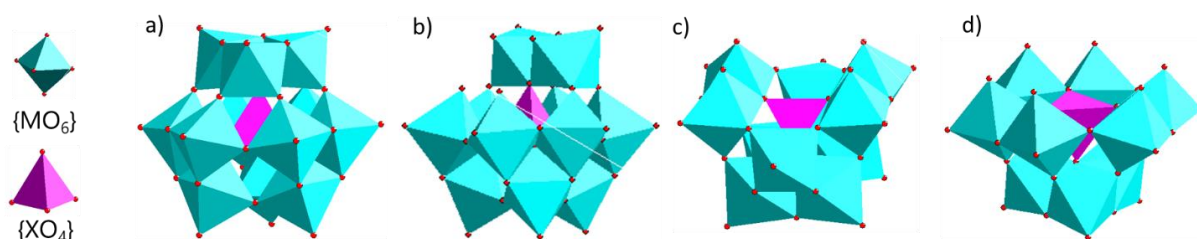


Figure 1.6 : Représentations des différentes espèces a) saturée $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, b) monovacante $[XM_{11}O_{39}]^{n-}$, c) divacante $[XM_{10}O_{36}]^{n-}$, d) trivacante $[XM_9O_{34}]^{n-}$ du POM de type Keggin

Les polyoxométallates sont également capables de présenter de l'isomérisation, c'est le cas encore une fois du POM de type Keggin. Ce dernier peut être décrit comme l'agencement de 4 triades $\{M_3O_{13}\}$. Une triade est formée de 3 octaèdres connectés par leurs arêtes et par un atome d'oxygène μ_3 -O, lui-même relié à l'hétéroatome situé au centre de l'édifice. Une triade peut être connectée aux 3 autres via un sommet ou une arête. Dans l'isomère α , les 4 triades sont reliées par des sommets. Les isomères β , γ et δ correspondent aux espèces obtenues à partir de l'isomère α par rotation de 60° de respectivement 1, 2 et 3 triades. Enfin l'isomère ϵ possède quant à lui 4 triades connectées par des arêtes.

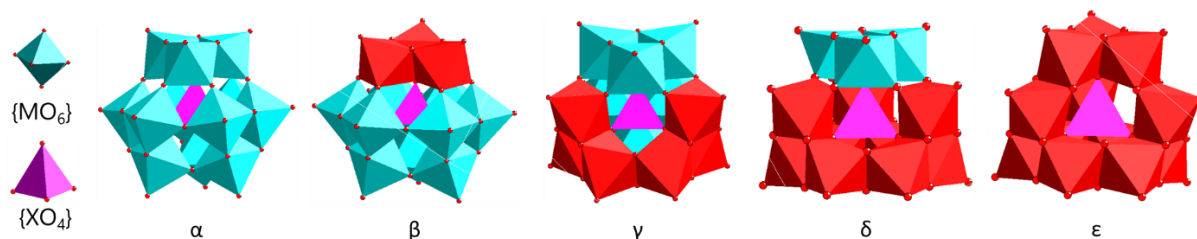


Figure 1.7 : Représentation des différents isomères α , β , γ , δ et ϵ , les triades en rouge sont les triades ayant subi une rotation de 60° par rapport à la position des triades dans l'isomère α

Un second exemple d'isomérisation dans les polyoxométallates est celui de l'octamolybdate $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ possédant un total de 9 isomères. Parmi ces 9 isomères, les espèces α et β , découvertes dans les années 1970²⁹⁻³¹ sont les plus courantes. Les espèces γ et δ , synthétisées toutes deux pour la première fois dans les années 1990^{32,33}, sont également rencontrées dans la littérature et peuvent être considérées comme des dérivés des deux premiers isomères. Enfin, les isomères ϵ ³⁴, ζ , η , θ ³⁵ et ι ne sont rencontrés que bien plus rarement et ont été découverts aux débuts des années 2000. L'isomère α peut être décrit comme une couronne de 6 octaèdres $\{MoO_6\}$ surmontée de chaque côté d'un tétraèdre $\{MoO_4\}$. L'isomère β est constitué de 8 octaèdres connectés via des arêtes pour former une structure compacte. L'isomère γ - $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ est quant à lui comparable à l'isomère β à la différence que 2 octaèdres $\{MoO_6\}$ sont ici remplacés par des pyramides à base carrée $\{MoO_5\}$. Enfin l'isomère δ peut être décrit comme un isomère α dont deux octaèdres $\{MoO_6\}$ ont été substitués par des tétraèdres $\{MoO_4\}$ (**Figure 1.8**).

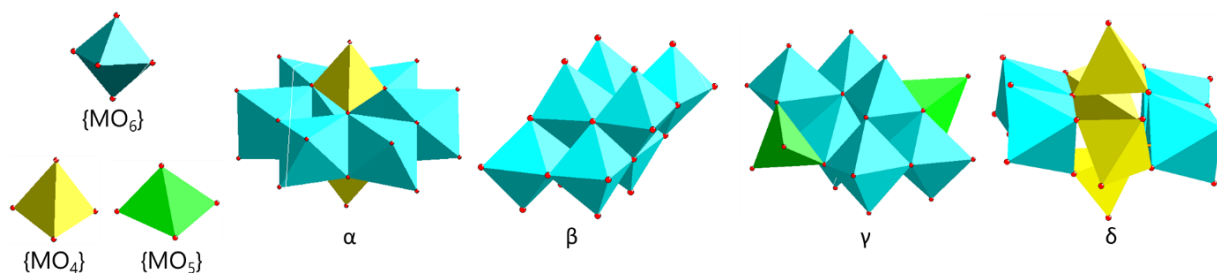


Figure 1.8 : Représentations des différents isomères du $[Mo_8O_{26}]^{4-}$

Les POMs de type Anderson-Evans sont également concernés par l'isomérisation. Ces composés sont formés d'un hétéroélément dans un environnement octaédrique $\{XO_6\}$ et de 6 octaèdres $\{MO_6\}$ entourant ce dernier. Une première classification de ces Anderson-Evans peut se faire en fonction de la protonation ou non des atomes d'oxygène μ_3-O présents dans le POM. On pourra ainsi distinguer les Anderson-Evans non protonés de formule $[XM_6O_{24}]^{n-}$ appelés Anderson-Evans de type A des Anderson-Evans protonés, de type B et de formule $[X(OH)_6M_6O_{18}]^{n-}$. Les POMs Anderson-Evans se présentent sous la forme de deux isomères, α et β . L'isomère α adopte une architecture planaire hexagonale là où l'isomère β adopte une configuration ressemblant à l'isomère α « replié » sur lui-même, similaire au POM $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ (**Figure 1.9**).

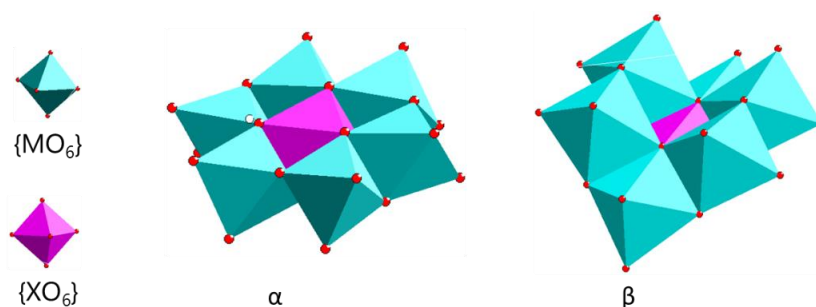


Figure 1.9 : Représentations des isomères α et β du POM Anderson-Evans $\{AlMo_6\}$

II : Fonctionnalisations des POMs

Les polyoxométallates présentant des lacunes sont considérés comme des espèces nucléophiles. Cette propriété a permis à de nombreuses équipes de les utiliser comme ligands inorganiques, leur réaction avec divers cations métalliques permettant le développement d'une variété d'assemblages inorganiques et hybrides, dont nous détaillerons les architectures et les propriétés.

II.1 Fonctionnalisation inorganique

La fonctionnalisation inorganique d'un POM se fait dans la vaste majorité des cas sur des POMs de type Dawson et Keggin suite à leur capacité à former des espèces mono, di ou trilacunaires suffisamment stables pouvant réagir avec un groupement fonctionnel.

II.1.A Substitution inorganique

La façon la plus simple de fonctionnaliser un POM est de combler les lacunes des POMs par d'autres métaux. De très nombreux composés, tout aussi bien mono, di ou trisubstitués ont été décrits dans la littérature. Cependant, la structure de ces composés est alors désordonnée (le métal substituant est distribué statistiquement sur tous les sites métalliques du POM), ce qui rend les structures de ces POMs difficiles à résoudre³⁶. On peut citer comme exemples les travaux de l'équipe de M. T. Pope en 1974³⁷ qui remplaça un ion métallique d'un polyoxotungstate et d'un polyoxomolybdate de type Keggin par un ion vanadium. Quelques années plus tard, en 1987, c'est R.G. Finke³⁸ qui réussit à substituer un ion tungstène d'un POM α -Keggin par des centres métalliques Zn^{2+} , Ni^{2+} , et Co^{2+} (**Figure 1.10a**) et d'un POM α -Dawson par des ions Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} et Mn^{3+} . Les espèces di- ou trilacunaires peuvent également être substituées, comme le montrent par exemple les travaux de G. Hervé et M.T. Pope en 1990³⁹ sur la disubstitution d'un polyoxotungstate de type Keggin par deux vanadates ou encore des années plus tard par des ions Fe^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} ou Cu^{2+} par l'équipe de J. Wang en 1996⁴⁰. Enfin, un bon exemple de trisubstitution d'un Keggin est le POM $[H_2PW_9Ni_4O_{39}(OH)_3(H_2O)_6]^{2-}$ synthétisé par l'équipe de U. Kortz⁴¹. Dans ce POM, un cluster composé de 4 atomes de nickel $\{Ni_4O_4\}$ est lié à un POM trilacunaire $\{\beta-PW_9\}$. Parmi ces quatre atomes de nickel, trois sont insérés dans les lacunes du POM et le dernier vient surmonter les trois autres (**Figure 1.10b**). Comme observé dans ce dernier exemple, il est possible et même assez fréquent d'observer des assemblages où le nombre de métaux ajoutés au POM est supérieur au nombre de lacunes présentes sur ce dernier.

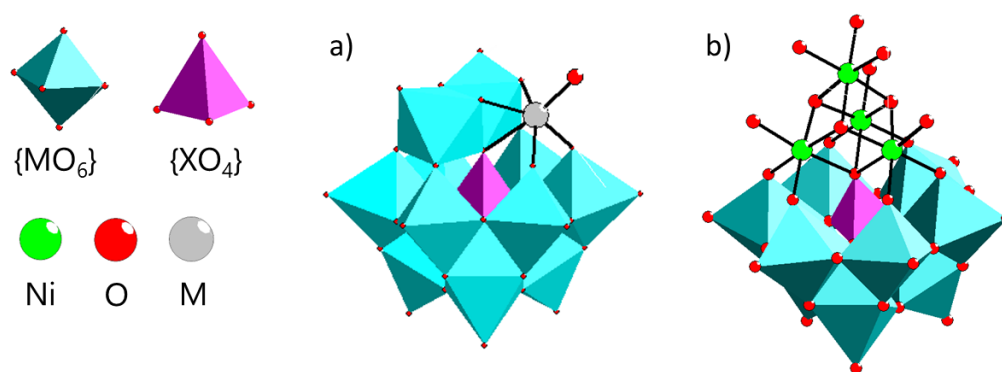


Figure 1.10 : Représentations des POMs a) Keggin monosubstitué $\{MPW_{11}O_{39}\}$ ($M=Zn,Ni,Co$)³⁸ et b) trisubstitué $\{H_2PW_9Ni_4O_{39}\}$ ⁴¹

II.1.B Formation d'oligomères reliés par des métaux de transition

Lors de la fonctionnalisation inorganique de POMs, il est très fréquent de former des oligomères composés de plusieurs POMs lacunaires reliés entre eux par un ou plusieurs atomes. On peut citer comme exemple le POM $[\{\beta\text{-SiNi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{36}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})\}_2]^{12-}$, synthétisé par U. Kortz en 1999⁴², dans lequel deux β -Keggin disubstitués par 2 atomes de nickel chacun sont reliés par des groupements OH (**Figure 1.12a**). Cet exemple est assez classique et fait partie des dimères de type « sandwich » reliant deux unités lacunaires, généralement trivacantes, par une couronne de métaux. Certains des dimères les plus communément observés ont vu un nom leur être attribué, c'est le cas par exemple des sandwiches « de Weakley »⁴³, « de Krebs »⁴⁴ ou encore « d'Hervé »⁴⁵ dont la variation repose sur le nombre de métaux et de molécules d'eau reliant les deux unités lacunaires (**Figure 1.11**).

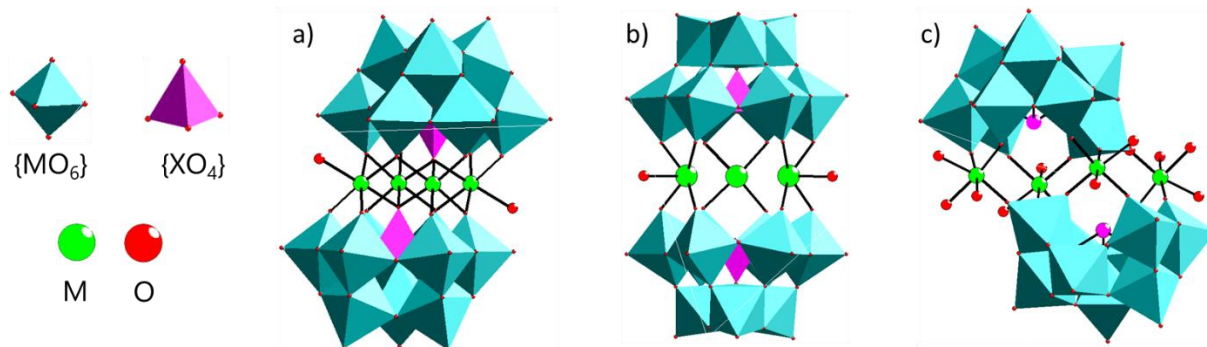


Figure 1.11 : Représentations des POMs sandwich a) de Weakley $\{(PW_9O_{34})_2M_4\}$ ⁴³ b) d'Hervé $\{(SbW_9O_{34})_2M_3\}$ ⁴⁴ et c) de Krebs $\{SbW_9O_{33}\}_2M_4\}$ ⁴⁵

La formation de dimères n'est pas le seul cas observé. Un grand nombre de géométries différentes peuvent être rencontrées, comme le cas du trimère rapporté par C. Hill en 2006⁴⁶ (**Figure 1.12b**) formé de trois Keggin disubstitués $\{SiW_{10}\}$ reliés par un cluster de 6 atomes de fer. On peut également citer le composé $[Fe_{14}O_6(OH)_{13}(P_2W_{15}O_{56})_4]^{31-}$ décrit par U. Kortz et P. de Oliveira en 2015⁴⁷ dans lesquels 4 Dawson trisubstitués sont reliés entre eux par un cluster d'ions Fe^{3+} (**Figure 1.12c**). Une particularité de ce composé est le fait que le cluster de fer adopte alors une structure rappelant celle d'un Keggin. Ces structures ne sont pas toujours

rassemblées autour d'un seul et unique cluster. C'est par exemple le cas du composé décrit par L. Cronin⁴⁸ composé de deux $\{\text{SiW}_9\}$ et deux $\{\text{SiW}_6\}$ reliés par trois clusters de manganèse et formant un assemblage beaucoup plus linéaire (**Figure 1.12d**).

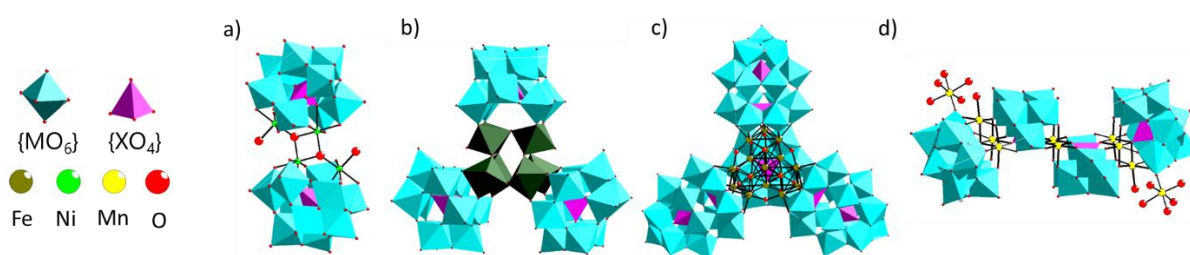


Figure 1.12 : Représentations de POMs fonctionnalisés de façon inorganique : a) le POM $\{\beta\text{-SiNi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{36}\}$ ⁴², b) le POM $\{\gamma(1,2)\text{-SiW}_{10}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_8\}$ ⁴⁶ c) le POM $\{\text{Fe}_{14}\text{O}_6(\text{P}_2\text{W}_{15}\text{O}_{56})_4\}$ ⁴⁷, d) le POM $\{\text{Mn}^{\text{II}}_2\{\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_3(\text{B-}\beta\text{-SiW}_9\text{O}_{34})(\text{B-}\beta\text{-SiW}_6\text{O}_{26})_2\}$ ⁴⁸

Enfin, certains assemblages de POMs, le plus souvent formés de Dawson lacunaires, conduisent à des structures cycliques. Un des premiers POMs cycliques connus est celui décrit par A. Tézé en 1985⁴⁹ obtenu par la condensation de Dawson lacunaires $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$ (**Figure 1.13a**). Un autre exemple est le trimère décrit par E. B. Wang en 2008⁵⁰ qui contient également des unités $\{\text{P}_2\text{W}_{12}\}$, cette fois ci reliées par des octaèdres de tungstène $\{\text{WO}_6\}$ formant le POM cyclique $\{\{\text{Mn}_2\{\text{WO}_2\}_2\{\text{WO}_3\}_3(\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48})_3\}$ (**Figure 1.13b**).

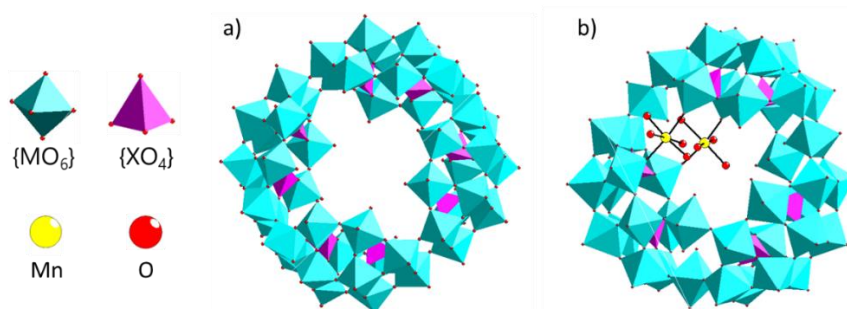


Figure 1.13 : Représentations de POMs cycliques obtenus par oligomérisation de POMs vacants : a) Le POM $\{\text{K}_{28}\text{Li}_5\text{H}_7\text{P}_8\text{W}_{48}\text{O}_{184}\}$ ⁴⁹, b) Le POM $\{\{\text{Mn}_2\{\text{WO}_2\}_2\{\text{WO}_3\}_3(\text{P}_2\text{W}_{12}\text{O}_{48})_3\}$ ⁵⁰

II.1.C Fonctionnalisation à l'aide de terres rares

Lors de la fonctionnalisation de polyoxométallates de façon inorganique, le choix de métaux possédant des degrés d'oxydation élevés (Ti^{IV} , Zr^{IV} , Hf^{IV}), d'actinides ou de lanthanides conduit à une famille à part entière de composés aux structures originales. En effet, les coordinences rencontrées pour ces métaux étant généralement plus élevées, les géométries adoptées sont souvent différentes de celles des structures contenant des métaux de transition présentées précédemment. Une fois de plus, de très nombreux assemblages avec des POMs de structure Keggin peuvent être répertoriés, comme par exemple les POMs synthétisés par l'équipe de K. Nomiya en 2009⁵¹. Les deux POMs rapportés, de structure $\{[(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})\text{M}^{\text{IV}}(\mu\text{-OH})(\text{H}_2\text{O})_2]_2\}^{8-}$ ($\text{M} = \text{Hf}^{\text{IV}}$ ou Zr^{IV}) sont formés de 2 Keggin monosubstitués $\{\text{PW}_{11}\}$ reliés par des ions hafnium ou zirconium. L'utilisation d'unités lacunaires pour la synthèse de POMs

contenant des lanthanides (LnPOMs) ne se limite pas aux POMs de structure Keggin. On peut en effet trouver un grand nombre de composés à base de Lindqvist monosubstitués, comme en 1971 avec la découverte des LnW_{10} par R. D. Peacock et T. J. R. Weakley⁵² (Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Ho, Er, Yb, et Y) (**Figure 1.14a**).

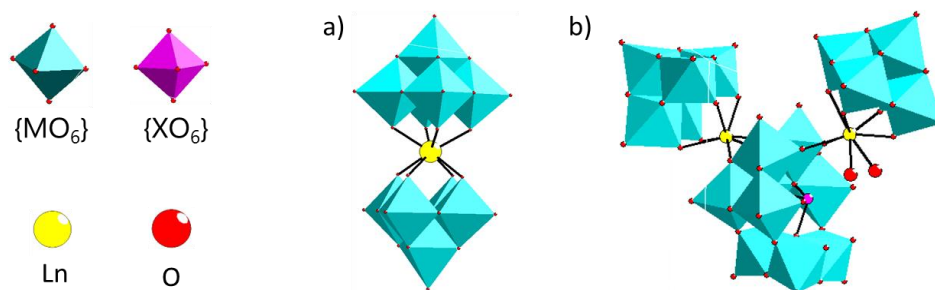


Figure 1.14 : Représentations de POMs contenant des terres rares a) POM $\{\text{LnW}_{10}\}$ ⁵², b) le POM $\{\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})\{\text{Ln}(\text{SbW}_9\text{O}_{33})(\text{W}_5\text{O}_{18})\}\}$ ⁵³

Certaines structures sont moins symétriques, comme par exemple la structure du POM décrit en 2002 par T. Yamase⁵³, $[\text{Ln}(\text{W}_5\text{O}_{18})\{\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SbW}_9\text{O}_{33})(\text{W}_5\text{O}_{18})\}]^{15-}$, constitué de l'assemblage de 2 unités Lindqvist et 1 unité Keggin via des terres rares (Ln = Sm, Er) (**Figure 1.14b**). Enfin, l'utilisation de lanthanides dans l'assemblage de POMs peut mener à des espèces de haute nucléarité. Un premier exemple est le POM au cérium décrit par M.T. Pope en 1997⁵⁴ $\{\text{As}_{12}\text{Ce}_{16}\text{W}_{148}\}$ constitué de 148 atomes de tungstène, reliés via des ions Ce^{III} et As^{III} et formant une structure en forme de disque (**Figure 1.15a**). Des composés circulaires ont également été synthétisés comme en 2000 par A. Müller⁵⁵, un POM au praséodyme $[\text{Mo}_{120}\text{O}_{366}(\text{H}_2\text{O})_{48}\text{H}_{12}\{\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_5\}_6]^{6-}$ comportant 120 atomes de molybdène et 6 atomes de praséodyme (**Figure 1.15b**). Enfin, de nouveaux composés aux structures étonnantes continuent à être rapportés comme en 2017, par S. Zheng⁵⁶, un composé « four shell » $[\text{Ln}_{27}\text{Ge}_{10}\text{W}_{106}\text{O}_{406}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{59-}$ (Ln = La et Ce) contenant 27 atomes de lanthane et 106 atomes de tungstène assemblés en couches (**Figure 1.15c**).

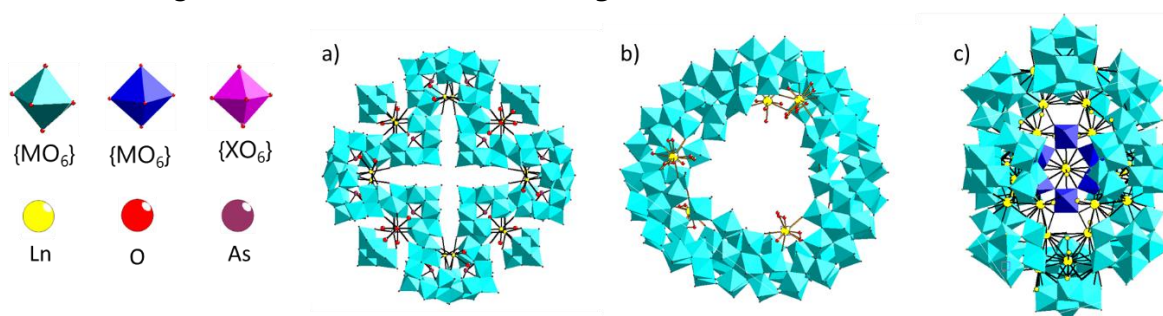


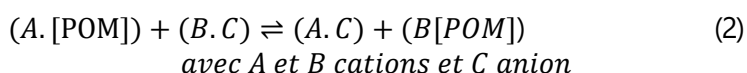
Figure 1.15 : Représentation de LnPOMs à haute nucléarité : a) le POM $\{\text{As}_{12}\text{Ce}_{16}\text{W}_{148}\}$ ⁵⁴, b) le POM $\{\text{Mo}_{120}\text{Pr}_6\}$ décrit par Müller⁵⁵ c) le POM « four shell » $\{\text{Ln}_{27}\text{Ge}_{10}\text{W}_{106}\}$ décrit par S. Zheng⁵⁶

II.2 Fonctionnalisation organique et hybride

Nous avons pu constater la grande diversité structurale et chimique des POMs purement inorganiques. Ouvrir la fonctionnalisation de POMs à des espèces organiques ou hybrides permet alors de décupler cette diversité, ouvrant ainsi la voie à de nombreuses possibilités de développement pour de nouveaux hybrides fonctionnels. La variété de ces composés étant immense, on distinguera alors deux classes d'hybrides : les hybrides de classe I, et ceux de classe II⁵⁷. Les hybrides de classe I sont caractérisés par des liaisons non covalentes entre une partie organique et un POM. Dans le cas des hybrides de classe II, ces assemblages résultent d'une liaison covalente ou iono-covalente entre une partie organique et un POM.

II.2.A Hybrides de classe I

Les hybrides de classe I représentent probablement la classe d'hybrides la plus largement étudiée. Les interactions régissant ces assemblages sont principalement électrostatiques, plus rarement de Van der Waals ou bien dépendantes de liaisons hydrogène. Il est possible d'obtenir ces hybrides par réaction de métathèse (2) entre une molécule organique chargée positivement et un POM, tous deux sous forme de sel.



Le ratio molécule organique/POM d'un hybride de classe I dépend du nombre de charges respectives de la molécule organique et du POM. Un exemple récent d'hybride de classe I est celui du composé rapporté par G. Newton en 2021⁵⁸. Dans cet article un POM de type Dawson {P₂W₁₈} est associé à un cation photoactif benzothiadiazole–imidazolium (BTD-4,7-ImH) (**Figure 1.16**), résultant en un composé final photoactif mais présentant des propriétés optiques modulées. La revue de 2005 de E. Coronado⁵⁹ regorge d'exemples montrant comment les différentes combinaisons POM/molécule organique peuvent impacter les propriétés d'un matériau. On peut donner l'exemple au sein de cette revue des matériaux décrits par l'équipe de E. Coronado lui-même en 2004 et 1998. Dans ces deux articles, le POM {PMo₁₂} est associé à des molécules organiques dans le but d'obtenir des conducteurs moléculaires. Le premier hybride, contenant des molécules de pérylène, est semiconducteur⁶⁰. Le second composé, contenant le même POM associé à des molécules bis(ethylenediseleno)tetrathiafulvalene (BEST) se trouve lui être isolant⁶¹.

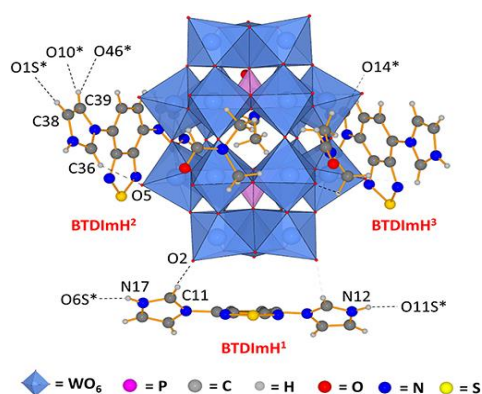


Figure 1.16 : Représentation de l'assemblage hybride de classe I $[P_2W_{18}O_{62}][BTD-4,7-ImH]_3$ isolé par G. Newton et ses collaborateurs comme publié en 2021⁵⁸

II.2.B Hybrides de classe II

La seconde approche dans la synthèse d'hybrides organique-Inorganique consiste à lier de façon covalente un fragment organique à un POM. Contrairement aux hybrides de classe I, ceux de classe II sont plus difficiles à obtenir et la sélection de polyoxométallates pouvant être fonctionnalisés de façon covalente est plus réduite. Plusieurs voies de synthèse peuvent être envisagées afin d'obtenir un hybride de classe II, une synthèse « one-pot » où les précurseurs du POM et les ligands organiques réagissent ensemble et une synthèse multi-étapes dans laquelle un POM préformé est post-fonctionnalisé par les molécules organiques. On dénote à ce jour uniquement 4 structures de polyoxométallates ayant pu être fonctionnalisés de façon covalente par post-fonctionnalisation : les structures de Keggin, Dawson, Lindqvist et Anderson-Evans. On peut définir une molécule « plateforme organique » se situant entre le POM et la molécule organique à greffer. Le composé résultant sera donc un hybride « POM-Plateforme » qui pourra être post-fonctionnalisé dans un second temps. Chacune de ces plateformes présente l'avantage d'être compatible avec le greffage d'un grand nombre de molécules. Dans une revue de 2020, Tatjana Parac-Vogt⁵⁷ propose de définir les hybrides de classe II comme une succession de blocs assemblés pour former le composé final. Ainsi en addition du POM et de la Molécule Organique on peut décomposer la « plateforme organique » comme l'assemblage d'une « unité liante » avec le POM, un « espaceur » facultatif, et un « point d'ancrage » auquel on vient fixer la molécule organique visée (**Figure 1.17**).

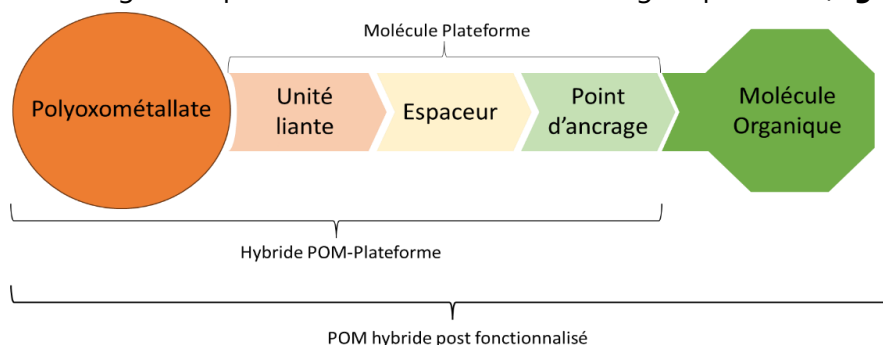


Figure 1.17 : Schématisation d'un assemblage hybride de classe II tel que schématisé dans la revue de T. Parac-Vogt⁵⁷

Parmi les divers exemples notables d'unités liantes, les tris-alkoxo sont particulièrement utilisés sur les POMs de type Anderson-Evans et les Lindqvist au vanadium, ces groupements viennent se fixer sur des oxygènes terminaux du POM (**Figure 1.18a**). Dans le cas des POMs de type Anderson, il est possible de venir y fixer un ou deux groupements tris-alkoxo en fonction du POM choisi et des conditions de greffage. On pourra donner l'exemple récent de S. G. Mitchell et R. Martin-Rapun qui ont rapporté en 2022 l'assemblage de POMs Anderson-Evans $\{MnMo_6\}$ sur lequel deux groupements tris-alkoxo ont permis l'ajout de polypeptides afin d'obtenir des composés ayant une activité antibiofilm^{62,63}.

Ce type d'unité liante n'est généralement pas observé dans le cas des Keggin et Dawson, pour lesquels des éléments du bloc p (comme le germanium, le silicium et l'étain) sont souvent utilisés car ils viendront peupler une lacune du POM et faire office d'unité liante au reste du fragment organique. De nombreux exemples peuvent être trouvés parmi les composés synthétisés par l'équipe de A. Proust⁶⁴⁻⁶⁶ (**Figure 1.18b**). Enfin, dans le cas des hexamolybdates, une voie plus surprenante est souvent favorisée et repose sur une substitution d'un atome d'oxygène terminal par un azote appartenant à une molécule organique (**Figure 1.18c**). Le premier cas a été rapporté par E. A. Maatta en 1992^{67,68}, de nombreuses autres équipes comme celle de A. Proust⁶⁹, L. Ruhlmann^{70,71} ou Z. Peng⁷²⁻⁷⁴ ont ensuite travaillé sur le développement de cette méthode de fonctionnalisation.

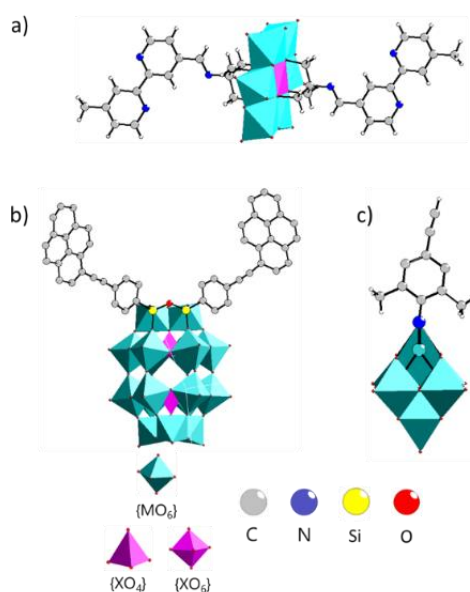


Figure 1.18 : Représentations de trois hybrides de classe II : a) POM Anderson-Evans fonctionnalisé par 2 molécules connectées via des groupements tris-alkoxo, b) Dawson possédant deux ions silicium dans une lacune et c) POM $\{Mo_6\}$ fonctionnalisé dont le greffage s'opère par un azote substituant un oxygène terminal

Le choix du point d'ancrage est la seconde décision importante lorsque l'on conçoit un hybride « POM-Plateforme », ce dernier est souvent décidé en fonction de la molécule organique à y greffer. De nombreuses méthodes de synthèse (réaction de condensation

(Figure 1.19), couplage, réaction « click », polymérisation...) ont été rapportées dans la littérature⁵⁷ mais sont généralement indépendantes de la nature du polyoxométallate et ne seront pas ici détaillées.

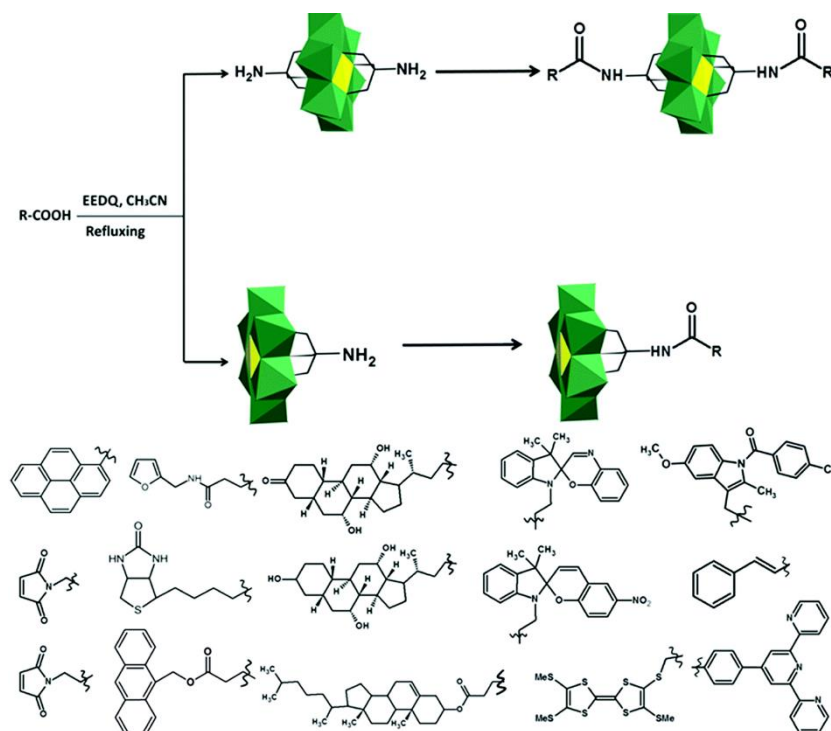


Figure 1.19 : Sélection de quelques molécules organiques greffées sur des POM Anderson-tris alkoxo par réaction de condensation. Figure issue de la review "Hybrid polyoxometalates as post-functionalization platforms: from fundamentals to emerging applications"⁵⁷

II.2.C Des POMs hybrides aux matériaux supramoléculaires

Au-delà de la synthèse de composés hybrides, il est possible de pousser la fonctionnalisation des POMs plus loin et d'obtenir des matériaux plus complexes et fonctionnels. Les polymères de coordination à base de POMs sont sans doute l'exemple le plus évident. De très nombreux composés ont été décrits dans la littérature depuis le premier composé à base de POMs synthétisé par R. C. Haushalter en 1992⁷⁵. Parmi les polymères de coordination, les POM-Organic Framework (POMOF) en sont une sous classe intéressante. Dans ces matériaux cristallins, les POMs jouent le rôle d'unités inorganiques, reliées entre elles par des ligands organiques, comme c'est le cas dans les composés de type Metal-Organic Framework (MOF) qui se démarquent des polymères de coordination par leur cristallinité et leur porosité importante. Le composé rapporté par B. Zhou en 2020⁷⁶ est un exemple de POMOF 3D isolé récemment dans lequel les POMs utilisés sont des Keggin $\{AsW_{12}O_{40}\}_2$ reliés par des complexes $\{Ag_3(tpb)_2\}$ (tpb = 1,2,4,5-tetrakis(4-pyridyl)benzene) (Figure 1.20a). On pourra aussi citer les travaux de notre équipe en 2010⁷⁷ et 2011⁷⁸ utilisant des isomères ϵ de Keggin $\{PMo_{12}\}$ réduits coiffés par des ions Zn(II) connectés par des ligands possédant des groupements carboxylates. La polymérisation de POMs hybrides via des réactions de polymérisation organique a également été développée. P. Judenstein en 1991⁷⁹ a décrit le

premier polymère basé sur l'utilisation de polyoxométallates. Dans ce composé, des unités $\text{SiW}_{11}\text{-SiR}$ ($\text{R} = \text{vinyl, allyl, 3-(methacryloxy)propy}$ et triethoxystyrilsilane) agissent en tant que monomères et sont polymérisées, formant en fonction du groupement choisi des polymères linéaires ou ramifiés. Le composé rapporté par L. Ruhlmann en 2015⁸⁰ est un exemple plus récent dans lequel un polymère organique décoré de POMs Dawson $\{\text{P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3\}$ est obtenu par électro-polymérisation de porphyrines (**Figure 1.20b**). Enfin un dernier exemple de « matériaux » fonctionnels est la formation de liquides ioniques à base de polyoxométallates. Notre équipe a par exemple décrit en 2021 le composé $(\text{P}_{6,6,6,14})_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$ associant un POM $\{\text{W}_{10}\}$ à des cations trihexyltetradecylphosphonium⁸¹. L'assemblage résultant peut être considéré comme un hybride de classe I. Les longues chaînes gravitant autour du POM confèrent à l'hybride une grande viscosité et ouvrent la voie à de nombreuses possibilités d'applications par exemple en catalyse.

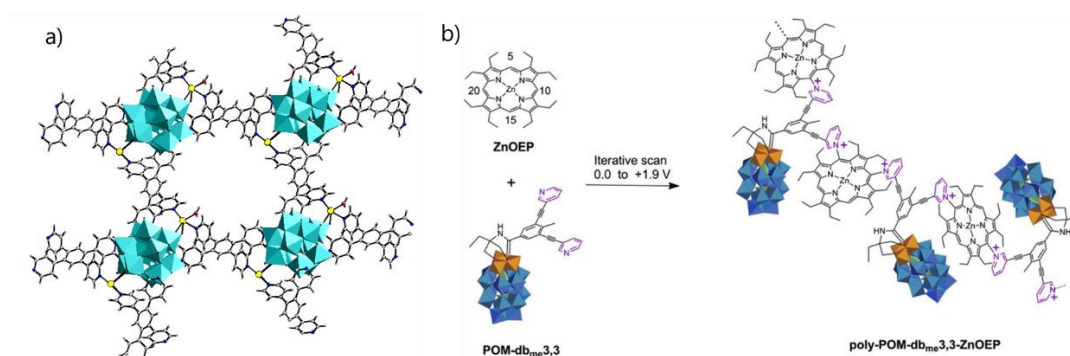


Figure 1.20 : Représentations du POMOF $\{\{\text{Ag}_3(\text{tpb})_2\}_2\{\text{AsW}_{12}\text{O}_{40}\}_2\}$ rapporté par B. Zhou⁷⁶ et polymère contenant des POMs Dawson obtenu par L. Ruhlmann⁸⁰

III : Propriétés et applications des POMs

III.1 Propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques des polyoxométallates sont probablement les plus connues. Ces propriétés sont directement liées à la structure et à la composition des POMs, encourageant de ce fait au développement de nouvelles structures et à des fonctionnalisations plus avancées. Les propriétés électrochimiques des POMs dépendent du solvant dans lequel le POM est dissous ou dispersé (pour des POMs insolubles). Certains POMs sont capables de subir des processus redox réversibles à plusieurs électrons. Cette propriété est particulièrement intéressante dès lors que l'on cherche à l'appliquer au stockage d'énergie, un des grands enjeux de notre siècle. De nombreuses applications ont été explorées dans les dernières décennies : batteries redox flow⁸², « éponge à électrons » pour batteries Li-ion^{83,84}, électrocatalyse⁸⁵, supercondensateur⁸⁶ ou encore cellule solaire à pigments photosensibles⁸⁶. Une propriété électrochimique remarquable des POMs a été mise en évidence dans l'étude en 2012 de H. Yoshikawa⁸⁷ qui a montré la capacité du Keggin {P_{Mo}12} à emmagasiner 24 électrons, lui permettant d'agir comme une véritable « éponge à électrons ». De nombreux articles rapportent l'utilisation de ce POM avec succès dans des technologies de stockage d'ions lithium ou de supercondensateur^{88,89}. Depuis, d'autres composés comme le {PV₁₄} ont été développés, ce dernier permettant de stocker jusqu'à 30 électrons⁹⁰ (**Figure 1.21**).

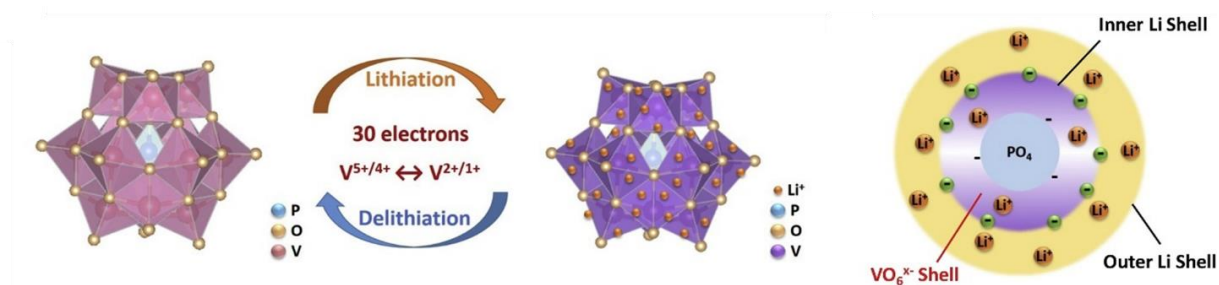


Figure 1.21 : POM {PV₁₄} rapporté par H. Chen⁹⁰ et ses propriétés d'éponge à électrons permettant des applications pour le stockage d'ions lithium

III.2 Propriétés catalytiques

Les POMs possèdent des atomes d'oxygène basiques et, dans certains cas, des protons acides. Les métaux qui les constituent peuvent accepter des électrons comme expliqué dans la partie précédente et peuvent être qualifiés d'acides de Lewis. Certains sites (redox, acides ou basiques) se trouvent en surface des POMs et sont facilement accessibles. Ces propriétés font des polyoxométallates de très bons candidats pour de nombreuses réactions catalytiques. La fonctionnalisation des POMs permet de renforcer ces propriétés (effet synergique) voire d'apporter de nouvelles propriétés pour des réactions catalytiques. Les polyoxométallates peuvent ainsi être utilisés dans des processus de catalyse hétérogène^{5,91-93} ou homogène^{94,95}.

Les POMs sont utilisés pour la catalyse thermique impliquant des réactions avec des molécules organiques^{96,97} mais également en photocatalyse^{6,98-100} et en électrocatalyse^{94,101,102} pour l'activation de petites molécules inorganiques. Ils ont par exemple montré de bonnes performances pour la réduction des protons (hydrogen evolution reaction, notée HER)¹⁰³⁻¹⁰⁵ (**Figure 1.22**), la production d'oxygène (oxygen evolution reaction notée OER)^{104,106} ou encore la réaction de réduction du CO₂ (CO₂ reduction reaction notée CO₂RR)^{107,108}. Leur diversité structurale et compositionnelle est souvent un atout permettant de catalyser un grand nombre de réactions chimiques.

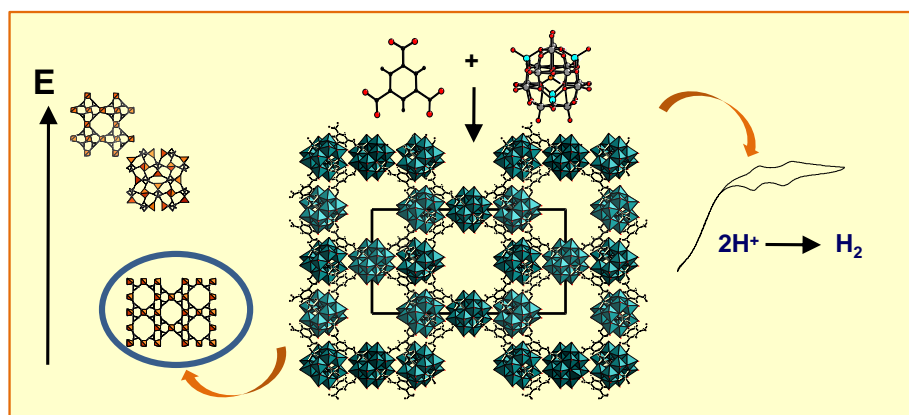


Figure 1.22 : Composé POMOF $(TBA)_3[PMo^V_8Mo^VI_4O_{36}(OH)_4Zn_4][C_6H_3(COO)_3]_{4/3}6H_2O$ pour la réduction de l'hydrogène synthétisé dans notre équipe¹⁰⁹

III.3 Propriétés magnétiques

Au-delà de leurs propriétés électrochimiques et catalytiques, les POMs sont également étudiés pour leurs propriétés magnétiques. Ces propriétés peuvent être intrinsèques, c'est-à-dire liées à la nature des métaux constituant le POM ou bien apportées par une fonctionnalisation du POM, par exemple par l'introduction de terres rares ou de métaux de transition. Les ions Mo et W étant au degré d'oxydation VI, les polyoxotungstates et polyoxomolybdates sont diamagnétiques lorsqu'ils ne sont pas réduits mais ils peuvent acquérir, une fois fonctionnalisés, des propriétés magnétiques. Ainsi, il est possible d'isoler des composés aussi bien ferromagnétiques qu'antiferromagnétiques¹¹⁰ en encapsulant des clusters magnétiques dans des lacunes de polyoxotungstates ou en les substituant sur des polyoxomolybdates. Dans ces espèces, les interactions intermoléculaires étant fortement diminuées, les clusters métalliques sont isolés magnétiquement^{10-12,107}. Les polyoxovanadates peuvent également posséder des propriétés magnétiques intéressantes^{111,112}. Enfin, certains composés développés se sont avérés être des aimants moléculaires (single molecule magnet noté SMM). Les deux premiers composés SMM à être décrits sont ceux de L. Cronin et E. Coronado en 2008^{113,114} et sont archétypaux des POMs magnétiques généralement rencontrés. Ces deux POMs sont des POMs de type sandwich, le premier contient deux entités Lindqvist lacunaires reliées à un ion terre rare (**Figure 1.23a**), le second est formé de deux unités trivacantes $\{XW_9\}$ ($X=Ge^{IV}, Si^{IV}$) reliées entre elles par un cluster de manganèse (**Figure 1.23b**).

Depuis ces premiers exemples, le domaine est devenu très dynamique et de nombreuses équipes développent de nos jours de nouveaux aimants moléculaires à base de POM^{115,116}.

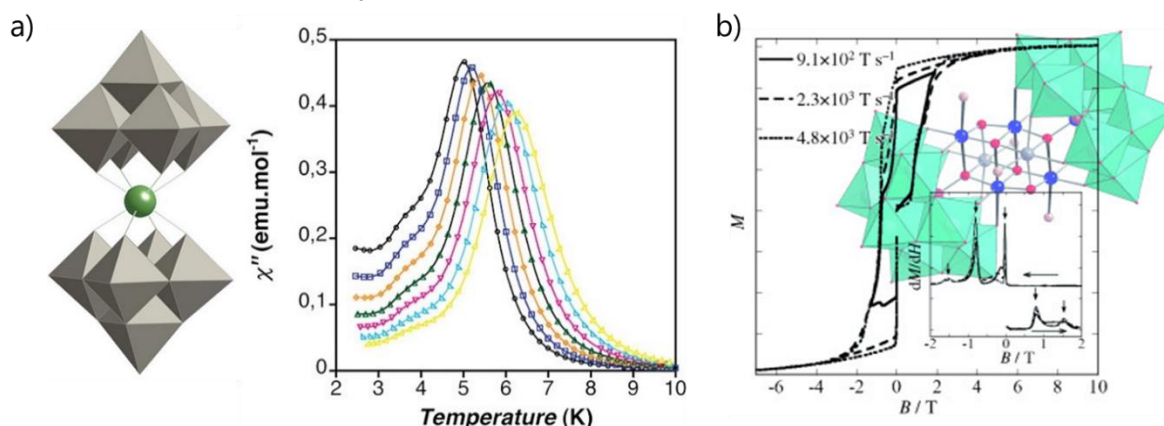


Figure 1.23 : Représentations et propriétés magnétiques des deux premiers aimants moléculaires : a) le POM $\{ErW_{10}\}$ décrit par E. Coronado¹¹³ et b) le POM $\{[XW_9]_2[Mn^{III}_4Mn^{II}_2]\}$ ($X=Ge,Si$) isolé par L. Cronin¹¹⁴

III.4 Propriétés biologiques

Les polyoxométallates possèdent des propriétés antivirales, antibactériennes et antitumorales reconnues bien que les mécanismes d'action restent parfois encore à éclaircir^{7,8,117,118}. Parmi les POMs, les polyoxotungstates sont sûrement les plus représentés dans la littérature pour leurs propriétés médicales. On pourra citer de très nombreux polyoxotungstates développés par l'équipe de T. Yamase comme $\{KAs_4W_{40}\}$, $\{KSb_9W_{21}\}$, $\{P_2W_{18}\}$ et $\{PTi_2W_{10}\}$ qui ont tous montré des propriétés antibactériennes^{119,120}. Aux polyoxotungstates viennent s'ajouter les polyoxovanadates qui n'ont été étudiés pour ces propriétés que depuis peu et dont certains exemples comme le $\{V_{10}\}$ ou le $\{V_{18}\}$ présentent des propriétés antidiabétiques et anticancéreuses^{9,21}. Certains POMs fonctionnalisés avec des ligands bioactifs seuls ou en combinaison avec des nanoparticules métalliques possèdent également des activités biologiques intéressantes. C'est par exemple le cas des polyoxomolybdates fonctionnalisés par des ligands bisphosphonates synthétisés par notre équipe en 2017¹²¹ (**Figure 1.24a**) qui ont ensuite été associés à des nanoparticules d'or (AuNPs)^{122,123} (**Figure 1.24b**). Cependant la cytotoxicité des POMs vis-à-vis des cellules saines est souvent importante, faisant ainsi obstacle à leur utilisation dans des traitements cliniques anticancéreux. Il est donc crucial de développer des POMs peu cytotoxiques présentant des propriétés anticancéreuses suffisamment élevées. Enfin, un dernier exemple d'utilisation des POMs pour la biologie peut être cité pour la cristallisation de molécules organiques comme dans le cas du Prix Nobel de chimie de 2009 obtenu par Venkatraman Ramakrishnan, Thomas A. Steitz and Ada E. Yonath. Les POMs ont ici été utilisés comme agent de co-cristallisation pour la caractérisation structurale de ribosomes.

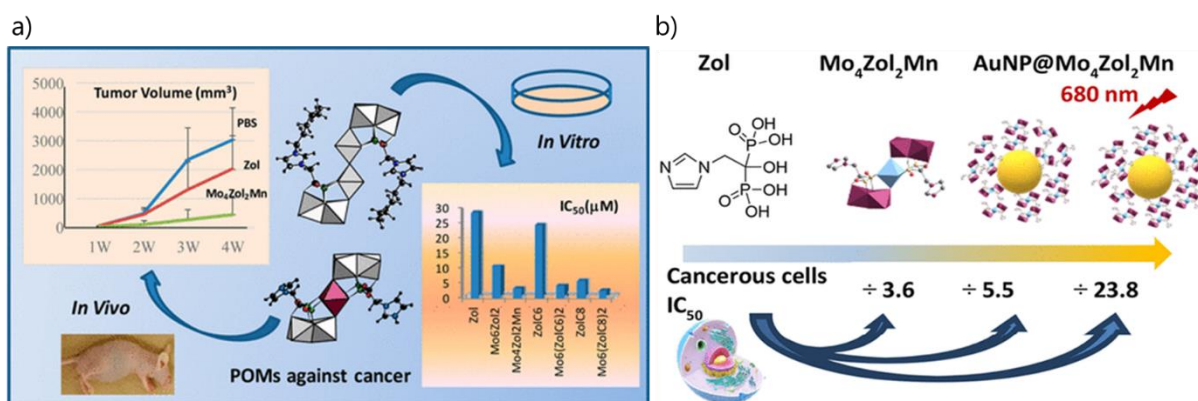


Figure 1.24 : a) Propriétés antitumorales de polyoxomolybdates fonctionnalisés par des ligands bisphosphonates : Mo₆L₂ (L = Zol, ZolC₆, ZolC₈) and Mo₄L₂Mn (L = Zol, ZolC₈)¹²¹ et b) du composé AuNP@Mo₄Zol₂Mn¹²³

III.5 Propriétés de luminescence

Les POMs photo-actifs sont connus depuis les années 70 et la découverte des premiers LnPOMs par R. D. Peacock et T. J. R. Weakley en 1971⁵² puis les premières études sur leur luminescence en 1976 par A. J. Thomson¹²⁴. Depuis, ils ont été étudiés pour des applications en photocatalyse, photochromisme, photoluminescence et optique non linéaire. Nous ne couvrirons ici que la photoluminescence des POMs. Depuis le développement des premiers POMs luminescents, les POMs contenant des terres rares sont les plus répandus. Parmi ces derniers, les POMs à l'euprium ont été les plus étudiés, menant à une grande librairie de structures obtenues. La raison de l'engouement autour de ces espèces provient très probablement de leurs excellentes performances à température ambiante. Les bonnes propriétés optiques de ces POMs sont souvent liées à la présence de transfert d'énergie similaire à un effet d'antenne entre les parties du POM ne contenant pas de terres rares et l'euprium. De nombreuses structures de complexités et nucléarités variées ont été décrites dans les 50 dernières années. De nouveaux composés continuent à être synthétisés comme le POM {Eu(Mo₈)₂} décrit par R. Dessapt et H. Serier-Brault en 2019¹²⁵ (**Figure 1.25**).

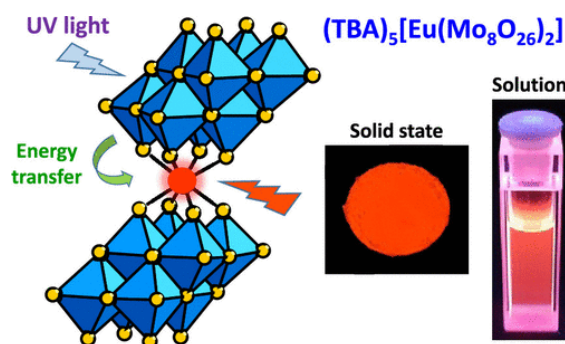


Figure 1.25 : Structure et luminescence du POM {Eu(Mo₈)₂} décrit par R. Dessapt¹²⁵

Parmi les POMs à l'euprium, le POM [EuW₁₀O₃₆]⁹⁻ noté {EuW₁₀} est certainement le plus connu. Après avoir été isolé par R. D. Peacock et T. J. R. Weakley⁵², sa luminescence est étudiée

pour la première fois en 1976 par A. J. Thomson¹²⁴ avant que sa structure ne soit résolue en 1993 par T. Yamase¹²⁶. Les propriétés particulièrement impressionnantes de ce POM sont attribuées à l'absence totale de molécules d'eau dans la sphère de coordination de l'euprimum, assurant ainsi un temps de demi-vie très long à cette espèce en empêchant tout processus de désexcitation non radiatif. La luminescence du POM est également très intense, principalement à cause d'un effet LMCT particulièrement efficace, menant à un rendement quantique de 0.8 pour le POM dans l'état cristallin à température ambiante et 0.5 en solution dans l'eau deutérée (**Figure 1.26**).

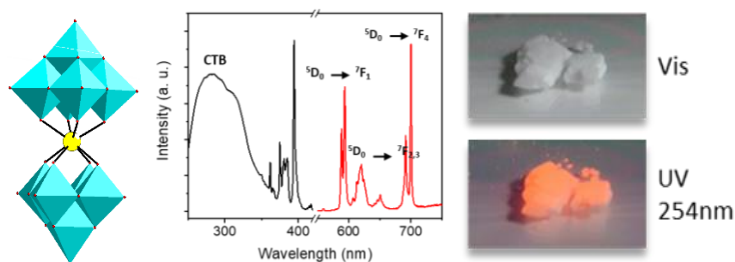


Figure 1.26 : Structure, spectres d'excitation et de luminescence lorsque le POM $\{EuW_{10}\}$ est irradié à 254 nm à l'état solide à température ambiante

On peut noter que certains POMs luminescents ne contiennent pas de terres rares, c'est le cas des composés dérivés de $\{SbW_9\}$ décrits récemment par R. Dessapt qui présentent une luminescence bleue intense à l'état solide, émission observée uniquement lorsque les POMs sont sous leur forme anhydre¹²⁷.

Enfin, il est également possible de fonctionnaliser un POM grâce à un fluorophore^{128,129}, mais ces derniers sont généralement plus rares. On pourra citer tout de même les exemples des composés de l'équipe d'A. Proust¹³⁰ obtenus par la fonctionnalisation covalente des POMs vacants $\{PW_{11}\}$ et $\{P_2W_{17}\}$ par un complexe de ruthénium. Ces composés ont montré une fluorescence plus grande que leurs équivalents issus d'assemblages ioniques. Plus récemment, G. Izzet¹³¹ a rapporté un $\{PW_{11}\}$ post-fonctionnalisé par quatre ligands BTTT (bis(thiophene)thienothiophene), malheureusement la fluorescence du ligand est largement atténuée lorsqu'il est couplé de façon covalente, suite à un transfert de charge entre le POM et les ligands BTTT. D'autres composés luminescents reposant sur l'assemblage de POMs avec des nanoobjets ont également été décrits^{132,133,134}. Notre équipe à l'Institut Lavoisier de Versailles a également développé des composés POMs fluorescents. Deux familles de composés avec des ligands BODIPY ont été étudiées. Dans un premier temps, des ligands BODIPY ont été greffés sur des POMs Anderson $\{MnMo_6\}$ formant des entités symétriques $\{BODIPY-MnMo_6-BODIPY\}$ ^{135,136}. Dans un deuxième temps des BODIPY cationiques ont été assemblées à des POMs $\{W_6\}$ et $\{Mo_8\}$, résultant en des hybrides de classe I luminescents (**Figure 1.27**).

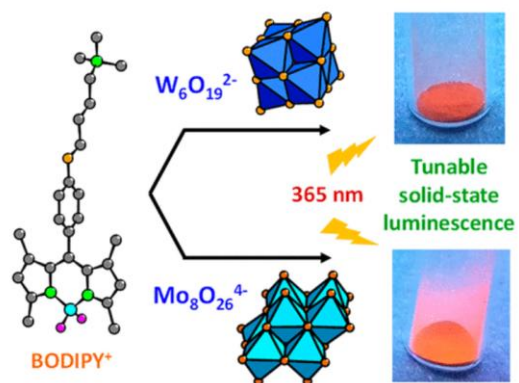


Figure 1.27 : Assemblages et luminescence des assemblages ioniques POM/BODIPY¹³⁶

IV : Des POMs aux composites POM@MOF luminescents

Cette partie traitera de l'utilisation des POMs pour la synthèse de matériaux POM@MOF. L'état de l'art sur les dernières avancées en termes de synthèse de MOFs et l'incorporation d'espèces dans ces derniers sera dressé. Enfin, ces matériaux seront considérés sous l'angle de leurs possibles applications en tant que détecteurs ratiométriques.

IV.1 Présentation des MOFs et leurs applications

IV.1.A Définition générale

Si on s'intéresse aux composés Metal-Organic Frameworks (MOFs), on peut retracer l'histoire de deux familles de matériaux fortement reliées à ces derniers. Tout d'abord, les zéolithes sont des matériaux dont la première découverte est attribuée au minéralogiste A. F. Cronstedt en 1756¹³⁷. Les premières zéolithes purement synthétiques ne seront rapportées que dans les années 1950 par le groupe de R. M. Milton^{138,139}. Depuis, une grande diversité de zéolithes a pu être décrite (**Figure 1.28**). Cependant, bien que ces matériaux à base de tétraèdres métalliques $\{MO_4\}$ soient poreux, leur porosité est en général faible. Historiquement, les zéolithes se limitaient aux oxydes de silicium et aluminium. La dénomination zéolithe a cependant changé, et aujourd'hui n'importe quel oxyde de métal tétraédrique peut recevoir le terme zéolithe.

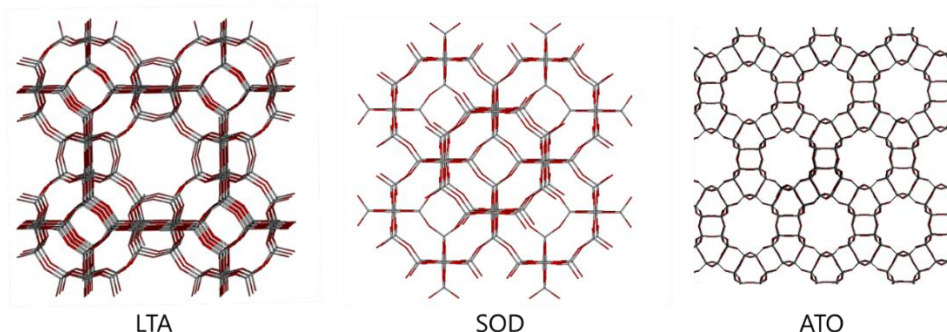


Figure 1.28 : Trois exemples de structures types de zéolithes particulièrement récurrentes. Les tétraèdres métalliques $\{MO_4\}$ sont indiqués en gris et les oxygènes les reliant en rouge

Le premier polymère de coordination décrit est le bleu de Prusse, découvert par J. J. Diesbach et J. K. Dippel entre 1704 et 1707¹⁴⁰. Ce matériau célèbre pour sa couleur bleue intense est composé, comme tous les polymères de coordination, d'unités inorganiques reliées par des ligands polydentates. De nombreux atomes (métaux de transition, lanthanides ...) et ligands peuvent être connectés dans 1, 2 ou 3 dimensions, créant une immense librairie de polymères de coordination aux structures et propriétés variées (**Figure 1.29**).

Chapitre I : Repères Bibliographiques

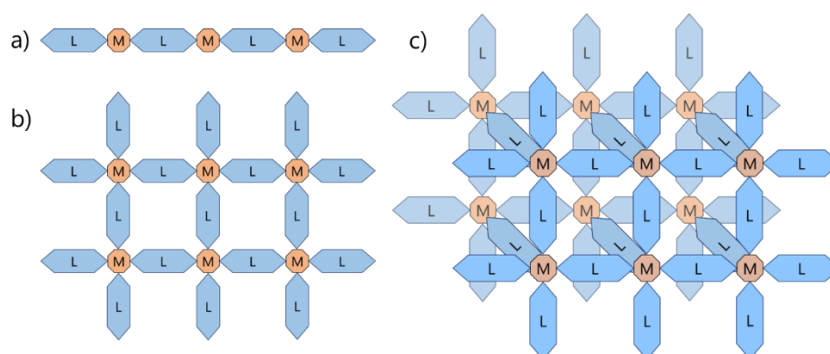


Figure 1.29 : Représentations schématiques de polymères de coordination : a) 1D, b) 2D, c) 3D

Les Metal-Organic Frameworks (MOFs) ou Polymères de Coordination Poreux (PCP) sont des matériaux hybrides généralement considérés comme une sous-catégorie des polymères de coordination. La distinction entre ces deux derniers réside dans la nécessité pour un MOF d'être un matériau 3D présentant un certain degré de porosité. La première synthèse de MOF est relativement récente : le MOF $\text{Cu}^I[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4]$ a été synthétisé en 1989 par R. Robson et B. F. Hoskins¹⁴¹ (**Figure 1.30**).

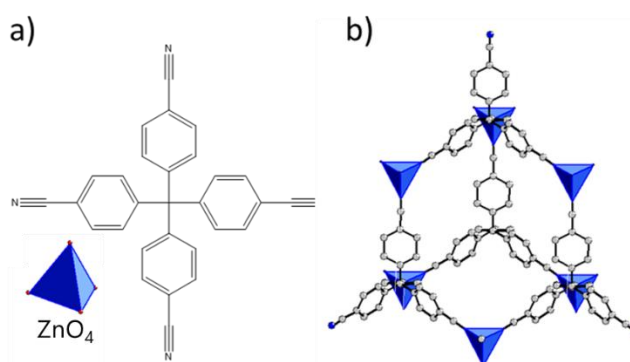


Figure 1.30 : a) Représentation des unités de construction du MOF isolé en 1989 par R. Robson et B. F. Hoskins¹⁴¹ : le ligand tétrakis(4-cyanophényl)méthane et le tétraèdre CuN_4 et b) représentation de la structure de ce MOF

De nouveaux MOFs ont ensuite été décrits dans les années 90, grâce à l'utilisation de divers ligands¹⁴². La première description de MOF contenant des ligands carboxylates¹⁴³ a également eu lieu dans cette décennie et s'est imposé comme la classe de ligands la plus utilisée de nos jours. Le terme Metal-Organic Framework est également employé pour la première fois en 1995¹⁴⁴.

IV.1.B Modularité structurale

L'unité inorganique et le ligand du MOF ont un grand impact sur la structure de ces derniers. On pourra par exemple comparer le MOF-5 et le ZIF-8, utilisant tous deux des atomes de zinc en tant qu'unité inorganique mais présentant 2 différences : le ligand utilisé pour le MOF-5¹⁴⁵ est le BDC (benzene dicarboxylate) un ligand « linéaire » et le ligand pour le ZIF-8¹⁴⁶ est le 2-méthylimidazole. Le nombre d'atomes de zinc dans les clusters inorganiques du MOF est aussi différent dans ces deux matériaux : les clusters inorganiques du MOF-5 sont composés

de 4 atomes de zinc là où il n'y a qu'un atome de zinc dans l'unité inorganique du ZIF-8. Ces deux différences entraînent des structures très différentes au sein des matériaux : dans le cas du MOF-5, les pores sont formés de cages cubiques, alors qu'elles sont quasi-sphériques dans le cas du ZIF-8 (**Figure 1.31**).

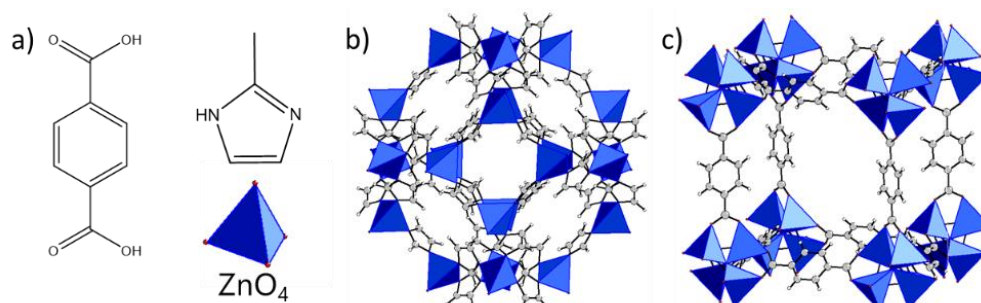


Figure 1.31 : a) Représentations des unités de construction, b) structure du ZIF-8¹⁴⁶, c) structure du MOF-5¹⁴⁵

Une particularité des MOFs est la notion d'isoreticularité¹⁴⁷. Il est possible de remplacer un ligand par un autre, similaire mais plus long, ou bien fonctionnalisé, résultant alors généralement en une structure semblable au premier matériau mais possédant une porosité augmentée ou bien des propriétés différentes apportées par la fonctionnalisation. Certaines familles ont particulièrement été étudiées pour cette spécificité, c'est par exemple le cas de la famille des UiOs^{148,149} qui sont des MOFs à base d'ions zirconium fonctionnalisés par différentes variantes du ligand benzène dicarboxylate, contenant plus ou moins de cycles et des fonctionnalisations différentes. Le cas du MOF-5¹⁵⁰ et des « IRMOFs » qui lui sont associés (**IsoReticularMOFs**) est également un très bon exemple d'isoreticularité comme cela a été montré par le groupe de O. M. Yaghi¹⁵⁰ (**Figure 1.32**).

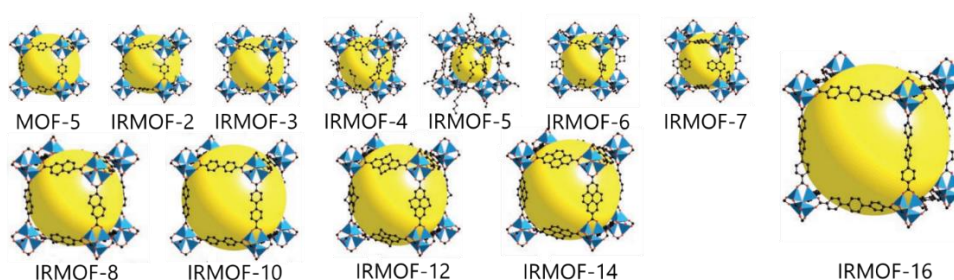


Figure 1.32 : Représentations du MOF-5 et ses IRMOFs rapportés par Yaghi¹⁵⁰.

IV.1.C Applications

Les MOFs possèdent de nombreuses applications, visant à tirer parti de la porosité et de la surface spécifique importante de ces matériaux. L'application la plus largement explorée est celle de la catalyse hétérogène. La porosité des MOFs permet l'introduction de molécules dans les cages du MOF afin d'atteindre un site actif catalytique. Les MOFs étant insolubles, ils sont ainsi réutilisables. Quelques MOFs comme les MIL-101¹⁵¹⁻¹⁵⁴, le HKUST¹⁵⁵⁻¹⁵⁹ ou le MIL-

$100(\text{Fe})^{160-164}$ ont montré une activité catalytique intrinsèque. Dans le cas de MOFs fonctionnalisés, on pourra citer les efforts de plusieurs équipes dont l'équipe de M. Kim et M. H. Park autour de l'UiO-66 ¹⁶⁵⁻¹⁶⁹ (**Figure 1.33**) qui ont permis de catalyser des réactions de chimie organique avec des petites molécules organiques.

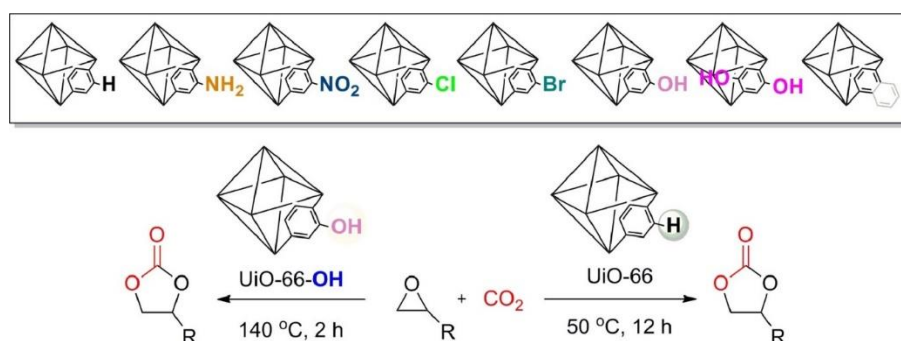


Figure 1.33 : MOFs isoréticulaires de l'UiO-66 et leur application en catalyse décrit par Kim et Park¹⁶⁶

D'autres applications ont été étudiées comme le stockage et la séparation de gaz au sein de MOFs¹⁷⁰⁻¹⁷³, tirant partie de la forte porosité de ces derniers. Les exemples de séparation de molécules à l'aide de MOFs sont également nombreux dans la littérature, on pourra donner l'exemple très attractif de la désalinisation de l'eau de mer grâce à des membranes à base de MOFs¹⁷⁴⁻¹⁷⁶. Les MOFs ont également été utilisés avec succès pour leurs propriétés biomédicales (vecteur biologique, imagerie, matériaux antibactériens, bio-détecteur...) ^{177,178} magnétiques¹⁷⁹⁻¹⁸³ et électroniques¹⁸⁴⁻¹⁸⁷ ou encore pour la détection chimique¹⁸⁸⁻¹⁹⁰. Tous ces exemples illustrent la vaste gamme d'applications des MOFs et l'intérêt qui leur est porté par la communauté scientifique.

IV.2 Composés Guest@MOFs

IV.2.A Vers une fonctionnalisation plus poussée des MOFs

L'insertion d'espèces dans un MOF permet de renforcer ou d'apporter certaines propriétés à ces matériaux. Ce mécanisme est fortement dépendant de deux facteurs principaux : tout d'abord la taille de l'espèce à insérer (Guest) doit être inférieure à celle des pores ou canaux du MOF utilisé. Deuxièmement, les interactions entre le MOF et le Guest peuvent être déterminantes dans l'incorporation ou non d'une espèce. Une forte interaction (par exemple électrostatique) entre Guest et MOF facilitera son insertion et empêchera un relargage de l'espèce. La nature des interactions peut être variée : liaisons hydrogène, interactions électrostatiques, π - π stacking ou même coordination d'un centre métallique du MOF à la molécule Guest. Il existe trois stratégies envisageables pour l'insertion de molécules « Guest » à l'intérieur d'un MOF : l'imprégnation, l'encapsulation et la construction post-synthèse¹⁹¹.

L'imprégnation consiste à synthétiser le MOF dans une première étape puis à venir insérer le Guest voulu dans une seconde étape. Pour cette réaction d'insertion, le MOF est dispersé dans une solution du Guest, ce qui nécessite une bonne stabilité à la fois du MOF et de l'espèce à insérer dans le solvant utilisé. La taille des fenêtres du MOF doit également permettre de laisser passer le Guest pour atteindre l'intérieur des pores. Cette méthode permet un bon contrôle des conditions d'imprégnation, ce qui rend possible l'ajustement de la quantité de Guest imprégnée. Cette méthode est cependant dépendante des dimensions des ouvertures des cages ou des canaux du MOF, et est donc à privilégier pour les MOFs possédant des grandes ouvertures de pores.

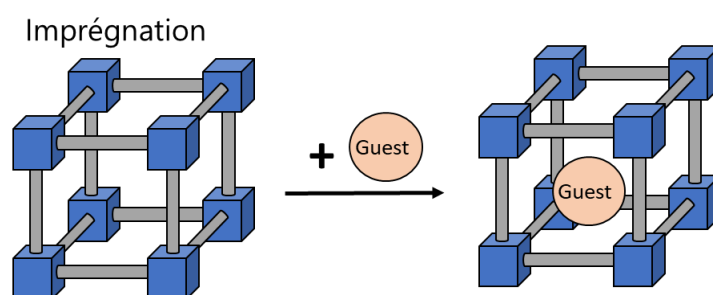


Figure 1.34 : Schéma de la réaction d'imprégnation d'un Guest dans un MOF

Si les dimensions des ouvertures des pores du MOF ne permettent pas l'imprégnation, la réaction d'encapsulation sera envisagée. Visant à former le MOF dans un milieu réactionnel en présence du Guest, cette méthode possède l'avantage de pouvoir a priori encapsuler n'importe quel Guest tant que la dimension des pores du MOF le permet. Il est cependant nécessaire de s'assurer de la stabilité chimique et thermique du Guest dans les conditions de synthèse du MOF. De plus, le contrôle du taux d'encapsulation peut se révéler plus difficile car dépendant de nombreux paramètres.

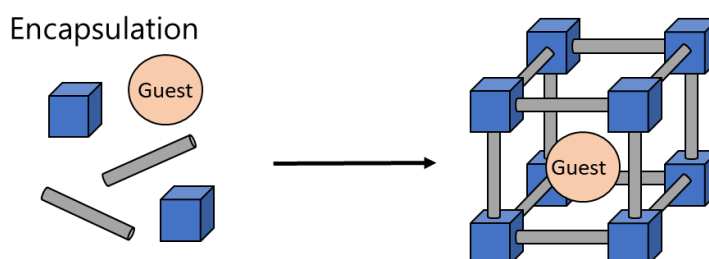


Figure 1.35 : Schéma de l'encapsulation d'un Guest dans un MOF

Enfin une dernière stratégie plus rare existe, la construction post-synthèse. Elle consiste à former le Guest directement dans le MOF préconstruit. Cette méthode n'est applicable que dans des cas restreints où le Guest résulte d'une synthèse simple.

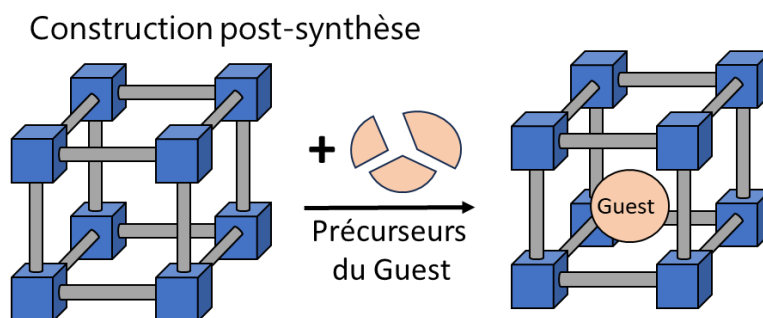


Figure 1.36 : Schéma de construction d'un Guest dans un MOF

IV.2.B Diversité des Guest@MOF

De très nombreuses entités ont été incorporées dans des MOFs de compositions chimiques et de tailles variées. Certains MOFs ont été « dopés » par de simples atomes métalliques. On pourra donner l'exemple de l'UiO-66¹⁹² décrit par H. L. Jiang dans lequel des atomes de nickel ont été imprégnés, amenant de très bonnes propriétés catalytiques pour la production de H₂. L'incorporation de terres rares dans un MOF est un autre bon exemple : B. Yan a rapporté en 2015¹⁹³ l'imprégnation d'euprium dans l'UiO-bpydc (bpydc = bipyridine dicarboxylic acid). Le rôle du ligand est ici intéressant car il permet de lier les ions Eu³⁺ au réseau via des liaisons de coordination N-Eu entre le ligand et l'euprium, stabilisant ce dernier dans la matrice et permettant d'obtenir un thermomètre luminescent (**Figure 1.37**)

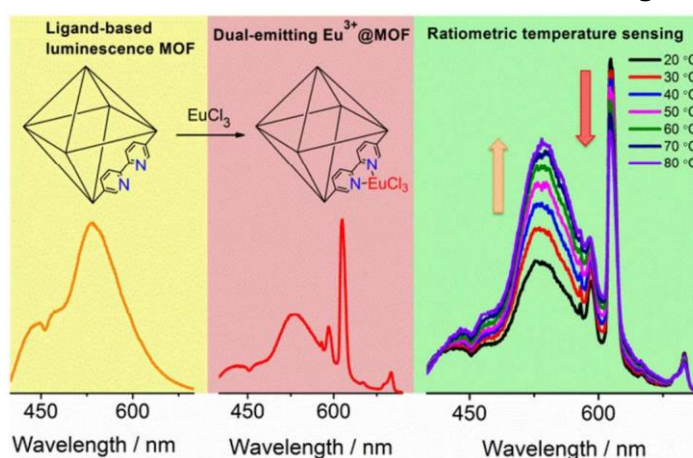


Figure 1.37 : UiO fonctionnalisé décrit par B. Yan¹⁹³ contenant un complexe d'euprium et son application en tant que thermomètre luminescent

D'autres composés inorganiques plus gros ont également été incorporés avec succès dans des MOFs, de très nombreux exemples peuvent être énumérés : clusters métalliques¹⁹⁴⁻¹⁹⁶, sels métalliques¹⁹⁷⁻¹⁹⁹ ou encore des polyoxométallates dont nous détaillerons l'incorporation plus en détail. Au-delà des composés inorganiques, des molécules organiques ont également été utilisées comme Guest. Les espèces utilisées peuvent alors être très variées, on retrouve néanmoins régulièrement des composés polyaromatiques²⁰⁰⁻²⁰², des colorants organiques²⁰³⁻²⁰⁵, des porphyrines²⁰⁶⁻²⁰⁸ ou encore des composés organométalliques comme des ferrocènes²⁰⁹⁻²¹¹. D'autres espèces de plus grande taille ont également été immobilisées

dans des MOFs comme des fullerènes²¹²⁻²¹⁴, des quantum dots²¹⁵⁻²¹⁷, ou encore des enzymes²¹⁸⁻²²¹.

IV.2.C Composés POM@MOF

Le premier composite POM@MOF incorporant des polyoxométallates dans un MOF a été synthétisé à l'ILV en 2005²²². Depuis ce premier composé $PW_{12}@MIL-101(Cr)$, de très nombreux autres exemples de POM@MOF ont été décrits dont des composites POM@MIL²²³⁻²²⁷. Les MOFs MIL-100 et MIL-101 illustrent très bien comment la stratégie d'incorporation d'un POM dépend majoritairement du MOF. Dans le cas du MIL-101, les pores et les fenêtres sont de dimensions suffisantes (de 2.7 à 3.4 nm pour les pores, de 1.2 à 1.6 nm pour les fenêtres) pour procéder à une imprégnation. Dans le cas du MIL-100, les pores sont de taille comparable (2.4 à 2.9 nm) mais les fenêtres du MOF sont beaucoup plus petites (0.6 à 0.9 nm), ce qui force l'utilisation de la méthode d'encapsulation de POMs in situ (**Figure 1.38**).

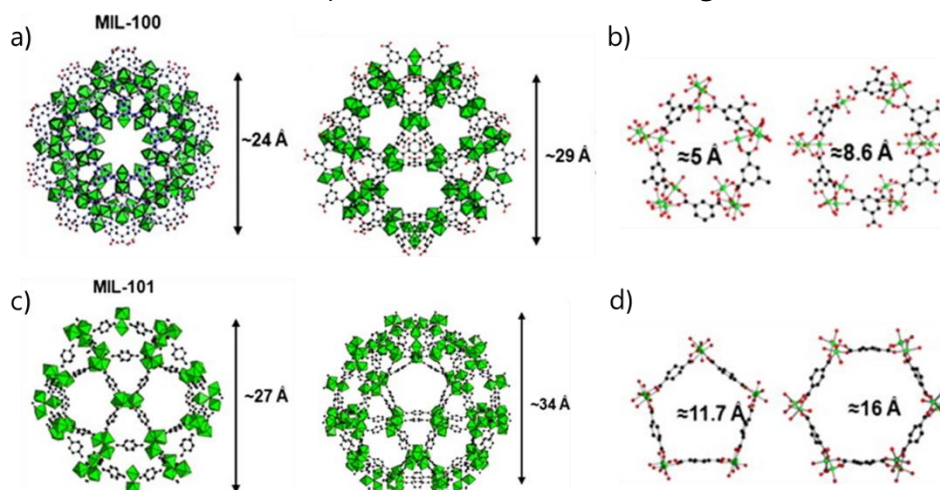


Figure 1.38 : a) Structure et dimension des pores du MIL-100 ainsi que b) de ses fenêtres. c) Structure et dimension des pores du MIL-101 ainsi que d) de ses fenêtres. Figure adaptée de la littérature²²⁸

Un effet intéressant des systèmes POM@MOF est l'effet « template » qui se produit lorsque les dimensions et géométries du POM et celle des pores sont semblables. Dans ces conditions, le POM peut jouer le rôle de « template », facilitant la formation du MOF en question. Le meilleur exemple de cet effet est le composé $\{[Ag_2(trz)_2][Ag_{24}(trz)_{18}]\}[PW_{12}O_{40}]_2$ (1) (trz $\frac{1}{4}$ 1,2,4- triazole) dans lequel le MOF ne peut se former qu'en présence d'un Keggin²²⁹. L'exemple le plus étudié est sans doute celui des composites POM@HKUST-1. Le HKUST-1 est un MOF au cuivre avec des ligands BTC (BTC = 1,3,5-benzenetricarboxylate). Le premier POM@HKUST-1 incorporant différents Keggin a été décrit en 2009²³⁰. Depuis, d'autres Keggin ont été insérés^{231,232} et des dérivés du HKUST-1 comprenant eux aussi des Keggin ont été développés²³³⁻²³⁵. Les propriétés catalytiques ainsi que les interactions POM-MOF de ces matériaux ont été largement étudiées²³⁶⁻²⁴² et l'équipe de Johan A. Martens a pu montrer qu'il était possible de dissoudre et reformer le MOF en changeant le milieu dans lequel ce dernier se trouvait²⁴³.

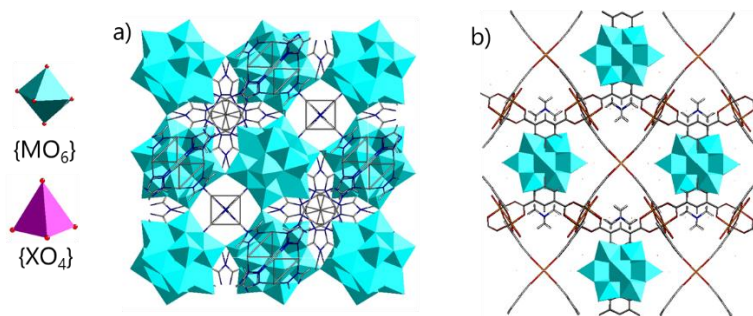


Figure 1.39 : a) Structure de $\{[Ag_2(trz)_2][Ag_{24}(trz)_{18}][PW_{12}O_{40}]_2\}^{229}$, b) structure de HKUST-1²³⁰

Les applications en catalyse sont le principal but des recherches portant sur les POM@MOF^{244,245}. Quelques rares articles s'intéressent aux matériaux POM@MOF magnétiques²⁴⁶ comme ceux décrits par notre équipe en 2016²⁴⁷ qui décrivent l'imprégnation du POM $[(FeW_9O_{39})_2Fe_4(H_2O)_2]^{10-}$ dans le MIL-101(Cr) et l'encapsulation du même POM dans l'UiO-67. Une dernière application, moins considérée jusque-là est l'obtention de matériaux luminescents à double émissions. La suite de cette partie traitera des différents matériaux luminescents décrits à ce jour, leurs avantages et les difficultés rencontrées lors de leur synthèse.

IV.3 Les MOF luminescents pour la détection ratiométrique

IV.3.A Définition de la détection ratiométrique par fluorescence

La photoluminescence se définit comme l'émission de photons par un système après qu'il ait subi une irradiation électromagnétique. Le système à son état fondamental est électroniquement excité par l'absorption d'un photon de longueur d'onde λ_1 . Après relaxation, une désexcitation du système entraîne l'émission d'un photon λ_2 tel que $\lambda_2 > \lambda_1$ (**Figure 1.40**). On distingue deux types de photoluminescence : la fluorescence et la phosphorescence. Le temps de vie d'un processus de fluorescence est généralement court, entre 10^{-9} et 10^{-6} secondes contre 10^{-3} secondes jusqu'à plusieurs jours dans le cas de la phosphorescence.

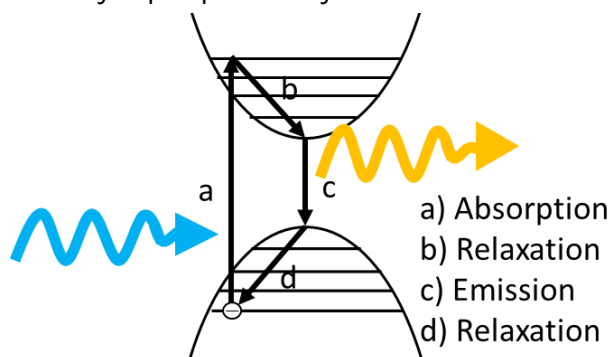


Figure 1.40 : Schématisation du phénomène de fluorescence

On définit le rendement quantique Φ comme l'efficacité d'un système luminescent. Il est donc égal au ratio entre le nombre de photons émis et le nombre de photons absorbés (3).

La différence entre ces deux grandeurs est attribuée à des phénomènes de désexcitation non radiatifs.

$$\Phi = \frac{\text{Nombre de photons émis}}{\text{Nombre de photons absorbés}} \quad (3)$$

Le rendement quantique de la fluorescence peut être sensible à de très nombreux paramètres extérieurs : humidité, température, présence d'ions, de molécules organiques ou même viscosité d'un solvant. Ces paramètres peuvent atténuer ou exalter la luminescence du système permettant d'utiliser la luminescence à des fins de détection. Il existe plusieurs façons d'utiliser la fluorescence pour détecter ces changements externes : déplacement d'une émission ou encore changement dans la polarisation de la fluorescence émise. Le concept de détection ratiométrique par fluorescence repose sur le suivi du ratio d'intensité (et donc du rendement quantique) de deux émissions distinctes et séparées au sein d'un même système (**Figure 1.41**).

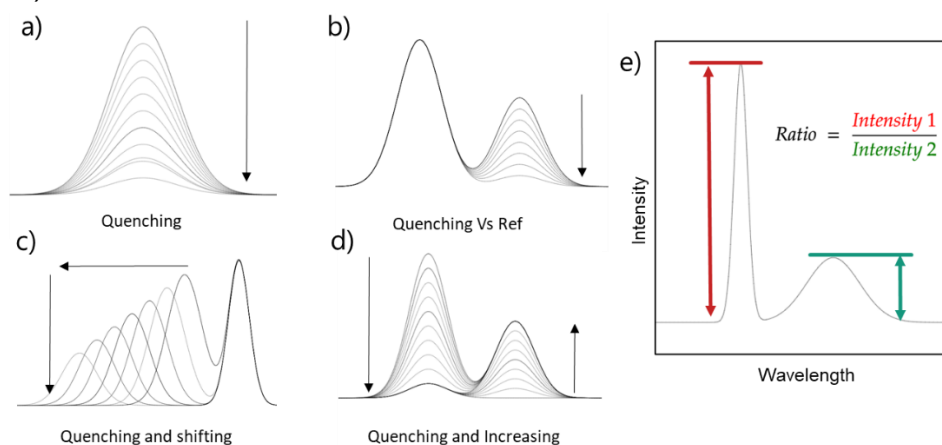


Figure 1.41 : Méthodes de détection par fluorescence : a) atténuation d'une source unique, b) atténuation comparée à une référence, c) atténuation et déplacement du pic d'émission, d) atténuation et exaltation de deux sources, e) schéma de suivi ratiométrique d'une fluorescence.

L'utilisation de la détection ratiométrique présente plusieurs avantages par rapport à une détection reposant sur une unique émission. Tout d'abord, elle permet de s'affranchir de toute incertitude sur la source lumineuse utilisée. Cette stratégie permet également une détection plus précise et quantitative des grandeurs observées. La nécessité d'avoir deux sources lumineuses au sein d'un système ratiométrique encourage à l'association de plusieurs espèces lumineuses dans un unique système. Bien qu'il existe des composés possédant intrinsèquement 2 émissions distinctes, ces derniers sont globalement plus rares et la majorité des composés luminescents à double émissions possèdent 2 fluorophores rassemblés en un unique matériau. Un point important à prendre en compte est alors la nécessité de maintenir la concentration de chaque fluorophore constante dans le temps. Cela signifie qu'aucune dégradation d'un fluorophore ne peut avoir lieu et que les deux fluorophores doivent être, d'une manière ou d'une autre, indissociables l'un de l'autre, quel que soit le milieu dans laquelle la mesure s'opère. Les stratégies de création de systèmes

ratiométriques visent alors souvent à s'assurer de cela en greffant les fluorophores ensemble ou en les immobilisant dans une matrice.

IV.3.B Les MOFs pour la détection ratiométrique

Les applications des détecteurs ratiométriques sont nombreuses : détection de pH^{248-250,251-253}, de petites molécules^{254,255}, de biomolécules²⁵⁶⁻²⁵⁸ ou encore de température. Il a également été rapporté des cas plus rares de suivi de viscosité d'un liquide par ratiométrie^{259,260}. Les fluorophores et les stratégies de mise en place d'un système luminescent utilisés dans la littérature se révèlent être très variés. Les MOFs étant des polymères de coordination à forte porosité et hautement modulables, ils semblent être des candidats naturels pour jouer le rôle de matrice. De très nombreux composés²⁵⁷⁻²⁵⁹ à base de MOFs²⁶¹⁻²⁶³ ont été décrits pour des applications variées : détection d'humidité^{264,265}, mesure de pH^{266,267}, détection d'ions^{268,269} mais également de composés organiques volatiles et de biomarqueurs qui peuvent s'introduire directement dans les pores du MOF, tirant ainsi avantage de la grande porosité de ces matériaux.

On peut distinguer une première catégorie de MOFs pour la détection ratiométrique contenant intrinsèquement deux émissions. Ces MOFs sont souvent basés sur un mélange de terbium et europium comme centres métalliques ou bien sur l'association d'un centre métallique luminescent et d'un ligand organique occupant le rôle de la deuxième source luminescente. Ces matériaux ont été largement étudiés mais sont naturellement moins nombreux que les autres familles car ils nécessitent l'utilisation de métaux ou de ligands particuliers.

La seconde famille de composés exploite la porosité des MOFs pour y incorporer une ou plusieurs sondes luminescentes telles que des complexes luminescents, des nanoparticules ou des fluorophores organiques. Cette famille de MOFs se base donc sur les processus d'incorporation de Guest dans un MOF et ouvre de très nombreuses possibilités en termes d'architecture et de détection. Dans la troisième famille, deux types de Guest luminescents sont immobilisés dans un MOF non luminescent (**Figure 1.42**).

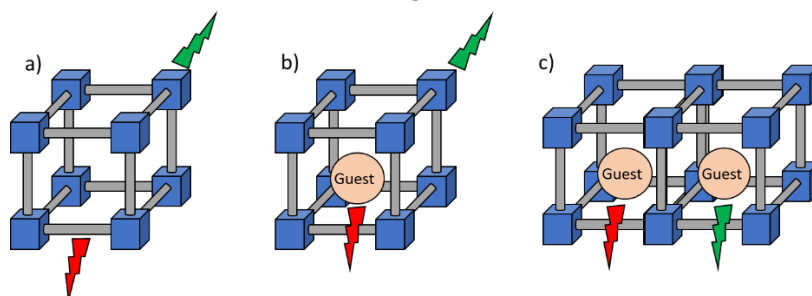


Figure 1.42 : Trois familles de MOFs luminescents à double émissions : a) double luminescence intrinsèque, b) luminescence intrinsèque et luminescence d'un Guest, c) double luminescence de Guests.

IV.3.C Les MOFs comme thermomètres luminescents

Parmi les applications possibles des détecteurs ratiométriques, la thermométrie ratiométrique par fluorescence est particulièrement prometteuse car elle présente l'avantage d'être « sans contact » et se montre particulièrement utile dans des domaines variés allant de l'électronique à la biomédecine²⁷⁰⁻²⁷². La thermométrie ratiométrique ne se limite pas aux composés MOFs, néanmoins nous nous concentrerons sur ces matériaux car ils se révéleront particulièrement importants pour la suite de ce manuscrit. Comme pour les autres détecteurs ratiométriques à base de MOF, les thermomètres luminescents peuvent être classés selon plusieurs catégories en fonction de la présence, du nombre et de la nature des Guests luminescents incorporés dans ces derniers. Depuis les premiers composés développés au début des années 2010²⁷³, de nombreux composés ont été rapportés²⁷⁴.

Ainsi on peut donner l'exemple très récent du MOF thermomètre luminescent cryogénique décrit par H. Serier-Brault²⁷⁵ possédant une très bonne sensibilité de $16.1\% \text{ K}^{-1}$ (16.1% de changement du ratio des intensités par degré Kelvin) à 11 K. Les deux sources luminescentes de ce MOF sont issues des centres métalliques Tb et Eu. D'autres exemples de thermomètres luminescents incorporant un Guest luminescent peuvent également être trouvés dans la littérature²⁷⁶⁻²⁷⁸.

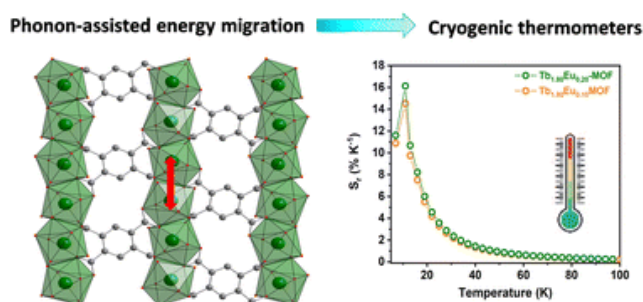


Figure 1.43 : Structure et propriété du MOF thermomètre luminescent rapporté en 2022 par H. Serier-Brault²⁷⁵

Il existe très peu d'exemples de composés Guest@MOF et encore moins de POM@MOF pour la thermométrie ratiométrique. En dehors des composés qui seront développés dans ce manuscrit, on décompte deux articles traitant de ces matériaux, tous les deux publiés en 2018.

Le premier, publié par A. Kaczmarek²⁷⁹ rapporte la synthèse de deux familles de composés dont l'une d'elle correspond à des POM@MOF. Deux composés POM@MOF ont ainsi été synthétisés, encapsulant des ions Keggin $\{\text{SiMo}_{12}\}$ dans un MOF au lanthane. Les composés développés sont alors issus de la substitution de certains ions lanthane par des ions terbium et europium ou du dysprosium. Cependant ces matériaux ne doivent pas leurs propriétés optiques à l'addition du POM dans le MOF mais uniquement aux centres métalliques de ce dernier.

Le second exemple provient d'une publication de notre équipe²⁸⁰. W. Salomon a rapporté dans sa thèse l'incorporation du POM luminescent $\{\text{EuW}_{10}\}$ dans le MOF au zirconium

UiO-67. Ce matériau est synthétisé par encapsulation du POM dans le MOF et les deux émissions sont issues d'une part du POM {EuW₁₀} présenté plus tôt dans ce manuscrit et d'autre part du ligand bpdc (biphenyl dicarboxylic acid) de l'UiO-67, dont la luminescence est bleue. Ce composé a également montré son potentiel pour la détection d'arginine et d'ions Fe³⁺. La sensibilité relative du matériau EuW₁₀@UiO-67 à la température est assez faible : seulement 0.26%.K⁻¹. Cette faible sensibilité est attribuée à la faible variation de l'intensité de la luminescence du ligand dans ce domaine de température et à la non-variation de celle du POM. Il est donc nécessaire de choisir une seconde source lumineuse plus sensible à la température.

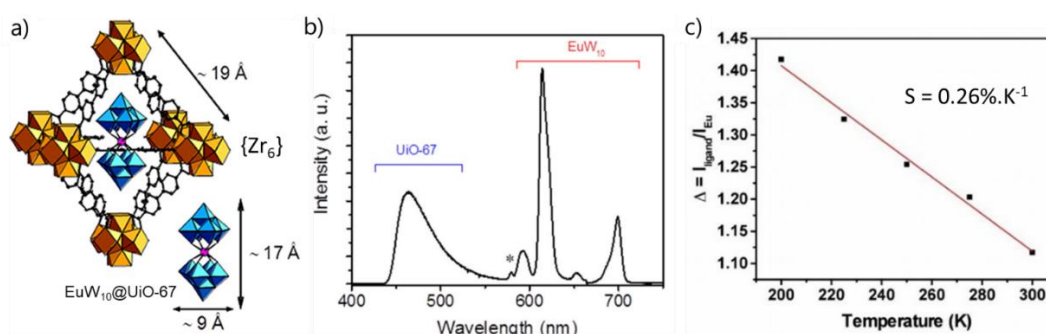


Figure 1.44 : Structure et propriété du MOF thermomètre luminescent décrit par notre équipe²⁸⁰

La première partie (Chapitre II) de ce manuscrit se basera sur ces travaux pour développer deux nouveaux composés POM@MOF luminescents à double émissions. L'objectif étant d'obtenir des composés plus sensibles pour la détection de la température par fluorescence ratiométrique

V : Des POMs aux POM-Spiro photochromes

Le photochromisme se définit comme le changement réversible du spectre d'absorption d'une espèce à la suite d'une irradiation électromagnétique, le plus souvent entre l'infrarouge et l'UV, et le photochromisme est alors décrit simplement comme un changement réversible de couleur d'une espèce chimique à la suite d'une irradiation.

Rapportés pour la première fois en 1866 par J. Fritzche²⁸¹, les matériaux photochromes contiennent des molécules qui adoptent deux formes distinctes suite à un stimuli externe. Les applications de ces matériaux sont variées et hautement fonctionnelles comme la création de moteurs moléculaires²⁸²⁻²⁸⁴, de fenêtres et de verres intelligents²⁸⁵⁻²⁸⁸ ou la miniaturisation du stockage de données²⁸⁹⁻²⁹².

Au sein des molécules photochromes, les plus répandues sont sans nul doute les diaryléthènes, les azobenzènes et les spiropyranes. Dans un premier temps, nous décrivons ces molécules et leurs diverses applications tout autant que les difficultés pouvant se présenter lors de la synthèse de matériaux photochromes. Nous nous intéresserons ensuite à l'association de ces molécules organiques à des POMs et aux systèmes qui ont pu être ainsi développés. Enfin, nous nous concentrerons sur les assemblages POM-Spiro qui ont pu être synthétisés jusqu'à aujourd'hui.

V.1 Les photochromes organiques

Au sein des molécules photochromes organiques, les azobenzènes, les diaryléthènes, et les spiropyranes sont particulièrement étudiés. On peut tout d'abord distinguer deux types de photochromes. Les photochromes de type T correspondent à un photochrome dont le retour à la forme originale peut se faire par voie photochimique ou thermique. Les photochromes de type P correspondent aux autres photochromes où la voie photochimique est la seule façon de revenir à l'état original.

Initialement décrits en 1937 par G. S. Hartley²⁹³, les azobenzènes (**Figure 1.45a**) sont constitués de deux benzènes reliés par un groupement azo, créant une possible isomérisation cis/trans dans ces molécules. Le changement structural induit par cette transition est important et les deux formes sont alors très différentes. La forme trans est en général moins colorée que la forme cis. Cependant le contraste optique de ces systèmes est souvent faible. Le fort changement structural de ces photochromes de type T apporte des propriétés supplémentaires à ces molécules. Les applications des azobenzènes peuvent être parfois inédites, au-delà du photochromisme, comme la synthèse de cages à dimensions altérables par irradiation visible²⁹⁴.

Les diaryléthènes (**Figure 1.45b**) sont des photochromes de type P dont les propriétés photochromes ont été découvertes par M. Irie en 1988²⁹⁵. Le photochromisme de ces molécules est issu des processus d'ouverture/fermeture d'un cycle au sein de la molécule, ce

qui a un impact direct sur la conjugaison des liaisons doubles au sein de ces espèces. Ainsi, c'est la fermeture d'un cycle qui est responsable de leur coloration. Les diaryléthènes sont probablement une des classes de photochromes les plus étudiées, notamment en raison de leur nature de photochrome de type P (dans la majorité des cas) qui ne peut donc pas revenir à sa forme initiale thermiquement, ce qui en fait des candidats de choix pour des applications où leur bi-stabilité est cruciale, comme le stockage de données²⁹⁶⁻²⁹⁸.

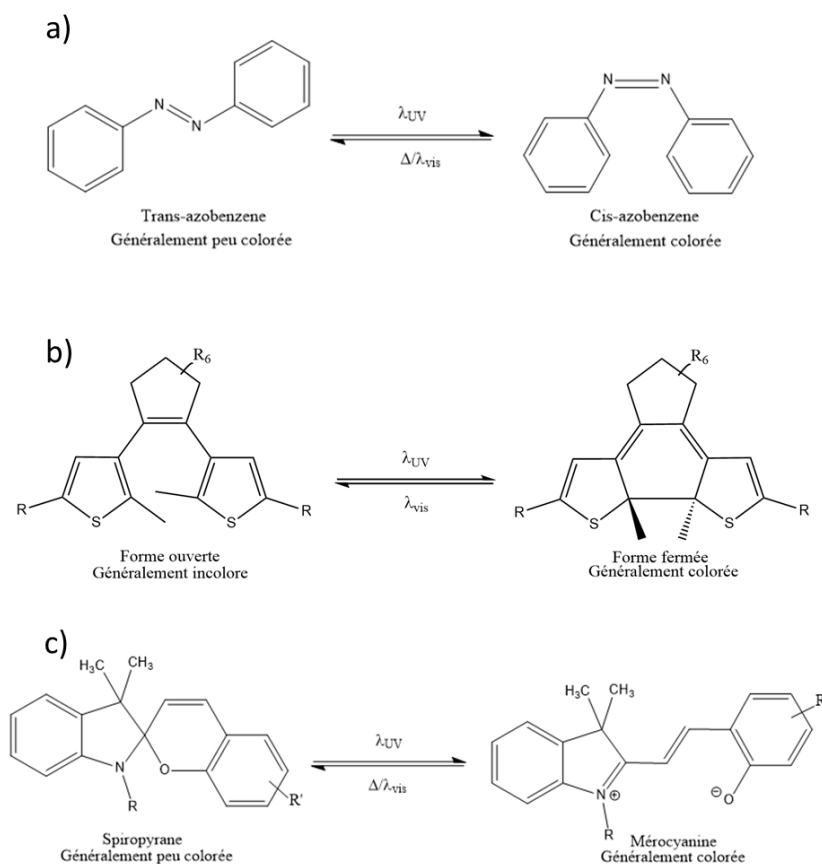


Figure 1.45 : Représentations des trois molécules photochromes organiques les plus communément utilisées : a) azobenzènes, b) diaryléthènes et c) spiropyranes

Initialement étudiés dans les années 50 par Y. Hirshberg et E. Fischer²⁹⁹⁻³⁰², les spiropyranes (**Figure 1.45c**) sont particulièrement importants dans ce travail de thèse. Dans le cas des spiropyranes (SP) on appelle l'isomère ouvert et coloré la forme mérocyanine (MC) (**Figure 1.4.c**). Ce sont des photochromes de type T, leurs structures et groupements fonctionnels peuvent varier mais ces molécules sont toutes constituées au moins de deux cycles, un indole et un benzopyrane. Ces derniers sont inscrits dans deux plans perpendiculaires l'un à l'autre et partagent un même carbone sp^3 qu'on appelle alors carbone « spiro ».

La forme spiropyrane est souvent incolore ou peu colorée, cela est dû au carbone spiro qui empêche une importante délocalisation/conjugaison sur l'ensemble des cycles de la molécule (**Figure 1.46a**). Si le composé est irradié dans l'UV autour de 365 nm, la liaison $C_{\text{Spyro}}-O$ du benzopyrane se rompt, entraînant la formation de la forme mérocyanine. La structure adoptée par la mérocyanine (**Figure 1.46b**) est planaire contrairement à la forme spiropyrane

et grâce à la conjugaison π plus étendue de cette forme, la forme MC se trouve être plus colorée.

Il existe plusieurs isomères liés aux multiples formes mérocyanine cis et trans possibles. La forme cis (**Figure 1.46b**), généralement minoritaire, est un intermédiaire créé à la suite de la rupture de la liaison $C_{\text{Spyro}}-O$. La forme trans (**Figure 1.46c**) est la forme largement privilégiée de la mérocyanine^{303,304}. Enfin, des formes supplémentaires peuvent être distinguées dans la forme mérocyanine trans. La forme zwitterionique (**Figure 1.46c**) possède une charge positive se situant sur l'azote du cycle indole et une charge négative sur l'oxygène du cycle benzopyrane ouvert. L'autre forme, appelée forme quinoidale (**Figure 1.46d**), quant à elle ne possède pas de charge et les doubles liaisons de la molécule sont disposées selon un arrangement entraînant une conjugaison moins importante et donc des formes moins colorées. Les molécules spiropyranes ne sont jamais exclusivement sous la forme zwitterionique ou quinoidale mais un équilibre entre ces deux formes s'opère. Cet équilibre fait de la mérocyanine une molécule solvochrome puisque les solvants polaires ont tendance à stabiliser les formes zwitterioniques là où les solvants apolaires stabilisent les formes quinoidales de cette molécule.

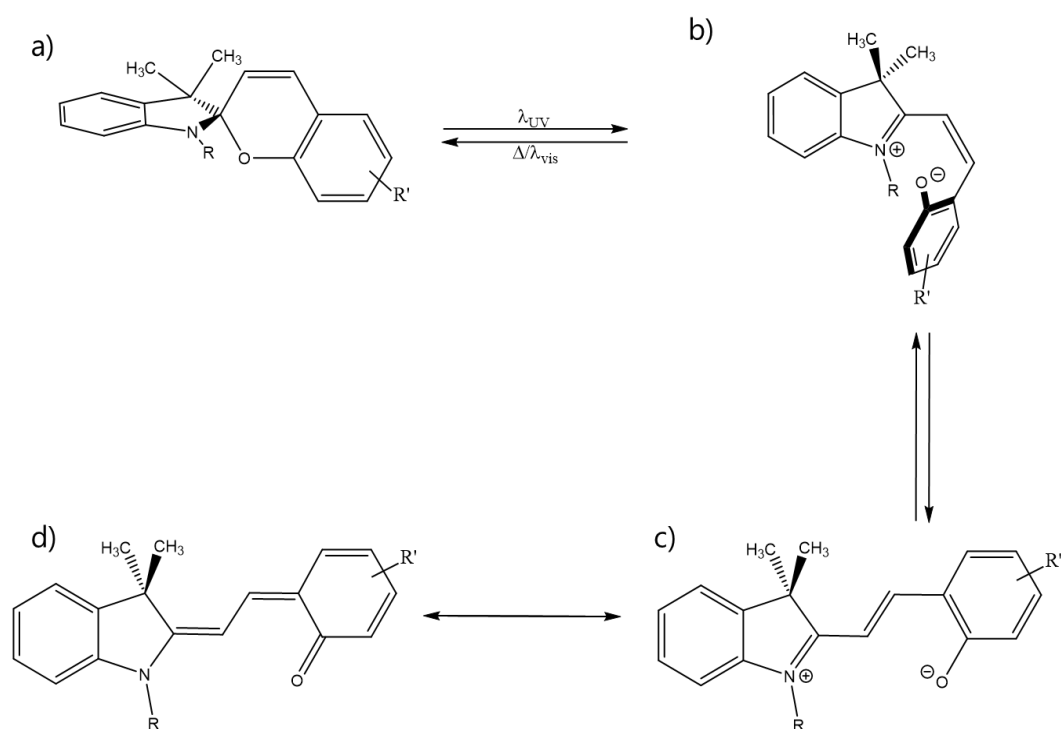


Figure 1.46 : Représentations du spiropyrane: a) forme Spiro, b) forme Méro-cis, c) forme Méro-trans zwitterionique, d) forme Méro-trans quinoidale.

Bien que les spiropyranes soient le plus souvent des photochromes de type T, il est possible de stabiliser la mérocyanine en greffant par exemple des groupements nitro sur le fragment benzopyrane de la molécule^{305,306}. Il est également possible de stabiliser suffisamment la mérocyanine pour obtenir un composé dont la forme stable est cette dernière, on parle alors de photochromisme négatif^{307,308}.

Les applications des composés spiro sont nombreuses : mémoires optiques^{290–292,309–311}, photoswitches moléculaires^{312–314} ou encore détection^{315,316}. La faible photorésistance de ces composés rend cependant difficile l'application de ces matériaux à des fins commerciales. Afin de résoudre ce problème, différentes stratégies peuvent être envisagées comme la modification des spiropyranes pour renforcer leur photo-stabilité ou encore le greffage de groupements à effet bathochrome. Les spirooxazines sont un bon exemple de ce type de molécules. Initialement rapportée par Y. Hirshberg et E. Fischer^{299–302} dans les années 50, c'est en 1980 que N.Y.C. Chu³¹⁷ met en évidence leur excellente photo-stabilité.

V.2 Les photochromes POM- hybrides

On peut distinguer deux types de photochromisme dans les hybrides contenant des POMs : tout d'abord les hybrides dont le photochromisme est intrinsèque au POM et dans une deuxième catégorie les hybrides dont le photochromisme est issu de l'espèce organique. Nous développerons ces deux types différents d'hybrides ainsi que les mécanismes qui leur sont associés dans ces deux cas.

V.2.A Hybrides Photochromes à partir de POMs photochromes

Certains POMs sont intrinsèquement photochromes, le plus souvent suite à la photo-réduction d'un métal les constituant. Ces transitions sont plus généralement observées dans le cas des molybdates. Ce comportement a été décrit la première fois par T. Yamase en 1998³¹⁸. Il mit en évidence qu'à la suite d'une irradiation, un transfert de charge Ligand –Métal O-Mo s'opère, un électron d'un oxygène étant transféré à un ion molybdène(VI) entraînant sa réduction en molybdène(V). Un proton est également transféré du contre-ion, en général un ion alkylammonium, à un oxygène du POM. Dans la majorité des cas, le retour à la forme incolore peut se faire dans le noir et sous air. De nombreux sels ont été étudiés pour leurs propriétés photochromes. C'est notamment le cas du composé $(\text{NH}_4)_6[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$ rapporté par l'équipe de L. Zheng en 2019³¹⁹, qui est incorporé dans une nanostructure afin de créer un hydrogel transparent capable de se colorer sous UV (**Figure 1.47**).

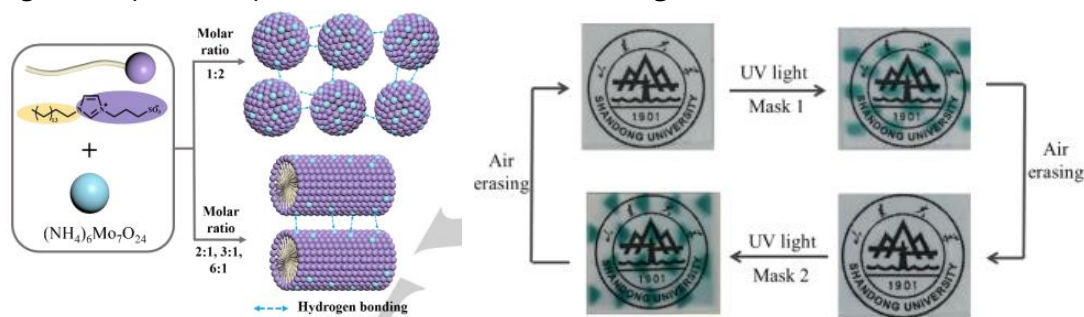


Figure 1.47 : Matériau photochrome rapporté par L. Zheng³¹⁹

Cette propriété ne se limite pas aux contre-ions de type ammonium et peut être observée pour des hybrides contenant des ligands plus complexes à proximité du POM. Ces

hybrides sont le plus généralement de classe I, montrant qu'il est ainsi possible de tirer parti de la nature photochromique et chargée de ces POMs. Il est également possible de choisir des ligands pour leur effet stabilisateur sur la forme colorée du POM ainsi que pour leur capacité à apporter des caractéristiques supplémentaires à l'hybride résultant. De nombreux ligands possédant la faculté d'établir des liaisons hydrogène avec les oxygènes du POM ont été utilisés. On pourra citer comme exemple les organoammoniums, les sulfoniums et les acides carboxyliques. Les systèmes hybrides POM/organoammonium et POM/sulfonium ont été particulièrement étudiés par R. Dessapt à l'IMN. Ces travaux ont montré que la teinte de l'hybride photo-généré est généralement dictée par le POM tandis que la nature du cation influence les cinétiques de coloration et décoloration³²⁰⁻³²².

Bien que la majorité des hybrides se basant sur des POMs photochromes soient des hybrides de classe I, certains exemples plus rares montrent des assemblages covalents. Notre équipe a ainsi développé des hybrides de classe II aux propriétés photochromes^{323,324}. Pour cela, des espèces hybrides comme le $\{Mo_{12}Ale_4\}$ ont été synthétisées. Les ligands alendronate de ces hybrides peuvent établir des liaisons hydrogène avec le POM via des groupements amines terminaux. C'est la structure particulière du Mo_{12} et des ligands alendronate qui permet alors la proximité entre le ligand et le POM.

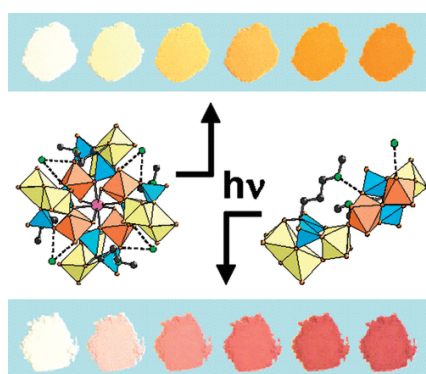


Figure 1.48 : POMs $Mo_{12}-Ale-2C$ et $Mo_6-Ale-1C_b$ et leur propriétés photochromes³²³

V.2.B Hybrides POM-Photochromes à partir de molécules organiques photochromes

Les polyoxométallates présentent l'avantage d'être plus rigides que bon nombre de molécules organiques ce qui les rend thermiquement plus stables et résistants aux UV. Ces composés ont cependant des temps de réponse généralement plus longs. Il peut donc se révéler très intéressant de combiner POM et molécules organiques photochromes afin d'obtenir de meilleures propriétés optiques.

Il est possible de distinguer deux sous-catégories dans ces hybrides photochromes. Pour les premiers, le photochromisme est issu d'une réduction réversible du ligand. Ces ligands sont électro-accepteurs et leur association avec des POMs tire parti du caractère électrodonneur des polyoxométallates. Les viologène et les naphtalène diimide sont des molécules organiques photochromes opérant selon ce mécanisme et se colorant sous UV par

transfert de charge. Les groupes de C. C. Huang et M. J. Lin³²⁵⁻³²⁹ ont montré les applications potentielles d'assemblages POM-naphtalène diimide. Les composés POM-viologène sont plus rares. Le groupe de H. Zhang a participé à leur développement³³⁰⁻³³³ et a décrit en particulier en 2018³³³ un exemple de composé où le viologène est greffé de façon covalente au POM. Un tel d'hybride de classe II est plus rare que ceux de classe I au sein des matériaux photochromes car plus difficile à synthétiser.

Dans la deuxième sous-catégorie, le photochromisme des hybrides est dû à la présence de molécules photochromes et le POM vient alors jouer différents rôles comme celui d'espaceur entre les molécules photo-actives. Quelques rares exemples de POM-diarylethene ont été rapportés par l'équipe de C. Ritchie^{334,335} et on peut recenser plusieurs composés POM-azobenzène. La plupart des composés POM-azobenzène ne sont pas étudiés pour leurs propriétés photochromes mais constituent une famille de molécules photo-réactives mettant à profit leur changement drastique de configuration³³⁶⁻³⁴⁰ pour des applications comme l'autoassemblage de systèmes supramoléculaires.

On peut constater qu'il existe finalement peu de composés hybrides photochromes reposant sur la partie organique de l'assemblage et que leur développement pourrait amener à des matériaux photochromes tirant profit de l'ajout de polyoxométallates. C'est dans cette perspective que notre équipe développe depuis plusieurs années déjà de nombreux composés photochromes à base de polyoxométallates et de spiropyranes.

V.3 Les photochromes POM-Spiro

Comme décrit précédemment, les spiropyranes sont une classe de photochromes particulièrement intéressante. L'aspect photochrome de ces molécules est malheureusement surtout présent en solution et tend à disparaître une fois à l'état solide. Cette difficulté qu'ont les composés spiro à s'ouvrir à l'état solide s'explique simplement par un manque général d'espace entre les molécules pour que le processus de photo-isomérisation et de réarrangement puisse apparaître. Associer une molécule spiro à un POM peut donc se révéler particulièrement intéressant car permettant ainsi un plus grand espacement entre les molécules photochromes dans le matériau final et rendant potentiellement possible la synthèse de matériaux photochromes à l'état solide.

V.3.A Hybrides POM-Spiro de type I

Tous les composés associant des POMs à des spiropyranes rapportés à ce jour ont été développés au sein de l'ILV et à l'IMN, les deux groupes travaillant en collaboration. Le premier hybride de type I, décrit en 2010³⁴¹ (**Figure 1.49**), combinait les POMs Keggin $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ et $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ à un spiropyrane cationique dont la synthèse avait été décrite en 1999 par Sophie Bénard et Pei Yu³⁴². Ce spiropyrane a été utilisé dans la majeure partie des assemblages ioniques POM-spiro effectué à ce jour, soit sous sa forme cationique pour obtenir des

assemblages ioniques, soit fonctionnalisé avec un groupement acide carboxylique pour permettre un assemblage covalent.

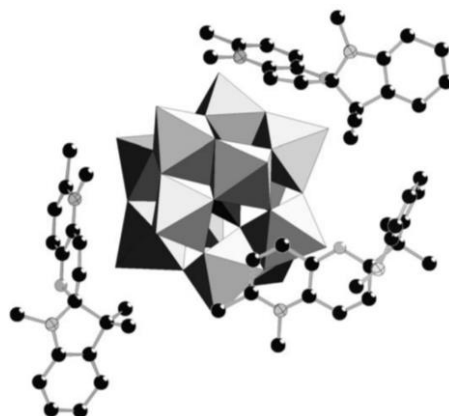


Figure 1.49 : Hybride Keggin-Spiro rapporté par notre équipe en 2010³⁴¹

À la suite de ces premiers résultats encourageants, un autre hybride de type I a été synthétisé en 2010³²⁴ également, associant le même spiropyrane cationique à un POM $[(\text{Mo}_3\text{O}_8)_4(\text{O}_3\text{PC}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_3)(\text{O})\text{PO}_3)_4]^{8-}$. En 2014³⁴³ et 2015³⁴⁴ une dizaine de nouveaux assemblages POM-Spiropyrane et POM-Spirooxazine ont permis d'étudier l'impact de la structure du POM, la nature des molécules de solvant co-cristallisant avec l'hybride, et le ratio POM/SP des assemblages sur les propriétés photochromes. En particulier, l'impact du POM sur l'efficacité de la photo-isomérisation SP-MC ainsi que sur la couleur initiale de l'hybride ont pu être mis en évidence. Il a également été montré que les assemblages polyoxotungstate-spiro pour une même topologie $\{\text{M}_6\text{O}_{19}\}$ avaient généralement de meilleures performances que celles de leurs homologues polyoxomolybdates (**Figure 1.50**). Ceci est expliqué par la présence d'une bande d'absorption LMCT des POMs au molybdène recouvrant la bande d'absorption des composés spiro responsable de leur photo-isomérisation. De plus, cette bande de transfert LMCT induit une forte coloration du matériau, ce qui tend à réduire le contraste optique des hybrides finaux. Cette particularité est moins, voire non-visible, dans les composés au tungstène, faisant de ces derniers de meilleurs candidats pour la synthèse d'hybrides photochromes.

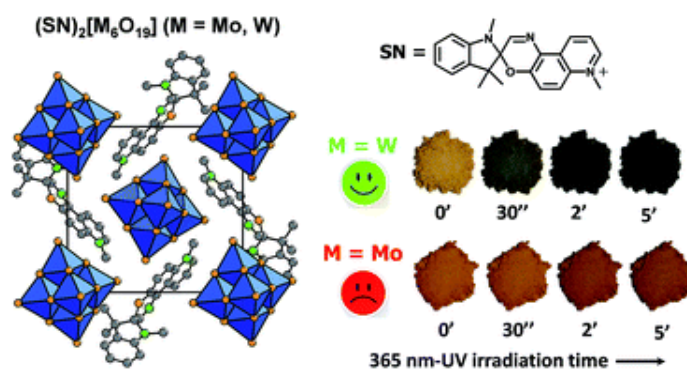


Figure 1.50 : Propriétés photochromes des assemblages ioniques $(\text{SN})_2[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]$ et $(\text{SN})_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]$ rapportés en 2015³⁴⁴

V.3.B Hybrides POM-Spiro de type II

La première synthèse d'hybrides de type II contenant POM et Spiros a été réalisée en 2012³⁴⁵. La plateforme inorganique utilisée était un POM de type Anderson au manganèse (III) $\{\text{MnMo}_6\}$. Ce dernier présente la particularité de pouvoir être fonctionnalisé sur chacune de ses 2 faces, amenant la possibilité d'avoir des composés mono- ou bifonctionnalisés comme les POMs $\text{SP-MnMo}_6\text{-NH}_2$ et $\text{SP-MnMo}_6\text{-SP}$ rapportés dans cet article. Le composé $\text{SP-MnMo}_6\text{-NH}_2$ permet ensuite d'accéder à des molécules bifonctionnalisées dissymétriques. À la suite de ces premiers composés prometteurs, notre équipe a associé ces hybrides à différents substrats et molécules photo-actives. En 2015³⁴⁶, l'équipe décide de profiter du caractère « bi-fonctionnalisable » du $\{\text{MnMo}_6\}$ pour y greffer une BODIPY en plus d'un spiropyrane (**Figure 1.51**), permettant l'obtention d'un « switch » moléculaire dont la fluorescence peut être régulée par ouverture du spiropyrane. En 2016³⁴⁷, c'est cette fois avec des molécules alkyles que le $\text{SP-MnMo}_6\text{-NH}_2$ est associé, formant des vésicules photochromes. En 2017³⁴⁸, leur incorporation covalente ou ionique dans des polymères est rapportée permettant d'obtenir des films souples photochromes.

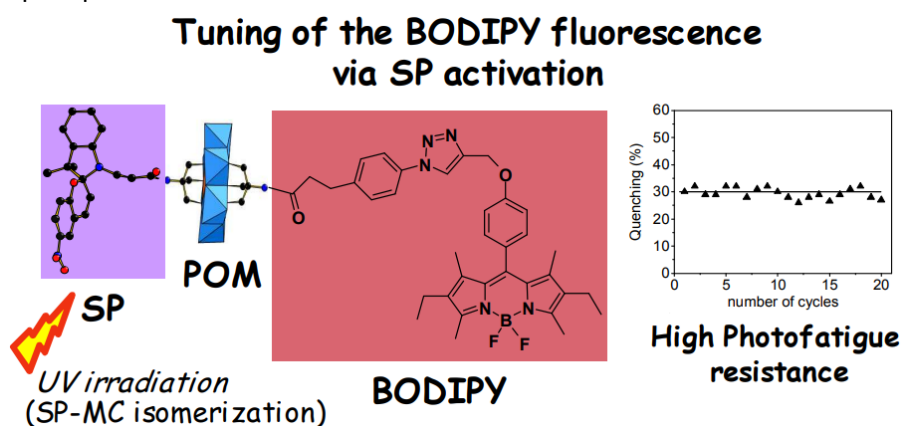


Figure 1.51 : Structure et propriétés du $\text{SP-[MnMo}_6\text{O}_{18}\text{]-BODIPY}$ rapporté en 2015³⁴⁶

Enfin, en 2020³⁴⁹, des molécules spiropyrane et spironaphtoxazine sont greffées sur le POM Anderson-Evans à l'aluminium $\{\text{AlMo}_6\}$ ainsi que sur le POM Dawson $[\text{H}_4\text{P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3\text{O}_{62}]^{5-}$ (**Figure 1.52**). Cet article se démarque des précédents par l'utilisation de nouveaux POMs afin d'étudier l'impact que ces derniers peuvent avoir lors d'un assemblage covalent avec une molécule Spiro. Le POM $\{\text{AlMo}_6\}$ est différent du $\{\text{MnMo}_6\}$ sur deux points distincts : tout d'abord le dérivé à l'aluminium est généralement mono-fonctionnalisable, ce qui n'est pas un problème compte tenu du fait que les assemblages covalents $\{\text{MnMo}_6\}$ bi- et mono-fonctionnalisés rapportés précédemment ne présentaient pas de différences majeures dans leurs propriétés optiques. Dans un second temps, il a été observé que les hybrides à base d' $\{\text{AlMo}_6\}$ présentaient une forte luminescence jusque-là invisible dans les hybrides à base de $\{\text{MnMo}_6\}$. Ces composés furent les premiers composés POM-Spiro possédant une photoluminescence photo-activable. Dans le cas de $[\text{P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3]\text{-SP}$, ce composé se distingue des deux autres car, même avant l'irradiation, il présente une grande quantité de la forme

mérocyanine, ce qui n'avait jamais été observé auparavant. De plus, ce dernier ne s'est pas révélé être photochrome sous photo-excitation. À ces propriétés il faut rajouter l'absence de luminescence totale malgré la présence de mérocyanine. Ces multiples différences peuvent être attribuées à la méthode de greffage du spiro, différente dans le cas du POM Dawson, de la forte charge négative du POM, et également de transferts de charges possibles entre les partie organique et inorganique de l'assemblage.

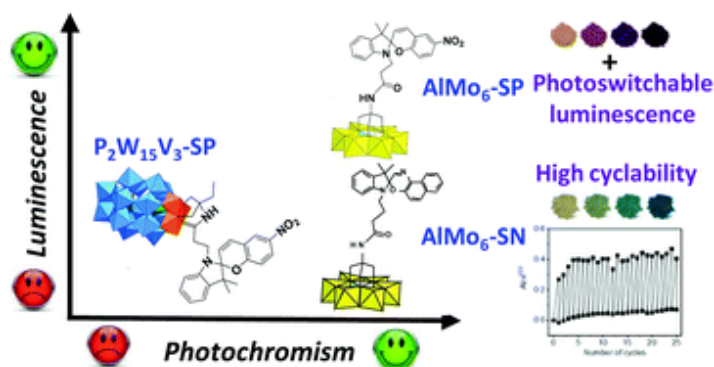


Figure 1.52 : Structures et propriétés lumineuses et photochromes des $[AlMo_6O_{18}]$ -SN, $[AlMo_6O_{18}]$ -SP et $[P_2W_{15}V_3]$ -SP, rapportés en 2020³⁴⁹

Comme nous avons pu le voir, de nombreux composés POM-Spiro ont été développés au sein de l'Institut Lavoisier de Versailles en collaboration avec l'Institut des Matériaux de Nantes. L'impact du POM sur ces assemblages a été longuement étudié, permettant l'identification de certaines tendances afin d'optimiser les futurs systèmes qui seront développés dans notre équipe. Certains matériaux fonctionnels, couplés avec d'autres molécules, ont été également mis au point, démontrant l'aspect versatile de ces assemblages. Cependant, à ce jour, l'impact de la partie organique de l'assemblage a été peu étudié et la nature des molécules de spiropyranes et spirooxazines n'a pas varié. La dernière décennie a vu de nouvelles molécules spiropyranes et spirooxazines être rapportées, présentant parfois de nouvelles propriétés intéressantes comme du photochromisme négatif ou encore des ouvertures de cycle dans le visible. La seconde partie de ce manuscrit (Chapitre III) portera donc sur le développement de systèmes photochromes à base de molécules Spiro fonctionnalisées, afin de former des hybrides POM/Spiro aux propriétés nouvelles.

Chapitre I : Repères Bibliographiques

- (1) Berzelius, J. J. Beitrag Zur Näheren Kenntniss Des Molybdäns. *Ann Phys* **1826**, 82 (4), 369–392. <https://doi.org/10.1002/ANDP.18260820402>.
- (2) Keggin, J. F. Structure of the Molecule of 12-Phosphotungstic Acid. *Nature* 1933 131:3321 **1933**, 131 (3321), 908–909. <https://doi.org/10.1038/131908b0>.
- (3) Hale, G. E.; Astrophy, • J. Structure of the Crystals of 12-Phosphotungstic Acid. *Nature* 1933 132:3331 **1933**, 132 (3331), 351–351. <https://doi.org/10.1038/132351a0>.
- (4) Wang, S. S.; Yang, G. Y. Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions. *Chem Rev* **2015**, 115 (11), 4893–4962. https://doi.org/10.1021/CR500390V/ASSET/CR500390V.FP.PNG_V03.
- (5) Proust, A.; Thouvenot, R.; Gouzerh, P. Functionalization of Polyoxometalates: Towards Advanced Applications in Catalysis and Materials Science. *Chemical Communications* **2008**, No. 16, 1837–1852. <https://doi.org/10.1039/B715502F>.
- (6) Lan, J.; Wang, Y.; Huang, B.; Xiao, Z.; Wu, P. Application of Polyoxometalates in Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. *Nanoscale Adv* **2021**, 3 (16), 4646–4658. <https://doi.org/10.1039/D1NA00408E>.
- (7) Mousavi, S. M.; Hashemi, S. A.; MazraeDoost, S.; Chiang, W. H.; Yousefi, K.; Arjmand, O.; Ghahramani, Y.; Gholami, A.; Omidifar, N.; Pynadathu Rumjit, N.; Salari, M.; Sadrmousavi-Dizaj, A. Anticancer, Antimicrobial and Biomedical Features of Polyoxometalate as Advanced Materials: A Review Study. *Inorg Chem Commun* **2022**, 146, 110074. <https://doi.org/10.1016/J.INOCHE.2022.110074>.
- (8) em Bioquímica, L. *Applications of Polyoxometalates in Medicine and Their Putative Mechanisms of Action*.
- (9) Zheng, Y.; Gan, H.; Zhao, Y.; Li, W.; Wu, Y.; Yan, X.; Wang, Y.; Li, J.; Li, J.; Wang, X. Self-Assembly and Antitumor Activity of a Polyoxovanadate-Based Coordination Nanocage. *Chemistry* **2019**, 25 (67), 15326–15332. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201903333>.
- (10) Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Gaita-Ariñoa, A. Magnetic Polyoxometalates: From Molecular Magnetism to Molecular Spintronics and Quantum Computing. *Chem Soc Rev* **2012**, 41 (22), 7464–7478. <https://doi.org/10.1039/C2CS35205B>.
- (11) Müller, A.; Peters, F.; Pope, M. T.; Gatteschi, D. Polyoxometalates: Very Large Clusters-Nanoscale Magnets. *Chem Rev* **1998**, 98 (1), 239–271. <https://doi.org/10.1021/CR9603946/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR9603946E00004.GIF>.
- (12) Kortz, U.; Müller, A.; van Slageren, J.; Schnack, J.; Dalal, N. S.; Dressel, M. Polyoxometalates: Fascinating Structures, Unique Magnetic Properties. *Coord Chem Rev* **2009**, 253 (19–20), 2315–2327. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2009.01.014>.
- (13) Li, L.; Yu, Y. T.; Hua, Y.; Li, X. N.; Zhang, H. Recent Progress in Polyoxometalate–Viologen Photochromic Hybrids: Structural Design, Photochromic Mechanism, and Applications. *Inorg Chem Front* **2023**, 10 (7), 1965–1985. <https://doi.org/10.1039/D3QI00040K>.
- (14) Bassil, B. S.; Kortz, U. Recent Advances in Lanthanide-Containing Polyoxotungstates. *Z Anorg Allg Chem* **2010**, 636 (12), 2222–2231. <https://doi.org/10.1002/ZAAC.201000201>.
- (15) Dexter, D. D.; Silverton, J. V. A New Structural Type for Heteropoly Anions. The Crystal Structure of (NH₄)₂H₆(CeMo₁₂O₄₂) · 12H₂O. *J Am Chem Soc* **1968**, 90 (13), 3589–3590. https://doi.org/10.1021/JA01015A067/ASSET/JA01015A067.FP.PNG_V03.
- (16) Schmid, P.; Hohenschutz, M.; Graß, X.; Witzmann, M.; Touraud, D.; Diat, O.; Pfitzner, A.; Bauduin, P. Counterion Effect on α -Keggin Polyoxometalates in Water: The Peculiar Role of H⁺ on Their Salting-in Effect and Co-Assembly with Organics. *J Mol Liq* **2022**, 359, 119214. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2022.119214>.
- (17) Misra, A.; Kozma, K.; Streb, C.; Nyman, M. Beyond Charge Balance: Counter-Cations in Polyoxometalate Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, 59 (2), 596–612. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201905600>.

Chapitre I : Repères Bibliographiques

- (18) Gatteschi, D.; Tsukerblatt, B.; Barra, A. L.; Brunel, L. C.; Müller, A.; Döring, J. Magnetic Properties of Isostructural Dodecanuclear Polyoxovanadates with Six and Eight Vanadium(IV) Ions. *Inorg Chem* **1993**, *32* (10), 2114–2117. https://doi.org/10.1021/IC00062A039/ASSET/IC00062A039.FP.PNG_V03.
- (19) Müller, A.; Sessoli, R.; Krickemeyer, E.; Bögge, H.; Meyer, J.; Gatteschi, D.; Pardi, L.; Westphal, J.; Hovemeier, K.; Rohlfing, R.; Döring, J.; Hellweg, F.; Beugholt, C.; Schmidtman, M. Polyoxovanadates: High-Nuclearity Spin Clusters with Interesting Host-Guest Systems and Different Electron Populations. Synthesis, Spin Organization, Magnetochemistry, and Spectroscopic Studies. *Inorg Chem* **1997**, *36* (23), 5239–5250. https://doi.org/10.1021/IC9703641/SUPPL_FILE/IC5239.PDF.
- (20) Li, J.; Zhang, D.; Chi, Y.; Hu, C. Catalytic Application of Polyoxovanadates in the Selective Oxidation of Organic Molecules. *Polyoxometalates* **2022**, *1* (2), 9140012. <https://doi.org/10.26599/POM.2022.9140012>.
- (21) Aureliano, M.; Gumerova, N. I.; Sciortino, G.; Garribba, E.; Rompel, A.; Crans, D. C. Polyoxovanadates with Emerging Biomedical Activities. *Coord Chem Rev* **2021**, *447*, 214143. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2021.214143>.
- (22) Bontchev, R. P.; Nyman, M. Evolution of Polyoxoniobate Cluster Anions. *Angewandte Chemie - International Edition* **2006**, *45* (40), 6670–6672. <https://doi.org/10.1002/anie.200602200>.
- (23) Pley, M.; Wickleder, M. S. The Cluster Ion [Pt₁₂O₈(SO₄)₁₂]⁴⁻. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43* (32), 4168–4170. <https://doi.org/10.1002/ANIE.200454257>.
- (24) Chubarova, E. V.; Dickman, M. H.; Keita, B.; Nadjo, L.; Miserque, F.; Mifsud, M.; Arends, I. W. C. E.; Kortz, U. Self-Assembly of a Heteropolyoxopalladate Nanocube: [Pd₁₁3AsV₈O₃₄(OH)₆]⁸⁻. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (49), 9542–9546. <https://doi.org/10.1002/ANIE.200803527>.
- (25) Izarova, N. V.; Vankova, N.; Heine, T.; Biboum, R. N.; Keita, B.; Nadjo, L.; Kortz, U. Polyoxometalates Made of Gold: The Polyoxoaurate [Au₁₁4AsV₄O₂₀]⁸⁻. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49* (10), 1886–1889. <https://doi.org/10.1002/ANIE.200905566>.
- (26) Müller, A.; Krickemeyer, E.; Meyer, J.; Bögge, H.; Peters, F.; Plass, W.; Diemann, E.; Dillinger, S.; Nonnenbruch, F.; Randerath, M.; Menke, C. [Mo₁₅₄(NO)₁₄O₄₂₀(OH)₂₈(H₂O)₇₀](25 ± 5)⁻: A Water-Soluble Big Wheel with More than 700 Atoms and a Relative Molecular Mass of About 24000. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995**, *34* (19), 2122–2124. <https://doi.org/10.1002/ANIE.199521221>.
- (27) Müller, A.; Krickemeyer, E.; Bögge, H.; Schmidtman, M.; Peters, F. Organizational Forms of Matter: An Inorganic Super Fullerene and Keplerate Based on Molybdenum Oxide. *Angew Chem Int Ed Engl* **1998**, *37* (24), 3359–3363. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1521-3773\(19981231\)37:24<3359::aid-anie3359>3.0.co;2-j](https://doi.org/10.1002/(sici)1521-3773(19981231)37:24<3359::aid-anie3359>3.0.co;2-j).
- (28) Watfa, N.; Melgar, D.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Hijazi, A.; Naoufal, D.; Avalos, J. B.; Floquet, S.; Bo, C.; Cadot, E. Hydrophobic Effect as a Driving Force for Host-Guest Chemistry of a Multi-Receptor Keplerate-Type Capsule. *J Am Chem Soc* **2015**, *137* (17), 5845–5851. https://doi.org/10.1021/JACS.5B01526/SUPPL_FILE/JA5B01526_SI_001.PDF.
- (29) Atovmyan, L. O.; Krasochka, O. N. X-Ray Diffraction Investigation of the Crystals of the Octamolybdate (NH₄)₄Mo₈O₂₆·4H₂O. *Journal of Structural Chemistry* **1972**, *13* (2), 319–320. <https://doi.org/10.1007/BF00744514/METRICS>.
- (30) Fuchs, J.; Hartl, H. Anion Structure of Tetrabutylammonium Octamolybdate [N(C₄H₉)₄]₄Mo₈O₂₆. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1976**, *15* (6), 375–376. <https://doi.org/10.1002/ANIE.197603751>.
- (31) Klemperer, W. G.; Shum, W. Synthesis and Interconversion of the Isomeric α- and β-Mo₈O₂₆⁴⁻ Ions. *J Am Chem Soc* **1976**, *98* (25), 8291–8293. https://doi.org/10.1021/JA00441A083/ASSET/JA00441A083.FP.PNG_V03.
- (32) Xi, R.; Wang, B.; Isobe, K.; Nishioka, T.; Toriumi, K.; Ozawa, Y. Isolation and X-Ray Crystal Structure of a New Octamolybdate: [(RhCp*)₂(M₂-SCH₃)₃]₄[Mo₈O₂₆]²⁻·2CH₃CN (Cp* = H₅-C₅Me₅). *Inorg Chem* **1994**, *33* (4), 833–836. https://doi.org/10.1021/IC00082A036/SUPPL_FILE/IC00082A036_SI_001.PDF.

Chapitre I : Repères Bibliographiques

- (33) Niven, M. L.; Cruywagen, J. J.; Heyns, J. B. B. The First Observation of γ -Octamolybdate: Synthesis, Crystal and Molecular Structure of $[\text{Me}_3\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NMe}_3]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1991**, No. 8, 2007–2011. <https://doi.org/10.1039/DT9910002007>.
- (34) Xu, J. Q.; Wang, R. Z.; Yang, G. Y.; Xing, Y. H.; Li, D. M.; Bu, W. M.; Ye, L.; Fan, Y. G.; Yang, G. Di; Xing, Y.; Lin, Y. H.; Jia, H. Q. Metal–Oxo Cluster-Supported Transition Metal Complexes: Hydrothermal Synthesis and Characterization of $[\text{M}(\text{Phen})_2]_2(\text{Mo}_8\text{O}_{26})$ (M = Ni or Co). *Chemical Communications* **1999**, No. 11, 983–984. <https://doi.org/10.1039/A900643E>.
- (35) Allis, D. G.; Burkholder, E.; Zubieta, J. A New Octamolybdate: Observation of the θ -Isomer in $[\text{Fe}(\text{Tpyprz})_2]_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}] \cdot 3.7\text{H}_2\text{O}$ (Tpyprz=tetra-2-Pyridylpyrazine). *Polyhedron* **2004**, 23 (7), 1145–1152. <https://doi.org/10.1016/J.POLY.2004.01.011>.
- (36) Cao, R.; O'Halloran, K. P.; Hillesheim, D. A.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L. Mono-Substituted Keggin, Wells-Dawson and $\{\text{P}_2\text{W}_{21}\}$ -Type Polyoxometalates without Positional Disorder. *CrystEngComm* **2010**, 12 (5), 1518–1525. <https://doi.org/10.1039/B919934A>.
- (37) Altenau, J. J.; Pope, M. T.; Prados, R. A. Contribution from the Models for Heteropoly Blues. Degrees of Valence Trapping in Vanadium(IV)-and Molybdenum(V)-Substituted Keggin Anions Optical and ESR Spectra and Polarographic Redox Potentials Are Reported for the Keggin Anions PZWnO_{40n} -(Z. *Models for Heteropoly Blues Inorganic Chemistry* **1975**, 14 (2), 417.
- (38) Jorris, T. L.; Kozik, M.; Casan-pastor, N.; Domaille, P. J.; Finke, R. G.; Miller, W. K.; Baker, L. C. Effects of Paramagnetic and Diamagnetic Transition-Metal Monosubstitutions on ^{183}W and ^{31}P NMR Spectra for Keggin and Wells-Dawson Heteropolytungstate Derivatives. Correlations and Corrections: ^{183}W NMR Two-Dimensional INADEQUATE Studies of α - $[(\text{D}_2\text{O})\text{ZnO}_5\text{X}_n]$. *J Am Chem Soc* **1987**, 109 (24), 7402–7408. https://doi.org/10.1021/JA00258A025/ASSET/JA00258A025.FP.PNG_V03.
- (39) Canny, J.; Thouvenot, R.; Tézé, A.; Hervé, G.; Leparulo-Loftus, M.; Pope, M. T. Disubstituted Tungstosilicates. 2. γ - and β -Isomers of $[\text{SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}]^{6-}$: Syntheses and Structure Determinations by ^{183}W , ^{51}V , and ^{29}Si NMR Spectroscopy. *Inorg Chem* **1991**, 30 (5), 976–981. <https://doi.org/10.1021/ic00005a020>.
- (40) Niu, J. Y.; You, X. Z.; Wang, J. P. Preparation, Characterization and Magnetic Properties of Disubstituted Ternary Heteropolyoxometalates $[\text{TBA}]_3\text{H}_n[\text{PW}_9\text{Mo}_2\text{O}_{38}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot 3\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (TBA = Tetrabutylammonium, M = Transition Metal). *Transition Metal Chemistry* **1996**, 21 (1), 38–42. <https://doi.org/10.1007/BF00166010/METRICS>.
- (41) Kortz, U.; Tézé, A.; Hervé, G. A Cubane-Substituted Polyoxoanion: Structure and Magnetic Properties of $\text{Cs}_2[\text{H}_2\text{PW}_9\text{Ni}_4\text{O}_{34}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ The Novel Polyoxometalate $[\text{H}_2\text{PW}_9\text{Ni}_4\text{O}_{34}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6]^{2-}$. **1999**. <https://doi.org/10.1021/IC981138>.
- (42) Kortz, U.; Jeannin, Y. P.; Tézé, A.; Hervé, G.; Isber, S. A Novel Dimeric Ni-Substituted β -Keggin Silicotungstate: Structure and Magnetic Properties of $\text{K}_{12}[\{\beta\text{-SiNi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{36}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})\}]_2\cdot 20\text{H}_2\text{O}$. *Inorg Chem* **1999**, 38 (16), 3670–3675. https://doi.org/10.1021/IC990008D/SUPPL_FILE/IC990008D.CIF.
- (43) Weakley, T. J. R.; Evans, H. T.; Showell, J. S.; Tourné, G. F.; Tourné, C. M. 18-Tungstotetracobalto(II)Diphosphate and Related Anions: A Novel Structural Class of Heteropolyanions. *J Chem Soc Chem Commun* **1973**, No. 4, 139–140. <https://doi.org/10.1039/C39730000139>.
- (44) Bösing, M.; Loose, I.; Pohlmann, H.; Krebs, B. New Strategies for the Generation of Large Heteropolymetalate Clusters: The β -B-SbW₉ Fragment as a Multifunctional Unit. *Chemistry - A European Journal* **1997**, 3 (8), 1232–1237. <https://doi.org/10.1002/chem.19970030810>.
- (45) Robert, F.; Leyrie, M.; Hervé, G.; IUCr. Structure of Potassium Diaquatricuprooctadecatungstodiarsonate(III)(12-) Undecahydrate. *urn:issn:0567-7408* **1982**, 38 (2), 358–362. <https://doi.org/10.1107/S0567740882002970>.
- (46) Botar, B.; Geletii, Y. V.; Kögerler, P.; Musaev, D. G.; Morokuma, K.; Weinstock, I. A.; Hill, C. L. The True Nature of the Di-Iron(III) γ -Keggin Structure in Water: Catalytic Aerobic Oxidation and Chemistry of an Unsymmetrical Trimer. *J Am Chem Soc* **2006**, 128 (34), 11268–11277. <https://doi.org/10.1021/ja0631571>.

Chapitre I : Repères Bibliographiques

- (47) Ibrahim, M.; Haider, A.; Xiang, Y.; Bassil, B. S.; Carey, A. M.; Rullik, L.; Jameson, G. B.; Doungmene, F.; Mbomekallé, I. M.; De Oliveira, P.; Mereacre, V.; Kostakis, G. E.; Powell, A. K.; Kortz, U. Tetradecanuclear Iron(III)-Oxo Nanoclusters Stabilized by Trilacunary Heteropolyanions. *Inorg Chem* **2015**, *54* (13), 6136–6146. <https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.5B00124>.
- (48) Mitchell, S. G.; Miras, H. N.; Long, D. L.; Cronin, L. A Dimeric Polyoxometalate Sandwich Motif Containing a Truncated {Mn₃O₄} Cubane Core. *Inorganica Chim Acta* **2010**, *363* (15), 4240–4246. <https://doi.org/10.1016/J.ICA.2010.07.020>.
- (49) Contant, R.; Teze, A. A New Crown Heteropolyanion, K₂₈Li₅H₇P₈W₄₈O₁₈₄.92H₂O: Synthesis, Structure, and Properties. *Inorg Chem* **1985**, *24* (26), 4610–4614. https://doi.org/10.1021/IC00220A036/SUPPL_FILE/IC00220A036_SI_001.PDF.
- (50) Zhang, Z. M.; Yao, S.; Li, Y. G.; Wang, Y. H.; Qi, Y. F.; Wang, E. B. New Trimeric Polyoxotungstate Aggregates Based on [P₂W₁₂O₄₈]¹⁴⁻ Building Blocks. *Chemical Communications* **2008**, No. 14, 1650–1652. <https://doi.org/10.1039/B718374G>.
- (51) Nomiya, K.; Saku, Y.; Yamada, S.; Takahashi, W.; Sekiya, H.; Shinohara, A.; Ishimaru, M.; Sakai, Y. Synthesis and Structure of Dinuclear Hafnium(IV) and Zirconium(IV) Complexes Sandwiched between 2 Mono-Lacunary α -Keggin Polyoxometalates. *Dalton Transactions* **2009**, No. 28, 5504–5511. <https://doi.org/10.1039/B902296A>.
- (52) Peacock, R. D.; Weakley, T. J. R. Heteropolytungstate Complexes of the Lanthanide Elements. Part I. Preparation and Reactions. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1971**, No. 0, 1836–1839. <https://doi.org/10.1039/J19710001836>.
- (53) Naruke, H.; Yamase, T. Synthesis and Structure of Ln(W₅O₁₈)-Capped Mixed-Ligand Polyoxotungstolanthanoate [Ln(W₅O₁₈)(Ln(H₂O)₂(SbW₉O₃₃)(W₅O₁₈))]₁₅- (Ln = Sm and Er). <http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.74.1289> **2002**, *74* (7), 1289–1294. <https://doi.org/10.1246/BCSJ.74.1289>.
- (54) Wassermann, K.; Dickman, M. H.; Pope, M. T. Self-Assembly of Supramolecular Polyoxometalates: The Compact, Water-Soluble Heteropolytungstate Anion [AsCe(H₂O)₃₆W₁₄₈O₅₂₄]⁷⁶⁻. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, *36* (13–14), 1445–1448. <https://doi.org/10.1002/ANIE.199714451>.
- (55) Muller, A.; Beugholt, C.; Bögge, H.; Schmidtman, M. Influencing the Size of Giant Rings by Manipulating Their Curvatures: Na₆[Mo₁₂O₃₆₆(H₂O)₄₈H₁₂{Pr(H₂O)₅}₆](~200H₂O) with Open Shell Metal Centers at the Cluster Surface. *Inorg Chem* **2000**, *39* (15), 3112–3113. <https://doi.org/10.1021/IC000168L/ASSET/IMAGES/LARGE/IC000168LN00001.JPEG>.
- (56) Li, Z.; Li, X. X.; Yang, T.; Cai, Z. W.; Zheng, S. T. Four-Shell Polyoxometalates Featuring High-Nuclearity Ln₂₆ Clusters: Structural Transformations of Nanoclusters into Frameworks Triggered by Transition-Metal Ions. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, *56* (10), 2664–2669. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201612046>.
- (57) Anyushin, A. V.; Kondinski, A.; Parac-Vogt, T. N. Hybrid Polyoxometalates as Post-Functionalization Platforms: From Fundamentals to Emerging Applications. *Chem Soc Rev* **2020**, *49* (2), 382–432. <https://doi.org/10.1039/C8CS00854J>.
- (58) Kibler, A. J.; Souza, V. S.; Fernandes, J. A.; Lewis, W.; Argent, S. P.; Dupont, J.; Newton, G. N. A Cooperative Photoactive Class-I Hybrid Polyoxometalate With Benzothiadiazole–Imidazolium Cations. *Front Chem* **2021**, *8*, 612535. <https://doi.org/10.3389/FCHEM.2020.612535/BIBTEX>.
- (59) Coronado, E.; Giménez-Saiz, C.; Gómez-García, C. J. Recent Advances in Polyoxometalate-Containing Molecular Conductors. *Coord Chem Rev* **2005**, *249* (17–18), 1776–1796. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2005.02.017>.
- (60) Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Giménez-Saiz, C.; Gómez-García, C. J.; Martínez-Ferrero, E.; Almeida, M.; Lopes, E. B.; Capelli, S. C.; Llusar, R. M. New Conducting Radical Salts Based upon Keggin-Type Polyoxometalates and Perylene. *J Mater Chem* **2004**, *14* (12), 1867–1872. <https://doi.org/10.1039/B402630F>.
- (61) Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Giménez-Saiz, C.; Gómez-García, C. J.; Falvello, L. R.; Delhaès, P. Charge Transfer Salts Based on Polyoxometalates and Seleno-Substituted Organic Donors. Synthesis, Structure, and

Chapitre I : Repères Bibliographiques

- Magnetic Properties of (BEST)3H[PMo12O40]-CH₃CN-CH₂Cl₂ (BEST = Bis(Ethylendiseleno)Tetrathiafulvalene). *Inorg Chem* **1998**, 37 (9), 2183–2188. https://doi.org/10.1021/IC971497P/SUPPL_FILE/IC2183.PDF.
- (62) Ventura, D.; Calderan, A.; Honisch, C.; Krol, S.; Serrati, S.; Bonchio, M.; Carraro, M.; Ruzza, P. Synthesis and Biological Activity of an Anderson Polyoxometalate Bis-Functionalized with a Bombesin-Analog Peptide. *Peptide Science* **2018**, 110 (5), e24047. <https://doi.org/10.1002/PEP2.24047>.
- (63) Soria-Carrera, H.; Franco-Castillo, I.; Romero, P.; Martín, S.; de la Fuente, J. M.; Mitchell, S. G.; Martín-Rapún, R. On-POM Ring-Opening Polymerisation of N-Carboxyanhydrides. *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, 60 (7), 3449–3453. <https://doi.org/10.1002/ANIE.202013563>.
- (64) Matt, B.; Moussa, J.; Chamoreau, L. M.; Afonso, C.; Proust, A.; Amouri, H.; Izzet, G. Elegant Approach to the Synthesis of a Unique Heteroleptic Cyclometalated Iridium(III)-Polyoxometalate Conjugate. *Organometallics* **2012**, 31 (1), 35–38. https://doi.org/10.1021/OM200910P/SUPPL_FILE/OM200910P_SI_002.CIF.
- (65) Matt, B.; Renaudineau, S.; Chamoreau, L. M.; Afonso, C.; Izzet, G.; Proust, A. Hybrid Polyoxometalates: Keggin and Dawson Silyl Derivatives as Versatile Platforms. *Journal of Organic Chemistry* **2011**, 76 (9), 3107–3112. https://doi.org/10.1021/JO102546V/SUPPL_FILE/JO102546V_SI_003.PDF.
- (66) Gam Derouich, S.; Rinfray, C.; Izzet, G.; Pinson, J.; Gallet, J. J.; Kanoufi, F.; Proust, A.; Combellas, C. Control of the Grafting of Hybrid Polyoxometalates on Metal and Carbon Surfaces: Toward Submonolayers. *Langmuir* **2014**, 30 (8), 2287–2296. https://doi.org/10.1021/LA500067E/SUPPL_FILE/LA500067E_SI_001.PDF.
- (67) Du, Y.; Maatta, E. A.; Rheingold, A. L. A Polyoxometalate Incorporating an Organoimido Ligand: Preparation and Structure of [Mo₅O₁₈(MoNC₆H₄CH₃)₂]-. *J Am Chem Soc* **1992**, 114 (1), 345–346. https://doi.org/10.1021/JA00027A046/SUPPL_FILE/JA00027A046_SI_001.PDF.
- (68) Strong, J. B.; Yap, G. P. A.; Ostrander, R.; Liable-Sands, L. M.; Rheingold, A. L.; Thouvenot, R.; Gouzerh, P.; Maatta, E. A. A New Class of Functionalized Polyoxometalates: Synthetic, Structural, Spectroscopic, and Electrochemical Studies of Organoimido Derivatives of [Mo₆O₁₉]₂-. *J Am Chem Soc* **2000**, 122 (4), 639–649. https://doi.org/10.1021/JA9927974/SUPPL_FILE/JA9927974_SB.PDF.
- (69) Proust, A.; Thouvenot, R.; Chaussade, M.; Robert, F.; Gouzerh, P. Phenylimido Derivatives of [Mo₆O₁₉]₂-. Syntheses, X-Ray Structures, Vibrational, Electrochemical, 95Mo and 14N NMR Studies. *Inorganica Chim Acta* **1994**, 224 (1–2), 81–95. [https://doi.org/10.1016/0020-1693\(94\)04110-5](https://doi.org/10.1016/0020-1693(94)04110-5).
- (70) Hao, J.; Xia, Y.; Wang, L.; Ruhlmann, L.; Zhu, Y.; Li, Q.; Yin, P.; Wei, Y.; Guo, H. Unprecedented Replacement of Bridging Oxygen Atoms in Polyoxometalates with Organic Imido Ligands. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47 (14), 2626–2630. <https://doi.org/10.1002/ANIE.200704546>.
- (71) Hao, J.; Ruhlmann, L.; Zhu, Y.; Li, Q.; Wei, Y. Naphthylimido-Substituted Hexamolybdate: Preparation, Crystal Structures, Solvent Effects, and Optical Properties of Three Polymorphs. *Inorg Chem* **2007**, 46 (12), 4960–4967. https://doi.org/10.1021/IC070064B/SUPPL_FILE/IC070064BSI20070111_070254.CIF.
- (72) Lu, M.; Xie, B.; Kang, J.; Chen, F. C.; Yang, Y.; Peng, Z. Synthesis of Main-Chain Polyoxometalate-Containing Hybrid Polymers and Their Applications in Photovoltaic Cells. *Chemistry of Materials* **2005**, 17 (2), 402–408. <https://doi.org/10.1021/CM049003R/ASSET/IMAGES/LARGE/CM049003RF00009.JPEG>.
- (73) Xu, B.; Lu, M.; Kang, J.; Wang, D.; Brown, J.; Peng, Z. Synthesis and Optical Properties of Conjugated Polymers Containing Polyoxometalate Clusters as Side-Chain Pendants. *Chemistry of Materials* **2005**, 17 (11), 2841–2851. https://doi.org/10.1021/CM050188R/SUPPL_FILE/CM050188RSI20050126_124203.PDF.
- (74) Wei, Y.; Xu, B.; Barnes, C. L.; Peng, Z. An Efficient and Convenient Reaction Protocol to Organoimido Derivatives of Polyoxometalates. *J Am Chem Soc* **2001**, 123 (17), 4083–4084. https://doi.org/10.1021/JA004033Q/SUPPL_FILE/JA004033Q_S.PDF.
- (75) Haushalter, R. C.; Mundi, L. A. Reviews Reduced Molybdenum Phosphates: Octahedral-Tetrahedral Framework Solids with Tunnels, Cages, and Micropores¹. *Chem. Mater* **1992**, 4, 31–48.

Chapitre I : Repères Bibliographiques

- (76) Cui, L.; Yu, K.; Lv, J.; Guo, C.; Zhou, B. A 3D POMOF Based on a {AsW₁₂} Cluster and a Ag-MOF with Interpenetrating Channels for Large-Capacity Aqueous Asymmetric Supercapacitors and Highly Selective Biosensors for the Detection of Hydrogen Peroxide. *J Mater Chem A Mater* **2020**, *8* (43), 22918–22928. <https://doi.org/10.1039/D0TA08759A>.
- (77) Rodriguez Albelo, L. M.; Ruiz-Salvador, A. R.; Lewis, D. W.; Gómez, A.; Mialane, P.; Marrot, J.; Dolbecq, A.; Sampieri, A.; Mellot-Draznieks, C. Zeolitic Polyoxometalates Metal Organic Frameworks (Z-POMOF) with Imidazole Ligands and Epsilon-Keggin Ions as Building Blocks; Computational Evaluation of Hypothetical Polymorphs and a Synthesis Approach. *Phys Chem Chem Phys* **2010**, *12* (30), 8632–8639. <https://doi.org/10.1039/C004234J>.
- (78) Nohra, B.; El Moll, H.; Rodriguez Albelo, L. M.; Mialane, P.; Marrot, J.; Mellot-Draznieks, C.; O’Keeffe, M.; Ngo Biboum, R.; Lemaire, J.; Keita, B.; Nadjo, L.; Dolbecq, A. Polyoxometalate-Based Metal Organic Frameworks (POMOFs): Structural Trends, Energetics, and High Electrocatalytic Efficiency for Hydrogen Evolution Reaction. *J Am Chem Soc* **2011**, *133* (34), 13363–13374. https://doi.org/10.1021/JA201165C/SUPPL_FILE/JA201165C_SI_001.PDF.
- (79) Judeinstein, P. Synthesis and Properties of Polyoxometalates Based Inorganic-Organic Polymers. *Chemistry of Materials* **1992**, *4* (1), 4–7. https://doi.org/10.1021/CM00019A002/ASSET/CM00019A002.FP.PNG_V03.
- (80) Huo, Z.; Azcarate, I.; Farha, R.; Goldmann, M.; Xu, H.; Hasenknopf, B.; Lacôte, E.; Ruhlmann, L. Copolymeric Films Obtained by Electropolymerization of Porphyrins and Dipyridyl-Spacers Including Dawson-Type Polyoxometalates. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2015**, *19* (9), 2611–2621. <https://doi.org/10.1007/S10008-015-2828-5/METRICS>.
- (81) Martinetto, Y.; Pégot, B.; Roch-Marchal, C.; Haouas, M.; Cottyn-Boitte, B.; Camerel, F.; Jestic, J.; Morineau, D.; Magnier, E.; Floquet, S. A Decatungstate-Based Ionic Liquid Exhibiting a Very Low Dielectric Constant Suitable for Acting as a Solvent and a Catalyst for the Oxidation of Organic Substrates. *New Journal of Chemistry* **2021**, *45* (22), 9751–9755. <https://doi.org/10.1039/D1NJ01214B>.
- (82) Liu, Y.; Zhang, J.; Lu, S.; Xiang, Y. Polyoxometalate-Based Electrolyte Materials in Redox Flow Batteries: Current Trends and Emerging Opportunities. *Materials Reports: Energy* **2022**, *2* (2), 100094. <https://doi.org/10.1016/J.MATRE.2022.100094>.
- (83) Sonoyama, N.; Saganuma, Y.; Kume, T.; Quan, Z. Lithium Intercalation Reaction into the Keggin Type Polyoxomolybdates. *J Power Sources* **2011**, *196* (16), 6822–6827. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2010.09.107>.
- (84) Wang, J.; Wang, L.; Yang, Y.; Xu, H.; He, X. Polyoxometalates (POMs) with Ion/Electron-Sponge Properties and Abundant Active Sites as Emerging Electrode Materials for Secondary Batteries: A Review. *Batter Supercaps* **2023**, *6* (5), e202200510. <https://doi.org/10.1002/BATT.202200510>.
- (85) Sadakane, M.; Steckhan, E. Electrochemical Properties of Polyoxometalates as Electrocatalysts. *Chem Rev* **1998**, *98* (1), 219–237. <https://doi.org/10.1021/CR960403A/ASSET/IMAGES/LARGE/CR960403AF00013.JPEG>.
- (86) Zhang, Y.; Liu, J.; Li, S. L.; Su, Z. M.; Lan, Y. Q. Polyoxometalate-Based Materials for Sustainable and Clean Energy Conversion and Storage. *EnergyChem* **2019**, *1* (3), 100021. <https://doi.org/10.1016/J.ENCHEM.2019.100021>.
- (87) Wang, H.; Hamanaka, S.; Nishimoto, Y.; Irle, S.; Yokoyama, T.; Yoshikawa, H.; Awaga, K. In Operando X-Ray Absorption Fine Structure Studies of Polyoxometalate Molecular Cluster Batteries: Polyoxometalates as Electron Sponges. *J Am Chem Soc* **2012**, *134* (10), 4918–4924. https://doi.org/10.1021/JA2117206/SUPPL_FILE/JA2117206_SI_001.PDF.
- (88) Hu, H.; Jia, X.; Wang, J.; Chen, W.; He, L.; Song, Y. F. Confinement of PMo₁₂ in Hollow SiO₂-PMo₁₂@rGO Nanospheres for High-Performance Lithium Storage. *Inorg Chem Front* **2021**, *8* (2), 352–360. <https://doi.org/10.1039/D0QI01207F>.

Chapitre I : Repères Bibliographiques

- (89) Hwang, S. K.; Patil, S. J.; Chodankar, N. R.; Huh, Y. S.; Han, Y. K. An Aqueous High-Performance Hybrid Supercapacitor with MXene and Polyoxometalates Electrodes. *Chemical Engineering Journal* **2022**, *427*, 131854. <https://doi.org/10.1016/J.CEJ.2021.131854>.
- (90) Huang, S. C.; Lin, C. C.; Hu, C. W.; Liao, Y. F.; Chen, T. Y.; Chen, H. Y. Vanadium-Based Polyoxometalate as Electron/Ion Sponge for Lithium-Ion Storage. *J Power Sources* **2019**, *435*, 226702. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2019.226702>.
- (91) Mizuno, N.; Misono, M. Heterogeneous Catalysis. *Chem Rev* **1998**, *98* (1), 199–217. <https://doi.org/10.1021/CR960401Q/ASSET/IMAGES/LARGE/CR960401QH00003.JPEG>.
- (92) Li, J.; Zhang, D.; Chi, Y.; Hu, C. Catalytic Application of Polyoxovanadates in the Selective Oxidation of Organic Molecules. *Polyoxometalates* **2022**, *1* (2), 9140012. <https://doi.org/10.26599/POM.2022.9140012>.
- (93) Zhang, S.; Ou, F.; Ning, S.; Cheng, P. Polyoxometalate-Based Metal–Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. *Inorg Chem Front* **2021**, *8* (7), 1865–1899. <https://doi.org/10.1039/D0QI01407A>.
- (94) Keita, B.; Nadjo, L. Polyoxometalate-Based Homogeneous Catalysis of Electrode Reactions: Recent Achievements. *J Mol Catal A Chem* **2007**, *262* (1–2), 190–215. <https://doi.org/10.1016/J.MOLCATA.2006.08.066>.
- (95) He, S.; Liu, Q.; Wang, X. Polyoxometalate-Based Materials: Quasi-Homogeneous Single-Atom Catalysts with Atomic-Precision Structures. *J Mater Chem A Mater* **2022**, *10* (11), 5758–5770. <https://doi.org/10.1039/D1TA08577H>.
- (96) Najafi, M.; Chemcatchem, J. Polyoxometalate-Based Inorganic–Organic Hybrids as Heterogeneous Catalysts for Asymmetric and Tandem Reactions. *ChemCatChem* **2023**, *15* (1), e202201045. <https://doi.org/10.1002/CCTC.202201045>.
- (97) Wei, Z.; Wang, J.; Yu, H.; Han, S.; Wei, Y. Recent Advances of Anderson-Type Polyoxometalates as Catalysts Largely for Oxidative Transformations of Organic Molecules. *Molecules* **2022**, *27* (16), 5212. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES27165212>.
- (98) Sivakumar, R.; Thomas, J.; Yoon, M. Polyoxometalate-Based Molecular/Nano Composites: Advances in Environmental Remediation by Photocatalysis and Biomimetic Approaches to Solar Energy Conversion. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2012**, *13* (4), 277–298. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2012.08.001>.
- (99) Streb, C. New Trends in Polyoxometalate Photoredox Chemistry: From Photosensitisation to Water Oxidation Catalysis. *Dalton Transactions* **2012**, *41* (6), 1651–1659. <https://doi.org/10.1039/C1DT11220A>.
- (100) Hao, H. F.; Zhou, W. Z.; Zang, H. Y.; Tan, H. Q.; Qi, Y. F.; Wang, Y. H.; Li, Y. G. Keggin-Type Polyoxometalate-Based Metal–Organic Networks for Photocatalytic Dye Degradation. *Chem Asian J* **2015**, *10* (8), 1676–1683. <https://doi.org/10.1002/ASIA.201500424>.
- (101) Oms, O.; Yang, S.; Salomon, W.; Marrot, J.; Dolbecq, A.; Rivière, E.; Bonnefont, A.; Ruhlmann, L.; Mialane, P. Heteroanionic Materials Based on Copper Clusters, Bisphosphonates, and Polyoxometalates: Magnetic Properties and Comparative Electrocatalytic NO(x) Reduction Studies. *Inorg Chem* **2016**, *55* (4), 1551–1561. <https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.5B02456>.
- (102) Gusmão, F. M. B.; Mladenović, D.; Radinović, K.; Santos, D. M. F.; Šljukić, B. Polyoxometalates as Electrocatalysts for Electrochemical Energy Conversion and Storage. *Energies* **2022**, *15* (23), 9021. <https://doi.org/10.3390/EN15239021>.
- (103) Nohra, B.; El Moll, H.; Rodriguez Albelo, L. M.; Mialane, P.; Marrot, J.; Mellot-Draznieks, C.; O’Keeffe, M.; Ngo Biboum, R.; Lemaire, J.; Keita, B.; Nadjo, L.; Dolbecq, A. Polyoxometalate-Based Metal Organic Frameworks (POMOFs): Structural Trends, Energetics, and High Electrocatalytic Efficiency for Hydrogen Evolution Reaction. *J Am Chem Soc* **2011**, *133* (34), 13363–13374. https://doi.org/10.1021/JA201165C/SUPPL_FILE/JA201165C_SI_001.PDF.

Chapitre I : Repères Bibliographiques

- (104) Wang, Z. H.; Wang, X. F.; Tan, Z.; Song, X. Z. Polyoxometalate/Metal–Organic Framework Hybrids and Their Derivatives for Hydrogen and Oxygen Evolution Electrocatalysis. *Mater Today Energy* **2021**, *19*, 100618. <https://doi.org/10.1016/J.MTENER.2020.100618>.
- (105) Zeb, Z.; Huang, Y.; Chen, L.; Zhou, W.; Liao, M.; Jiang, Y.; Li, H.; Wang, L.; Wang, L.; Wang, H.; Wei, T.; Zang, D.; Fan, Z.; Wei, Y. Comprehensive Overview of Polyoxometalates for Electrocatalytic Hydrogen Evolution Reaction. *Coord Chem Rev* **2023**, *482*, 215058. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2023.215058>.
- (106) Howells, A. R.; Sankarraj, A.; Shannon, C. A Diruthenium-Substituted Polyoxometalate as an Electrocatalyst for Oxygen Generation. *J Am Chem Soc* **2004**, *126* (39), 12258–12259. https://doi.org/10.1021/JA0495821/SUPPL_FILE/JA0495821SI20040824_053959.PDF.
- (107) Du, J.; Lang, Z. L.; Ma, Y. Y.; Tan, H. Q.; Liu, B. L.; Wang, Y. H.; Kang, Z. H.; Li, Y. G. Polyoxometalate-Based Electron Transfer Modulation for Efficient Electrocatalytic Carbon Dioxide Reduction. *Chem Sci* **2020**, *11* (11), 3007–3015. <https://doi.org/10.1039/C9SC05392A>.
- (108) Girardi, M.; Blanchard, S.; Griveau, S.; Simon, P.; Fontecave, M.; Bedioui, F.; Proust, A. Electro-Assisted Reduction of CO₂ to CO and Formaldehyde by (TOA)₆[α -SiW₁₁O₃₉Co()] Polyoxometalate. *Eur J Inorg Chem* **2015**, *2015* (22), 3642–3648. <https://doi.org/10.1002/EJIC.201500389>.
- (109) Nohra, B.; El Moll, H.; Rodriguez Albelo, L. M.; Mialane, P.; Marrot, J.; Mellot-Draznieks, C.; O’Keeffe, M.; Ngo Biboum, R.; Lemaire, J.; Keita, B.; Nadjo, L.; Dolbecq, A. Polyoxometalate-Based Metal Organic Frameworks (POMOFs): Structural Trends, Energetics, and High Electrocatalytic Efficiency for Hydrogen Evolution Reaction. *J Am Chem Soc* **2011**, *133* (34), 13363–13374. https://doi.org/10.1021/JA201165C/SUPPL_FILE/JA201165C_SI_001.PDF.
- (110) Zheng, S. T.; Yang, G. Y. Recent Advances in Paramagnetic-TM-Substituted Polyoxometalates (TM = Mn, Fe, Co, Ni, Cu). *Chem Soc Rev* **2012**, *41* (22), 7623–7646. <https://doi.org/10.1039/C2CS35133A>.
- (111) Szałowski, K. Low-Temperature Magnetocaloric Properties of V₁₂ Polyoxovanadate Molecular Magnet: A Theoretical Study. *Materials* **2020**, *Vol. 13*, Page 4399 **2020**, *13* (19), 4399. <https://doi.org/10.3390/MA13194399>.
- (112) Barra, A. L.; Gatteschi, D.; Tsukerblatt, B. S.; Doring, J.; Muller, A.; Brunei, L. C. Magnetic Properties of a Dodecanuclear Polyoxovanadate with Exchange and Electron Derealization Effects. *Inorg Chem* **1992**, *31* (24), 5132–5134. https://doi.org/10.1021/IC00050A037/ASSET/IC00050A037.FP.PNG_V03.
- (113) AlDamen, M. A.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Martí-Gastaldo, C.; Gaita-Ariño, A. Mononuclear Lanthanide Single-Molecule Magnets Based on Polyoxometalates. *J Am Chem Soc* **2008**, *130* (28), 8874–8875. https://doi.org/10.1021/JA801659M/SUPPL_FILE/JA801659M.PDF.
- (114) Ritchie, C.; Ferguson, A.; Nojiri, H.; Miras, H. N.; Song, Y. F.; Long, D. L.; Burkholder, E.; Murrie, M.; Kögerler, P.; Brechin, E. K.; Cronin, L. Polyoxometalate-Mediated Self-Assembly of Single-Molecule Magnets: {[XW₉O₃₄]₂[Mn^{III}]₄Mn^{II}O₄(H₂O)₄]₁₂}. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (30), 5609–5612. <https://doi.org/10.1002/ANIE.200801281>.
- (115) Babaei Zarch, M.; Mirzaei, M.; Bazargan, M.; Gupta, S. K.; Meyer, F.; Mague, J. T. Single-Molecule Magnets within Polyoxometalate-Based Frameworks. *Dalton Transactions* **2021**, *50* (42), 15047–15056. <https://doi.org/10.1039/D1DT01708J>.
- (116) Yang, Z. X.; Gong, F.; Lin, D.; Huo, Y. Recent Advances in Polyoxometalate-Based Single-Molecule Magnets. *Coord Chem Rev* **2023**, *492*, 215205. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2023.215205>.
- (117) Zhao, J. W.; Li, Y. Z.; Chen, L. J.; Yang, G. Y. Research Progress on Polyoxometalate-Based Transition-Metal–Rare-Earth Heterometallic Derived Materials: Synthetic Strategies, Structural Overview and Functional Applications. *Chemical Communications* **2016**, *52* (24), 4418–4445. <https://doi.org/10.1039/C5CC10447E>.
- (118) Yamase, T. Anti-Tumor, -Viral, and -Bacterial Activities of Polyoxometalates for Realizing an Inorganic Drug. *J Mater Chem* **2005**, *15* (45), 4773–4782. <https://doi.org/10.1039/B504585A>.

Chapitre I : Repères Bibliographiques

- (119) Inoue, M.; Segawa, K.; Matsunaga, S.; Matsumoto, N.; Oda, M.; Yamase, T. Antibacterial Activity of Highly Negative Charged Polyoxotungstates, K27[KAs4W4O140] and K18[KSb9W21O86], and Keggin-Structural Polyoxotungstates against *Helicobacter Pylori*. *J Inorg Biochem* **2005**, *99* (5), 1023–1031. <https://doi.org/10.1016/J.JINORGBIO.2005.01.010>.
- (120) Inoue, M.; Suzuki, T.; Fujita, Y.; Oda, M.; Matsumoto, N.; Yamase, T. Enhancement of Antibacterial Activity of Beta-Lactam Antibiotics by [P2W18O62]6-, [SiMo12O40]4-, and [PTi2W10O40]7- against Methicillin-Resistant and Vancomycin-Resistant *Staphylococcus Aureus*. *J Inorg Biochem* **2006**, *100* (7), 1225–1233. <https://doi.org/10.1016/J.JINORGBIO.2006.02.004>.
- (121) Boulmier, A.; Feng, X.; Oms, O.; Mialane, P.; Rivière, E.; Shin, C. J.; Yao, J.; Kubo, T.; Furuta, T.; Oldfield, E.; Dolbecq, A. Anticancer Activity of Polyoxometalate-Bisphosphonate Complexes: Synthesis, Characterization, in Vitro and in Vivo Results. *Inorg Chem* **2017**, *56* (13), 7558–7565. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b01114>.
- (122) Tomane, S.; López-Maya, E.; Boujday, S.; Humblot, V.; Marrot, J.; Rabasso, N.; Castells-Gil, J.; Sicard, C.; Dolbecq, A.; Mialane, P.; Vallée, A. One-Pot Synthesis of a New Generation of Hybrid Bisphosphonate Polyoxometalate Gold Nanoparticles as Antibiofilm Agents. *Nanoscale Adv* **2019**, *1* (9), 3400–3405. <https://doi.org/10.1039/C9NA00401G>.
- (123) Tomane, S.; Wilhelm, C.; Boujday, S.; Fromain, A.; Miche, A.; Bourdreux, F.; Dolbecq, A.; Mialane, P.; Vallée, A. Gold/Polyoxometalate Core/Shell Nanoparticles for Combined Chemotherapy-Photothermal Cancer Therapy. *ACS Appl Nano Mater* **2021**, *4* (3), 2339–2344. https://doi.org/10.1021/ACSANM.0C03187/SUPPL_FILE/AN0C03187_SI_001.PDF.
- (124) Stillman, M. J.; Thomson, A. J. Emission Spectra of Some Lanthanoid Decatungstate and Undecatungstosilicate Ions. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1976**, No. 12, 1138–1144. <https://doi.org/10.1039/DT9760001138>.
- (125) Bolle, P.; Albrecht, N.; Amiaud, T.; Humbert, B.; Faulques, E.; Dessapt, R.; Serier-Brault, H. New Robust Luminescent Supramolecular Assemblies Based on [Ln(Mo8O26)2]5- (Ln = Eu, Sm) Polyoxometalates. *Inorg Chem* **2019**, *58* (24), 16322–16325. https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.9B02941/SUPPL_FILE/IC9B02941_SI_001.PDF.
- (126) 1993 Sugeta Chem Soc Jap EuW10.
- (127) Bagghi, A.; Ghena, R.; Gautier, N.; Stephant, N.; Deniard, P.; Dessapt, R. New Alkali Lanthanide-Free Polyoxometalates with Remarkable Water-Responsive Turn-off–Turn-on Luminescence Properties. *J Mater Chem C Mater* **2022**, *10* (42), 16040–16052. <https://doi.org/10.1039/D2TC03038A>.
- (128) Wang, B.; Ma, Y.; Wang, S.; Zhang, L.; Liang, J.; Li, H.; Wu, L.; Bi, L. Preparation of Hybrid Films Containing Polyoxometalate and Fluorescein and Their Electrochemically Induced Fluorescence Switching Behaviors. *J Mater Chem C Mater* **2014**, *2* (22), 4423–4427. <https://doi.org/10.1039/C3TC32306D>.
- (129) Gao, W.; Ma, H.; Zheng, D.; Dong, Z.; Wu, L.; Bi, L. An Effective Combination of Electrodeposition and Layer-by-Layer Assembly to Construct Composite Films with Luminescence Switching Behavior. *Dalton Transactions* **2015**, *44* (33), 14763–14770. <https://doi.org/10.1039/C5DT02051D>.
- (130) Matt, B.; Coudret, C.; Viala, C.; Jouvenot, D.; Loiseau, F.; Izzet, G.; Proust, A. Elaboration of Covalently Linked Polyoxometalates with Ruthenium and Pyrene Chromophores and Characteriation of Their Photophysical Properties. *Inorg Chem* **2011**, *50* (16), 7761–7768. https://doi.org/10.1021/IC200906B/SUPPL_FILE/IC200906B_SI_001.PDF.
- (131) Zhu, X.; Hessin, C.; Salamé, A.; Sosa-Vargas, L.; Kreher, D.; Adachi, C.; Proust, A.; Mialane, P.; Marrot, J.; Bouchet, A.; Sliwa, M.; Méry, S.; Heinrich, B.; Mathevet, F.; Izzet, G. Photoactive Organic/Inorganic Hybrid Materials with Nanosegregated Donor–Acceptor Arrays. *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60* (15), 8419–8424. <https://doi.org/10.1002/ANIE.202014319>.
- (132) Gu, H.; Bi, L.; Fu, Y.; Wang, N.; Shaoqin, L.; Tang, Z. Multistate Electrically Controlled Photoluminescence Switching. *Chem Sci* **2013**, *4* (12), 4371–4377. <https://doi.org/10.1039/C3SC51778K>.

Chapitre I : Repères Bibliographiques

- (133) Fu, Z.; Ma, Z.; Yu, T.; Bi, L. A First Blue Fluorescence Composite Film Based on Graphitic Carbon Nitride Nanosheets/Polyoxometalate for Application in Reversible Electroluminescence Switching. *J Mater Chem C Mater* **2019**, *7* (11), 3253–3262. <https://doi.org/10.1039/C8TC06539J>.
- (134) Zhang, J.; Niu, C.; Yang, X.; Liu, J.; Wu, Q.; Tan, J.; Wei, X.; Tang, Z. Redox-Modulated Circularly Polarized Luminescence in Chiral Photonic Films Derived from Cellulose Nanocrystals and Polyoxometalate. *Adv Opt Mater* **2023**, *11* (18), 2300618. <https://doi.org/10.1002/ADOM.202300618>.
- (135) Bolle, P.; Benali, T.; Menet, C.; Puget, M.; Faulques, E.; Marrot, J.; Mialane, P.; Dolbecq, A.; Serier-Brault, H.; Oms, O.; Dessapt, R. Tailoring the Solid-State Fluorescence of BODIPY by Supramolecular Assembly with Polyoxometalates. *Inorg Chem* **2021**, *60* (16), 12602–12609. https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.1C01983/SUPPL_FILE/IC1C01983_SI_001.PDF.
- (136) Bolle, P.; Benali, T.; Menet, C.; Puget, M.; Faulques, E.; Marrot, J.; Mialane, P.; Dolbecq, A.; Serier-Brault, H.; Oms, O.; Dessapt, R. Tailoring the Solid-State Fluorescence of BODIPY by Supramolecular Assembly with Polyoxometalates. *Inorg Chem* **2021**, *60* (16), 12602–12609. https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.1C01983/SUPPL_FILE/IC1C01983_SI_001.PDF.
- (137) Cronstedt, A. F. Kongl. Rön Och Beskrifning Om En Obekant Bärg Art, Som Kallas Zeolites. *Vetenskaps Acad. Handl. Stockh.* **1756**, *17* (120).
- (138) Breck, D. W.; Eversole, W. G.; Milton, R. M.; Reed, T. B.; Thomas, T. L. Physical and Inorganic Chemistry: Crystalline Zeolites. I. The Properties of a New Synthetic Zeolite, Type A. *J Am Chem Soc* **1956**, *78* (23), 5963–5972. https://doi.org/10.1021/JA01604A001/ASSET/JA01604A001.FP.PNG_V03.
- (139) Breck, D. W.; Eversole, W. G.; Milton, R. M. New Synthetic Crystalline Zeolites. *J Am Chem Soc* **1956**, *78* (10), 2338–2339. https://doi.org/10.1021/JA01591A082/ASSET/JA01591A082.FP.PNG_V03.
- (140) Kraft, A. ON THE DISCOVERY AND HISTORY OF PRUSSIAN BLUE. *Bull. Hist. Chem* **2008**, *33* (2).
- (141) Hoskins, B. F.; Robson, R. Infinite Polymeric Frameworks Consisting of Three Dimensionally Linked Rod-like Segments. *J Am Chem Soc* **1989**, *111* (15), 5962–5964. https://doi.org/10.1021/JA00197A079/SUPPL_FILE/JA00197A079_SI_001.PDF.
- (142) Byrd, H.; Clearfield, A.; Poojary, D.; Reis, K. P.; Thompson, M. E. Crystal Structure of a Porous Zirconium Phosphate/Phosphonate Compound and Photocatalytic Hydrogen Production from Related Materials. *Chemistry of Materials* **1996**, *8* (9), 2239–2246. https://doi.org/10.1021/CM960030U/SUPPL_FILE/CM2239.PDF.
- (143) Robl, C. Water Clustering in the Zeolite-like Channel Structure of Na₂Zn[C₆H₂(COO)₄·9H₂O. *Mater Res Bull* **1992**, *27* (1), 99–107. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(92\)90047-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(92)90047-4).
- (144) 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/SUPPL_FILE/JA10401.PDF.
- (145) 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>.
- (146) Park, K. S.; Ni, Z.; Côté, A. P.; Choi, J. Y.; Huang, R.; Uribe-Romo, F. J.; Chae, H. K.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Exceptional Chemical and Thermal Stability of Zeolitic Imidazolate Frameworks. *Proc Natl Acad Sci U S A* **2006**, *103* (27), 10186–10191. https://doi.org/10.1073/PNAS.0602439103/SUPPL_FILE/02439SUPPAPPENDIX.PDF.
- (147) Yaghi, O. M. Reticular Chemistry: Molecular Precision in Infinite 2D and 3D. <https://doi.org/10.1142/S2529732519400054> **2019**, *03* (01), 66–83. <https://doi.org/10.1142/S2529732519400054>.
- (148) Garibay, S. J.; Cohen, S. M. Isorecticular Synthesis and Modification of Frameworks with the UiO-66 Topology. *Chemical Communications* **2010**, *46* (41), 7700–7702. <https://doi.org/10.1039/C0CC02990D>.

Chapitre I : Repères Bibliographiques

- (149) Gómez-Avilés, A.; Solís, R. R.; García-Frutos, E. M.; Bedia, J.; Belver, C. Novel Isoreticular UiO-66-NH₂ Frameworks by N-Cycloalkyl Functionalization of the 2-Aminoterephthalate Linker with Enhanced Solar Photocatalytic Degradation of Acetaminophen. *Chemical Engineering Journal* **2023**, *461*, 141889. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141889>.
- (150) 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/SUPPL_FILE/SUPPT1.EDDAOUDI.PDF.
- (151) Henschel, A.; Gedrich, K.; Kraehnert, R.; Kaskel, S. Catalytic Properties of MIL-101. *Chemical Communications* **2008**, No. 35, 4192–4194. <https://doi.org/10.1039/B718371B>.
- (152) Maksimchuk, N. V.; Kovalenko, K. A.; Fedin, V. P.; Kholdeeva, O. A. Cyclohexane Selective Oxidation over Metal–Organic Frameworks of MIL-101 Family: Superior Catalytic Activity and Selectivity. *Chemical Communications* **2012**, *48* (54), 6812–6814. <https://doi.org/10.1039/C2CC31877F>.
- (153) Taghizadeh, M.; Tahami, S. Recent Developments in MIL-101 Metal Organic Framework for Heterogeneous Catalysis. *Reviews in Chemical Engineering* **2023**, *39* (4), 707–728. https://doi.org/10.1515/REVCE-2021-0050/ASSET/GRAPHIC/J_REVCE-2021-0050_CV_002.JPG.
- (154) Sun, W. J.; Gao, E. Q. MIL-101 Supported Highly Active Single-Site Metal Catalysts for Tricomponent Coupling. *Appl Catal A Gen* **2019**, *569*, 110–116. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2018.10.020>.
- (155) Sharma, D.; Rasaily, S.; Pradhan, S.; Baruah, K.; Tamang, S.; Pariyar, A. HKUST-1 Metal Organic Framework as an Efficient Dual-Function Catalyst: Aziridination and One-Pot Ring-Opening Transformation for Formation of β -Aryl Sulfonamides with C-C, C-N, C-S, and C-O Bonds. *Inorg Chem* **2021**, *60* (11), 7794–7802. https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.1C00201/SUPPL_FILE/IC1C00201_SI_001.PDF.
- (156) Świrk Da Costa, K.; Delahay, G.; Zaki, A.; Adil, K.; Cadiou, A. Facile Modifications of HKUST-1 by V, Nb and Mn for Low-Temperature Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides by NH₃. *Catal Today* **2022**, *384–386*, 25–32. <https://doi.org/10.1016/J.CATTOD.2021.07.017>.
- (157) Schlichte, K.; Kratzke, T.; Kaskel, S. Improved Synthesis, Thermal Stability and Catalytic Properties of the Metal–Organic Framework Compound Cu₃(BTC)₂. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *73* (1–2), 81–88. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2003.12.027>.
- (158) De Rosa, S.; Giordano, G.; Granato, T.; Katovic, A.; Siciliano, A.; Tripicchio, F. Chemical Pretreatment of Olive Oil Mill Wastewater Using a Metal–Organic Framework Catalyst. *J Agric Food Chem* **2005**, *53* (21), 8306–8309. <https://doi.org/10.1021/JF0512609/ASSET/IMAGES/LARGE/JF0512609F00005.JPEG>.
- (159) Alaerts, L.; Séguin, E.; Poelman, H.; Thibault-Starzyk, F.; Jacobs, P. A.; De Vos, D. E. Probing the Lewis Acidity and Catalytic Activity of the Metal–Organic Framework [Cu₃(Btc)₂] (BTC=Benzen-1,3,5-Tricarboxylate). *Chemistry – A European Journal* **2006**, *12* (28), 7353–7363. <https://doi.org/10.1002/CHEM.200600220>.
- (160) Mahmoodi, N. M.; Abdi, J.; Oveisi, M.; Alinia Asli, M.; Vossoughi, M. Metal–Organic Framework (MIL-100 (Fe)): Synthesis, Detailed Photocatalytic Dye Degradation Ability in Colored Textile Wastewater and Recycling. *Mater Res Bull* **2018**, *100*, 357–366. <https://doi.org/10.1016/J.MATERRESBULL.2017.12.033>.
- (161) Chávez, A. M.; Rey, A.; López, J.; Álvarez, P. M.; Beltrán, F. J. Critical Aspects of the Stability and Catalytic Activity of MIL-100(Fe) in Different Advanced Oxidation Processes. *Sep Purif Technol* **2021**, *255*, 117660. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2020.117660>.
- (162) Delgado-Marín, J. J.; Narciso, J.; Ramos-Fernández, E. V. Effect of the Synthesis Conditions of MIL-100(Fe) on Its Catalytic Properties and Stability under Reaction Conditions. *Materials* **2022**, *Vol. 15*, Page 6499 **2022**, *15* (18), 6499. <https://doi.org/10.3390/MA15186499>.
- (163) Fang, Y.; Yang, Z.; Li, H.; Liu, X. MIL-100(Fe) and Its Derivatives: From Synthesis to Application for Wastewater Decontamination. *Environmental Science and Pollution Research* **2020**, *27* (5), 4703–4724. <https://doi.org/10.1007/S11356-019-07318-W/METRICS>.

Chapitre I : Repères Bibliographiques

- (164) Guesh, K.; Caiuby, C. A. D.; Mayoral, Á.; Díaz-García, M.; Díaz, I.; Sanchez-Sanchez, M. Sustainable Preparation of MIL-100(Fe) and Its Photocatalytic Behavior in the Degradation of Methyl Orange in Water. *Cryst Growth Des* **2017**, *17* (4), 1806–1813. https://doi.org/10.1021/ACS.CGD.6B01776/SUPPL_FILE/CG6B01776_SI_001.PDF.
- (165) Helal, A.; Usman, M.; Arafat, M. E.; Abdelnaby, M. M. Allyl Functionalized UiO-66 Metal–Organic Framework as a Catalyst for the Synthesis of Cyclic Carbonates by CO₂ Cycloaddition. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2020**, *89*, 104–110. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2020.05.016>.
- (166) Noh, J.; Kim, Y.; Park, H.; Lee, J.; Yoon, M.; Park, M. H.; Kim, Y.; Kim, M. Functional Group Effects on a Metal–Organic Framework Catalyst for CO₂ Cycloaddition. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2018**, *64*, 478–483. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2018.04.010>.
- (167) Liu, L.; Zhang, J.; Fang, H.; Chen, L.; Su, C. Y. Metal–Organic Gel Material Based on UiO-66-NH₂ Nanoparticles for Improved Adsorption and Conversion of Carbon Dioxide. *Chem Asian J* **2016**, *11* (16), 2278–2283. <https://doi.org/10.1002/ASIA.201600698>.
- (168) Kronast, A.; Eckstein, S.; Altenbuchner, P. T.; Hindelang, K.; Vagin, S. I.; Rieger, B. Gated Channels and Selectivity Tuning of CO₂ over N₂ Sorption by Post-Synthetic Modification of a UiO-66-Type Metal–Organic Framework. *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22* (36), 12800–12807. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201602318>.
- (169) Winarta, J.; Shan, B.; McIntyre, S. M.; Ye, L.; Wang, C.; Liu, J.; Mu, B. A Decade of UiO-66 Research: A Historic Review of Dynamic Structure, Synthesis Mechanisms, and Characterization Techniques of an Archetypal Metal–Organic Framework. *Cryst Growth Des* **2020**, *20* (2), 1347–1362. https://doi.org/10.1021/ACS.CGD.9B00955/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CG9B00955_0010.GIF.
- (170) Li, Y.; Wang, Y.; Fan, W.; Sun, D. Flexible Metal–Organic Frameworks for Gas Storage and Separation. *Dalton Transactions* **2022**, *51* (12), 4608–4618. <https://doi.org/10.1039/D1DT03842G>.
- (171) Li, H.; Wang, K.; Sun, Y.; Lollar, C. T.; Li, J.; Zhou, H. C. Recent Advances in Gas Storage and Separation Using Metal–Organic Frameworks. *Materials Today* **2018**, *21* (2), 108–121. <https://doi.org/10.1016/J.MATTOD.2017.07.006>.
- (172) Jia, T.; Gu, Y.; Li, F. Progress and Potential of Metal–Organic Frameworks (MOFs) for Gas Storage and Separation: A Review. *J Environ Chem Eng* **2022**, *10* (5), 108300. <https://doi.org/10.1016/J.JECE.2022.108300>.
- (173) Qian, Q.; Asinger, P. A.; Lee, M. J.; Han, G.; Mizrahi Rodriguez, K.; Lin, S.; Benedetti, F. M.; Wu, A. X.; Chi, W. S.; Smith, Z. P. MOF-Based Membranes for Gas Separations. *Chem Rev* **2020**, *120* (16), 8161–8266. https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.0C00119/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CROC00119_0145.GIF.
- (174) Dutta, S.; de Luis, R. F.; Goscianska, J.; Demessence, A.; Ettliger, R.; Wuttke, S. Metal–Organic Frameworks for Water Desalination. *Adv Funct Mater* **2023**, 2304790. <https://doi.org/10.1002/ADFM.202304790>.
- (175) Dou, H.; Xu, M.; Wang, B.; Zhang, Z.; Wen, G.; Zheng, Y.; Luo, D.; Zhao, L.; Yu, A.; Zhang, L.; Jiang, Z.; Chen, Z. Microporous Framework Membranes for Precise Molecule/Ion Separations. *Chem Soc Rev* **2021**, *50* (2), 986–1029. <https://doi.org/10.1039/D0CS00552E>.
- (176) Li, J.; Wang, H.; Yuan, X.; Zhang, J.; Chew, J. W. Metal–Organic Framework Membranes for Wastewater Treatment and Water Regeneration. *Coord Chem Rev* **2020**, *404*, 213116. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2019.213116>.
- (177) Keskin, S.; Kizilel, S. Biomedical Applications of Metal Organic Frameworks. *Ind Eng Chem Res* **2011**, *50* (4), 1799–1812. <https://doi.org/10.1021/IE101312K>.
- (178) Yang, J.; Yang, Y. W. Metal–Organic Frameworks for Biomedical Applications. *Small* **2020**, *16* (10), 1906846. <https://doi.org/10.1002/SMLL.201906846>.
- (179) Coronado, E.; Espallargas, G. M. Dynamic Magnetic MOFs. *Chem Soc Rev* **2013**, *42* (4), 1525–1539. <https://doi.org/10.1039/C2CS35278H>.
- (180) Kurmoo, M. Magnetic Metal–Organic Frameworks. *Chem Soc Rev* **2009**, *38* (5), 1353–1379. <https://doi.org/10.1039/B804757J>.

Chapitre I : Repères Bibliographiques

- (181) Thorarinsdottir, A. E.; Harris, T. D. Metal–Organic Framework Magnets. *Chem Rev* **2020**, *120* (16), 8716–8789. https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.9B00666/SUPPL_FILE/CR9B00666_SI_001.PDF.
- (182) Wang, C.; Liu, X.; Yang, T.; Sridhar, D.; Algadi, H.; Bin Xu, B.; El-Bahy, Z. M.; Li, H.; Ma, Y.; Li, T.; Guo, Z. An Overview of Metal–Organic Frameworks and Their Magnetic Composites for the Removal of Pollutants. *Sep Purif Technol* **2023**, *320*, 124144. <https://doi.org/10.1016/J.SEPPUR.2023.124144>.
- (183) Ricco, R.; Malfatti, L.; Takahashi, M.; Hill, A. J.; Falcaro, P. Applications of Magnetic Metal–Organic Framework Composites. *J Mater Chem A Mater* **2013**, *1* (42), 13033–13045. <https://doi.org/10.1039/C3TA13140H>.
- (184) Stassen, I.; Burtch, N.; Talin, A.; Falcaro, P.; Allendorf, M.; Ameloot, R. An Updated Roadmap for the Integration of Metal–Organic Frameworks with Electronic Devices and Chemical Sensors. *Chem Soc Rev* **2017**, *46* (11), 3185–3241. <https://doi.org/10.1039/C7CS00122C>.
- (185) Chidambaram, A.; Stylianou, K. C. Electronic Metal–Organic Framework Sensors. *Inorg Chem Front* **2018**, *5* (5), 979–998. <https://doi.org/10.1039/C7QI00815E>.
- (186) Allendorf, M. D.; Schwartzberg, A.; Stavila, V.; Talin, A. A. A Roadmap to Implementing Metal–Organic Frameworks in Electronic Devices: Challenges and Critical Directions. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17* (41), 11372–11388. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201101595>.
- (187) Stavila, V.; Talin, A. A.; Allendorf, M. D. MOF-Based Electronic and Opto-Electronic Devices. *Chem Soc Rev* **2014**, *43* (16), 5994–6010. <https://doi.org/10.1039/C4CS00096J>.
- (188) Kumar, P.; Deep, A.; Kim, K. H. Metal Organic Frameworks for Sensing Applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2015**, *73*, 39–53. <https://doi.org/10.1016/J.TRAC.2015.04.009>.
- (189) Olorunyomi, J. F.; Geh, S. T.; Caruso, R. A.; Doherty, C. M. Metal–Organic Frameworks for Chemical Sensing Devices. *Mater Horiz* **2021**, *8* (9), 2387–2419. <https://doi.org/10.1039/D1MH00609F>.
- (190) 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/ASSET/CR200324T.FP.PNG_V03.
- (191) Mialane, P.; Mellot-Draznieks, C.; Gairola, P.; Duguet, M.; Benseghir, Y.; Oms, O.; Dolbecq, A. Heterogenisation of Polyoxometalates and Other Metal-Based Complexes in Metal–Organic Frameworks: From Synthesis to Characterisation and Applications in Catalysis. *Chem Soc Rev* **2021**, *50* (10), 6152–6220. <https://doi.org/10.1039/D0CS00323A>.
- (192) Ma, X.; Liu, H.; Yang, W.; Mao, G.; Zheng, L.; Jiang, H. L. Modulating Coordination Environment of Single-Atom Catalysts and Their Proximity to Photosensitive Units for Boosting MOF Photocatalysis. *J Am Chem Soc* **2021**, *143* (31), 12220–12229. https://doi.org/10.1021/JACS.1C05032/SUPPL_FILE/JA1C05032_SI_001.PDF.
- (193) Zhou, Y.; Yan, B. Ratiometric Detection of Temperature Using Responsive Dual-Emissive MOF Hybrids. *J Mater Chem C Mater* **2015**, *3* (36), 9353–9358. <https://doi.org/10.1039/C5TC02004B>.
- (194) Viciano-Chumillas, M.; Mon, M.; Ferrando-Soria, J.; Corma, A.; Leyva-Pérez, A.; Armentano, D.; Pardo, E. Metal–Organic Frameworks as Chemical Nanoreactors: Synthesis and Stabilization of Catalytically Active Metal Species in Confined Spaces. *Acc Chem Res* **2020**, *53* (2), 520–531. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00609>.
- (195) Fortea-Pérez, F. R.; Mon, M.; Ferrando-Soria, J.; Boronat, M.; Leyva-Pérez, A.; Corma, A.; Herrera, J. M.; Osadchii, D.; Gascon, J.; Armentano, D.; Pardo, E. The MOF-Driven Synthesis of Supported Palladium Clusters with Catalytic Activity for Carbene-Mediated Chemistry. *Nature Materials* **2017**, *16* (7), 760–766. <https://doi.org/10.1038/nmat4910>.
- (196) Mon, M.; Rivero-Crespo, M. A.; Ferrando-Soria, J.; Vidal-Moya, A.; Boronat, M.; Leyva-Pérez, A.; Corma, A.; Hernández-Garrido, J. C.; López-Haro, M.; Calvino, J. J.; Ragazzon, G.; Credi, A.; Armentano, D.; Pardo, E. Synthesis of Densely Packaged, Ultrasmall Pt₂ Clusters within a Thioether-Functionalized MOF: Catalytic Activity in Industrial Reactions at Low Temperature. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57* (21), 6186–6191. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201801957>.

Chapitre I : Repères Bibliographiques

- (197) Li, B.; Leng, K.; Zhang, Y.; Dynes, J. J.; Wang, J.; Hu, Y.; Ma, D.; Shi, Z.; Zhu, L.; Zhang, D.; Sun, Y.; Chrzanowski, M.; Ma, S. Metal–Organic Framework Based upon the Synergy of a Brønsted Acid Framework and Lewis Acid Centers as a Highly Efficient Heterogeneous Catalyst for Fixed-Bed Reactions. *J Am Chem Soc* **2015**, *137* (12), 4243–4248. https://doi.org/10.1021/JACS.5B01352/SUPPL_FILE/JA5B01352_SI_001.PDF.
- (198) Mon, M.; Ferrando-Soria, J.; Grancha, T.; Fortea-Pérez, F. R.; Gascon, J.; Leyva-Pérez, A.; Armentano, D.; Pardo, E. Selective Gold Recovery and Catalysis in a Highly Flexible Methionine-Decorated Metal–Organic Framework. *J Am Chem Soc* **2016**, *138* (25), 7864–7867. <https://doi.org/10.1021/JACS.6B04635>.
- (199) Tejada-Serrano, M.; Mon, M.; Ross, B.; Gonell, F.; Ferrando-Soria, J.; Corma, A.; Leyva-Pérez, A.; Armentano, D.; Pardo, E. Isolated Fe(III)-O Sites Catalyze the Hydrogenation of Acetylene in Ethylene Flows under Front-End Industrial Conditions. *J Am Chem Soc* **2018**, *140* (28), 8827–8832. https://doi.org/10.1021/JACS.8B04669/SUPPL_FILE/JA8B04669_SI_002.CIF.
- (200) Wang, X.; Zhang, Y.; Chang, Z.; Huang, H.; Liu, X. T.; Xu, J.; Bu, X. H. Synergistically Directed Assembly of Aromatic Stacks Based Metal–Organic Frameworks by Donor–Acceptor and Coordination Interactions. *Chin J Chem* **2019**, *37* (9), 871–877. <https://doi.org/10.1002/CJOC.201900247>.
- (201) Zhao, B.; Li, N.; Wang, X.; Chang, Z.; Bu, X. H. Host–Guest Engineering of Coordination Polymers for Highly Tunable Luminophores Based on Charge Transfer Emissions. *ACS Appl Mater Interfaces* **2017**, *9* (3), 2662–2668. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.6B14554/SUPPL_FILE/AM6B14554_SI_003.CIF.
- (202) Zhang, D. S.; Gao, Q.; Chang, Z.; Liu, X. T.; Zhao, B.; Xuan, Z. H.; Hu, T. L.; Zhang, Y. H.; Zhu, J.; Bu, X. H. Rational Construction of Highly Tunable Donor–Acceptor Materials Based on a Crystalline Host–Guest Platform. *Advanced Materials* **2018**, *30* (50), 1804715. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201804715>.
- (203) Wang, Z.; Zhu, C. Y.; Mo, J. T.; Fu, P. Y.; Zhao, Y. W.; Yin, S. Y.; Jiang, J. J.; Pan, M.; Su, C. Y. White–Light Emission from Dual–Way Photon Energy Conversion in a Dye–Encapsulated Metal–Organic Framework. *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58* (29), 9752–9757. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201905186>.
- (204) Jia, Y. Y.; Yin, J. C.; Li, N.; Zhang, Y. H.; Feng, R.; Yao, Z. Q.; Bu, X. H. Crystalline–State Solvent: Metal–Organic Frameworks as a Platform for Intercepting Aggregation–Caused Quenching. *Chin J Chem* **2022**, *40* (5), 589–596. <https://doi.org/10.1002/CJOC.202100712>.
- (205) Sun, Z.; Khurshid, A.; Sohail, M.; Qiu, W.; Cao, D.; Su, S. J. Encapsulation of Dyes in Luminescent Metal–Organic Frameworks for White Light Emitting Diodes. *Nanomaterials 2021, Vol. 11, Page 2761* **2021**, *11* (10), 2761. <https://doi.org/10.3390/NANO11102761>.
- (206) Larsen, R. W.; Wojtas, L. Fixed Distance Photoinduced Electron Transfer between Fe and Zn Porphyrins Encapsulated within the Zn HKUST-1 Metal Organic Framework. *Dalton Transactions* **2015**, *44* (7), 2959–2963. <https://doi.org/10.1039/C4DT02685C>.
- (207) Gushchin, A. L.; Gomes Da Silva, A. M.; Ebrahimi, A.; Krivosudský, L. Metalloporphyrin Metal–Organic Frameworks: Eminent Synthetic Strategies and Recent Practical Exploitations. *Molecules 2022, Vol. 27, Page 4917* **2022**, *27* (15), 4917. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES27154917>.
- (208) Ling, P.; Lei, J.; Zhang, L.; Ju, H. Porphyrin–Encapsulated Metal–Organic Frameworks as Mimetic Catalysts for Electrochemical DNA Sensing via Allosteric Switch of Hairpin DNA. *Anal Chem* **2015**, *87* (7), 3957–3963. https://doi.org/10.1021/ACS.ANALCHEM.5B00001/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AC-2015-00001Y_0010.GIF.
- (209) Hu, J.; Xu, Q.; Wang, X.; Huang, X.; Zhou, C.; Ye, Y.; Zhang, L.; Pang, H. Charge–Transfer–Regulated Bimetal Ferrocene–Based Organic Frameworks for Promoting Electrocatalytic Oxygen Evolution. *Carbon Energy* **2023**, *5* (6), e315. <https://doi.org/10.1002/CEY2.315>.
- (210) Liu, S.; Xu, J.; Dai, E.; Qiu, J.; Liu, Y. Synthesis and Properties of Ferrocene Confined within UiO-67 MOFs. *Microporous and Mesoporous Materials* **2018**, *264*, 133–138. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2018.01.018>.

Chapitre I : Repères Bibliographiques

- (211) Ramu, A. G.; Choi, D. Synthesis of Water-Stable Ferrocene-Encapsulated Ni-MOF Nanoadsorbents for Enhanced Removal Capacity for Arsenites As(III) Ions at Neutral PH. *ACS ES&T Water* **2023**. <https://doi.org/10.1021/ACSESTWATER.3C00468>.
- (212) Martinez, V.; Karadeniz, B.; Biliškov, N.; Lončarić, I.; Muratović, S.; Žilić, D.; Avdoshenko, S. M.; Roslova, M.; Popov, A. A.; Užarević, K. Tunable Fulleretic Sodalite MOFs: Highly Efficient and Controllable Entrapment of C60 Fullerene via Mechanochemistry. *Chemistry of Materials* **2020**, *32* (24), 10628–10640. https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMMATER.0C03796/SUPPL_FILE/CM0C03796_SI_002.MP4.
- (213) Saura-Sanmartin, A.; Martinez-Cuezva, A.; Marin-Luna, M.; Bautista, D.; Berna, J. Effective Encapsulation of C60 by Metal–Organic Frameworks with Polyamide Macrocylic Linkers. *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60* (19), 10814–10819. <https://doi.org/10.1002/ANIE.202100996>.
- (214) Meng, H.; Zhao, C.; Nie, M.; Wang, C.; Wang, T. Changing the Hydrophobic MOF Pores through Encapsulating Fullerene C60 and Metallofullerene Sc3C2@C80. *Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123* (10), 6265–6269. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.8B11659/SUPPL_FILE/JP8B11659_SI_001.PDF.
- (215) Zhang, D.; Xu, Y.; Liu, Q.; Xia, Z. Encapsulation of CH3NH3PbBr3 Perovskite Quantum Dots in MOF-5 Microcrystals as a Stable Platform for Temperature and Aqueous Heavy Metal Ion Detection. *Inorg Chem* **2018**, *57* (8), 4613–4619. https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.8B00355/ASSET/IMAGES/MEDIUM/IC-2018-003557_0010.GIF.
- (216) Lv, W.; Li, L.; Xu, M.; Hong, J.; Tang, X.; Xu, L.; Wu, Y.; Zhu, R.; Chen, R.; Huang, W. Improving the Stability of Metal Halide Perovskite Quantum Dots by Encapsulation. *Advanced Materials* **2019**, *31* (28), 1900682. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201900682>.
- (217) 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. *Nature Chemistry* **2012**, *4* (4), 310–316. <https://doi.org/10.1038/nchem.1272>.
- (218) Lian, X.; Chen, Y. P.; Liu, T. F.; Zhou, H. C. Coupling Two Enzymes into a Tandem Nanoreactor Utilizing a Hierarchically Structured MOF. *Chem Sci* **2016**, *7* (12), 6969–6973. <https://doi.org/10.1039/C6SC01438K>.
- (219) Majewski, M. B.; Howarth, A. J.; Li, P.; Wasielewski, M. R.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Enzyme Encapsulation in Metal–Organic Frameworks for Applications in Catalysis. *CrystEngComm* **2017**, *19* (29), 4082–4091. <https://doi.org/10.1039/C7CE00022G>.
- (220) Liang, W.; Wied, P.; Carraro, F.; Sumbly, C. J.; Nidetzky, B.; Tsung, C. K.; Falcaro, P.; Doonan, C. J. Metal–Organic Framework-Based Enzyme Biocomposites. *Chem Rev* **2021**, *121* (3), 1077–1129. https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.0C01029/SUPPL_FILE/CROC01029_SI_008.MP4.
- (221) Mehta, J.; Bhardwaj, N.; Bhardwaj, S. K.; Kim, K. H.; Deep, A. Recent Advances in Enzyme Immobilization Techniques: Metal–Organic Frameworks as Novel Substrates. *Coord Chem Rev* **2016**, *322*, 30–40. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2016.05.007>.
- (222) Férey, C.; Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Millange, F.; Dutour, J.; Surblé, S.; Margiolaki, I. Chemistry: A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. *Science (1979)* **2005**, *309* (5743), 2040–2042. https://doi.org/10.1126/SCIENCE.1116275/SUPPL_FILE/FEREY-SOM.PDF.
- (223) Juan-Alcañiz, J.; Goesten, M.; Martinez-Joaristi, A.; Stavitski, E.; Petukhov, A. V.; Gascon, J.; Kapteijn, F. Live Encapsulation of a Keggin Polyanion in NH2-MIL-101(Al) Observed by in Situ Time Resolved X-Ray Scattering. *Chemical Communications* **2011**, *47* (30), 8578–8580. <https://doi.org/10.1039/C1CC12213D>.
- (224) Bromberg, L.; Su, X.; Hatton, T. A. Heteropolyacid-Functionalized Aluminum 2-Aminoterephthalate Metal–Organic Frameworks as Reactive Aldehyde Sorbents and Catalysts. *ACS Appl Mater Interfaces* **2013**, *5* (12), 5468–5477. https://doi.org/10.1021/AM400494Y/SUPPL_FILE/AM400494Y_SI_001.PDF.

Chapitre I : Repères Bibliographiques

- (225) Juan-Alcañiz, J.; Goesten, M. G.; Ramos-Fernandez, E. V.; Gascon, J.; Kapteijn, F. Towards Efficient Polyoxometalate Encapsulation in MIL-100(Cr): Influence of Synthesis Conditions. *New Journal of Chemistry* **2012**, *36* (4), 977–987. <https://doi.org/10.1039/C2NJ20587D>.
- (226) Micek-Ilnicka, A.; Gil, B. Heteropolyacid Encapsulation into the MOF: Influence of Acid Particles Distribution on Ethanol Conversion in Hybrid Nanomaterials. *Dalton Transactions* **2012**, *41* (40), 12624–12629. <https://doi.org/10.1039/C2DT31329D>.
- (227) Canioni, R.; Roch-Marchal, C.; Sécheresse, F.; Horcajada, P.; Serre, C.; Hardi-Dan, M.; Férey, G.; Grenèche, J. M.; Lefebvre, F.; Chang, J. S.; Hwang, Y. K.; Lebedev, O.; Turner, S.; Van Tendeloo, G. Stable Polyoxometalate Insertion within the Mesoporous Metal Organic Framework MIL-100(Fe). *J Mater Chem* **2011**, *21* (4), 1226–1233. <https://doi.org/10.1039/C0JM02381G>.
- (228) 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 and Mesoporous Materials* **2010**, *134* (1–3), 134–140. <https://doi.org/10.1016/J.MICROMESO.2010.05.018>.
- (229) Kuang, X.; Wu, X.; Yu, R.; Donahue, J. P.; Huang, J.; Lu, C. Z. Assembly of a Metal–Organic Framework by Sextuple Intercatenation of Discrete Adamantane-like Cages. *Nature Chemistry* **2010**, *2* (6), 461–465. <https://doi.org/10.1038/nchem.618>.
- (230) Sun, C. Y.; Liu, S. X.; Liang, D. D.; Shao, K. Z.; Ren, Y. H.; Su, Z. M. Highly Stable Crystalline Catalysts Based on a Microporous Metal–Organic Framework and Polyoxometalates. *J Am Chem Soc* **2009**, *131* (5), 1883–1888. https://doi.org/10.1021/JA807357R/SUPPL_FILE/JA807357R_SI_007.CIF.
- (231) Liu, H.; Gong, L. G.; Wang, C. X.; Wang, C. M.; Yu, K.; Zhou, B. Bin. {Cu₂SiW₁₂O₄₀}@HKUST-1 Synthesized by a One-Step Solution Method with Efficient Bifunctional Activity for Supercapacitors and the Oxygen Evolution Reaction. *J Mater Chem A Mater* **2021**, *9* (22), 13161–13169. <https://doi.org/10.1039/D1TA01503F>.
- (232) Lu, X.; Cheng, T.; Geletii, Y. V.; Bacsá, J.; Hill, C. L. Reactivity and Stability Synergism Directed by the Electron Transfer between Polyoxometalates and Metal–Organic Frameworks. *Catal Sci Technol* **2023**, *13* (17), 5094–5103. <https://doi.org/10.1039/D3CY00569K>.
- (233) Ye, Y.; Guo, W.; Wang, L.; Li, Z.; Song, Z.; Chen, J.; Zhang, Z.; Xiang, S.; Chen, B. Straightforward Loading of Imidazole Molecules into Metal–Organic Framework for High Proton Conduction. *J Am Chem Soc* **2017**, *139* (44), 15604–15607. https://doi.org/10.1021/JACS.7B09163/SUPPL_FILE/JA7B09163_SI_003.CIF.
- (234) Mustafa, D.; Silva, I. G. N.; Bajpe, S. R.; Martens, J. A.; Kirschhock, C. E. A.; Breyneert, E.; Brito, H. F. Eu@COK-16, a Host Sensitized, Hybrid Luminescent Metal–Organic Framework. *Dalton Transactions* **2014**, *43* (36), 13480–13484. <https://doi.org/10.1039/C4DT00899E>.
- (235) Bajpe, S. R.; Breyneert, E.; Martin-Calvo, A.; Mustafa, D.; Calero, S.; Kirschhock, C. E. A.; Martens, J. A. COK-16: A Cation-Exchanging Metal–Organic Framework Hybrid. *Chempluschem* **2013**, *78* (5), 402–406. <https://doi.org/10.1002/CPLU.201300080>.
- (236) Song, J.; Luo, Z.; Britt, D. K.; Furukawa, H.; Yaghi, O. M.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L. A Multiunit Catalyst with Synergistic Stability and Reactivity: A Polyoxometalate–Metal Organic Framework for Aerobic Decontamination. *J Am Chem Soc* **2011**, *133* (42), 16839–16846. https://doi.org/10.1021/JA203695H/SUPPL_FILE/JA203695H_SI_003.PDF.
- (237) Ma, F.; Liu, S.; Liang, D.; Ren, G.; Zhang, C.; Wei, F.; Su, Z. Hydrogen Adsorption in Polyoxometalate Hybrid Compounds Based on Porous Metal–Organic Frameworks. *Eur J Inorg Chem* **2010**, *2010* (24), 3756–3761. <https://doi.org/10.1002/EJIC.201000331>.
- (238) Wee, L. H.; Wiktor, C.; Turner, S.; Vanderlinden, W.; Janssens, N.; Bajpe, S. R.; Houthoofd, K.; Van Tendeloo, G.; De Feyter, S.; Kirschhock, C. E. A.; Martens, J. A. Copper Benzene Tricarboxylate Metal–Organic Framework with Wide Permanent Mesopores Stabilized by Keggin Polyoxometallate Ions. *J Am Chem Soc* **2012**, *134* (26), 10911–10919. https://doi.org/10.1021/JA302089W/SUPPL_FILE/JA302089W_SI_002.CIF.

Chapitre I : Repères Bibliographiques

- (239) Bajpe, S. R.; Breynaert, E.; Mustafa, D.; Jobbágy, M.; Maes, A.; Martens, J. A.; Kirschhock, C. E. A. Effect of Keggin Polyoxometalate on Cu(II) Speciation and Its Role in the Assembly of Cu₃(BTC)₂ Metal–Organic Framework. *J Mater Chem* **2011**, *21* (26), 9768–9771. <https://doi.org/10.1039/C1JM10947B>.
- (240) Bajpe, S. R.; Kirschhock, C. E. A.; Aerts, A.; Breynaert, E.; Absillis, G.; Parac-Vogt, T. N.; Giebeler, L.; Martens, J. A. Direct Observation of Molecular-Level Template Action Leading to Self-Assembly of a Porous Framework. *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16* (13), 3926–3932. <https://doi.org/10.1002/CHEM.200903239>.
- (241) Mustafa, D.; Breynaert, E.; Bajpe, S. R.; Martens, J. A.; Kirschhock, C. E. A. Stability Improvement of Cu₃(BTC)₂ Metal–Organic Frameworks under Steaming Conditions by Encapsulation of a Keggin Polyoxometalate. *Chemical Communications* **2011**, *47* (28), 8037–8039. <https://doi.org/10.1039/C1CC12341F>.
- (242) Kayaert, S.; Bajpe, S.; Masschaele, K.; Breynaert, E.; Kirschhock, C. E. A.; Martens, J. A. Direct Growth of Keggin Polyoxometalates Incorporated Copper 1,3,5-Benzenetricarboxylate Metal Organic Framework Films on a Copper Metal Substrate. *Thin Solid Films* **2011**, *519* (16), 5437–5440. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2011.03.012>.
- (243) Janssens, N.; Wee, L. H.; Bajpe, S.; Breynaert, E.; Kirschhock, C. E. A.; Martens, J. A. Recovery and Reuse of Heteropolyacid Catalyst in Liquid Reaction Medium through Reversible Encapsulation in Cu₃(BTC)₂ Metal–Organic Framework. *Chem Sci* **2012**, *3* (6), 1847–1850. <https://doi.org/10.1039/C2SC01102F>.
- (244) Maru, K.; Kalla, S.; Jangir, R. MOF/POM Hybrids as Catalysts for Organic Transformations. *Dalton Transactions* **2022**, *51* (32), 11952–11986. <https://doi.org/10.1039/D2DT01895K>.
- (245) Sun, J.; Abednatanzi, S.; Van Der Voort, P.; Liu, Y. Y.; Leus, K. POM@MOF Hybrids: Synthesis and Applications. *Catalysts* **2020**, *10* (5), 578. <https://doi.org/10.3390/CATAL10050578>.
- (246) Baldoví, J. J.; Coronado, E.; Gaita-Ariño, A.; Gamer, C.; Giménez-Marqués, M.; Mínguez Espallargas, G. A SIM-MOF: Three-Dimensional Organisation of Single-Ion Magnets with Anion-Exchange Capabilities. *Chemistry* **2014**, *20* (34), 10695–10702. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201402255>.
- (247) Salomon, W.; Lan, Y.; Rivière, E.; Yang, S.; Roch-Marchal, C.; Dolbecq, A.; Simonnet-Jégat, C.; Steunou, N.; Leclerc-Laronze, N.; Ruhlmann, L.; Mallah, T.; Wernsdorfer, W.; Mialane, P. Single-Molecule Magnet Behavior of Individual Polyoxometalate Molecules Incorporated within Biopolymer or Metal–Organic Framework Matrices. *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22* (19), 6564–6574. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201600202>.
- (248) Snee, P. T.; Somers, R. C.; Nair, G.; Zimmer, J. P.; Bawendi, M. G.; Nocera, D. G. A Ratiometric CdSe/ZnS Nanocrystal PH Sensor. *J Am Chem Soc* **2006**, *128* (41), 13320–13321. https://doi.org/10.1021/JA0618999/SUPPL_FILE/JA0618999SI20060911_094901.PDF.
- (249) Shi, W.; Li, X.; Ma, H. A Tunable Ratiometric PH Sensor Based on Carbon Nanodots for the Quantitative Measurement of the Intracellular PH of Whole Cells. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51* (26), 6432–6435. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201202533>.
- (250) Nie, H.; Li, M.; Li, Q.; Liang, S.; Tan, Y.; Sheng, L.; Shi, W.; Zhang, S. X. A Carbon Dots with Continuously Tunable Full-Color Emission and Their Application in Ratiometric PH Sensing. *Chemistry of Materials* **2014**, *26* (10), 3104–3112. https://doi.org/10.1021/CM5003669/SUPPL_FILE/CM5003669_SI_001.PDF.
- (251) Wang, Y.; Zhang, C.; Chen, X.; Yang, B.; Yang, L.; Jiang, C.; Zhang, Z. Ratiometric Fluorescent Paper Sensor Utilizing Hybrid Carbon Dots–Quantum Dots for the Visual Determination of Copper Ions. *Nanoscale* **2016**, *8* (11), 5977–5984. <https://doi.org/10.1039/C6NR00430J>.
- (252) Sharma, H.; Kaur, N.; Singh, A.; Kuwar, A.; Singh, N. Optical Chemosensors for Water Sample Analysis. *J Mater Chem C Mater* **2016**, *4* (23), 5154–5194. <https://doi.org/10.1039/C6TC00605A>.
- (253) Priyadarshini, E.; Pradhan, N. Gold Nanoparticles as Efficient Sensors in Colorimetric Detection of Toxic Metal Ions: A Review. *Sens Actuators B Chem* **2017**, *238*, 888–902. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2016.06.081>.

Chapitre I : Repères Bibliographiques

- (254) Dong, Y.; Cai, J.; Fang, Q.; You, X.; Chi, Y. Dual-Emission of Lanthanide Metal-Organic Frameworks Encapsulating Carbon-Based Dots for Ratiometric Detection of Water in Organic Solvents. *Anal Chem* **2016**, *88* (3), 1748–1752. https://doi.org/10.1021/ACS.ANALCHEM.5B03974/SUPPL_FILE/AC5B03974_SI_001.PDF.
- (255) Yan, X.; Li, H.; Han, X.; Su, X. A Ratiometric Fluorescent Quantum Dots Based Biosensor for Organophosphorus Pesticides Detection by Inner-Filter Effect. *Biosens Bioelectron* **2015**, *74*, 277–283. <https://doi.org/10.1016/J.BIOS.2015.06.020>.
- (256) Wang, X.; Yu, S.; Liu, W.; Fu, L.; Wang, Y.; Li, J.; Chen, L. Molecular Imprinting Based Hybrid Ratiometric Fluorescence Sensor for the Visual Determination of Bovine Hemoglobin. *ACS Sens* **2018**, *3* (2), 378–385. https://doi.org/10.1021/ACSSENSORS.7B00804/SUPPL_FILE/SE7B00804_SI_001.PDF.
- (257) Gill, R.; Bahshi, L.; Freeman, R.; Willner, I. Optical Detection of Glucose and Acetylcholine Esterase Inhibitors by H₂O₂-Sensitive CdSe/ZnS Quantum Dots. *Angewandte Chemie* **2008**, *120* (9), 1700–1703. <https://doi.org/10.1002/ANGE.200704794>.
- (258) Noor, M. O.; Shahmuradyan, A.; Krull, U. J. Paper-Based Solid-Phase Nucleic Acid Hybridization Assay Using Immobilized Quantum Dots as Donors in Fluorescence Resonance Energy Transfer. *Anal Chem* **2013**, *85* (3), 1860–1867. https://doi.org/10.1021/AC3032383/SUPPL_FILE/AC3032383_SI_001.PDF.
- (259) Liu, F.; Wu, T.; Cao, J.; Cui, S.; Yang, Z.; Qiang, X.; Sun, S.; Song, F.; Fan, J.; Wang, J.; Peng, X. Ratiometric Detection of Viscosity Using a Two-Photon Fluorescent Sensor. *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19* (5), 1548–1553. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201202646>.
- (260) Peng, X.; Yang, Z.; Wang, J.; Fan, J.; He, Y.; Song, F.; Wang, B.; Sun, S.; Qu, J.; Qi, J.; Yan, M. Fluorescence Ratiometry and Fluorescence Lifetime Imaging: Using a Single Molecular Sensor for Dual Mode Imaging of Cellular Viscosity. *J Am Chem Soc* **2011**, *133* (17), 6626–6635. https://doi.org/10.1021/JA1104014/SUPPL_FILE/JA1104014_SI_001.PDF.
- (261) Yang, L.; Song, Y.; Wang, L. Multi-Emission Metal–Organic Framework Composites for Multicomponent Ratiometric Fluorescence Sensing: Recent Developments and Future Challenges. *J Mater Chem B* **2020**, *8* (16), 3292–3315. <https://doi.org/10.1039/C9TB01931F>.
- (262) Chen, L.; Liu, D.; Peng, J.; Du, Q.; He, H. Ratiometric Fluorescence Sensing of Metal–Organic Frameworks: Tactics and Perspectives. *Coord Chem Rev* **2020**, *404*, 213113. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2019.213113>.
- (263) Wu, S.; Min, H.; Shi, W.; Cheng, P. Multicenter Metal–Organic Framework-Based Ratiometric Fluorescent Sensors. *Advanced Materials* **2020**, *32* (3), 1805871. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201805871>.
- (264) Li, Y. Temperature and Humidity Sensors Based on Luminescent Metal–Organic Frameworks. *Polyhedron* **2020**, *179*, 114413. <https://doi.org/10.1016/J.POLY.2020.114413>.
- (265) Qin, Y.; Bai, Y.; Huang, P.; Wu, F. Y. Dual-Emission Carbon Dots for Ratiometric Fluorescent Water Sensing, Relative Humidity Sensing, and Anticounterfeiting Applications. *ACS Appl Nano Mater* **2021**, *4* (10), 10674–10681. https://doi.org/10.1021/ACSANM.1C02148/SUPPL_FILE/AN1C02148_SI_001.PDF.
- (266) Wang, J.; Li, Y.; Jiang, M.; Liu, Y.; Zhang, L.; Wu, P. A Highly Chemically Stable Metal–Organic Framework as a Luminescent Probe for the Regenerable Ratiometric Sensing of PH. *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22* (37), 13023–13027. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201602974>.
- (267) Wang, J.; Li, Y.; Jiang, M.; Liu, Y.; Zhang, L.; Wu, P. A Highly Chemically Stable Metal–Organic Framework as a Luminescent Probe for the Regenerable Ratiometric Sensing of PH. *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22* (37), 13023–13027. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201602974>.
- (268) Hao, J.; Liu, F.; Liu, N.; Zeng, M.; Song, Y.; Wang, L. Ratiometric Fluorescent Detection of Cu²⁺ with Carbon Dots Chelated Eu-Based Metal–Organic Frameworks. *Sens Actuators B Chem* **2017**, *245*, 641–647. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2017.02.029>.
- (269) Hu, R.; Zhang, X.; Chi, K. N.; Yang, T.; Yang, Y. H. Bifunctional MOFs-Based Ratiometric Electrochemical Sensor for Multiplex Heavy Metal Ions. *ACS Appl Mater Interfaces* **2020**, *12* (27), 30770–30778. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.0C06291/SUPPL_FILE/AM0C06291_SI_001.PDF.

Chapitre I : Repères Bibliographiques

- (270) Wang, F.; Han, Y.; Gu, N. Cell Temperature Measurement for Biometabolism Monitoring. *ACS Sens* **2021**, *6* (2), 290–302. https://doi.org/10.1021/ACSSENSORS.0C01837/ASSET/IMAGES/MEDIUM/SE0C01837_0010.GIF.
- (271) Li, R.; Xu, F. F.; Gong, Z. L.; Zhong, Y. W. Thermo-Responsive Light-Emitting Metal Complexes and Related Materials. *Inorg Chem Front* **2020**, *7* (18), 3258–3281. <https://doi.org/10.1039/D0QI00779J>.
- (272) Bednarkiewicz, A.; Marciniak, L.; Carlos, L. D.; Jaque, D. Standardizing Luminescence Nanothermometry for Biomedical Applications. *Nanoscale* **2020**, *12* (27), 14405–14421. <https://doi.org/10.1039/D0NR03568H>.
- (273) Cui, Y.; Xu, H.; Yue, Y.; Guo, Z.; Yu, J.; Chen, Z.; Gao, J.; Yang, Y.; Qian, G.; Chen, B. A Luminescent Mixed-Lanthanide Metal-Organic Framework Thermometer. *J Am Chem Soc* **2012**, *134* (9), 3979–3982. https://doi.org/10.1021/JA2108036/SUPPL_FILE/JA2108036_SI_003.CIF.
- (274) Rocha, J.; Brites, C. D. S.; Carlos, L. D. Lanthanide Organic Framework Luminescent Thermometers. *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22* (42), 14782–14795. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201600860>.
- (275) Amiaud, T.; Jubera, V.; Serier-Brault, H. A New Highly Sensitive Cryogenic Luminescent MOF Thermometer Built with Pyromellitic Acid. *J Mater Chem C Mater* **2023**, *11* (32), 10951–10956. <https://doi.org/10.1039/D3TC02125D>.
- (276) Zhang, Y.; Gutiérrez, M.; Chaudhari, A. K.; Tan, J. C. Dye-Encapsulated Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF-71) for Fluorochromic Sensing of Pressure, Temperature, and Volatile Solvents. *ACS Appl Mater Interfaces* **2020**, *12* (33), 37477–37488. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.0C10257/SUPPL_FILE/AMOC10257_SI_001.PDF.
- (277) Zhou, Y.; Zhang, D.; Zeng, J.; Gan, N.; Cuan, J. A Luminescent Lanthanide-Free MOF Nanohybrid for Highly Sensitive Ratiometric Temperature Sensing in Physiological Range. *Talanta* **2018**, *181*, 410–415. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2018.01.024>.
- (278) Gutiérrez, M.; Zhang, Y.; Tan, J. C. Confinement of Luminescent Guests in Metal-Organic Frameworks: Understanding Pathways from Synthesis and Multimodal Characterization to Potential Applications of LG@MOF Systems. *Chem Rev* **2022**, *122* (11), 10438–10483. https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.1C00980/ASSET/IMAGES/LARGE/CR1C00980_0034.JPEG.
- (279) Kaczmarek, A. M. Eu³⁺/Tb³⁺ and Dy³⁺ POM@MOFs and 2D Coordination Polymers Based on Pyridine-2,6-Dicarboxylic Acid for Ratiometric Optical Temperature Sensing. *J Mater Chem C Mater* **2018**, *6* (22), 5916–5925. <https://doi.org/10.1039/C8TC01062E>.
- (280) Salomon, W.; Dolbecq, A.; Roch-Marchal, C.; Paille, G.; Dessapt, R.; Mialane, P.; Serier-Brault, H. A Multifunctional Dual-Luminescent Polyoxometalate@Metal-Organic Framework EuW10@UiO-67 Composite as Chemical Probe and Temperature Sensor. *Front Chem* **2018**, *6*, 410815. <https://doi.org/10.3389/FCHEM.2018.00425/BIBTEX>.
- (281) J. Friteeche. Ueber Die Festen Kohlenwasserstoffe Des Steinkohlentheem. *Bull Acad Imper Sci Petersbrg* **1866**, *9*, 406–419.
- (282) Dattler, D.; Fuks, G.; Heiser, J.; Moulin, E.; Perrot, A.; Yao, X.; Giuseppone, N. Design of Collective Motions from Synthetic Molecular Switches, Rotors, and Motors. *Chem Rev* **2020**, *120* (1), 310–433. https://doi.org/10.1021/ACS.CHEMREV.9B00288/ASSET/IMAGES/LARGE/CR9B00288_0043.JPEG.
- (283) Feringa, B. L. The Art of Building Small: From Molecular Switches to Molecular Motors. *Journal of Organic Chemistry* **2007**, *72* (18), 6635–6652. https://doi.org/10.1021/JO070394D/ASSET/IMAGES/LARGE/JO-2007-00394D_0029.JPEG.
- (284) Roke, D.; Stuckhardt, C.; Danowski, W.; Wezenberg, S. J.; Feringa, B. L. Light-Gated Rotation in a Molecular Motor Functionalized with a Dithienylethene Switch. *Angewandte Chemie* **2018**, *130* (33), 10675–10679. <https://doi.org/10.1002/ANGE.201802392>.
- (285) Tällberg, R.; Jelle, B. P.; Loonen, R.; Gao, T.; Hamdy, M. Comparison of the Energy Saving Potential of Adaptive and Controllable Smart Windows: A State-of-the-Art Review and Simulation Studies of Thermochromic, Photochromic and Electrochromic Technologies. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2019**, *200*, 109828. <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2019.02.041>.

Chapitre I : Repères Bibliographiques

- (286) Wang, Y.; Runnerstrom, E. L.; Milliron, D. J. Switchable Materials for Smart Windows. <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-080615-034647> **2016**, 7, 283–304. <https://doi.org/10.1146/ANNUREV-CHEMBIOENG-080615-034647>.
- (287) Ke, Y.; Chen, J.; Lin, G.; Wang, S.; Zhou, Y.; Yin, J.; Lee, P. S.; Long, Y. Smart Windows: Electro-, Thermo-, Mechano-, Photochromics, and Beyond. *Adv Energy Mater* **2019**, 9 (39), 1902066. <https://doi.org/10.1002/AENM.201902066>.
- (288) Wang, L.; Liu, Y.; Zhan, X.; Luo, D.; Sun, X. Photochromic Transparent Wood for Photo-Switchable Smart Window Applications. *J Mater Chem C Mater* **2019**, 7 (28), 8649–8654. <https://doi.org/10.1039/C9TC02076D>.
- (289) Yuan, W.; Sun, L.; Tang, H.; Wen, Y.; Jiang, G.; Huang, W.; Jiang, L.; Song, Y.; Tian, H.; Zhu, D. A Novel Thermally Stable Spiroanthoxazine and Its Application in Rewritable High Density Optical Data Storage. *Advanced Materials* **2005**, 17 (2), 156–160. <https://doi.org/10.1002/adma.200400953>.
- (290) Parthenopoulos, D. A.; Rentzepis, P. M. Three-Dimensional Optical Storage Memory. *Science (1979)* **1989**, 245 (4920), 843–845. <https://doi.org/10.1126/SCIENCE.245.4920.843>.
- (291) Parthenopoulos, D. A.; Rentzepis, P. M. Two-photon Volume Information Storage in Doped Polymer Systems. *J Appl Phys* **1990**, 68 (11), 5814–5818. <https://doi.org/10.1063/1.346953>.
- (292) Dvornikov, A. S.; Walker, E. P.; Rentzepis, P. M. Two-Photon Three-Dimensional Optical Storage Memory. *Journal of Physical Chemistry A* **2009**, 113 (49), 13633–13644. https://doi.org/10.1021/JP905655Z/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JP-2009-05655Z_0030.GIF.
- (293) Hartley, G. S. The Cis-Form of Azobenzene. *Nature 1937 140:3537* **1937**, 140 (3537), 281–281. <https://doi.org/10.1038/140281a0>.
- (294) Ovalle, M.; Kathan, M.; Toyoda, R.; Stindt, C. N.; Crespi, S.; Feringa, B. L. Light-Fueled Transformations of a Dynamic Cage-Based Molecular System. *Angewandte Chemie International Edition* **2023**, 62 (9), e202214495. <https://doi.org/10.1002/ANIE.202214495>.
- (295) Irie, M.; Mohri, M. Thermally Irreversible Photochromic Systems. Reversible Photocyclization of Diarylethene Derivatives. *Journal of Organic Chemistry* **1988**, 53 (4), 803–808. https://doi.org/10.1021/JO00239A022/ASSET/JO00239A022.FP.PNG_V03.
- (296) Zheng, K.; Han, S.; Zeng, X.; Wu, Y.; Song, S.; Zhang, H.; Liu, X. Rewritable Optical Memory Through High-Registry Orthogonal Upconversion. *Advanced Materials* **2018**, 30 (30), 1801726. <https://doi.org/10.1002/ADMA.201801726>.
- (297) Pu, S. Z.; Sun, Q.; Fan, C. Bin; Wang, R. J.; Liu, G. Recent Advances in Diarylethene-Based Multi-Responsive Molecular Switches. *J Mater Chem C Mater* **2016**, 4 (15), 3075–3093. <https://doi.org/10.1039/C6TC00110F>.
- (298) Pu, S.; Tang, H.; Chen, B.; Xu, J.; Huang, W. Photochromic Diarylethene for Two-Photon 3D Optical Storage. *Mater Lett* **2006**, 60 (29–30), 3553–3557. <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2006.03.050>.
- (299) Heiligman-Rim, R.; Hirshberg, Y.; Fischer, E. 29. Photochromism in Some Spiropyranes. Part III. The Extent of Phototransformation. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1961**, No. 0, 156–163. <https://doi.org/10.1039/JR9610000156>.
- (300) Hirshberg, Y.; Fischer, E. Photochromism and Reversible Multiple Internal Transitions in Some SpiroPyranes at Low Temperatures. Part II. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1954**, No. 0, 3129–3137. <https://doi.org/10.1039/JR9540003129>.
- (301) Hirshberg, Y.; Fischer, E. Photochromism and Reversible Multiple Internal Transitions in Some Spiropyranes at Low Temperatures. Part I. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1954**, No. 0, 297–303. <https://doi.org/10.1039/JR9540000297>.
- (302) Hirshberg, Y. Reversible Formation and Eradication of Colors by Irradiation at Low Temperatures. A Photochemical Memory Model. *J Am Chem Soc* **1956**, 78 (10), 2304–2312. https://doi.org/10.1021/JA01591A075/ASSET/JA01591A075.FP.PNG_V03.

Chapitre I : Repères Bibliographiques

- (303) Lenoble, C.; Becker, R. S. Photophysics, Photochemistry and Kinetics of Indolinospiropyran Derivatives and an Indolinothiospiropyran. *Journal of Photochemistry* **1986**, *34* (1), 83–88. [https://doi.org/10.1016/0047-2670\(86\)87054-X](https://doi.org/10.1016/0047-2670(86)87054-X).
- (304) Krysanov, S. A.; Alfimov, M. V. Ultrafast Formation of Transients in Spiropyran Photochromism. *Chem Phys Lett* **1982**, *91* (1), 77–80. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(82\)87037-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(82)87037-1).
- (305) Minkin, V. I. Photo-, Thermo-, Solvato-, and Electrochromic Spiroheterocyclic Compounds. *Chem Rev* **2004**, *104* (5), 2751–2776. <https://doi.org/10.1021/CR020088U/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR020088UH00027.GIF>.
- (306) Kortekaas, L.; Browne, W. R. The Evolution of Spiropyran: Fundamentals and Progress of an Extraordinarily Versatile Photochrome. *Chem Soc Rev* **2019**, *48* (12), 3406–3424. <https://doi.org/10.1039/C9CS00203K>.
- (307) Funasako, Y.; Miyazaki, H.; Sasaki, T.; Goshima, K.; Inokuchi, M. Synthesis, Photochromic Properties, and Crystal Structures of Salts Containing a Pyridinium-Fused Spiropyran: Positive and Negative Photochromism in the Solution and Solid State. *Journal of Physical Chemistry B* **2020**, *124* (33), 7251–7257. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCB.0C04994/SUPPL_FILE/JPOC04994_SI_001.PDF.
- (308) Hobley, J.; Malatesta, V.; Millini, R.; Montanarib, L.; Neil Parker, W. O. *Proton Exchange and Isomerisation Reactions of Photochromic and Reverse Photochromic Spiro-Pyrans and Their Merocyanine Forms*.
- (309) Berkovic, G.; Krongauz, V.; Weiss, V. Spiropyrans and Spirooxazines for Memories and Switches. *Chem Rev* **2000**, *100* (5), 1741–1753. <https://doi.org/10.1021/CR9800715/ASSET/IMAGES/LARGE/CR9800715F00007.JPEG>.
- (310) Dvornikov, A. S.; Rentzepis, P. M. Accessing 3D Memory Information by Means of Nonlinear Absorption. *Opt Commun* **1995**, *119* (3–4), 341–346. [https://doi.org/10.1016/0030-4018\(95\)00338-9](https://doi.org/10.1016/0030-4018(95)00338-9).
- (311) Keyvan Rad, J.; Balzade, Z.; Mahdavian, A. R. Spiropyran-Based Advanced Photoswitchable Materials: A Fascinating Pathway to the Future Stimuli-Responsive Devices. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2022**, *51*, 100487. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2022.100487>.
- (312) Boelke, J.; Hecht, S. Designing Molecular Photoswitches for Soft Materials Applications. *Adv Opt Mater* **2019**, *7* (16), 1900404. <https://doi.org/10.1002/ADOM.201900404>.
- (313) Volarić, J.; Szymanski, W.; Simeth, N. A.; Feringa, B. L. Molecular Photoswitches in Aqueous Environments. *Chem Soc Rev* **2021**, *50* (22), 12377–12449. <https://doi.org/10.1039/D0CS00547A>.
- (314) Yuan, J.; Yuan, Y.; Tian, X.; Wang, H.; Liu, Y.; Feng, R. Photoswitchable Boronic Acid Derived Salicylidenehydrazone Enabled by Photochromic Spirooxazine and Fulgide Moieties: Multiple Responses of Optical Absorption, Fluorescence Emission, and Quadratic Nonlinear Optics. *Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123* (49), 29838–29855. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.9B08050/SUPPL_FILE/JP9B08050_SI_001.PDF.
- (315) Klajn, R. Spiropyran-Based Dynamic Materials. *Chem Soc Rev* **2013**, *43* (1), 148–184. <https://doi.org/10.1039/C3CS60181A>.
- (316) Ali, A. A.; Kharbush, R.; Kim, Y. Chemo- and Biosensing Applications of Spiropyran and Its Derivatives - A Review. *Anal Chim Acta* **2020**, *1110*, 199–223. <https://doi.org/10.1016/J.ACA.2020.01.057>.
- (317) Nori, Y. C. Photochromism of Spiroindolinonaphthoxazine. I. Photophysical Properties.
- (318) Yamase, T. Photo- and Electrochromism of Polyoxometalates and Related Materials. *Chem Rev* **1998**, *98* (1), 307–325. <https://doi.org/10.1021/CR9604043/ASSET/IMAGES/LARGE/CR9604043F00019.JPEG>.
- (319) Sun, N.; Wu, A.; Yu, Y.; Gao, X.; Zheng, L. Polyoxometalate-Based Photochromic Supramolecular Hydrogels with Highly Ordered Spherical and Cylindrical Micellar Nanostructures. *Chemistry – A European Journal* **2019**, *25* (24), 6203–6211. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201900478>.
- (320) Coué, V.; Dessapt, R.; Bujoli-Doeuff, M.; Evain, M.; Jobic, S. Synthesis, Characterization, and Photochromic Properties of Hybrid Organic-Inorganic Materials Based on Molybdate, DABCO, and Piperazine. *Inorg Chem* **2007**, *46* (7), 2824–2835. https://doi.org/10.1021/IC0621502/SUPPL_FILE/IC0621502SI20070130_020743.PDF.

Chapitre I : Repères Bibliographiques

- (321) Dessapt, R.; Collet, M.; Coué, V.; Bujoli-Doeuff, M.; Jobic, S.; Lee, C.; Whangbo, M. H. Kinetics of Coloration in Photochromic Organoammonium Polyoxomolybdates. *Inorg Chem* **2009**, *48* (2), 574–580. https://doi.org/10.1021/IC8013865/SUPPL_FILE/IC8013865_SI_001.PDF.
- (322) Dessapt, R.; Gabard, M.; Bujoli-Doeuff, M.; Deniard, P.; Jobic, S. Smart Heterostructures for Tailoring the Optical Properties of Photochromic Hybrid Organic-Inorganic Polyoxometalates. *Inorg Chem* **2011**, *50* (18), 8790–8796. https://doi.org/10.1021/IC200653D/SUPPL_FILE/IC200653D_SI_002.CIF.
- (323) El Moll, H.; Dolbecq, A.; Mbomekalle, I. M.; Marrot, J.; Deniard, P.; Dessapt, R.; Mialane, P. Tuning the Photochromic Properties of Molybdenum Bisphosphonate Polyoxometalates. *Inorg Chem* **2012**, *51* (4), 2291–2302. https://doi.org/10.1021/IC202299D/SUPPL_FILE/IC202299D_SI_002.CIF.
- (324) Compain, J. D.; Deniard, P.; Dessapt, R.; Dolbecq, A.; Oms, O.; Sécheresse, F.; Marrot, J.; Mialane, P. Functionalized Polyoxometalates with Intrinsic Photochromic Properties and Their Association with Spiropyran Cations. *Chemical Communications* **2010**, *46* (41), 7733–7735. <https://doi.org/10.1039/C0CC02533J>.
- (325) Liu, J. J.; Hong, Y. J.; Guan, Y. F.; Lin, M. J.; Huang, C. C.; Dai, W. X. Lone Pair– π Interaction-Induced Generation of Non-Interpenetrated and Photochromic Cuboid 3-D Naphthalene Diimide Coordination Networks. *Dalton Transactions* **2014**, *44* (2), 653–658. <https://doi.org/10.1039/C4DT03124E>.
- (326) Liu, J. J.; Wang, Y.; Lin, M. J.; Huang, C. C.; Dai, W. X. Photogeneration of Two Reduction-Active Charge-Separated States in a Hybrid Crystal of Polyoxometalates and Naphthalene Diimides. *Dalton Transactions* **2014**, *44* (2), 484–487. <https://doi.org/10.1039/C4DT03029J>.
- (327) Liu, J. J.; Wang, Y.; Hong, Y. J.; Lin, M. J.; Huang, C. C.; Dai, W. X. A Photochromic Naphthalene Diimide Coordination Network Sensitized by Polyoxometalates. *Dalton Transactions* **2014**, *43* (48), 17908–17911. <https://doi.org/10.1039/C4DT02641A>.
- (328) Liao, J. Z.; Wu, C.; Wu, X. Y.; Deng, S. Q.; Lu, C. Z. Exceptional Photosensitivity of a Polyoxometalate-Based Charge-Transfer Hybrid Material. *Chemical Communications* **2016**, *52* (46), 7394–7397. <https://doi.org/10.1039/C6CC02711C>.
- (329) Liao, J. Z.; Zhang, H. L.; Wang, S. S.; Yong, J. P.; Wu, X. Y.; Yu, R.; Lu, C. Z. Multifunctional Radical-Doped Polyoxometalate-Based Host-Guest Material: Photochromism and Photocatalytic Activity. *Inorg Chem* **2015**, *54* (9), 4345–4350. https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.5B00041/SUPPL_FILE/IC5B00041_SI_002.CIF.
- (330) Li, L.; Yu, Y.-T.; Zhang, N.-N.; Li, S.-H.; Zeng, J.-G.; Hua, Y.; Zhang, H. Polyoxometalate (POM)-Based Crystalline Hybrid Photochromic Materials. *Coord Chem Rev* **2024**, *500*, 215526. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2023.215526>.
- (331) Li, L.; Hua, Y.; Guo, Y.; Zhang, G. S.; Li, X. N.; Zhang, H. Viologen as a Colour Modulator in Photochromism of Polyoxomolybdate–Viologen Hybrids. *Eur J Inorg Chem* **2018**, *2018* (33), 3757–3760. <https://doi.org/10.1002/EJIC.201800671>.
- (332) Li, L.; Zou, Y. C.; Hua, Y.; Li, X. N.; Wang, Z. H.; Zhang, H. Polyoxometalate–Viologen Photochromic Hybrids for Rapid Solar Ultraviolet Light Detection, Photoluminescence-Based UV Probing and Inkless and Erasable Printing. *Dalton Transactions* **2019**, *49* (1), 89–94. <https://doi.org/10.1039/C9DT04116H>.
- (333) Li, L.; Wang, J. R.; Hua, Y.; Guo, Y.; Fu, C.; Sun, Y. N.; Zhang, H. “Reversible” Photochromism of Polyoxomolybdate–Viologen Hybrids without the Need for Proton Transfer. *J Mater Chem C Mater* **2018**, *7* (1), 38–42. <https://doi.org/10.1039/C8TC03172J>.
- (334) Xu, J.; Volfova, H.; Mulder, R. J.; Goerigk, L.; Bryant, G.; Riedle, E.; Ritchie, C. Visible-Light-Driven “on”/“Off” Photochromism of a Polyoxometalate Diarylethene Coordination Complex. *J Am Chem Soc* **2018**, *140* (33), 10482–10487. https://doi.org/10.1021/JACS.8B04900/SUPPL_FILE/JA8B04900_SI_001.PDF.
- (335) Choudhari, M.; Xu, J.; McKay, A. I.; Guerrin, C.; Forsyth, C.; Ma, H. Z.; Goerigk, L.; O’Hair, R. A. J.; Bonnefont, A.; Ruhlmann, L.; Aloise, S.; Ritchie, C. A Photo-Switchable Molecular Capsule: Sequential Photoinduced Processes. *Chem Sci* **2022**, *13* (46), 13732–13740. <https://doi.org/10.1039/D2SC04613J>.

Chapitre I : Repères Bibliographiques

- (336) Chen, W.; Ma, D.; Yan, J.; Boyd, T.; Cronin, L.; Long, D. L.; Song, Y. F. 0D to 1D Switching of Hybrid Polyoxometalate Assemblies at the Nanoscale by Using Molecular Control. *Chempluschem* **2013**, *78* (10), 1226–1229. <https://doi.org/10.1002/CPLU.201300244>.
- (337) Guo, Y.; Gong, Y.; Yu, Z.; Gao, Y.; Yu, L. Rational Design of Photo-Responsive Supramolecular Nanostructures Based on an Azobenzene-Derived Surfactant-Encapsulated Polyoxometalate Complex. *RSC Adv* **2016**, *6* (18), 14468–14473. <https://doi.org/10.1039/C5RA27351J>.
- (338) Li, H.; Jiang, F.; Zhang, G.; Li, B.; Wu, L. Cyclodextrin-/Photoisomerization-Modulated Assembly and Disassembly of an Azobenzene-Grafted Polyoxometalate Cluster. *Dalton Transactions* **2019**, *48* (16), 5168–5175. <https://doi.org/10.1039/C8DT05146A>.
- (339) Guo, Y.; Gong, Y.; Gao, Y.; Xiao, J.; Wang, T.; Yu, L. Multi-Stimuli Responsive Supramolecular Structures Based on Azobenzene Surfactant-Encapsulated Polyoxometalate. *Langmuir* **2016**, *32* (36), 9293–9300. https://doi.org/10.1021/ACS.LANGMUIR.6B02539/SUPPL_FILE/LA6B02539_SI_001.PDF.
- (340) Wang, J.; Lin, C. G.; Zhang, J.; Wei, J.; Song, Y. F.; Guo, J. Polyoxometalate-Based Organic–Inorganic Hybrids for Stabilization and Optical Switching of the Liquid Crystal Blue Phase. *J Mater Chem C Mater* **2015**, *3* (16), 4179–4187. <https://doi.org/10.1039/C5TC00395D>.
- (341) Mialane, P.; Zhang, G.; Mbomekalle, I. M.; Yu, P.; Compain, J. D.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Sécheresse, F.; Keita, B.; Nadjo, L. Dual Photochromic/Electrochromic Compounds Based On Cationic Spiropyran and Polyoxometalates. *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16* (19), 5572–5576. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201000062>.
- (342) S. Bénard, P. Y. New Spiropyran Showing Crystalline-State Photochromism. *Advanced Materials* **2000**, *12* (1), 48–50.
- (343) Hakouk, K.; Oms, O.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Saad, A.; Mialane, P.; El Bekkachi, H.; Jobic, S.; Deniard, P.; Dessapt, R. New Photoresponsive Charge-Transfer Spiropyran/Polyoxometalate Assemblies with Highly Tunable Optical Properties. *J Mater Chem C Mater* **2014**, *2* (9), 1628–1641. <https://doi.org/10.1039/C3TC31992J>.
- (344) Menet, C.; Serier-Brault, H.; Oms, O.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Saad, A.; Mialane, P.; Jobic, S.; Deniard, P.; Dessapt, R. Influence of Electronic vs. Steric Factors on the Solid-State Photochromic Performances of New Polyoxometalate/Spirooxazine and Spiropyran Hybrid Materials. *RSC Adv* **2015**, *5* (97), 79635–79643. <https://doi.org/10.1039/C5RA15860E>.
- (345) Oms, O.; Hakouk, K.; Dessapt, R.; Deniard, P.; Jobic, S.; Dolbecq, A.; Palacin, T.; Nadjo, L.; Keita, B.; Marrot, J.; Mialane, P. Photo- and Electrochromic Properties of Covalently Connected Symmetrical and Unsymmetrical Spiropyran–Polyoxometalate Dyads. *Chemical Communications* **2012**, *48* (99), 12103–12105. <https://doi.org/10.1039/C2CC35376H>.
- (346) Saad, A.; Oms, O.; Dolbecq, A.; Menet, C.; Dessapt, R.; Serier-Brault, H.; Allard, E.; Baczkko, K.; Mialane, P. A High Fatigue Resistant, Photoswitchable Fluorescent Spiropyran–Polyoxometalate–BODIPY Single-Molecule. *Chemical Communications* **2015**, *51* (89), 16088–16091. <https://doi.org/10.1039/C5CC06217A>.
- (347) Chu, Y.; Saad, A.; Yin, P.; Wu, J.; Oms, O.; Dolbecq, A.; Mialane, P.; Liu, T. Light- and Solvent-Controlled Self-Assembly Behavior of Spiropyran–Polyoxometalate–Alkyl Hybrid Molecules. *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22* (33), 11756–11762. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201601173>.
- (348) Bazzan, I.; Bolle, P.; Oms, O.; Salmi, H.; Aubry-Barroca, N.; Dolbecq, A.; Serier-Brault, H.; Dessapt, R.; Roger, P.; Mialane, P. The Design of New Photochromic Polymers Incorporating Covalently or Ionically Linked Spiropyran/Polyoxometalate Hybrids. *J Mater Chem C Mater* **2017**, *5* (25), 6343–6351. <https://doi.org/10.1039/C7TC01296A>.
- (349) Dridi, H.; Boulmier, A.; Bolle, P.; Dolbecq, A.; Rebilly, J. N.; Banse, F.; Ruhlmann, L.; Serier-Brault, H.; Dessapt, R.; Mialane, P.; Oms, O. Directing the Solid-State Photochromic and Luminescent Behaviors of Spiromolecules with Dawson and Anderson Polyoxometalate Units. *J Mater Chem C Mater* **2020**, *8* (2), 637–649. <https://doi.org/10.1039/C9TC05906G>.

Chapitre II : Elaboration de thermomètres biluminescents POM@MOF

I : Introduction

Ce chapitre est dédié à l'un des objectifs de notre équipe qu'est le développement de composites POM@MOF fonctionnels. Cette partie sera consacrée à la synthèse de nouveaux POM@MOF biluminescents pour la détection ratiométrique de la température. Cette détection de température doit pouvoir être effectuée à l'air libre, et cela, même plusieurs mois après la synthèse du matériau. De plus, la sensibilité des composites doit bien entendu être la plus élevée possible.

Comme il est présenté dans le chapitre I, il n'y a à ce jour que très peu de composés POM@MOF pour la détection ratiométrique de la température. En 2018, notre équipe a pu élaborer le composé $\text{EuW}_{10}\text{@UiO-67}$, un composé à la fois thermomètre luminescent et détecteur d'ions et de molécules organiques. Cependant, ce composite était peu sensible thermiquement, avec seulement $0,26\%.\text{K}^{-1}$ de variation du ratio d'intensité et très peu d'euporium encapsulé dans le matériau.

Afin de parvenir à de meilleurs résultats, de nouveaux composites ont été synthétisés au cours de cette thèse. Ce chapitre portera sur l'élaboration de deux nouvelles familles de composites possédant des propriétés de thermomètre luminescent. Le premier composite décrit résulte du remplacement du MOF UiO-67 par un MOF au Tb dans le composite $\text{EuW}_{10}\text{@UiO-67}$. Nous présenterons ensuite les composés de type « Carbon Dots », leur synthèse et leur caractérisation et comment leur association à un POM peut mener à l'obtention d'une deuxième famille de Guest@MOF luminescents pour la détection de la température.

II : Elaboration de composites $\text{EuW}_{10}\text{@Tb-TATB}$

Dans un premier temps, afin d'obtenir un matériau aux propriétés optiques exaltées par rapport à $\text{EuW}_{10}\text{@UiO-67}$, nous avons choisi de remplacer l'UiO-67 par un MOF dont les pores sont beaucoup plus grands : le Tb-TATB. Ce MOF possède en effet des dimensions de pores de 4,7 et 3,9 nm, correspondant à des fenêtres de 1,7 et 1,3 nm, respectivement. Cette meilleure porosité devrait permettre une meilleure imprégnation du POM EuW_{10} , et ce sans avoir besoin de suivre une méthode d'encapsulation *in situ* qui pourrait perturber la synthèse du MOF. En outre, la présence de terbium dans le matériau rend le MOF intrinsèquement luminescent, avec une forte dépendance thermique de la luminescence. Les synthèses des précurseurs et des composites seront détaillées dans cette partie ainsi que leurs

caractérisations. Une partie dédiée à l'étude théorique des interactions $\text{EuW}_{10}/\text{Tb-TATB}$ sera également présentée. Enfin, nous détaillerons les propriétés optiques de ce matériau et sa potentielle applicabilité en tant que thermomètre ratiométrique.

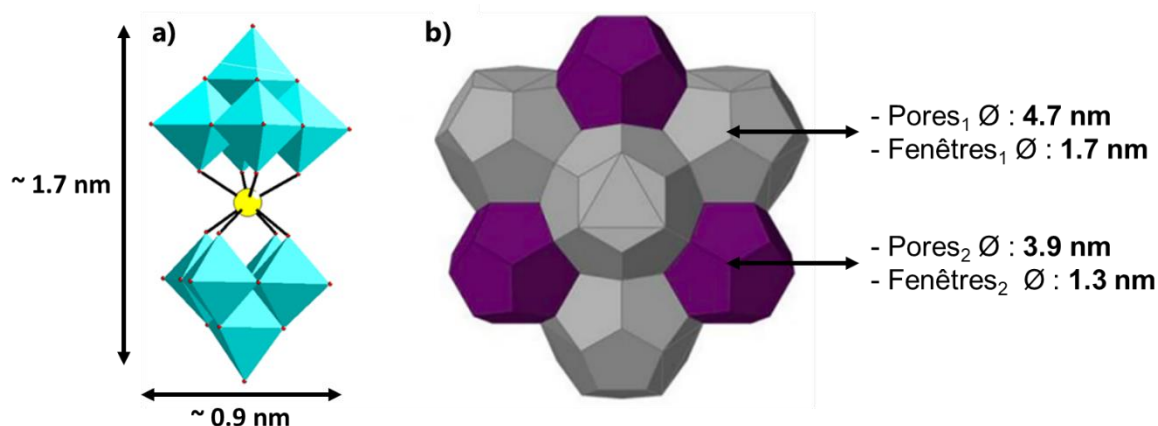


Figure 2.1 a) Le POM EuW_{10} et b) représentation de la superstructure du MOF Tb-TATB tel que représenté par R. J. Drout et O. K. Fahra¹

II.1 Synthèse

II.1.A Synthèse du POM $\{\text{EuW}_{10}\}$ et Tb-TATB

Le POM $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}].32\text{H}_2\text{O}$ ($\{\text{EuW}_{10}\}$) (**Figure 2.1a**) a été synthétisé selon le mode opératoire décrit par M. Sugeta et T. Yamase en 1993². Ce protocole dérive lui-même de celui mis au point par R. D. Peacock et T. J. R. Weakley³ pour le POM $\text{Na}_6\text{H}_2[\text{CeW}_{10}\text{O}_{36}].30\text{H}_2\text{O}$. Cette synthèse simple a été effectuée par dissolution du précurseur $\text{Na}_2\text{WO}_4.2\text{H}_2\text{O}$ dans de l'eau suivi par un ajustement du pH de la solution avant un ajout à 80°C d'une solution aqueuse de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3.6\text{H}_2\text{O}$. Après 30 minutes d'agitation supplémentaires à 80°C, la solution est ramenée à température ambiante et laissée à cristalliser. Le polyoxométallate est obtenu avec un rendement de 59%.

Un simple enregistrement du spectre IR des cristaux confirme la nature du POM (**Figure 2.2**). Les bandes caractéristiques à 930, 834, 780 et 700 cm^{-1} sont attribuables respectivement aux vibrations des liaisons $\text{W}=\text{O}_d$, $\text{W}-\text{O}_b-\text{W}$, $\text{W}-\text{O}_c-\text{W}$ (antisymétrique) et $\text{W}-\text{O}_c-\text{W}$ (symétrique)^{4,5} (O_b correspond à un oxygène pontant entre deux octaèdres partageant un sommet, O_c correspond à un oxygène pontant entre deux octaèdres partageant une arête et O_d un oxygène terminal). La large bande d'absorption à 3400 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de molécules d'eau libres présentes dans le matériau.

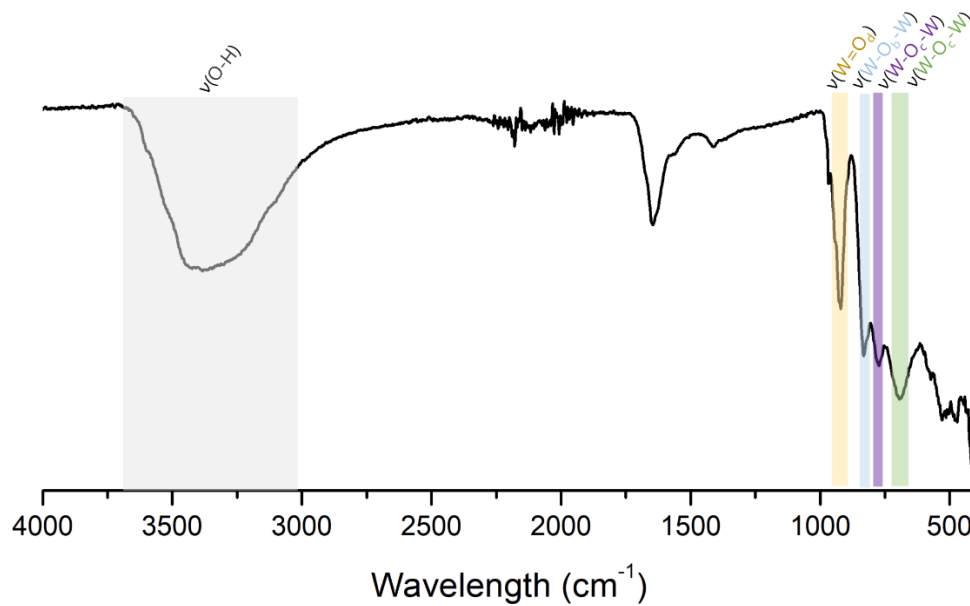


Figure 2.2 Spectre d'absorption infrarouge du composé $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]\cdot 32\text{H}_2\text{O}$

Le MOF $[\text{Tb}_{16}(\text{TATB})_{16}(\text{DMA})_{24}]\cdot 91\text{DMA}\cdot 108\text{H}_2\text{O}$ (Tb-TATB, avec DMA = diméthylacétamide et $\text{H}_3\text{TATB} = 4,4',4''\text{-(1,3,5-triazine-2,4,6-triyl)tribenzoic acid}$) (**Figure 2.1b**) a été synthétisé en suivant le protocole de Y. Park⁶. Le sel de $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (69 μmol) et le ligand H_3TATB (22,7 μmol) ont été dissous dans un mélange contenant DMA, MeOH et H_2O à température ambiante. Le mélange réactionnel a ensuite été transféré dans un flacon en verre de 20 mL pour synthèse solvothermale et chauffé à 105°C pendant 2 jours. Les cristaux obtenus ont ensuite été rincés, permettant de récolter le MOF Tb-TATB avec un rendement de 1%. La signature infrarouge du MOF peut être observé **Figure 2.3 a** et permet de retrouver une signature caractéristique du MOF. Le diagramme de diffraction des rayons X sur monocristaux obtenu pour ces derniers permet observer un paramètre de maille identique à celui du MOF dans la littérature. Additionnellement, les diagrammes de diffraction sur poudre du MOF ont également été collectés (**Figure 2.3 b**), permettant de vérifier l'obtention du matériau. La résolution de ce diagramme de diffraction des rayons X est cependant faible. Ceci est attribué à une amorphisation très rapide du MOF lorsqu'il est exposé à l'air.

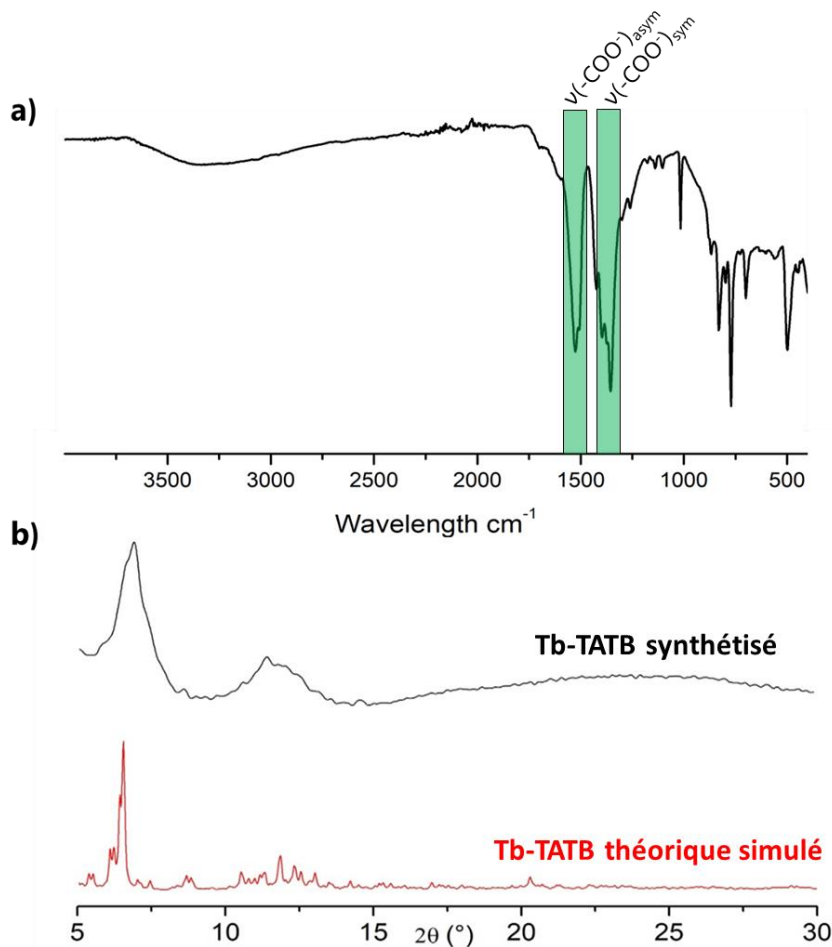


Figure 2.3 a) Spectre IR du composé Tb-TATB et b) diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du MOF Tb-TATB comparé au diagramme théorique simulé

II.1.B Synthèse des composites EuW₁₀@Tb-TATB

Les composites **EuW₁₀@Tb-TATB** ont été synthétisés par imprégnation en milieu aqueux. Le MOF Tb-TATB a été immergé dans l'eau en présence de POM. L'imprégnation s'est déroulée durant 16 heures à 60 °C sous agitation. Le composite a ensuite été abondamment lavé, filtré et séché. Un second composite, de ratio POM:MOF différent, a également été synthétisé selon le même mode opératoire, utilisant cette fois-ci une plus grande quantité de POM.

La synthèse des composites a été suivie de plusieurs caractérisations visant à s'assurer de l'intégrité du MOF. Les spectres infrarouge des composites présentent majoritairement les bandes d'absorption du MOF Tb-TATB. On peut cependant identifier dans les matériaux composites une nouvelle bande à 920 cm⁻¹ qui peut être attribuée aux vibrations d'élongation W=O (**Figure 2.4**). Cette bande suggère la présence de POM dans ces composites, les autres bandes permettant de confirmer l'intégrité du MOF.

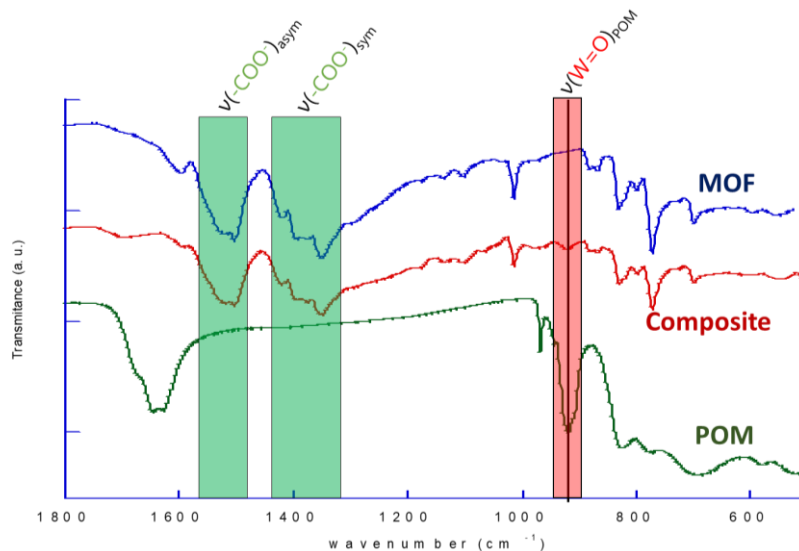


Figure 2.4 Spectres infrarouge du MOF Tb-TATB (bleu), du POM EuW₁₀ (vert) et du composite 19,5wt%EuW₁₀@Tb-TATB (rouge)

Des cartographies EDX ont également été effectuées, montrant une distribution uniforme des éléments Eu, W et Tb au sein du matériau (**Figure 2.5**). De plus, les analyses de ces dernières ont permis d'estimer un ratio Tb:W:Eu de 16:9:1,2, impliquant un ratio d'environ 0,9 POM par unité {Tb₁₆} du MOF. Par ailleurs, aucune trace de sodium n'a pu être observée par EDX pour le composite. Or, ces derniers jouent le rôle de contre-ions de l'entité {EuW₁₀} pour le précurseur POM. Cela implique la formation de défauts dans le MOF durant l'imprégnation, en particulier de ligands TATB manquants rendant la charpente chargée positivement, cette charge étant compensée par la présence de POMs.

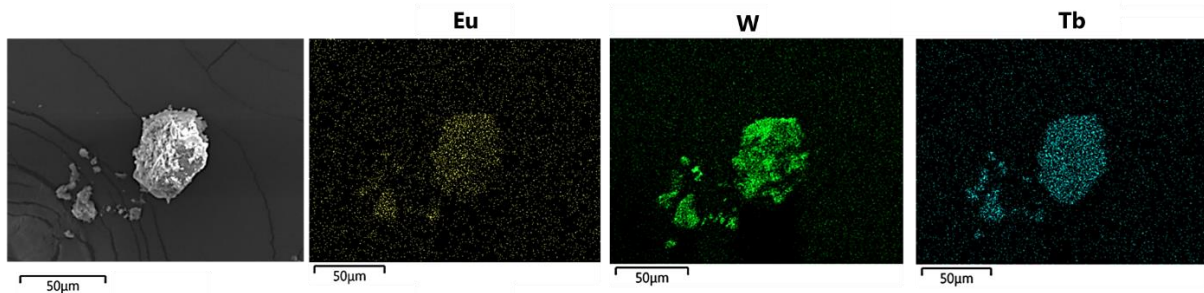


Figure 2.5 Mapping EDX d'un grain de composite EuW₁₀@Tb-TATB. De gauche à droite : photo prise par MEB, cartographie de l'euprimum, du tungstène et du terbium au sein du composite.

Les analyses thermogravimétriques (ATG) confirment les résultats obtenus par EDX. Cette technique suit l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température. Cela s'avère très utile dans notre cas, car trois informations peuvent alors être obtenues : tout d'abord, la nature poreuse des MOFs entraîne souvent la présence d'une grande quantité de solvant dans leurs pores. L'ATG permet alors d'estimer la quantité de solvant au sein d'un MOF, qui s'évapore entre 25 et 250°C, créant ainsi une diminution de masse de l'échantillon nettement observable. Dans un second temps, les ligands d'un MOF se dégradent totalement et forment des gaz à haute température (CO₂, H₂O, N₂ et O₂ principalement, toutes les ATG

présentées étant faites sous air). On peut alors observer une diminution rapide de la masse de l'échantillon, dans cette étude autour de 500°C, température à laquelle le ligand TATB se dégrade. La masse finale, obtenue à 700°C, peut quant à elle être attribuée à la formation d'oxydes métalliques formés à partir des métaux constituant le composite. La présence du POM peut donc également être mise en évidence car les métaux constituant ce dernier formeront des oxydes en plus de l'oxyde de terbium provenant de la décomposition de la charpente du MOF, résultant en une masse finale plus élevée pour un MOF incorporant du POM que pour un MOF sans POM encapsulé.

Dans le cas de nos composés (**Figure 2.6**), on observe une première perte de masse entre environ 25 et 250°C attribuable à la présence de solvant, puis une seconde perte importante et brutale autour de 430°C. Au total, 70,5% de la masse de l'échantillon disparaît lors de l'ATG du MOF non imprégné, contre seulement 57,5% dans le cas du composite. Cette diminution ne peut être alors attribuée qu'à la présence du POM au sein du matériau.

À partir des résultats EDX et ATG, on peut proposer pour le premier composite la formule $[\text{Tb}_{16}(\text{TATB})_{13,3}(\text{H}_2\text{O})_{24}](\text{EuW}_{10}\text{O}_{36})_{0,9}(\text{H}_2\text{O})_{40}$. Cette formule est en accord avec la perte de masse totale observée en ATG (57,5% observé, 56,3% calculé), la perte d'eau autour de 200°C (9,7% observé, 8,2% calculé) et les mesures EDX. Ces résultats correspondent à un composé dont la masse de POM représente 19,5% de la masse totale du composite et que nous appellerons par la suite **19,5mt%EuW₁₀@Tb-TATB**.

Le second composite a été étudié de la même manière, permettant d'obtenir la formule $[\text{Tb}_{16}(\text{TATB})_{14,8}(\text{H}_2\text{O})_{24}](\text{EuW}_{10}\text{O}_{36})_{0,4}(\text{H}_2\text{O})_{40}$. Pour ce composite, la masse de POM représente 9,1% du poids total, il sera donc appelé **9,1mt%EuW₁₀@Tb-TATB**. Un point à noter est l'importante quantité de terre rare constituant ces composés, allant jusqu'à 23,1% du poids total de l'échantillon.

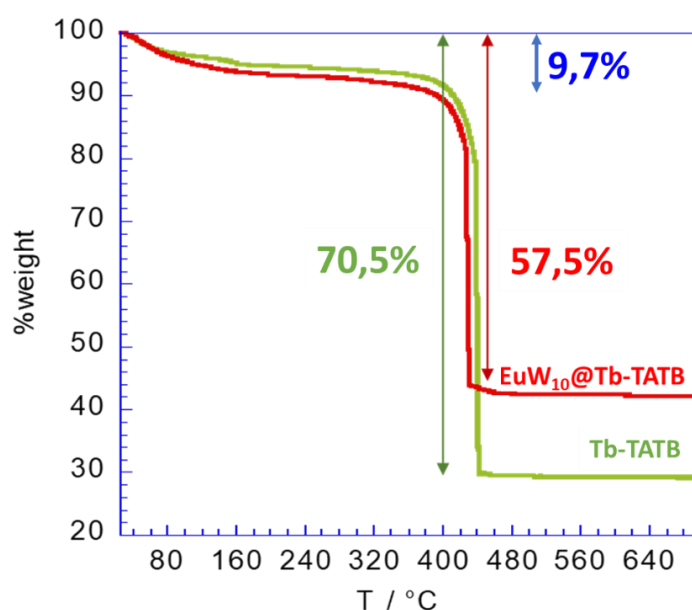


Figure 2.6
25 et 700°C

Analyse thermogravimétrique du composite **19,5mt%EuW₁₀@Tb-TATB** et du MOF Tb-TATB entre

La structure du composite a pu être étudiée par DRX sur poudre et correspond à celles que l'on retrouve dans la littérature⁷ ainsi qu'à la figure de diffraction du Tb-TATB tel que nous l'avons synthétisé (**Figure 2.7**).

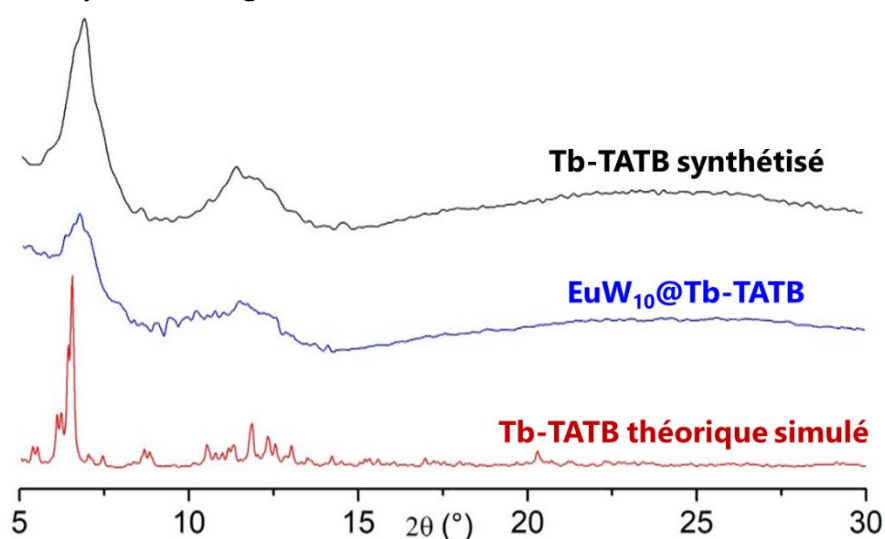


Figure 2.7 Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre du MOF Tb-TATB et du composite 9.1wt%EuW₁₀@Tb-TATB comparé au diagramme de diffraction simulé à partir de la structure rapportée par Y. Park⁶

Enfin, les cristaux et poudres des composites et précurseurs ont été observés sous lumière visible et sous irradiation UV à 365 nm (**Figure 2.8**). On observe que le composite possède une luminescence orange résultant des deux émissions verte et rouge du Tb-TATB et du EuW₁₀, respectivement (**Annexe II Figure 1**).

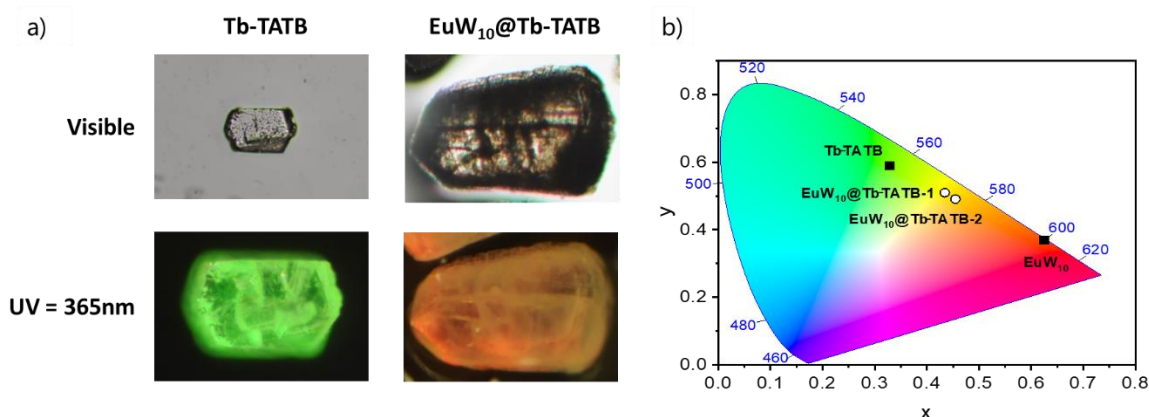


Figure 2.8 a) Photographies sous microscope de cristaux du MOF Tb-TATB et du composite 9.1wt%EuW₁₀@Tb-TATB sous lumière visible et sous excitation UV à 365 nm. b) Positionnement des composites et précurseurs dans l'espace chromatique CIE (x,y).

II.2 Analyse computationnelle

Dans le but d'étudier la localisation du POM au sein du MOF Tb-TATB, une analyse computationnelle a été effectuée par C. Mellot-Drazniek du Collège de France. Compte tenu de la complexité très élevée de la structure du Tb-TATB, des simplifications ont été nécessaires afin de pouvoir simuler cet environnement. En particulier, seuls les ligands accessibles pour le POM et donc capables d'interagir, ont été pris en compte. De plus, le POM a été traité comme un solide rigide. Enfin, certains ligands triazine ont été remplacés par des

molécules d'eau pour tenir compte des défauts. Cette étude a été faite en utilisant une approche dite de « recuit simulé ». Lors de cette simulation, les interactions POM-MOF ont été calculées à une température de 1000 K avant de lentement diminuer la température du système. Cette diminution de température permet de déterminer des minima théoriques d'énergie auxquels le POM se trouverait être stabilisé. Il a ainsi été trouvé que le POM est généralement stabilisé par des liaisons hydrogène lorsqu'il se situe proche d'atomes de terbium, accessibles dans les pores du MOF et coordonnés à des molécules d'eau. L'étude a montré que les distances interatomiques POM-MOF permettent ces liaisons hydrogène. Les POMs ne sont d'ailleurs pas observés dans le voisinage des terbiums n'ayant pas de molécules d'eau dans leur sphère de coordination, confirmant cette hypothèse. Une des positions les plus favorables énergétiquement est illustrée en **Figure 2.9**, montrant que le POM est stabilisé par de multiples liaisons hydrogène, proches de deux terbiums et conduisant à une courte distance Tb-Eu de seulement 6,33 Å.

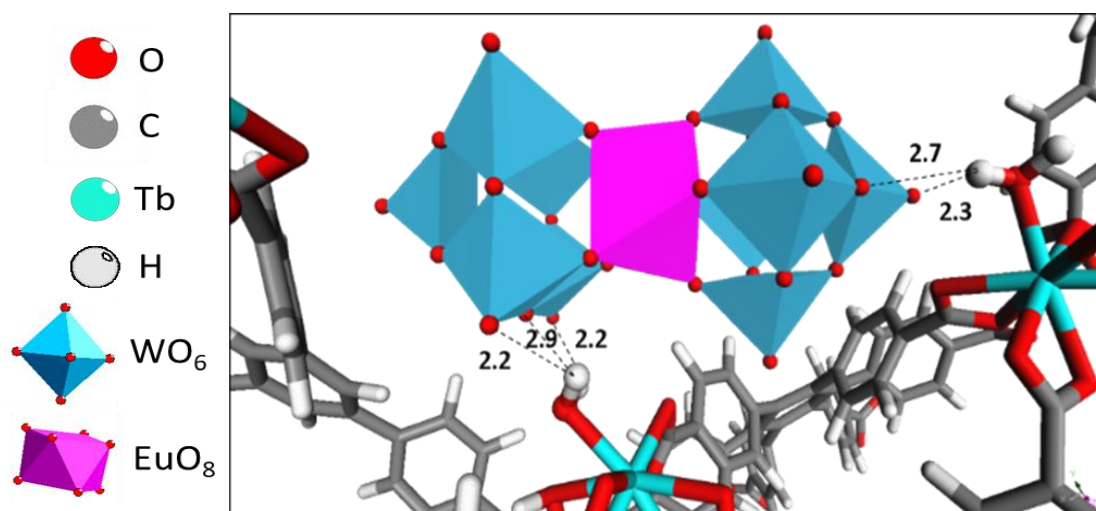


Figure 2.9
simulé.

Représentation du composite **EuW₁₀@Tb-TATB** ; la position du POM a été obtenue après recuit

II.3 Caractérisation optique

L'étude optique des propriétés photophysiques des deux hybrides **19,5mt%EuW₁₀@Tb-TATB** et **9,1mt%EuW₁₀@Tb-TATB** a été effectuée par notre collaboratrice de l'Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes, H. Serier-Brault. Les spectres d'émission des composites ont été enregistrés pour une longueur d'onde d'excitation de 330 nm et possèdent les luminescences caractéristiques des ions Tb³⁺ et Eu³⁺. Les bandes d'émission observées sur la **Figure 2.10** à 490, 545, 581 et 619 nm peuvent être attribuées aux transitions ⁵D₄ → ⁷F₆₋₃ des ions Tb³⁺. Celles observées à 587, 611, 652 et 695 nm peuvent être attribuées aux transitions ⁵D₀ → ⁷F₄₋₁ des ions Eu³⁺.

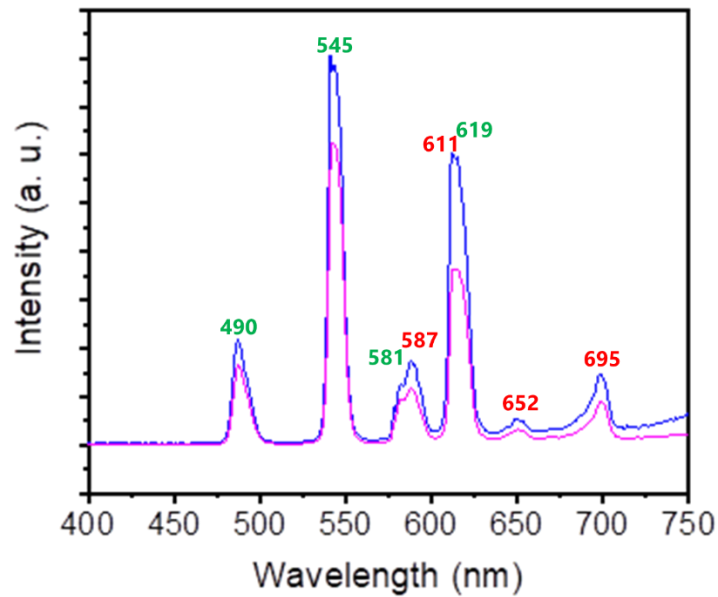


Figure 2.10 Spectres d'émission des composites **19,5mol%EuW₁₀@Tb-TATB** (en bleu) et **9,1mol%EuW₁₀@Tb-TATB** (en rose) à température ambiante. $\lambda_{exc} = 330$ nm.

Dans le cas des composites, on observe que la bande caractéristique de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (619 nm) est plus intense comparée aux autres bandes caractéristiques de l'ion Eu^{3+} que dans le cas du sel $Na_9[EuW_{10}O_{36}]$. Cette augmentation de l'intensité est caractéristique d'une diminution de la symétrie du site $Eu^{3+2,8}$. Cela signifie que le POM se trouve dans un environnement différent lorsqu'il est dans le composite ou sous forme de sel de sodium. Le spectre d'émission vient alors appuyer les résultats théoriques obtenus, confirmant une fois de plus l'encapsulation du POM au sein du MOF et soulignant les interactions POM-MOF au sein de ce matériau. La même mesure a été effectuée après plusieurs mois de stockage à l'air. Le même spectre d'émission a été obtenu, preuve de la stabilité de la luminescence des composites bien que leur structure s'amorphise rapidement sous ces conditions (**Figure 2.11**).

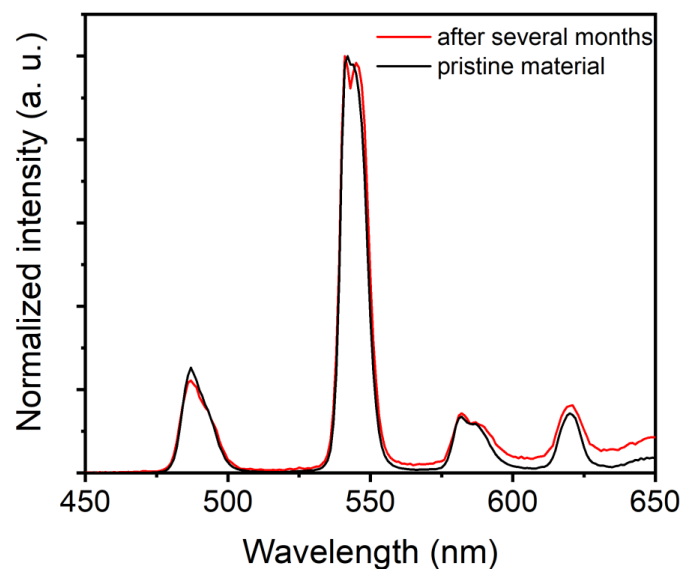


Figure 2.11 Spectre d'émission à température ambiante du composite **9,1mol%EuW₁₀@Tb-TATB** enregistré juste après synthèse (en noir) et après 3 mois (en rouge). $\lambda_{exc} = 330$ nm.

Le spectre d'excitation du composite **19,5mt%EuW₁₀@Tb-TATB** a été enregistré à 541 nm et 619 nm. Lorsque l'on s'intéresse au spectre à 619 nm, correspondant à la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ des ions Eu^{3+} , on observe la présence d'une bande large de 250 à 400 nm (courbe rouge sur la **Figure 2.12a**). Cette bande est caractéristique du transfert de charge LMCT O-W au sein du POM et permet de confirmer l'intégrité du POM au sein du composite. Comparé à ce transfert de charge, Les bandes d'excitation f-f intrinsèques à l'ion europium sont très faibles (**Figure 2.12b**), démontrant l'importance du transfert de charge dans ce POM. Si on compare le POM sous sa forme de sel de sodium au POM incorporé dans le composite, la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, est beaucoup plus large dans le cas du composite. Cette bande large semble être l'addition de deux contributions distinctes dont l'une serait le transfert de charge LMCT présenté jusqu'ici. La seconde contribution est rapidement identifiée comme provenant d'un transfert d'énergie du terbium à l'europium. En effet, si on s'intéresse au spectre d'excitation à 541 nm, correspondant à la transition $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ des ions terbium dans le MOF, on observe une bande large entre 300 et 370 nm. Cette dernière est attribuée à la transition $\pi-\pi^*$ du ligand TATB, et peut donc être observée dans le spectre d'excitation des ions europium. Une autre indication de ce transfert d'énergie peut être observée sur le spectre d'excitation de l'europium, où à 486 nm, on observe un très faible pic d'excitation qui se trouve être la transition $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ de l'ion terbium (**Figure 2.12b**). Pour la suite de nos études, la longueur d'onde d'excitation sera fixée à 330 nm, ce qui correspond à l'optimum où les deux émetteurs Tb^{3+} et Eu^{3+} sont excités.

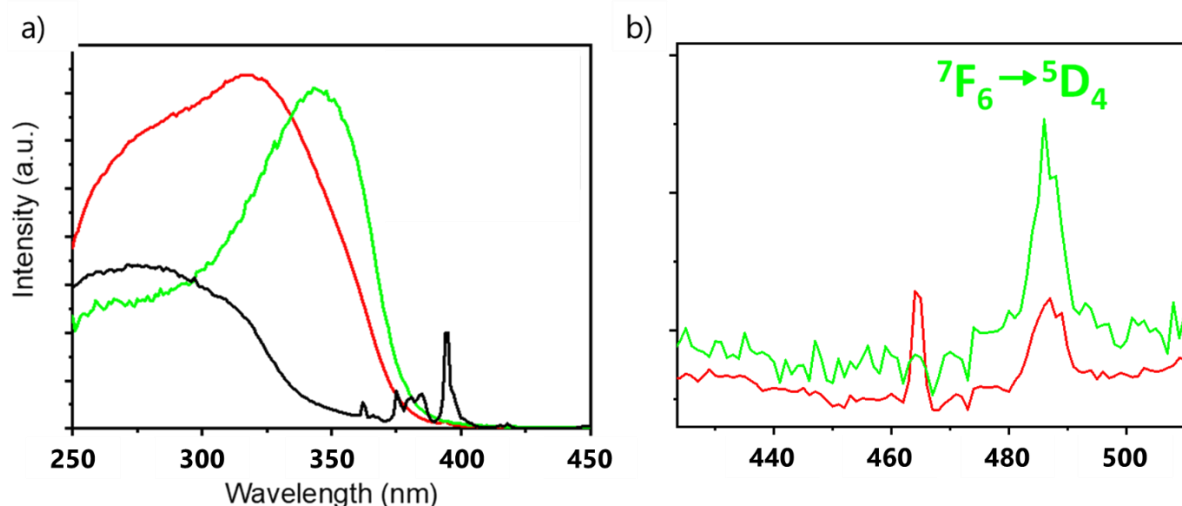


Figure 2.12 a) Spectres d'excitation du POM $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]$ à 617 nm (noir), du composite **19,5mt%EuW₁₀@Tb-TATB** à 541 nm (vert) et 619 nm (rouge); b) Zoom de la figure a) mettant en évidence la présence de la transition $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ du terbium dans le spectre d'excitation de l'europium au sein du composite

Le transfert d'énergie entre les centres Tb^{3+} et Eu^{3+} peut également être mis en évidence grâce aux mesures de temps de vie des émissions du terbium et de l'europium. En effet, dans le cas du terbium, le temps de vie des transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_{6-3}$ est plus court dans le composite que dans le MOF sans POM (**Figure 2.13**). Dans le cas de l'europium, le temps de vie des transitions $^5D_0 \rightarrow ^7F_{4-1}$ est plus long dans le composite que sous sa forme de sel de

sodium. Ces observations mettent clairement en évidence un transfert d'énergie entre les centres terbium et europium. Il est alors possible de déterminer le rendement de ce transfert en considérant l'équation : $\eta_{ET} = 1 - \frac{\tau}{\tau_0}$ avec τ et τ_0 correspondant respectivement aux temps de vie du donneur d'énergie (ici le terbium) avec et sans accepteur d'énergie (ici l'europium). Pour les composites **19,5mt%EuW₁₀@Tb-TATB** et **9,1mt%EuW₁₀@Tb-TATB**, d'importants rendements quantiques de transfert d'énergie de 37 et 40 % respectivement ont été calculés.

Echantillon	Temps de vie du niveau ⁵ D ₄ (545nm)	Temps de vie du niveau ⁵ D ₀ (615nm)	η_{ET}
MOF Tb-TATB	737±6 μ s	--	--
9,1mt%EuW₁₀@Tb-TATB	439±4 μ s	620±5 μ s	40%
19,5mt%EuW₁₀@Tb-TATB	463±3 μ s	809±3 μ s	37%

Figure 2.13 Temps de vie à température ambiante des niveaux ⁵D₄ du Tb³⁺ et ⁵D₀ de l'Eu³⁺ et rendements quantiques du transfert d'énergie Tb³⁺-à-Eu³⁺ pour les deux matériaux composites

II.4 Application en tant que thermomètres luminescents

Une étude centrée sur l'application des deux composites comme thermomètres luminescents à l'état solide a été effectuée. Les spectres d'émission des deux composites ont été étudiés entre 200 et 320 K, cinq spectres d'émission étant enregistrés pour chaque point de mesure tous les 10 K (**Figure 2.14 a et b**).

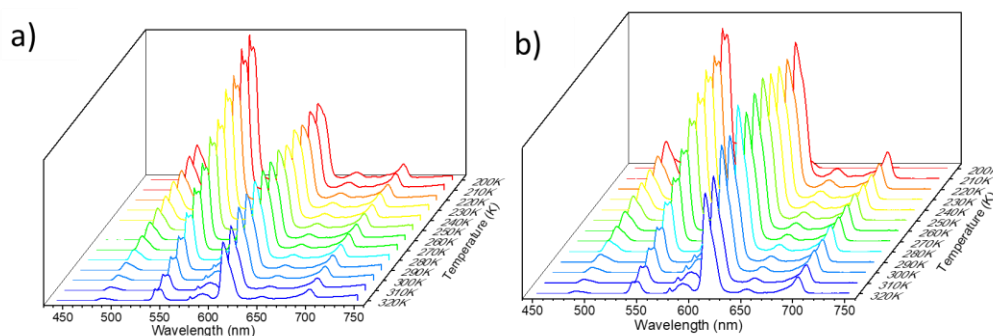


Figure 2.14 Evolution thermique du spectre d'émission a) du composite **9,1mt%EuW₁₀@Tb-TATB** et b) du composite **19,1mt%EuW₁₀@Tb-TATB**

On observe sur ces figures une forte diminution des deux bandes principales du terbium localisées à 480 nm (correspondant à la transition ⁵D₄→⁷F₆) et 550 nm (⁵D₄→⁷F₅) lorsque la température augmente. Les deux composites se comportent globalement de façon similaire, la seule différence résidant dans l'intensité des bandes issues de l'europium. Ces bandes déclinent légèrement lorsque la température augmente entre 280 et 320 K. Cette diminution est néanmoins suffisamment limitée pour faire de ces deux composites de bons

candidats comme thermomètres luminescents par détection ratiométrique. Un détecteur ratiométrique nécessitant deux émissions distinctes, nous avons choisi (a) le pic le plus intense du terbium, localisé à 550 nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$) et dont l'intensité varie le plus avec la température, et (b) le pic de l'euporium centré à 625 nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), qui présente une forte intensité avec une faible variation de celle-ci même au-delà de 280 K. Nous avons ainsi pu suivre l'évolution des intensités normalisées I_{Tb} et I_{Eu} de ces deux pics (**Figure 2.15 a et b**), montrant la diminution de l'intensité de la raie du terbium avec l'augmentation de la température. I_{Tb} et I_{Eu} sont obtenus par intégration des pics respectivement dans les régions 530-560 nm et 602-633 nm.

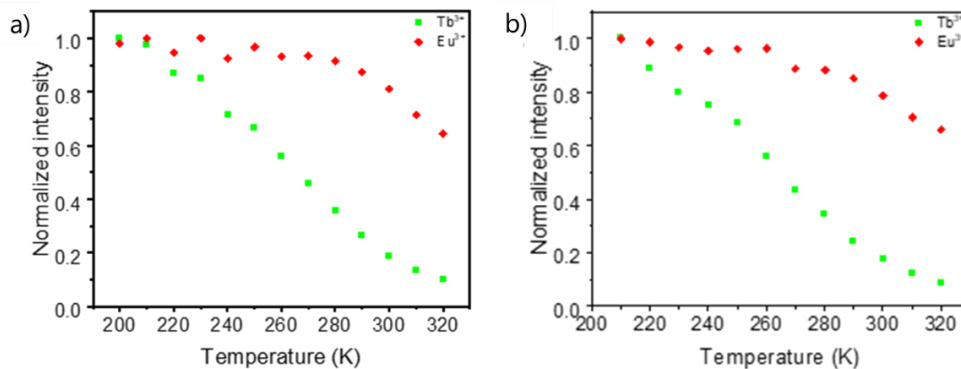


Figure 2.15 Dépendance thermique des émissions I_{Tb} (vert) et I_{Eu} (rouge) pour a) le composite **19,5mt%EuW₁₀@Tb-TATB** et b) le composite **9,1mt%EuW₁₀@Tb-TATB**.

On peut ensuite définir le paramètre thermométrique Δ tel que $\Delta = I_{Tb}/I_{Eu}$. Ce paramètre peut être exprimé grâce à la relation de Mott-Seitz, une équation qui décrit un système subissant une désactivation thermique (non-radiative) concurrente à une désexcitation radiative⁹⁻¹². On peut écrire, dans le cas où on considère I_{Eu} constant, l'équation (4) :

$$\Delta(T) = \frac{\Delta_0}{1 + \alpha \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right)} \quad (4)$$

Avec :

- Δ_0 le paramètre Δ lorsque $T \rightarrow 0K$,
- α le ratio des temps de vie de désexcitation radiatif (τ_{NR}) et non-radiatif (τ_R) à $T \rightarrow 0K$
- ΔE la différence d'énergie entre le niveau d'émission radiative (5D_4 pour le terbium dans notre cas) et le niveau d'énergie responsable de la désexcitation non-radiative du système.
- k_B la constante de Boltzmann

L'ajustement de l'équation théorique 4 aux résultats obtenus en **Figure 2.16 a et b** montre une excellente corrélation entre le modèle et les valeurs expérimentales ($R^2=0,999$ pour les deux composites). La valeur de ΔE expérimentale est égale à $2119 \pm 70 \text{ cm}^{-1}$ pour **9,1mt%EuW₁₀@Tb-TATB** et $1932 \pm 65 \text{ cm}^{-1}$ pour **19,5mt%EuW₁₀@Tb-TATB**. Cette énergie a été reliée au transfert d'énergie «retour» du niveau 5D_4 du Tb^{3+} (20500 cm^{-1}) au niveau triplet

T_1 (21380 cm^{-1}) du ligand TATB comme rapporté précédemment par l'équipe de L. Wu et X. Hou¹³.

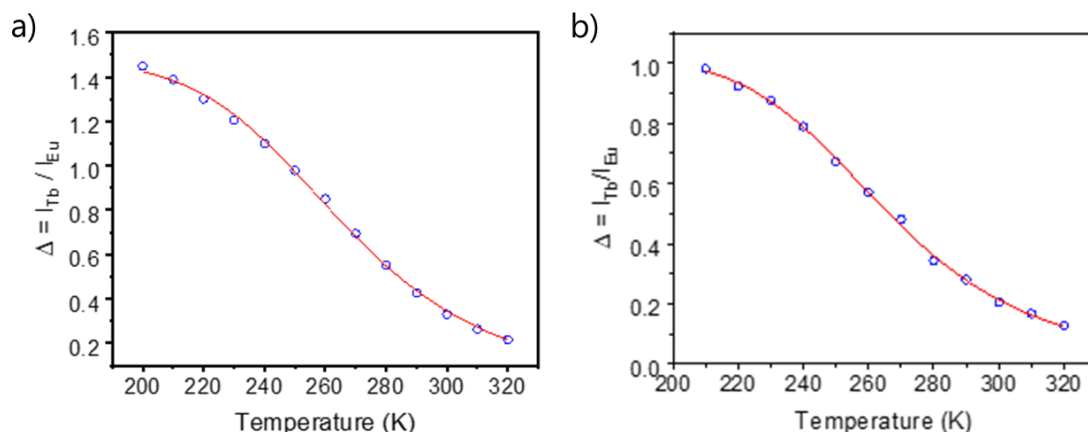


Figure 2.16 Dépendance du paramètre Δ en fonction de la température dans le domaine 200-320 K et adéquation de l'équation de Mott-Seitz à nos valeurs expérimentales (ligne rouge, $R^2=0.999$) pour les composites a) **19,5mt%EuW₁₀@Tb-TATB** et b) **9,1mt%EuW₁₀@Tb-TATB**.

Le temps de vie du niveau d'énergie 5D_4 du terbium a été suivi en fonction de la température (**Figure 2.17 a et b**). Pour les deux composés, on observe une diminution de ce dernier lorsque la température augmente. Le même comportement est observé pour le MOF Tb-TATB (**Figure 2.17c**). Cependant, le composé contenant environ deux fois plus de POM possède un temps de vie deux fois inférieur. Cela est cohérent avec l'observation faite précédemment que les deux matériaux possèdent le même rendement de transfert d'énergie Tb-Eu. Le temps de vie du niveau 5D_0 de l'euporium reste lui, en revanche, quasi constant.

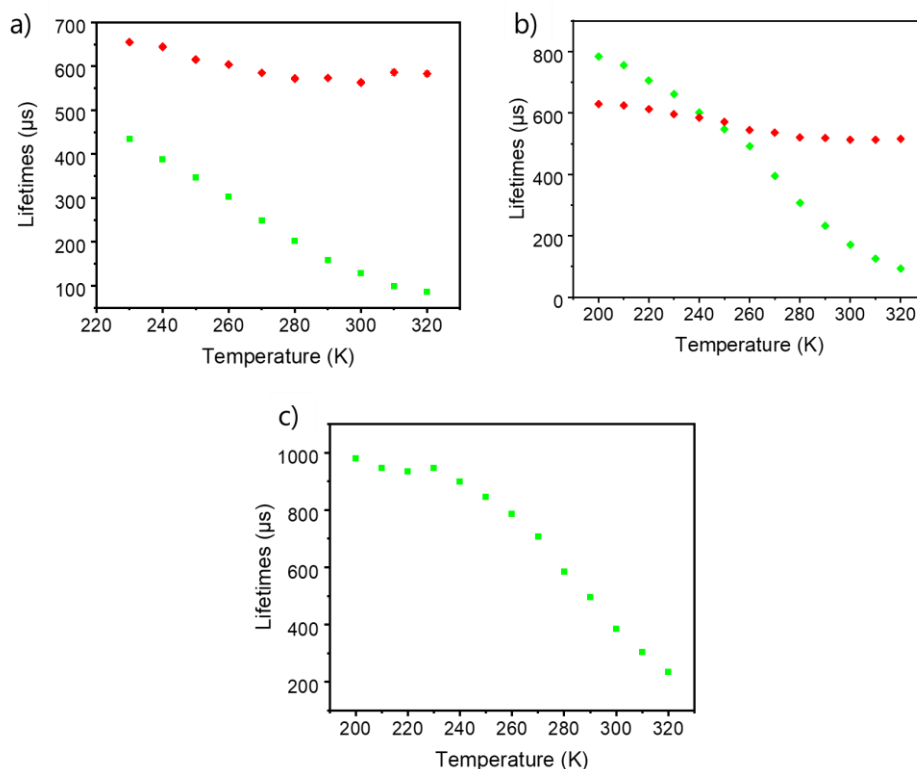


Figure 2.17 Dépendance en température des temps de vie des niveaux d'énergie 5D_4 (en vert) et 5D_0 (en rouge) des composites a) **19,5mt%EuW₁₀@Tb-TATB** et b) **9,1mt%EuW₁₀@Tb-TATB**. c) Dépendance en température des temps de vie du niveau d'énergie 5D_4 (en vert) du terbium dans le MOF Tb-TATB

Enfin, afin d'évaluer les performances thermométriques des composites synthétisés, la sensibilité thermique S_r a été déterminée. Cette dernière se définit comme $S_r = \frac{|\frac{\partial \Delta}{\partial T}|}{\Delta}$. Cette sensibilité est particulièrement bonne pour les deux matériaux, avec des maxima à $2,68\% \cdot K^{-1}$ à 300 K pour **9,1mt%EuW₁₀@Tb-TATB** et $2,37\% \cdot K^{-1}$ pour **19,5mt%EuW₁₀@Tb-TATB** à la même température (**Figure 2.18**). Un deuxième paramètre particulièrement intéressant à considérer est l'incertitude thermique $\delta T = \frac{1}{S_r} \times \frac{\delta \Delta}{\Delta}$. Ce paramètre permet de définir le plus petit changement de température que nos thermomètres luminescents peuvent détecter. Dans nos deux composites, l'incertitude thermique obtenue est de 0,08 K de 280 jusqu'à 320 K, ce qui en fait des matériaux sensibles et très prometteurs pour des applications où la température doit être rigoureusement contrôlée et mesurée.

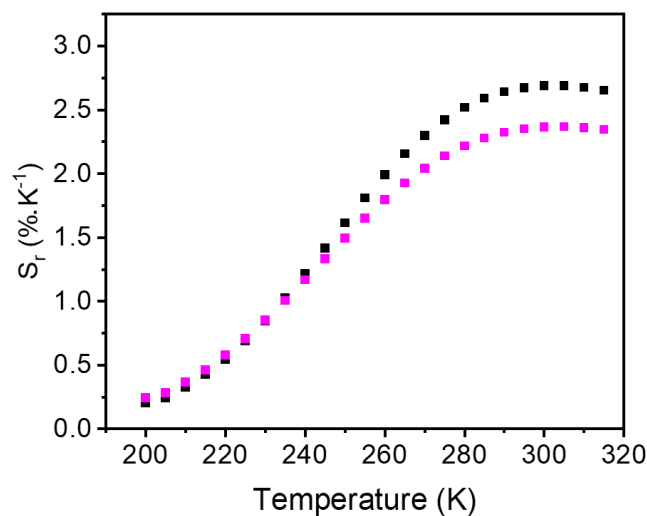


Figure 2.18 Sensibilité thermique des composites **9,1mt%EuW₁₀@Tb-TATB** (en noir) et **19,5mt%EuW₁₀@Tb-TATB** (en rose)

II.5 Limites et point d'amélioration

Malgré une très bonne sensibilité thermique, les composites **EuW₁₀@Tb-TATB** souffrent de quelques points faibles les empêchant d'être considérés pour une utilisation à plus grande échelle. Tout d'abord, ces composés contiennent trop de terre rare et principalement trop de terbium (23,1% du poids total de l'échantillon), ce qui les rend particulièrement onéreux. La synthèse du MOF Tb-TATB présente également un rendement très faible. De plus, sa structure s'amorphise rapidement à l'air. Bien que cela n'ait pas eu d'impact sur les propriétés optiques du composite, toute utilisation en phase aqueuse est impossible sans quoi le MOF finirait probablement par se dégrader complètement et le POM encapsulé dans les pores du matériau serait relargué dans le milieu. Néanmoins, le matériau reste excellent pour des propriétés de thermomètre luminescent à l'état solide. Ce dernier est particulièrement sensible dans une gamme de température intéressante à savoir proche de la température ambiante. Une étude computationnelle a pu être effectuée malgré la difficulté de

modéliser un MOF d'aussi grande dimension, et les résultats expérimentaux ont pu appuyer les calculs théoriques.

Afin de développer de nouveaux composites moins onéreux, nous avons considéré certains points. Tout d'abord, le POM EuW_{10} est une excellente sonde pour nos matériaux. Sa petite taille, sa forte luminescence et sa stabilité sont des atouts et font de ce POM le POM idéal pour l'élaboration de composés POM@MOF biluminescents. D'autre part, il n'implique l'utilisation que d'une quantité de terre rare très faible; dans le cas du composite **9,1mt% EuW_{10} @Tb-TATB**, le plus sensible, l'euporium ne représente que 0,5% en masse. Il possède cependant une limitation: il est nécessaire de travailler dans l'eau car il n'existe à ce jour que deux sels facilement isolables du POM EuW_{10} . Le premier sel, $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}].32\text{H}_2\text{O}$, n'est soluble que dans l'eau. Le second est un sel utilisant le cation DODA^+ (DODA^+ = dimethyldioctadecylammonium) comme contre-ion et n'est pas idéal pour des processus d'imprégnation car ces cations étant très volumineux, il a été observé qu'ils limitent grandement l'incorporation du POM dans le MOF. De plus, ce sel est généralement peu soluble à température ambiante. Nous avons donc décidé de continuer de travailler avec le POM $\text{Na}_9[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}].32\text{H}_2\text{O}$, ce qui implique alors l'utilisation de matrices stables en milieu aqueux. A l'inverse, nous avons choisi pour continuer cette étude de privilégier un MOF n'incorporant pas de terre rare, ceci étant en effet indispensable afin d'aller vers des matériaux moins coûteux. Il est donc nécessaire de trouver une autre source de luminescence en plus de celle du POM. Pour cela, deux stratégies peuvent être considérées. La première consiste à utiliser un MOF présentant une luminescence même en l'absence de terre rare. La seconde consiste à incorporer un second Guest luminescent au côté du POM EuW_{10} . Le choix du second Guest luminescent devait répondre aux critères suivants: la sonde luminescente doit être suffisamment petite pour envisager l'intégration de ces dernières dans le MOF. Elle doit également être soluble dans l'eau et posséder une bonne luminescence, verte ou bleue idéalement pour ne pas recouvrir la luminescence du POM. Enfin, la sonde luminescente doit être peu coûteuse pour permettre de créer un composite facile à synthétiser. Nous avons choisi de nous orienter vers les Carbon Dots (Cdots) et avons donc opté pour la dernière stratégie combinant MOF, POMs et Cdots qui n'avait jamais été explorée par notre groupe ou dans la littérature, bien que présentant de grandes potentialités.

III : Les Cdots : Etat de l'art

III.1 Présentation générale

Les Cdots ont été découverts en 2004 par W. A. Scrivens et ses collaborateurs¹⁴. Ces derniers sont alors obtenus fortuitement, mais attirent très rapidement l'attention de la communauté scientifique. Le domaine des Carbon Dots se développe dès lors très rapidement grâce aux propriétés avantageuses que ces derniers présentent. 20 ans après leur première description, ils sont reconnus pour leur stabilité chimique et photochimique, leur importante dispersibilité dans de nombreux milieux, dont l'eau, leur faible toxicité, une bonne biocompatibilité et leurs excellentes propriétés en photoluminescence^{15,16}. De plus, leur synthèse ne nécessite que des réactifs peu onéreux. De très nombreuses voies de synthèse conduisant à l'obtention de nanoparticules (NPs) ont pu être adaptées pour la synthèse de Carbon Dots. La plupart de ces méthodes sont regroupées selon les approches « top-down » ou « bottom-up ».

Les Cdots sont des nanoparticules dont la taille ne dépasse pas 10 nm. Suite à la publication de M. Valcarcel en 2016¹⁷, on sépare généralement les Cdots en 3 grandes familles : les Graphène Quantum Dots (GQDs), les Carbon NanoDots (CNDs) et les Carbon Quantum Dots (CQDs) (**Figure 2.19**). Bien que similaires en taille et en propriétés, ces 3 types de Cdots se différencient par leur morphologie. Les GQDs sont des disques de graphène à la surface desquels des groupements fonctionnels peuvent se trouver. Les CQDs sont des quasi sphères de carbone qui se distinguent par leurs structures cristallines. Enfin, les CNDs se distinguent par leur caractère amorphe. On peut cependant ajouter une dernière catégorie de Carbon Dots, appelée Carbon Polymer Dots (CPDs). Ces derniers sont différents des autres Cdots, étant constitués d'une structure « core-shell » comportant un cœur carboné composé de polymères réticulés déshydratés ou ayant subi une graphitisation. La surface est composée de groupes fonctionnels et de chaînes polymériques. De par leur petite taille et leur bonne luminescence, ces 4 types de nanoparticules sont très intéressantes dans le contexte de nos travaux : l'incorporation de Carbon Dots au côté d'EuW₁₀ dans un MOF pourrait conduire à une nouvelle famille de composites biluminescents peu onéreuse et performante. Les Carbon Dots considérés dans ce manuscrit seront exclusivement des Carbon NanoDots, CNDs.

Caractéristiques	GQDs	CQDs	CNDs	CPDs
Composition	Carbone	Carbone avec 5 à 50% d'oxygène	Carbone avec 5 à 50% d'oxygène	Cœur Graphitique et surface polymérisée
Forme et structure	Disque d'une couche unique de graphène	Quasi sphérique, structure cristalline graphitique	Quasi sphérique Structure amorphe	Quasi sphérique Structure amorphe
Taille	Généralement <20nm	Généralement <10nm	Généralement <10nm	Généralement <20nm
Confinement Quantique	Oui	Oui	Non	Non
Approche fréquente	Top-down	Bottom-up	Bottom-up	Bottom-up

Figure 2.19 Tableau récapitulatif des caractéristiques générales des différents Cdots. Tableau adapté de l'article de M. Valcárcel¹⁷

III.2 Propriétés notables des Cdots

Si les Carbon Dots représentent un domaine de recherche particulièrement attractif, c'est en grande partie grâce à leurs propriétés physico-chimiques et optiques. Nous présenterons ici les propriétés les plus communément rencontrées dans la littérature.

III.2.A Biocompatibilité

Tout d'abord, les Cdots ont été étudiés pour leur biocompatibilité et leur faible toxicité. Plusieurs équipes ont injecté des Cdots dans des cellules afin d'effectuer des tests *in vitro*. La viabilité cellulaire n'a généralement pas été affectée par la présence de Cdots, même à des concentrations importantes¹⁸, ce qui rend ces matériaux intéressants pour des applications thérapeutiques¹⁹ ou de bioimageries²⁰⁻²². Un exemple récent démontrant la faible toxicité des Cdots a été reporté par H. Xiong et ses collaborateurs²³. Son équipe a synthétisé des Cdots à base de feuilles de mûrier pour nourrir des vers à soie. Les larves ainsi que la soie produites étaient toutes deux luminescentes suite à l'ingestion de Cdots sans qu'aucun impact sur la mortalité des vers ne soit observé.

III.2.B Luminescence des Cdots

Le mécanisme responsable de la luminescence des Cdots n'est pas totalement résolu à ce jour. La première théorie à avoir vu le jour consistait à proposer un mécanisme analogue à celui des Quantum Dots dans lesquels la luminescence peut être considérée comme issue d'un effet de confinement quantique. La longueur d'onde émise est alors directement reliée à la taille des particules. Une seconde explication est venue s'ajouter à la première, proposant l'existence de sites en surface, issus de défauts, d'impuretés ou de groupements fonctionnels, et qui agiraient comme « pièges à électrons ». La luminescence serait alors issue de recombinaisons de trous et d'électrons. Enfin, la dernière explication à ce jour suppose un mécanisme où la luminescence est issue de fluorophores présents au sein de la nanoparticule

et dont la superposition amènerait à une bande d'émission large et dont la longueur d'onde serait dépendante de la longueur d'onde d'excitation. Dans le cas des QDs et CQDs, les mécanismes schématisés **Figure 2.20.a** et **2.20.b** sont actuellement privilégiés. Dans le cas des CNDs, le modèle représenté **Figure 2.20.c** est de nos jours majoritairement accepté.

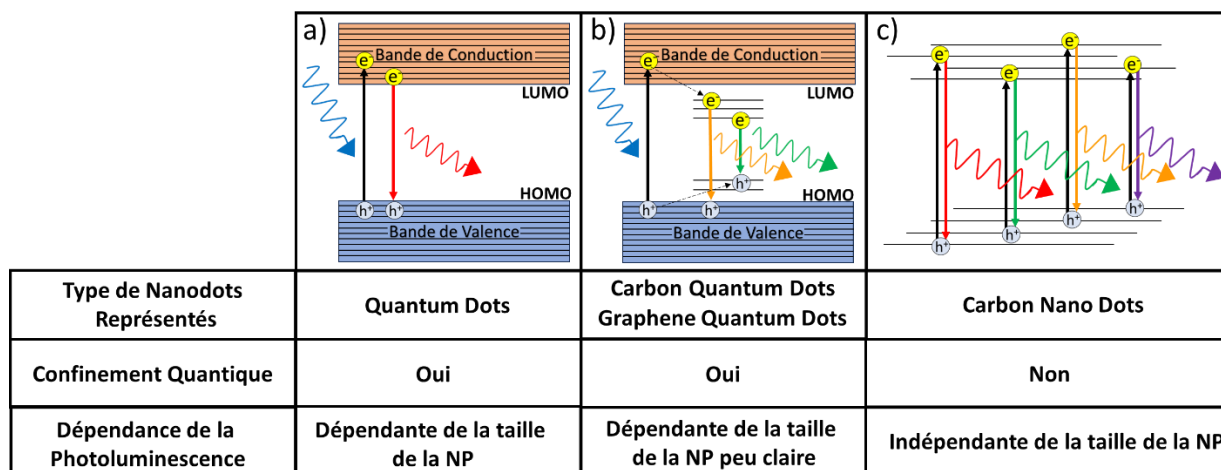


Figure 2.20 Tableau récapitulatif des différents mécanismes expliquant la photoluminescence des Cdots. Schéma et tableau adaptés de l'article de M. Valcárcel¹⁷

De nombreuses équipes se sont penchées sur la question de l'origine de la luminescence dans le cas des CNDs. Nous nous concentrerons ici sur deux exemples importants. Le premier article, paru en 2015 et publié par l'équipe d'A.S. Urban²⁴, s'intéresse à des Cdots dérivés d'acide citrique et d'éthylènediamine. Les propriétés optiques de ces Cdots sont imitées dans un nanomatériau «modèle» dans lequel des molécules de pyrène, d'anthracène et de perylène sont piégées dans une matrice de Poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA). La relative bonne adéquation des propriétés du modèle avec celle des Cdots suggère qu'une partie de la luminescence des Cdots est due à la présence d'hydrocarbures aromatiques polycycliques présentant des carbones sp^2 dans une matrice principalement composée de carbones sp^3 . Le second article, écrit par S. Bhattacharyya et son équipe²⁵, s'intéresse à la localisation des deux fluorophores bleu et vert dans des Cdots synthétisés à partir d'acide citrique et d'urée. Il a été mis en évidence que la luminescence bleue des Cdots est principalement issue de fluorophores au cœur de la nanoparticule carbonée tandis que la luminescence verte était principalement due à des groupements de surface. De plus, il a été mis en évidence que des interactions entre les nanoparticules peuvent apparaître en fonction des solvants ou de la concentration des Cdots, favorisant alors la luminescence verte des Cdots. Dans leur revue de 2023, W. Kasprzyk et ses collaborateurs²⁶ établissent l'état de l'art des Cdots luminescents synthétisés à base d'acide citrique. De très nombreux articles proposent différentes méthodes de synthèse et différents groupes fluorophores à la surface des nanoparticules qui seraient responsables des luminescences bleue, verte ou encore rouge des Cdots sans pour autant qu'une réponse définitive puisse être apportée. Néanmoins, il semble que la 2-pyridinone (**Figure 2.21.a**) et la 4-hydroxy-1H-pyrrolo[3,4-c]pyridine-

1,3,6(2*H*,5*H*)-trione (HPPT) (**Figure 2.21b**) soient les molécules les plus probables comme fluorophores responsables des luminescences bleue et verte des Cdots, respectivement.

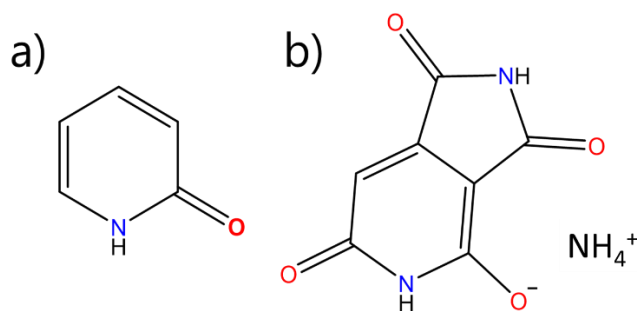


Figure 2.21 Structure de a) la 2-pyridinone et b) la 4-hydroxy-1H-pyrrolo[3,4-c]pyridine-1,3,6(2*H*,5*H*)-trione (HPPT).

III.2.C Autres propriétés optiques des Cdots

Comme nous venons de le voir, les Cdots ont retenu l'attention de la communauté scientifique en particulier pour leurs propriétés optiques. Leur absorption dans la région UV est particulièrement bonne, attribuée aux carbones sp^2 présents au cœur des particules. On distingue généralement en absorption UV deux pics situés autour de 230 et 300 nm. Leur position exacte diffère grandement en fonction de la taille des particules, des réactifs de synthèse et des protocoles suivis. Néanmoins, ces pics ont été identifiés comme issus de transitions $\pi-\pi^*$ et $n-\pi^*$ en lien avec des liaisons C=C et C=O aromatiques présentes dans les Cdots. Le fait que ces pics d'absorption voient leurs maxima se déplacer selon les paramètres de synthèse a permis à certaines équipes de développer des Cdots dont l'absorption se trouve dans le proche infrarouge pour des applications biomédicales²⁷.

Les propriétés de fluorescence des Cdots sont aussi très intéressantes, présentant plusieurs avantages. Tout d'abord, leur gamme d'absorption est souvent plus large que pour des fluorophores organiques classiques. Deuxièmement, ces particules ont la particularité de ne pas présenter de « blinking » contrairement à la vaste majorité des Quantum Dots à base de semiconducteurs. Ce phénomène néfaste à la luminescence de ces nanoparticules est dû à la recombinaison de charges à la surface de ces dernières, entraînant une extinction temporaire de la luminescence²⁸. Enfin, il est très fréquent d'observer une dépendance entre la longueur d'onde d'excitation des nanoparticules et leur longueur d'onde d'émission, ajoutant alors un degré de contrôle supplémentaire sur la luminescence de ces espèces.

III.3 Méthodes de synthèse

Comme c'est le cas pour de nombreux nanomatériaux, la synthèse de Cdots peut s'opérer selon différentes méthodes et techniques. On peut distinguer deux approches différentes qui regroupent toutes les méthodes de synthèse de Cdots existantes : Les méthodes « top-down » consistent à créer des nanomatériaux à partir de matériaux plus

volumineux comme du graphite ou des fibres de carbone. L'idée est alors d'exfolier ou de couper ces matériaux de façon physique ou chimique en petits fragments pour former des nanoparticules. La seconde méthode, dite « bottom-up », consiste, elle, à former des nanoparticules à partir de réactifs moléculaires. Cette approche permet également le dopage de ces nanoparticules en y intégrant des hétéroéléments.

III.3.A Méthodes *top-down*

Les méthodes *top-down* présentent l'avantage de conduire à des Cdots dont la structure est bien définie. Ces méthodes sont souvent plus faciles à adapter à de grandes échelles de production. De plus, elles présentent l'avantage de ne former quasiment aucune impureté. Cependant, elles ne laissent souvent que peu ou pas de place à des modifications de la structure des Cdots, nécessitant une seconde étape de fonctionnalisation.

La découverte par W. A. Scrivens et ses collaborateurs en 2004¹⁴ des Cdots suivait une méthode *top-down*. Dans ce protocole, un arc électrique est utilisé entre une anode et une cathode sous atmosphère inerte pour évaporer puis condenser du carbone et former des Cdots. Une méthode similaire est celle de l'ablation par laser et consiste à chauffer un matériau jusqu'à plusieurs kilokelvin à l'aide d'un laser très puissant^{29,30}. Le matériau est endommagé, conduisant à la projection de nanomatériaux sous la forme de Cdots. La stratégie principale des méthodes *top-down* étant de séparer des petits fragments d'un matériau carboné, des techniques chimiques aussi bien que physiques ont été adaptées de celles existantes pour la synthèse d'autres nanomatériaux. La découpe par oxydation³¹ ou encore l'utilisation d'ultrasons³² illustrent bien la diversité des méthodes *top-down*. Les précurseurs type des synthèses *top-down* sont des composés carbonés de plus grandes dimensions comme du graphène oxydé, du graphite ou encore des nanotubes de carbones.

III.3.B Méthodes *bottom-up*

Les méthodes *bottom-up* présentent l'avantage de permettre facilement la fonctionnalisation de la surface des nanoparticules. En revanche, ces méthodes entraînent souvent l'apparition de produits secondaires et d'impuretés qu'il est souvent difficile d'éliminer. Néanmoins, le faible coût des précurseurs et la simplicité des synthèses ont attiré l'attention de nombreuses équipes de recherche. Parmi les méthodes de synthèse *bottom-up*, les techniques de synthèse solvothermales sont de loin les plus fréquemment observées dans la littérature. Les solvants utilisés sont la majorité du temps de l'eau ou du DMF pour leur grande polarité. Les méthodes de pyrolyse/carbonisation se font, elles, sans solvant^{33,34}. Enfin la dernière méthode *bottom-up* largement utilisée est la synthèse assistée par micro-onde, qui présente l'avantage de produire moins d'impuretés et de produits secondaires en plus d'être très rapide et facile à mettre en œuvre^{35,36}.

Les précurseurs « usuels » sont généralement des produits commerciaux peu chers comme du glucose³⁷⁻³⁹, de l'acide citrique^{40,41}, du chitosane⁴², de l'urée⁴³ ou d'autres composés organiques comportant des amines ou des acides carboxyliques. Enfin les méthodes de purification généralement utilisées sont des séparations par chromatographie, filtrations par membrane ou dialyses du milieu réactionnel. Les synthèses de Cdots rapportées dans ce manuscrit seront toutes des synthèses solvothermales.

III.4 Caractérisations

Les CDots, du fait de leurs dimensions et de leurs compositions, sont relativement difficiles à caractériser. Néanmoins, les efforts de la communauté scientifique pour développer de nouvelles techniques de caractérisation pour les nanoparticules ont bénéficié directement au domaine des Cdots. On décompte à ce jour plusieurs techniques de caractérisations capables de fournir des informations importantes sur la nature des Cdots^{44,45}.

III.4.A Microscopie

Les microscopies optiques et électroniques sont des techniques de caractérisation très utilisées pour caractériser les CDots. L'information obtenue concerne alors généralement la taille des nanoparticules. La Microscopie Électronique à Balayage (MEB ou encore SEM en anglais) est utilisée parfois, mais ne permet pas toujours de déterminer avec une précision suffisante la taille des nanoparticules. Dans ce cas, la Microscopie Électronique en Transmission (MET ou TEM en anglais) ainsi que l'HR-TEM (pour High Résolution Transmission Electron Microscopy) sont alors privilégiées car elles permettent d'observer grâce à un faisceau d'électrons des particules de petites tailles voire de très petites tailles dans le cas de l'HR-TEM. Il est même alors possible d'obtenir des informations sur la structure cristalline ou amorphe de Cdots isolés. Ces méthodes sont parfois également couplées à des techniques d'analyse élémentaire comme l'EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) afin d'identifier par exemple la présence d'hétéroéléments au sein d'une nanoparticule. Enfin, la microscopie AFM peut également permettre d'obtenir des informations sur la taille des nanoparticules synthétisées ainsi que sur la constitution de la surface des Cdots.

III.4.B Spectroscopie

En complément de la microscopie, la spectroscopie peut apporter des informations supplémentaires, collectées sur un ensemble de Cdots. Les techniques de spectroscopies UV-visible ainsi que les spectroscopies de photoluminescence permettent d'évaluer les propriétés optiques des Cdots comme leur rendement quantique, leur temps de demi-vie, leur résistance au photoblanchiment, la dépendance de leurs propriétés d'émissions à une longueur d'onde d'excitation donnée ainsi que d'identifier des bandes d'absorption

caractéristiques à certains groupements fonctionnels. La spectroscopie infrarouge renseigne sur les différentes liaisons présentes au sein des Cdots, permettant d'identifier les groupements fonctionnels présents à leur surface. L'XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) permet également d'analyser la surface des Cdots et d'identifier l'état électronique des atomes s'y trouvant. Enfin, la spectroscopie Raman permet de distinguer^{46,47} les carbonnes sp² et les carbonnes sp³ au cœur de la structure des nanoparticules.

III.4.C Autres méthodes utiles pour les Cdots

Il existe deux grandes méthodes spécialement dédiées aux nanoparticules et à leur caractérisation. La DLS (pour Dynamic Light Scattering) est une technique permettant de déterminer la taille des nanoparticules. Plus précisément, cette technique se base sur la diffusion de la lumière (généralement un laser) au travers d'un échantillon et les perturbations entraînées par le mouvement de nano-objets en suspension dans une solution. La variation de l'intensité lumineuse diffusée par ces nanoparticules peut ensuite être corrélée à leur taille suivant l'équation de Stokes-Einstein $R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta_s D}$ où R_H est le rayon hydrodynamique des particules, η_s est la viscosité du fluide et D est le coefficient de diffusion des particules. Cette technique de caractérisation est régulièrement utilisée en parallèle d'une mesure du potentiel zêta (ζ). Cette méthode permet de déterminer la charge en surface d'une nanoparticule. On considère généralement que des nanoparticules dont le potentiel zêta est supérieur à 20 mV ou inférieur à -20 mV sont chargées et resteront stables en solution, c'est à dire ne formeront pas d'agrégat.

III.5 Applications

Actuellement, la vaste majorité des applications des Cdots tirent parti de leurs propriétés optiques. Leur petite taille, leur bas coût de synthèse ainsi que leur faibles toxicité sont également des atouts majeurs dans le développement de matériaux fonctionnels à base de Cdots. Nous développerons ici quelques exemples des applications pour lesquelles les Cdots peuvent se révéler particulièrement utiles, à savoir le traitement de polluants, la catalyse, les applications biomédicales et leurs applications pour la détection.

III.5.A Traitement et dégradation de polluants.

Grâce à leur excellente biocompatibilité, leur grande surface spécifique et à la possibilité de transfert d'électrons photoinduits, les Cdots sont de très bons candidats pour la dégradation de polluants dans l'eau. C'est le cas des CDs de W. Zhao⁴⁸ qui sont obtenus par voie solvothermale à partir de feuilles du *Cornus walteri*. Ces particules ont permis la dégradation du vert malachite (98%) ou du méthyle orange (97,1%) en solution après 40 et 50 min sous irradiation, respectivement.

D'autres Cdots ont été développés pour le traitement de métaux comme le chrome hexavalent Cr^{6+} qui est particulièrement toxique. G. Westman et A. K. Sonker ont développé des Cdots par carbonisation de cellulose⁴⁹. Leur nanomatériau a pu montrer son efficacité dans la réduction de 99% du Cr^{6+} à des états d'oxydation moins élevés après 2 h d'irradiation. (Figure. 2.22)

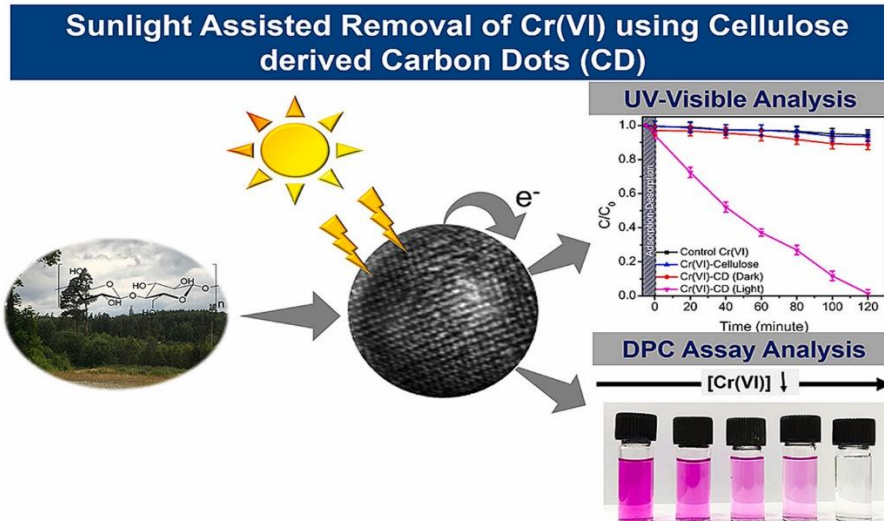


Figure 2.22 Propriété photocatalytique de Cdots à base de cellulose. Tiré de l'article de G. Westman et A. K. Sonker⁴⁹

III.5.B Catalyse

Au-delà de la photodégradation de polluants, il a été montré que les Cdots peuvent intervenir dans de nombreux autres processus photocatalytiques, leur grande gamme d'absorption permettant une bonne efficacité lorsqu'ils sont exposés à la lumière du soleil. En particulier, la conversion de l'énergie solaire pour la production photocatalytique de dihydrogène H_2 grâce à des Cdots a été fortement investiguée. Le groupe de A. G. Coutsolelos, a par exemple couplé avec succès des Cdots et des complexes métalliques de Nickel^{50,51} et de cobalt⁵². De nombreux articles rapportent aussi la photo-réduction du CO_2 et sa transformation en des produits à plus grande valeur ajoutée. Par exemple, R. Godin et J. Tang ont décrit en 2021⁵³ un matériau composite à base de polymères et de Cdots capable de photosynthétiser du méthanol à partir de CO_2 avec une sélectivité de 100% (Figure 2.23).

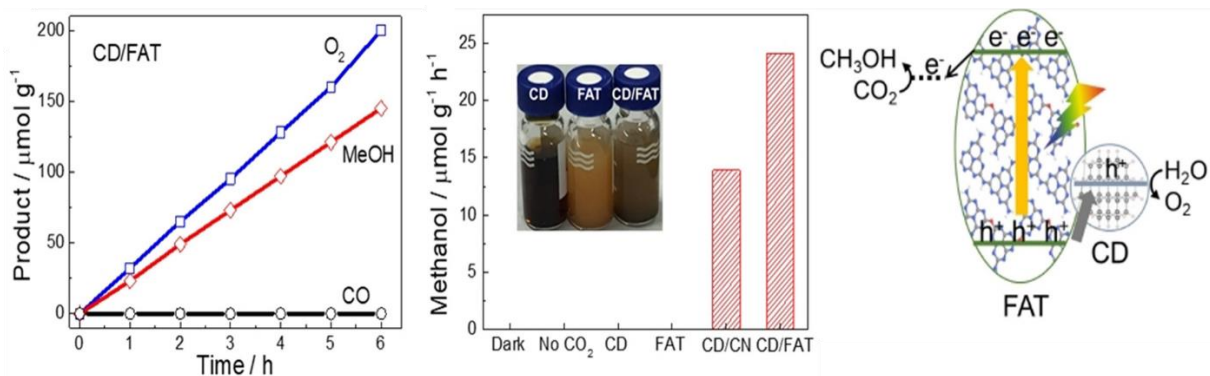


Figure 2.23 Photoréduction du CO₂ en MeOH à l'aide d'un composite polymère-Cdots. Figures tirées de l'article de R. Godin et J. Tang⁵³.

III.5.C Applications biomédicales

Les Cdots sont également utiles dans le domaine biomédical. Par exemple, les quantum dots et autres nanoparticules de matériaux semi-conducteurs sont déjà largement utilisées pour l'imagerie médicale et biologique. La biocompatibilité des Cdots est un avantage majeur pour ces applications par rapport à de nombreux autres nanomatériaux. L'exemple le plus développé repose sur l'utilisation des Cdots pour l'imagerie biomédicale. Ainsi, D. Wang et L. Yang⁵⁴ ont développé des Carbon Dots capables de traverser la membrane de cellules MCF-7 et A549 afin d'atteindre les noyaux de ces dernières pour pouvoir les localiser. Les cellules ont également montré une bonne viabilité après ajout des Cdots.

Au-delà de l'imagerie, les Cdots se sont aussi révélés utiles pour la thérapie. Les travaux de thèse de M. Claudel soutenu en 2018 à l'université de Strasbourg sont un bon exemple. Son manuscrit décrit le développement de nanoparticules pour le transfert de gènes au sein de cellules ainsi que pour l'élaboration de nanostructures comme vecteur d'une drogue anti-tumorale⁵⁵.

III.5.D Détection

Enfin, les Cdots ont pu être largement utilisés pour la détection. Le ratio surface/volume des Carbon Dots est très important, ce qui en fait en effet des espèces de choix pour la détection d'espèces chimiques de toutes sortes. La détection de métaux par des Cdots a été particulièrement étudiée. Les mécanismes de détection sont variés (coordination, transfert d'électron photoinduit, phénomène d'agrégation ou encore transfert d'énergie par résonance de type Förster), dépendant de la nature des Cdots. Des métaux comme le cobalt⁵⁶, le chrome⁵⁷, le plomb⁵⁸ ou le mercure⁵⁹ sont généralement détectés par atténuation de la luminescence des Cdots⁶⁰. Mais au-delà de la détection des métaux, des bio-détecteurs à base de Cdots ont aussi pu être développés. Par exemple, des Cdots ont pu être utilisés pour la détection de maladies neurologiques (Alzheimer, Parkinson) en permettant de mesurer précisément différentes biomolécules⁶¹.

Les CDots ont également permis de déterminer d'autres paramètres comme la température. C'est le cas des nanoparticules rapportées par J. Tang et P. Yu⁶² qui sont obtenues à partir d'acide acétique glacial et d'oxyde de phosphore et synthétisées à température ambiante dans l'eau. La luminescence des CDots résultants varie grandement entre 100 K et 300 K ce qui en fait des sondes performantes sur une large gamme de température. A ce jour, de nombreux composés à base de Cdots ont été développés pour le suivi de la température. Dans la revue de K. M. Omer et collaborateurs⁶³, ces Cdots ont été

répertoriés. On peut observer que dans la plupart des cas, le caractère thermo-dépendant de la luminescence des Cdots est limité au domaine de température allant de 0 à 100°C. Ces nanoparticules sont dans une majorité des cas synthétisées par voie hydrothermale, mais les réactifs varient grandement, sans que les groupements fonctionnels responsables de cette sensibilité thermique ne soient clairement identifiés à ce jour. Cependant, d'excellentes sensibilités thermiques de $3,71\% \cdot K^{-1}$ et $13,3\% \cdot K^{-1}$ ont pu être mesurées pour des systèmes caractérisés par les groupes de R. Naccache⁶⁴ et L. Jiao⁶⁵ (**Figure 2.24**) respectivement, des résultats particulièrement intéressants dans le cadre de notre étude.

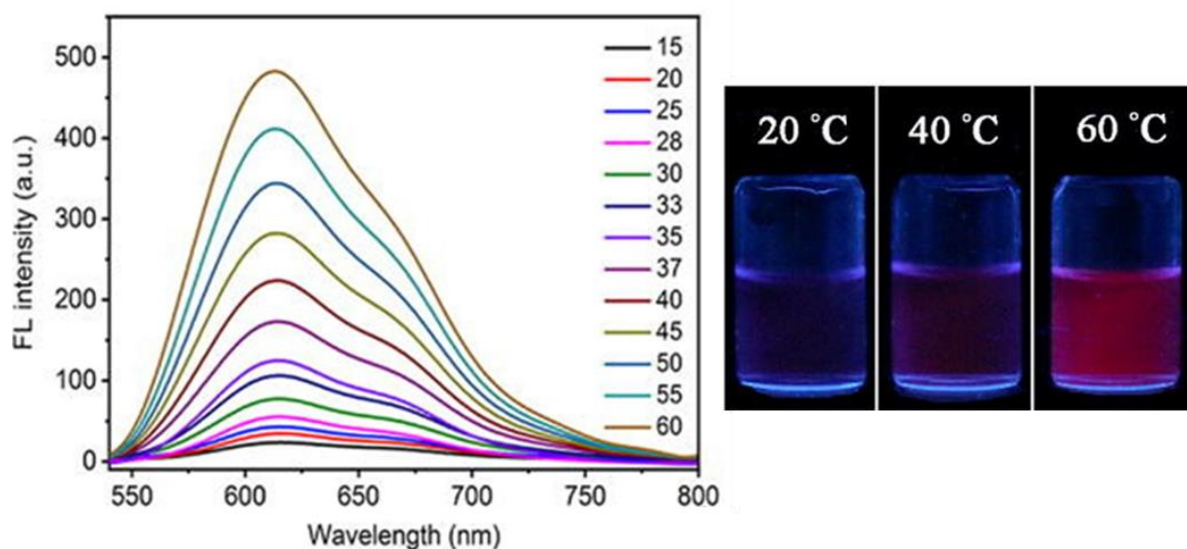


Figure 2.24 Propriétés de thermomètre luminescent du composé décrit par L. Jiao⁶⁵

III.6 Matériaux composites à base de Cdots

Dans le contexte de nos recherches d'une seconde sonde luminescente pour créer des composites Guest/EuW₁₀@MOF, nous nous sommes penchés sur la bibliographie des composés Cdots@MOF. Il existe un nombre important de composés décrits malgré la jeunesse du domaine. Nous présenterons ici les deux applications principales que ces articles développent, à savoir la synthèse de composés Cdots@MOF pour la détection et pour la photocatalyse. La taille de nombreux Cdots étant importante, la méthode d'imprégnation n'est pas adaptée hormis pour les cas où les pores du MOF utilisés sont particulièrement grands. Nous verrons également dans cette sous-partie comment la communauté scientifique a su adapter et développer des méthodes d'encapsulation^{66,67} pour l'intégration de ces nanomatériaux dans des MOFs mais également comment les Cdots ont pu être associés aux polyoxométallates.

III.6.A Matériaux POM/Cdots

A ce jour, il n'existe que très peu de composites POM/Cdots. Le premier article à avoir décrit un tel assemblage a été publié en 2017 par l'équipe de C. Streb⁶⁸. Le composé alors

développé alliait un POM incorporant un coeur $\{MnV_{12}\}$ à des GQDs et présentait d'excellentes performances comme matériau pour anode dans les batteries lithium-ion. Un composite associant CQDs, Quantum Dots et polyoxométallates a également été développé par Y. Ding et ses collaborateurs⁶⁹. Le POM choisi est le composé sandwich $\{Ni_4(PW_9)_2\}$ et l'assemblage a permis d'obtenir un matériau particulièrement efficace pour la photo-oxydation de l'eau. Enfin, les équipes de D. Schaming et F. Messina ont pu, autour des travaux de thèse du Dr. A. Madonia⁷⁰, publier plusieurs articles portant sur l'association de Cdots et de polyoxométallates^{71,72}. Des Cdots ont été associés à plusieurs POMs de type Dawson ($\{P_2W_{18}\}$, $\{Co_4P_4W_{30}\}$ et $\{Zn_4P_4W_{30}\}$), conduisant à des composites présentant des propriétés de transfert d'électrons particulièrement intéressantes pour la photodégradation de polluants.

Au-delà des composites POM/Cdots, il n'existe à ce jour qu'un composite POM/Cdots@MOF dans la littérature. Ce dernier, décrit par W. Yang et ses collaborateurs incorpore un $\{PMo_{12}\}$ dans un MOF au nickel pour des applications comme supercondensateur⁷³.

III.6.B Cdots@MOF pour la photocatalyse

Les composés Cdots@MOF ont très tôt été étudiés pour leurs propriétés photocatalytiques. On peut donner l'exemple du matériau Cdots@MIL-53 synthétisé par Z. Li⁷⁴ et ses collaborateurs. La méthode d'imprégnation est ici particulièrement remarquable, le MOF étant synthétisé dans un premier temps avant que du glucose n'ait été mis à diffuser dans les pores du matériau. Le composite subit ensuite une étape de calcination à 200°C, résultant en un matériau Cdots@MOF. Les propriétés de photo-réduction du Cr(VI) par les Cdots ont alors été étudiées. Beaucoup de composés Cdots@MOF ont été élaborés selon cette méthode et tirent parti des pores du MOF comme d'un « template » dans lequel les Cdots peuvent être synthétisées. Cette méthode a en effet été rapportée pour d'autres MOFs comme le HKUST-1, le ZIF-8 ou encore le MIL-101⁷⁵. Alternativement, des composites pour la photocatalyse du CO₂ ont été élaborés en construisant le MOF autour de Cdots⁷⁶. Ainsi, en formant le NH₂-UiO-66 en présence de Cdots, ces derniers ont été piégés dans la matrice du MOF. Les pores de ce dernier étant très petits, les Cdots se trouvent alors dans les défauts de la structure .

III.6.C Cdots@MOF pour la détection

En dehors de la photocatalyse, de nombreux Cdots@MOF ont été utilisés comme détecteurs. A de rares exceptions près⁷⁷, la grande majorité des composites Cdots@MOF pour la détection utilisent leurs propriétés en luminescence. Ces composés sont ratiométriques ou basés sur l'atténuation d'une seule source lumineuse.

La détection de métaux ou de biomolécules a été une nouvelle fois l'objectif de bon nombre d'articles. Dans leur revue de 2021, B. Li et X. Zhang effectuent un tour d'horizon des

derniers composés Cdots@MOF reportés pour la détection⁶⁷. On y observe que ces composites utilisent le plus souvent à la fois les propriétés optiques du MOF et des Cdots, conduisant alors à des systèmes ratiométriques. Bien entendu, des composites ont également été développés pour la thermométrie. C'est par exemple le cas du composé rapporté par L. D. Carlos et basé sur la synthèse *in situ* du MOF EuBDC en présence de Cdots synthétisé à partir de chitosan⁷⁸ (**Figure 2.25**). Ce composé est performant, avec une sensibilité à température ambiante de 1,58%.K⁻¹. Parmi les composites Cdots@MOF, le ZIF-8 est l'un des MOFs les plus utilisés. Avec ce matériau, l'incorporation de 2 sondes pour la détection ratiométrique est alors réalisable et correspond donc parfaitement à notre situation. Certains composites encapsulent deux espèces Cdots distinctes. C'est par exemple le cas du matériau décrit par R. Luque dans lequel des Cdots bleus et jaunes sont piégés dans le ZIF-8 par encapsulation *in situ*⁷⁹. Le composite résultant peut détecter le cuivre de façon ratiométrique, avec une excellente limite de détection de seulement 0,90 nM. D'autres composés comme celui décrit par F. C. Tsai⁸⁰ ont été développés pour la détection de métaux, cette fois-ci en encapsulant un seul type de Cdots.

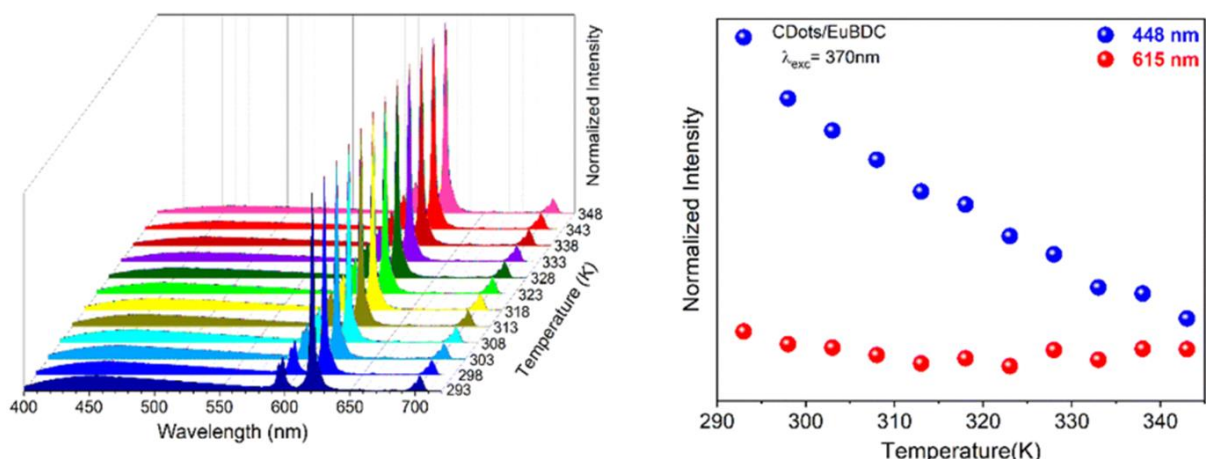


Figure 2.25 Détection de la température par le composite Cdots/EuBDC. Figures tirées de l'article de Luis D Carlos⁷⁸

Il est important de noter ici que les pores du ZIF-8 ne permettent pas une encapsulation car ils sont trop petits (~1,2 nm) par rapport aux dimensions de la plupart des Cdots (généralement supérieures à 2-3 nm). L'encapsulation de ces espèces se fait donc soit comme présenté précédemment par la formation de Cdots dans un MOF déjà synthétisé ou par l'encapsulation *in situ* de Cdots lors de la formation du ZIF-8. Cette dernière méthode s'accompagne donc nécessairement de l'apparition de défauts dans la structure du MOF. Ces méthodes comportent néanmoins un problème: une partie des Cdots peut se trouver à la surface des particules du MOF et il est donc possible que ces dernières soient relarguées après synthèse.

Une méthode a cependant été mise au point dès 2015, C. Tsung et son équipe⁸¹ décrivant la formation de ZIF-8 mésoporeux et creux. Ils utilisent pour cela une méthode de synthèse dans laquelle un premier cœur de ZIF-8 est synthétisé dans de l'eau, puis ces

nanocristaux de ZIF-8 sont redispersés dans du méthanol avant qu'une deuxième étape de croissance soit induite, permettant de créer des matériaux ZIF-8 creux (où le cœur initial s'est dégradé) ou double couche en fonction des conditions expérimentales. L'idée a ensuite été appliquée par la même équipe en 2018⁸² pour parvenir à créer des matériaux multicouches où divers Guests sont incorporés dans les différentes couches du matériau. Ces travaux ont permis de développer une méthode qui rend possible le contrôle des interactions Guest-Guest (en les séparant sur différentes couches) ou Guest-Host (en créant des composites comportant des couches à base de différents MOFs). Un dernier article de la même équipe a permis en 2019 d'approfondir ce sujet, démontrant qu'il était possible d'obtenir un composé émettant une lumière blanche en utilisant le piégeage successif de différentes sondes lumineuses dans un ZIF-8 multicouche⁸³ (**Figure 2.26**).

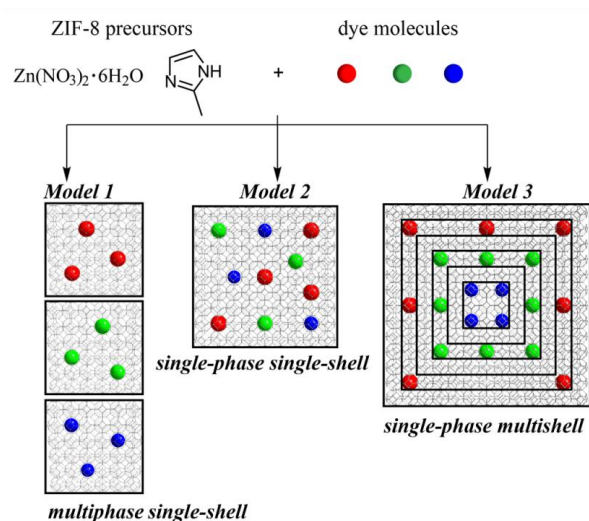


Figure 2.26 Trois différentes façons d'incorporer des sondes dans le ZIF-8. Figure tirée de l'article de C. Tsung⁸³

D'autres équipes ont depuis adapté cette méthode de synthèse qui a été utilisée pour des composites contenant notamment des Cdots. C'est le cas des travaux décrits dans l'article de B. Chen et collaborateurs dans lequel des Cdots issus d'acide citrique et d'urée ont été incorporés dans un ZIF-8 au côté de rhodamine B (RB)⁸⁴. Le composite, sous forme de membrane, possède des propriétés de thermomètre luminescent avec une sensibilité de $0,74\% \cdot K^{-1}$ à température ambiante. Ce ZIF-8 est formé de deux couches et les sondes se trouvent être piégées dans le MOF, permettant de s'assurer que les sondes incorporées dans le matériau ne soient pas relarguées facilement (**Figure 2.27**). On appelle alors ce type de ZIF-8 « ZIF-8² », faisant référence aux deux couches de MOF formées. Nous avons choisi de considérer cette méthode pour la suite de notre étude. La synthèse et la caractérisation de composés Cdots/EuW₁₀@ZIF-8² seront décrites dans la partie suivante, ainsi que la capacité de ces matériaux à se comporter comme des thermomètres luminescents.

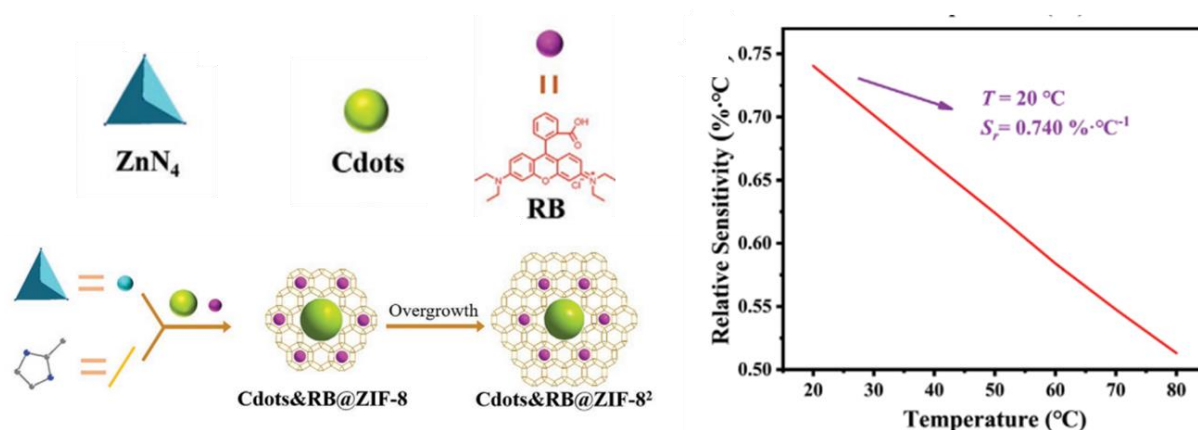


Figure 2.27 Synthèse et propriétés du Cdots/RB@ZIF-8²; figures issues de l'article de B. Chen⁸⁴.

IV : Elaboration de composites Cdots/EuW₁₀@ZIF-8²

Afin de synthétiser de nouveaux composites moins onéreux mais performants, nous nous sommes tournés vers l'élaboration de matériaux incorporant Cdots et EuW₁₀ au sein d'un MOF facile à synthétiser. Considérant les nombreux matériaux Cdots@ZIF-8 présentés précédemment, nous avons décidé de nous inspirer de l'article de B. Chen⁸⁴ pour mettre au point la synthèse de matériaux Cdots/EuW₁₀@ZIF-8².

IV.1 Synthèse des Green et Blue Carbon Dots

La synthèse des Carbon Dots verts (GCDs) a été effectuée selon la procédure décrite par M. Yang en 2019⁴⁰. Acide citrique et urée ont été dissous dans 10 mL de DMF avant d'être transférés dans un autoclave et chauffés à 180°C pendant 6 h. Le mélange a ensuite été refroidi à température ambiante puis filtré et purifié via une colonne de chromatographie sur gel de silice. Les GCDs ont ensuite été isolés après évaporation des fractions appropriées et conservés à 0°C.

Le spectre infrarouge des GCDs est similaire à celui rapporté par M. Yang⁴⁰. Les bandes caractéristiques d'élongations N-H et O-H peuvent être observées entre 3250 et 3430 cm⁻¹ respectivement (**Figure 2.28**). Les bandes de vibration C=N, C=C et C-N sont également observables respectivement à 1667, 1592 et 1460 cm⁻¹.

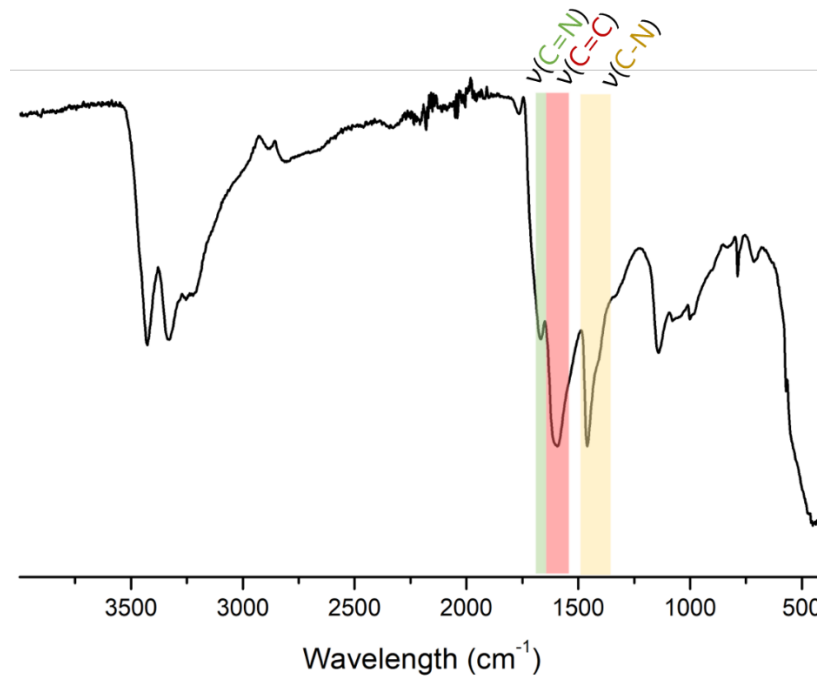


Figure 2.28 Spectre infrarouge des Carbon Dots verts (GCDs).

La synthèse des Carbon Dots bleus (BCDs) s'est faite suivant la méthode décrite en 2021 par X. Wan⁸⁵. Une solution d'eau ultrapure contenant de l'acide citrique et de l'o-phénylènediamine a été placée dans un autoclave et chauffée à 200°C pendant 4 heures. La solution a ensuite été filtrée et dialysée pendant 24 heures à l'aide d'une membrane filtrante de seuil 1 Kilodalton. La solution purifiée a ensuite été lyophilisée pendant une nuit et la poudre obtenue est conservée à 0°C.

Le spectre infrarouge des Carbon Dots bleus est en accord avec l'article de Wan⁸⁵. Les bandes de vibration C=N, C=C et C-N sont visibles respectivement à 1622, 1566 et 1384 cm⁻¹ respectivement. Une bande à 1271 cm⁻¹ attribuée aux vibrations des liaisons C-O-C peut également être observée (**Figure 2.29**).

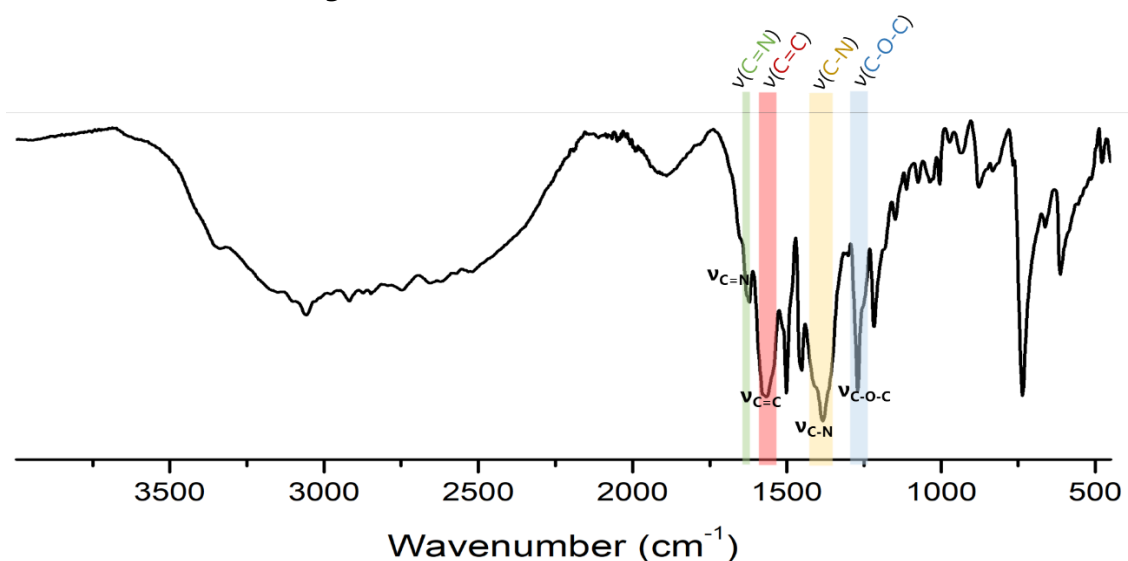


Figure 2.29 Spectre infrarouge des Carbon Dots bleus

Les spectres d'absorbance UV-vis des GCDs et BCDs dans l'eau ont été enregistrés. Dans le cas des Carbon Dots verts, deux bandes d'absorption autour de 330 et 420 nm sont observées (**Figure 2.30.a**). La bande principale à 420 nm a été attribuée à la transition $n-\pi^*$ des liaisons C=O/C=N présentes dans les nanoparticules⁴⁰. Pour les Carbon Dots bleus, on observe une bande intense et plus fine à 365 nm, avec un épaulement à 450 nm (**Figure 2.30.b**). Cette étude optique a été complétée par de la fluorimétrie. Les Cdots verts sont caractérisés par un maximum d'excitation à 465 nm et d'émission à 545 nm (**Figure 2.30.c**). Les Cdots bleus présentent quant à eux un maximum d'émission à 450 nm et un maximum d'excitation à 350 nm (**Figure 2.30.d**). Ces résultats sont en accord avec la littérature dont sont tirés ces modes opératoires.

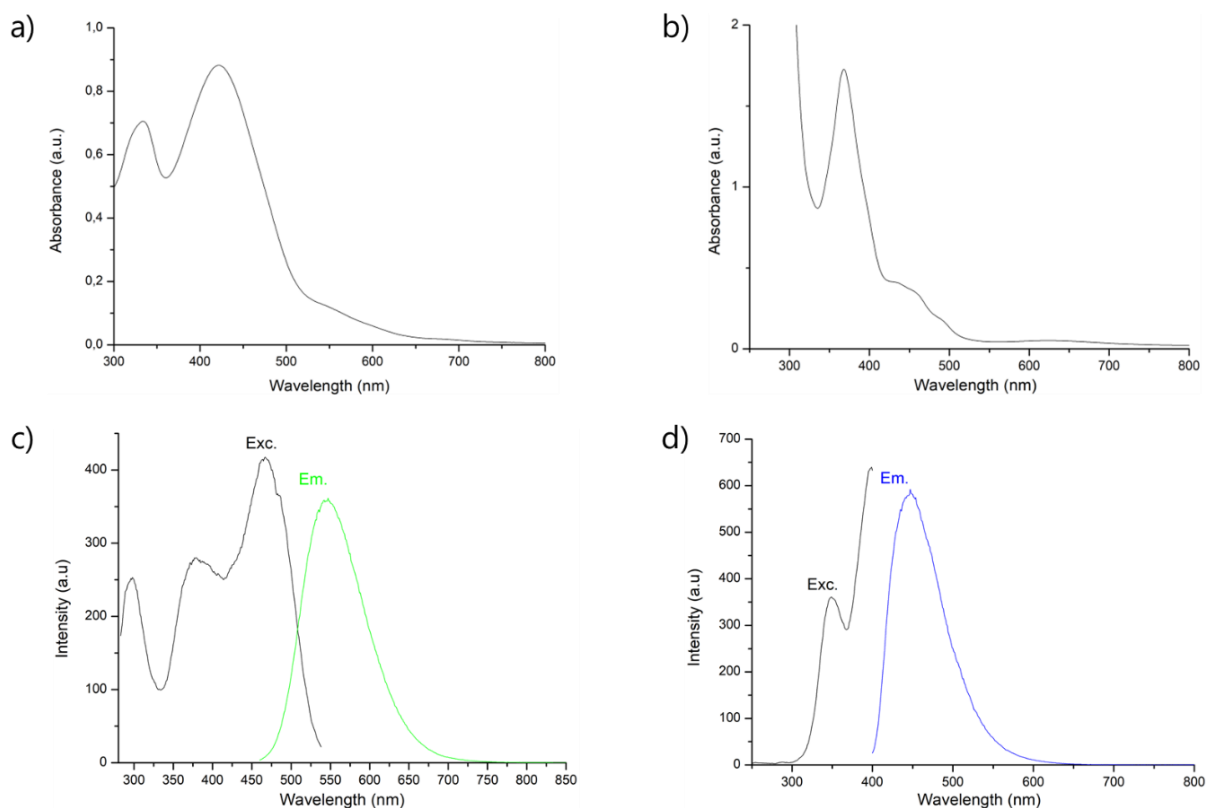


Figure 2.30 Spectre d'absorbance UV-vis a) des Carbon Dots verts et b) des Carbon Dots bleus. Spectres d'émission et d'excitation c) des Carbon Dots verts et d) des Carbon Dots bleus.

La caractérisation des BCDs a été complétée grâce à une analyse par Microscopie Electronique à Transmission. Si la morphologie des particules synthétisées n'est pas parfaitement homogène, la taille de ces dernières est cependant en cohérence avec la littérature, avec une moyenne de taille de 2,3 nm et une déviation standard de 0,73 nm. Une mesure DLS des mêmes Carbon Dots a été également effectuée mais l'agrégation trop rapide des nanoparticules ainsi que leur fluorescence empêchent toute interprétation des résultats.

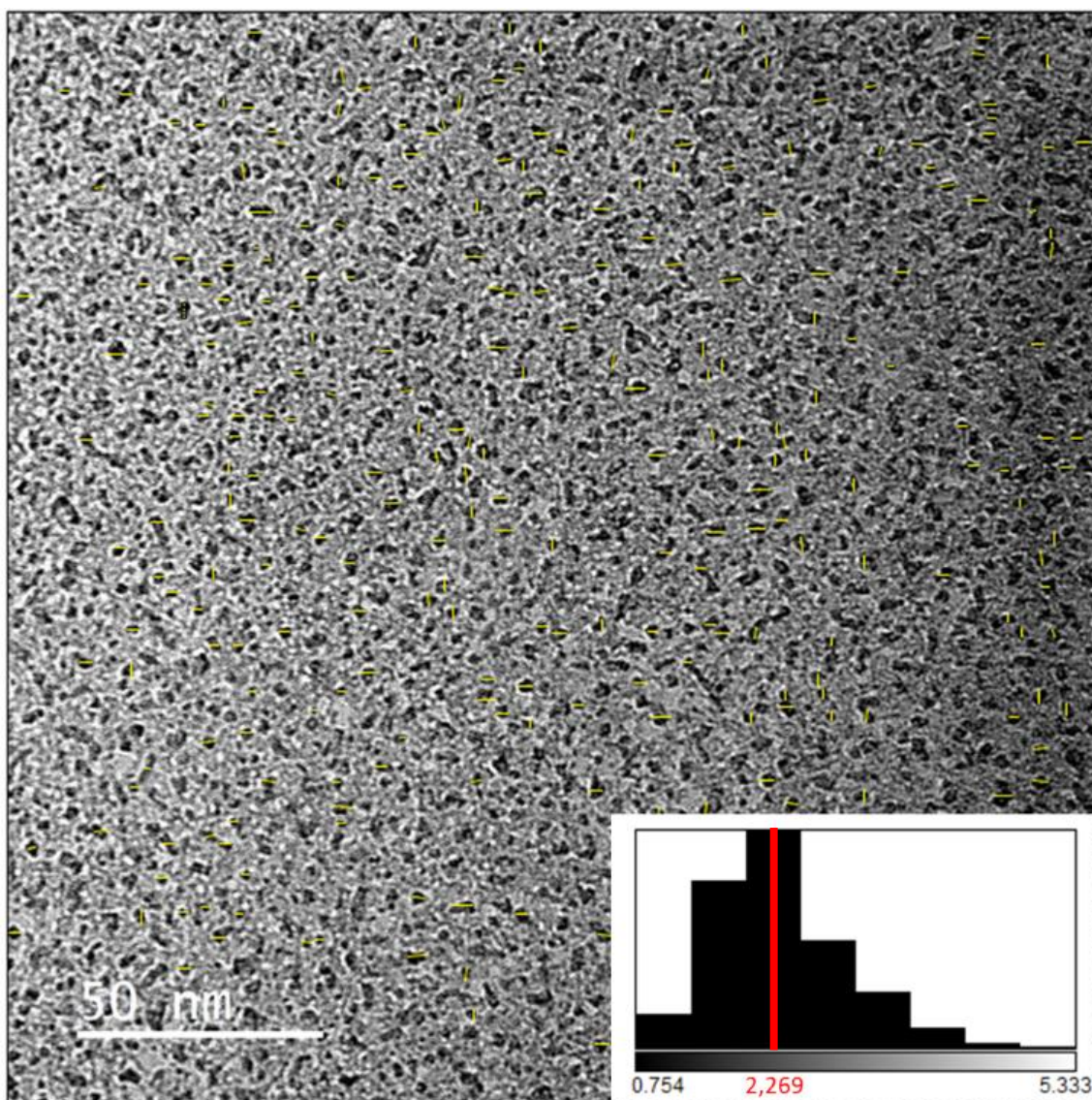


Figure 2.31 Image TEM des Carbon Dots Bleus et en insert leur distribution de taille.

IV.2 Synthèse des Composites Cdots/POM@MOF

Les deux composites **GCDots/EuW₁₀@ZIF-8²** et **BCDots/EuW₁₀@ZIF-8²** ont été obtenus en s'inspirant du protocole de synthèse décrit par B. Chen⁸⁴ pour le système Cdots/RB@ZIF-8, lui-même inspiré des travaux de C. Tsung⁸¹⁻⁸³.

Les dimensions du ZIF-8 (pores de 1,1 nm de diamètre) ne permettent pas l'insertion des Cdots (2-3 nm de diamètre en moyenne) et du POM EuW₁₀ (0,9 x 1,7 nm), justifiant l'utilisation du MOF ZIF-8² décrit ci-dessus. La synthèse s'effectue en deux étapes (**Figure 2.32**). La première est réalisée en milieu aqueux en présence des précurseurs du ZIF-8 (2-méthylimidazole et acétate de zinc dihydraté) et d'une petite quantité de CTAB (bromure de cetyltriméthylammonium). À ce mélange est rapidement ajoutée une solution aqueuse contenant le POM Na₉[EuW₁₀O₃₆].32H₂O et des Cdots (GCDs ou BCDs en fonction du composite ciblé). Les sondes sont ajoutées rapidement afin d'être piégées dans le MOF

pendant qu'il se forme, et le composite est ensuite recueilli et lavé. La deuxième étape consiste en la mise en suspension du composite dans une solution de méthanol contenant une petite quantité de précurseurs du MOF (2-méthylimidazole et nitrate de zinc hexahydraté). L'objectif de cette étape est de former une seconde couche autour des particules de MOF formées précédemment, améliorant ainsi le piégeage des POM et des Cdots dans les composites. Le MOF obtenu est ensuite lavé avec du méthanol. Le filtrat de chaque lavage est ensuite irradié sous UV pour observer la présence éventuelle d'entités luminescentes. Cette étape prend fin dès lors qu'aucune luminescence n'est observée dans le filtrat, indiquant qu'il n'y a plus de sonde relarguée lors de la mise en suspension du composite. On obtient alors le composite avec un rendement de 15%

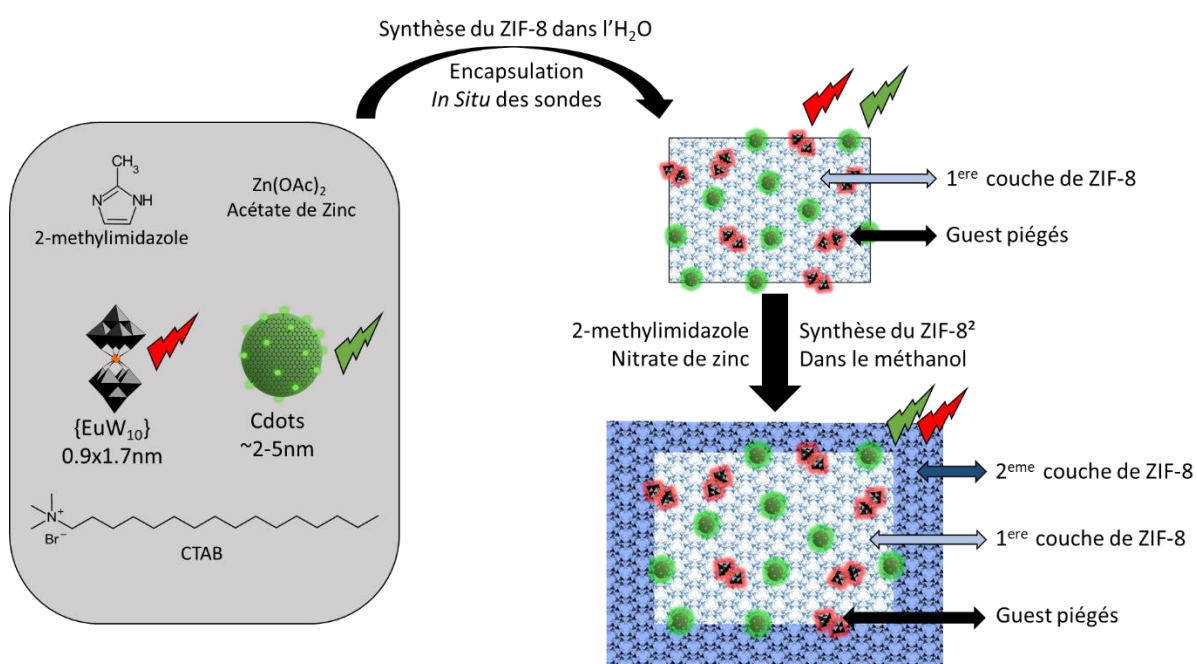


Figure 2.32 Schéma de synthèse des composites Cdots/EuW₁₀@ZIF-8²

Les deux composites obtenus ont été nommés **BCDots/EuW₁₀@ZIF-8²** et **GCDots/EuW₁₀@ZIF-8²** en fonction des Cdots utilisés. Afin de servir de références lors de futures études optiques, d'autres composites ont également été synthétisés ; les MOFs GCDots@ZIF-8², BCDots@ZIF-8² et EuW₁₀@ZIF-8², ne contenant qu'une sonde, ainsi que le MOF ZIF-8², ne contenant donc aucune sonde.

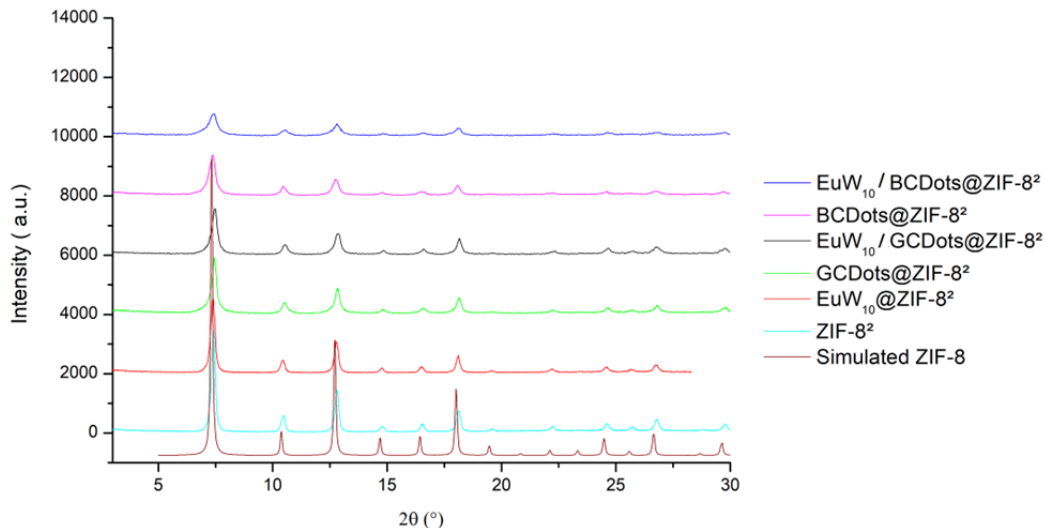


Figure 2.33 Diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre des composites Guest@ZIF-8^2 comparés à celui simulé à partir de la structure du ZIF-8.

Le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre des composés ne montre aucun impact des sondes sur la structure du ZIF-8² (**Figure 2.33**). Le ZIF-8² ne présente également aucune différence notable avec le ZIF-8 synthétisé sans une seconde couche. D'autre part, la mesure de l'isotherme d'adsorption-désorption de diazote de **GCDots/EuW₁₀@ZIF-8²** permet de mettre en évidence un comportement similaire à un isotherme de type I, généralement caractéristique des matériaux microporeux (**Figure 2.34**). Nous observons également une surface spécifique plus faible dans le cas du composite que dans le cas du MOF pur : environ 1300 m².g⁻¹ pour **GCDots/EuW₁₀@ZIF-8²** contre 1500 m².g⁻¹ dans le cas du ZIF-8², confirmant la présence de sondes dans le matériau, qui entraîne une diminution de la porosité. On peut par ailleurs noter que le ZIF-8² possède une surface spécifique typique d'un ZIF-8 dans la littérature⁸⁶ sans montrer une porosité augmentée par l'aspect core/shell du MOF.

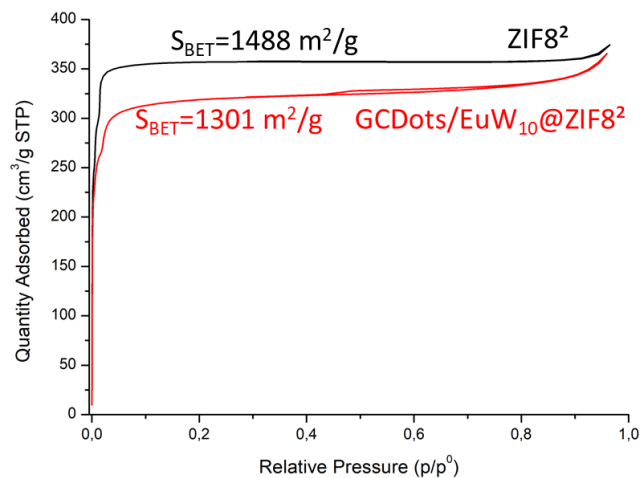


Figure 2.34 Isothermes d'adsorption-désorption de N₂ pour le ZIF-8² (noir) et **GCDs/EuW₁₀@ZIF-8²** (rouge).

Les spectres IR des deux composites ont également été enregistrés et montrent tout deux l’empreinte caractéristique du ligand 2-méthylimidazole au sein du ZIF-8² (**Figure 2.35 a et b**). Aucune bande caractéristique des Cdots bleus ou verts n’a pu être observée. On peut attribuer ceci à la quantité extrêmement faible de Cdots dispersés dans le matériau. Cependant, bien que petites, deux bandes de vibration n’appartenant pas au ZIF-8 sont cependant visibles à 835 et 895 cm⁻¹. Ces bandes correspondent aux bandes de vibration W–O–W du POM EuW₁₀⁵.

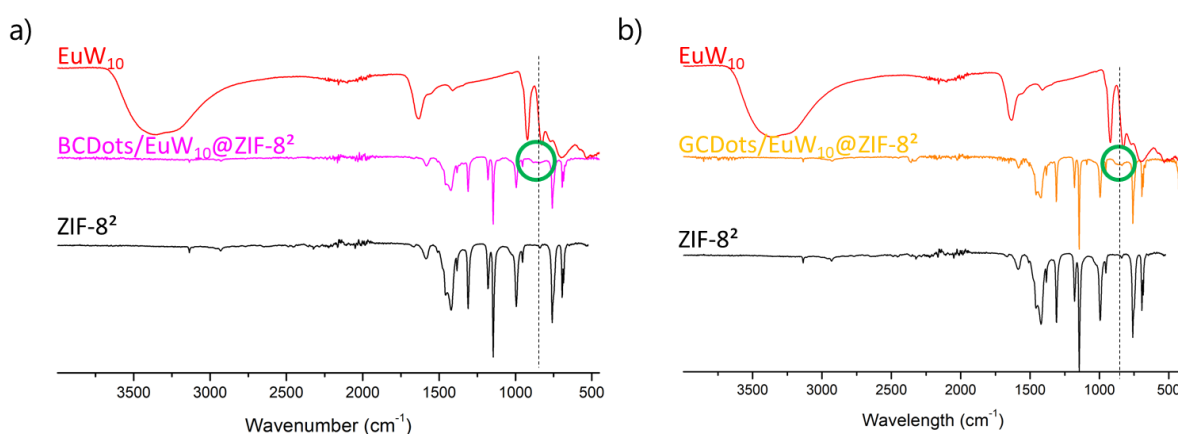


Figure 2.35 Spectres infrarouge des composites a) **BCDots/EuW₁₀@ZIF-8²** et b) **GCDots/EuW₁₀@ZIF-8²** comparés aux spectres du ZIF-8² et du POM Na₉{EuW₁₀}.

Les résultats obtenus par cartographie EDX révèlent une distribution uniforme du tungstène et de l’euporium dans le matériau, confirmant la présence de POM dans le composite (**Figure 2.36 a et b**). Les Cdots étant seulement constitués d’éléments légers (C, H, N, O), que l’on peut de plus retrouver dans le ZIF-8, les mesures EDX ne permettent pas de mettre en évidence la présence de ces derniers.

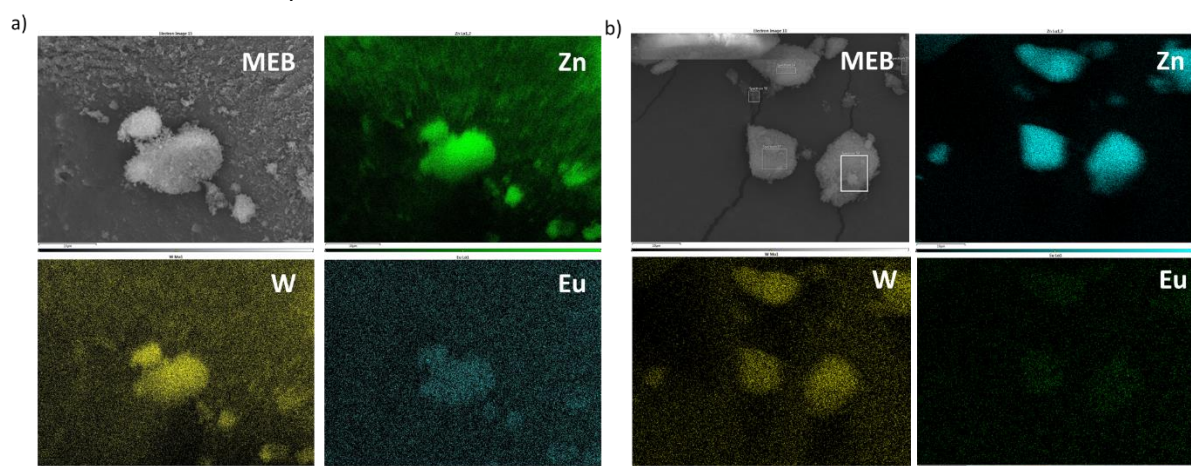


Figure 2.36 Mapping EDX d’un grain du composite a) **GCDots/EuW₁₀@ZIF-8²** et b) **BCDots/EuW₁₀@ZIF-8²**. De gauche à droite et de haut en bas : Photo prise par MEB, cartographie du zinc, du tungstène et de l’euporium au sein du composite.

Des mesures ICP ont également été réalisées, indiquant un rapport W/Zn approximativement égal à 0,036 pour le composite **GCDots/EuW₁₀@ZIF-8²** et 0,0167 pour **BCDots/EuW₁₀@ZIF-8²**. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par ATG (**Figure 2.37**). Par rapport au ZIF-8², les composites présentent une masse finale légèrement plus élevée après chauffage à 700°C (37,4% et 36,3% pour les composites **GCDots/EuW₁₀@ZIF-8²** et **BCDots/EuW₁₀@ZIF-8²**, respectivement, et 35,5% pour le ZIF-8²), montrant la présence d'une plus grande quantité d'oxyde métallique après calcination. Ceci est dû à la présence d'une plus grande quantité d'oxyde métallique après calcination. Ceci est dû à la présence d'EuW₁₀, formant les oxydes Eu₂O₃ et WO₃ dans le matériau à 700°C. On observe également qu'à 700°C, la courbe du composite à base de BCDots se trouve être légèrement plus basse que celle relative au composite à base de GCDots, cette information semblant indiquer un plus faible taux d'euporium dans le matériau, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus en ICP. Compte tenu du taux d'euporium extrêmement faible déterminé par ICP, calculer un taux théorique à partir des résultats ATG ne peut nous donner qu'un résultat indicatif. Néanmoins, les ratios molaires W/Zn calculés via cette technique sont de 0,024 pour le composite **GCDots/EuW₁₀@ZIF-8²** et 0,008 pour le composite **BCDots/EuW₁₀@ZIF-8²** ce qui, bien que quelque peu éloigné des résultats trouvés en ICP, confirme leur ordre de grandeur.

Les Cdots sont eux très difficilement identifiables par ATG, leur composition étant 100% organique et leur dégradation se produisant en même temps que celle de la 2-methylimidazole, ligand du ZIF-8². Mais de plus, les quantités en masse de Cdots incorporés dans le matériau pendant la synthèse sont 20 fois inférieures à celles du POM, et la proportion finale de Cdots doit donc être extrêmement faible dans le matériau.

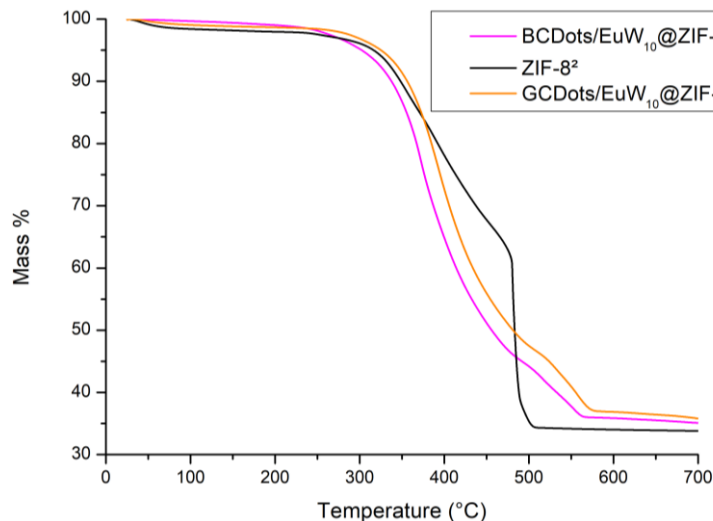


Figure 2.37 Courbes ATG des composites et du MOF ZIF-8²

Compte tenu de la plus grande précision des mesures ICP par rapport aux mesures ATG, nous pouvons proposer pour les composites les formules $\{[Zn(2-MIM)_2](GCDots)_x[EuW_{10}O_{36}]_{0,0036}\}$ et $\{[Zn(2-MIM)_2](BCDots)_y[EuW_{10}O_{36}]_{0,0017}\}$ (2-MIM = 2-

methylimidazole), correspondant à des quantités en terre rare égales à 0,23mt% pour le composite **GCDots/EuW₁₀@ZIF-8²** et 0,11mt% **BCDots/EuW₁₀@ZIF-8²** (**Figure 2.38**). Ces quantités sont 100 à 200 fois inférieures à celle mesurée pour notre composite **EuW₁₀@Tb-TATB** (23,14mt%).

Composite	Ratio ICP W/Zn	Ratio ATG W/Zn	mt% des terres rares
BCDots/EuW₁₀@ZIF-8²	0,0167	0,08	<0,11mt%
GCDots/EuW₁₀@ZIF-8²	0,036	0,024	<0,23mt%

Figure 2.38 Tableau récapitulatif des résultats trouvés lors de la quantification du POM dans le MOF

Bien qu'il n'ait pas été possible de quantifier la proportion de Carbon Dots dans les composites, leur présence est néanmoins clairement visible à l'œil nu en observant les matériaux sous irradiation UV (**Figure 2.39**). Dans le cas du **GCDots/EuW₁₀@ZIF-8²**, irradier le composé à 365 nm conduit à une forte luminescence verte caractéristique des GCdots. L'irradiation à 254 nm montre elle une couleur orangée, mélange d'émission dans le vert des Cdots et dans le rouge du POM EuW₁₀. Le même type d'observation peut être faite pour le composite **BCDots/EuW₁₀@ZIF-8²**, une forte luminescence bleue étant observée sous irradiation à 365 nm et une fluorescence violette se produisant sous irradiation à 254 nm. Le détail complet des luminescences de chaque composite, ainsi que ceux du ZIF-8² et des GCDs@ZIF-8², BCD@ZIF-8² et EuW₁₀@ZIF-8² peuvent être trouvés **Annexe II Figure 2**.

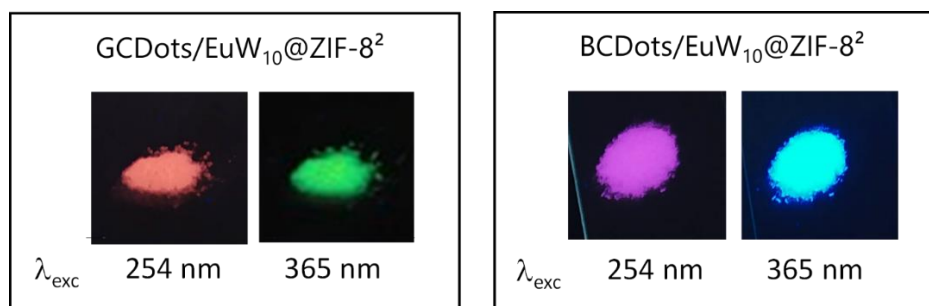


Figure 2.39 Luminescence sous irradiation UV des composites à 254 et 365nm.

Enfin, la stabilité structurelle du composé **GCDots/EuW₁₀@ZIF-8²** a été étudiée. Le composite est totalement stable à l'air, retenant sa structure de ZIF-8 après plus de 12 mois. Ce dernier a également été immergé dans de l'eau pour des temps successifs de 1h, 3h et 6h (**Figure 2.40**). On observe au cours du temps une baisse de la cristallinité du composé, conduisant à une perte quasi-totale de celle-ci après 6h d'immersion. Plus important encore, la masse d'échantillon a diminué de plus de moitié après chaque immersion, ce qui pourrait suggérer qu'une partie du composite se dissout dans l'eau à température ambiante. Cette forte sensibilité à l'eau a déjà été discutée dans la littérature⁸⁷. L'effet est ici probablement accentué par la présence d'espèces supplémentaires et larges comme les Cdots qui forment d'autant plus de défauts dans le matériau.

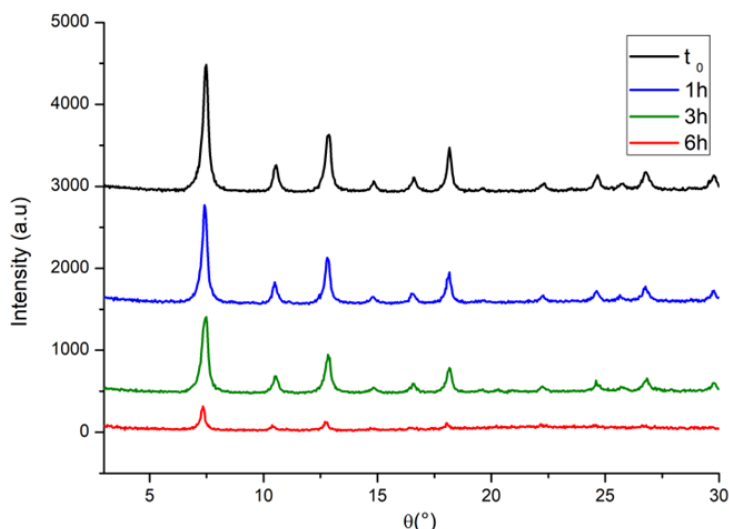


Figure 2.40 Evolution du diagramme XRD poudre du composite **GCDots/EuW₁₀@ZIF-8²** après immersion dans de l'eau à RT pendant 1h, 3h et 6h.

IV.3 Propriétés optiques

IV.3.A Etudes préliminaires

Les propriétés optiques des deux composites **GCDots/EuW₁₀@ZIF-8²** et **BCDots/EuW₁₀@ZIF-8²** ont été étudiés par notre collaboratrice, H. Serier-Brault de l'IMN (Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes). Avant de considérer ces composites cibles, les comportements optiques des matériaux ZIF-8², EuW₁₀@ZIF-8² et Cdots@ZIF-8² ont été étudiés à température ambiante par spectroscopie de fluorescence. Le MOF ZIF-8² présente intrinsèquement une large bande d'émission à 438 nm lorsque ce dernier est irradié à 375 nm (**Figure 2.41 a**). La luminescence bleue et peu intense de ce MOF est due au ligand 2-méthyl imidazole. Dans le cas du composite EuW₁₀@ZIF-8², l'introduction du POM dans le MOF se traduit par l'apparition des transitions f-f caractéristiques des ions Eu³⁺ : $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1-4}$ à 586, 612, 653 et 698 nm respectivement (**Figure 2.41 b**). Le spectre d'excitation de ce composite à 612 nm (donc centré sur la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) permet la mise en évidence de deux bandes d'excitation à 294 et 375 nm. La première bande correspond au transfert de charge Ligand-Métal O→W caractéristique du POM, confirmant son intégrité dans le MOF. La seconde bande correspond quant à elle à la bande $\pi-\pi^*$ du ligand imidazole du MOF. Ce résultat indique de possibles interactions entre le MOF et le POM. Comme dans le cas du EuW₁₀@Tb-TATB, l'intensité de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ est considérablement accrue par rapport à celle de la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ en regard des transitions électroniques identiques observées pour le sel de sodium de EuW₁₀. Ceci confirme que la symétrie de site de l'ion Eu³⁺ dans EuW₁₀ diminue lorsque le POM est en interaction avec le MOF. Enfin, sous excitation à 370 nm, le spectre d'émission du composite BCDs@ZIF-8² présente une large bande centrée à 443 nm (**Figure 2.41 c**), tandis qu'à $\lambda_{exc} = 418$ nm, GCDs@ZIF-8² présente une émission verte avec la présence d'une large bande d'émission centrée à 516 nm (**Figure 2.41 d**).

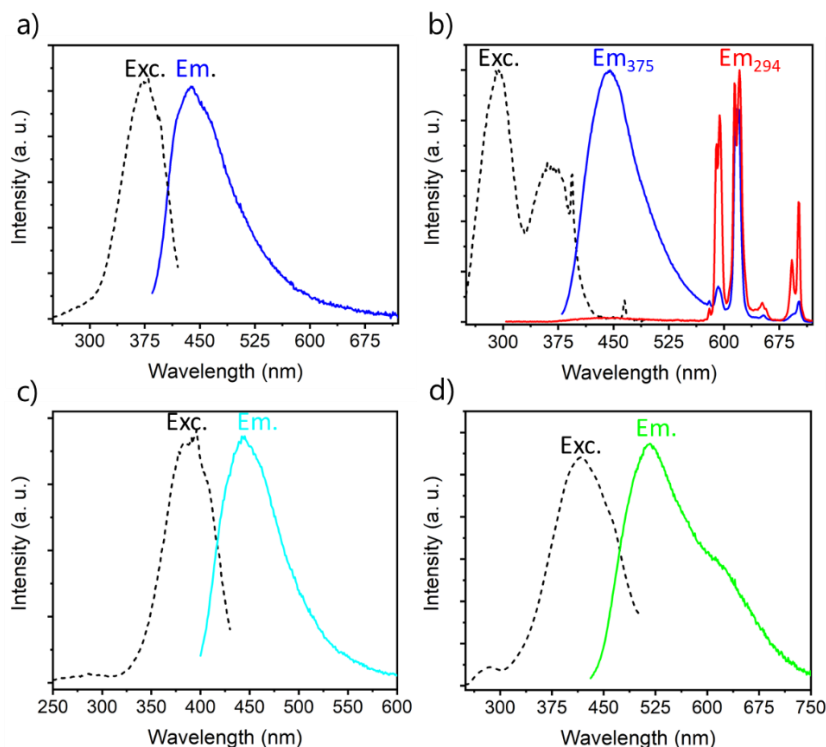


Figure 241 a) Spectres d'excitation ($\lambda_{em} = 438 \text{ nm}$) et d'émission ($\lambda_{exc} = 375 \text{ nm}$) du ZIF-8², b) spectres d'excitation, ($\lambda_{em} = 615 \text{ nm}$) et d'émission ($\lambda_{em} = 375 \text{ nm}$ en bleu et 294 nm en rouge) du EuW₁₀@ZIF-8², c) et d) spectres d'excitation et d'émission des matériaux BCDs@ZIF-8² ($\lambda_{em} = 443 \text{ nm}$ et $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$) et GCDs@ZIF-8² ($\lambda_{em} = 516 \text{ nm}$ et $\lambda_{exc} = 418 \text{ nm}$).

IV.3.B Etude de BCDs/EuW₁₀@ZIF-8²

Le spectre d'excitation du composite **BCDs/EuW₁₀@ZIF-8²** a été enregistré à une longueur d'onde d'émission de 612 nm. Les bandes d'excitation respectives des Cdots, du ZIF-8² et du POM sont toutes observées clairement (**Figure 2.42**). Le spectre d'émission du matériau a été enregistré à deux longueurs d'onde d'excitation (370 et 294 nm). Une excitation à 370 nm permet d'observer quasi exclusivement la luminescence des Cdots tandis qu'une excitation à 294 nm permet d'observer les deux luminescences simultanément. Il est à noter que la luminescence bleue des Cdots est largement plus intense que celle du ligand du MOF, seule la luminescence des CDots étant visible sur le spectre.

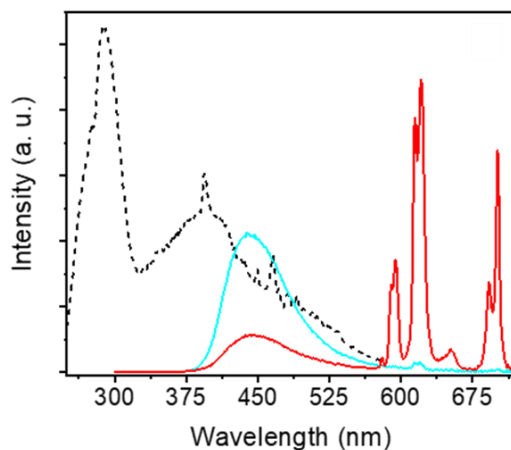


Figure 242 Spectres d'excitation à $\lambda_{em} = 612 \text{ nm}$ (noir pointillé) et d'émission à $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ (cyan) et $\lambda_{exc} = 294 \text{ nm}$ (rouge) du composite **BCDs/EuW₁₀@ZIF-8²**.

Les spectres d'émission de **BCDs/EuW₁₀@ZIF-8²** ont été enregistrés tous les 5°C entre 5 et 60°C afin d'évaluer les propriétés thermométriques du composite (**Figure 2.43a**). La dépendance en température des intensités I_{BCDs} et $I_{Eu1\&2}$ normalisées est représentée sur la **Figure 2.43b**. Comme précédemment, les intensités I_{BCDs} et I_{Eu} sont obtenues par intégration de la surface des bandes d'émissions, entre 370 et 570 nm pour I_{BCDs} , 583 et 603 nm pour la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ de l'Europium (I_{Eu1}) et entre 605 et 635 nm pour la transition $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (I_{Eu2}). On observe que l'évolution en fonction de la température des émissions des Cdots et du POM sont particulièrement similaires. Or, les propriétés de détection d'un thermomètre ratiométrique dépendent de la variation d'une intensité lumineuse par rapport à une autre. Ce matériau présente donc des caractéristiques peu favorables pour une utilisation en tant que thermomètre luminescent.

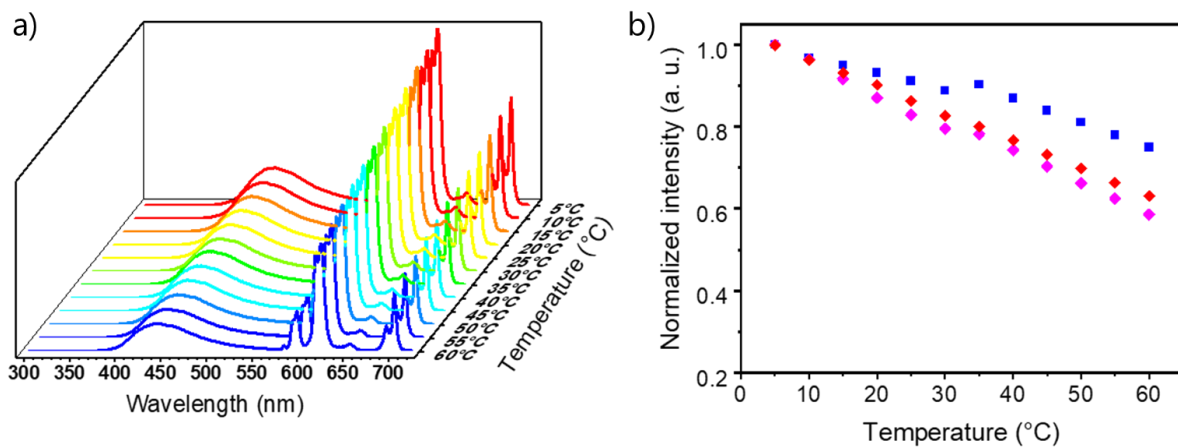


Figure 2.43 a) Spectres d'émissions de **BCDs/EuW₁₀@ZIF-8²** entre 5 et 60°C sous irradiation à 294 nm. b) Dépendance thermique des émissions I_{BCDs} (bleu), I_{Eu1} (magenta) et I_{Eu2} (rouge). Les intensités sont normalisées à des fins de comparaison.

Néanmoins, nous pouvons calculer les paramètres thermométriques Δ_1 et Δ_2 tels que $\Delta_i = I_{Eu(i)}/I_{Cdots}$. On observe tout aussi bien pour Δ_1 que Δ_2 une évolution linéaire du paramètre sur la gamme 5-60°C (**Figure 2.44a**). Comparer les résultats expérimentaux à un modèle de type $y = ax+b$ permet d'obtenir les coefficients de régression linéaire $R_1^2 = 0,988$ et $R_2^2 = 0,966$. En calculant S_r , la sensibilité thermique du matériau, on obtient alors de relativement faibles sensibilités sur cette gamme de température, avec un maximum $S_{r_{Max1}} = 0,53 \text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$ et $S_{r_{Max2}} = 0,38 \text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$ à 60°C (**Figure 2.44b**). Ces résultats ne sont pas surprenants compte tenu de l'évolution relative en température des émissions pour ce matériau.

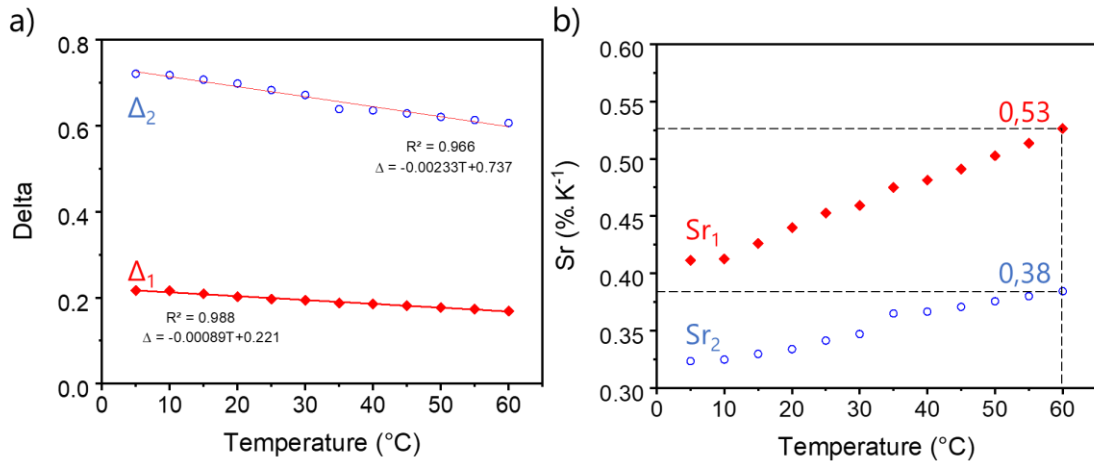


Figure 2.44 a) Dépendance en fonction de la température du paramètre Δ entre 5 et 60K et b) Sensibilité thermique du le composite **BCDs/EuW₁₀@ZIF-8²**

IV.3.C Etude de GCDs/EuW₁₀@ZIF-8²

Dans le cas du composite **GCDs/EuW₁₀@ZIF-8²**, un spectre d'excitation a été enregistré à $\lambda_{em} = 612$ nm, montrant comme pour le composite bleu une bande d'excitation très large (**Figure 2.45**). Deux spectres d'émission ont également été enregistrés, à $\lambda_{exc} = 418$ nm et à $\lambda_{exc} = 294$ nm respectivement (**Figure 2.45**). La suite des mesures sera effectuée à $\lambda_{exc} = 294$ nm, permettant d'observer simultanément la luminescence du POM et des CDots.

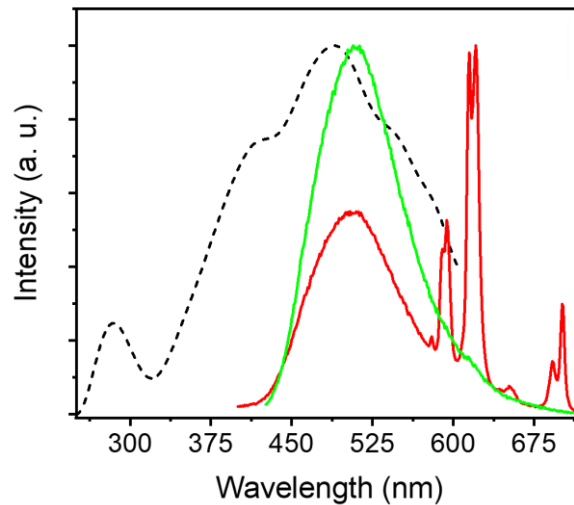


Figure 2.45 Spectres d'excitation à $\lambda_{em} = 612$ nm (pointillés noirs) et d'émission à $\lambda_{exc} = 418$ nm (vert) et $\lambda_{exc} = 294$ nm (rouge) du composite **GCDs/EuW₁₀@ZIF-8²**

Comme pour le composite précédent, des spectres d'émission ont été enregistrés dans la gamme 5-80°C tous les 5°C (**Figure 2.46a**). De manière similaire, la dépendance en température des intensités normalisées I_{GCD} (420-576 nm), I_{Eu1} (583-603 nm), et I_{Eu2} (605-635 nm) a été tracée (**Figure 2.46b**). L'évolution des intensités est ici bien plus prometteuse : celle des Cdots ne varie presque pas entre 5 et 80°C alors que celles du POM diminuent de façon linéaire avec la température, l'intensité I_{Eu1} diminuant de 55% sur la gamme de température étudiée, tandis que I_{Eu2} diminue de près de 40%. Ces comportements nous permettent

d'envisager l'utilisation de ce matériau comme thermomètre luminescent par détection ratiométrique. Il est à noter que dans ce matériau, le POM joue donc le rôle de sonde tandis que les Cdots jouent le rôle de référence, l'inverse du matériau $\text{EuW}_{10}\text{@Tb-TATB}$ dans lequel la luminescence de l'euporium était stable.

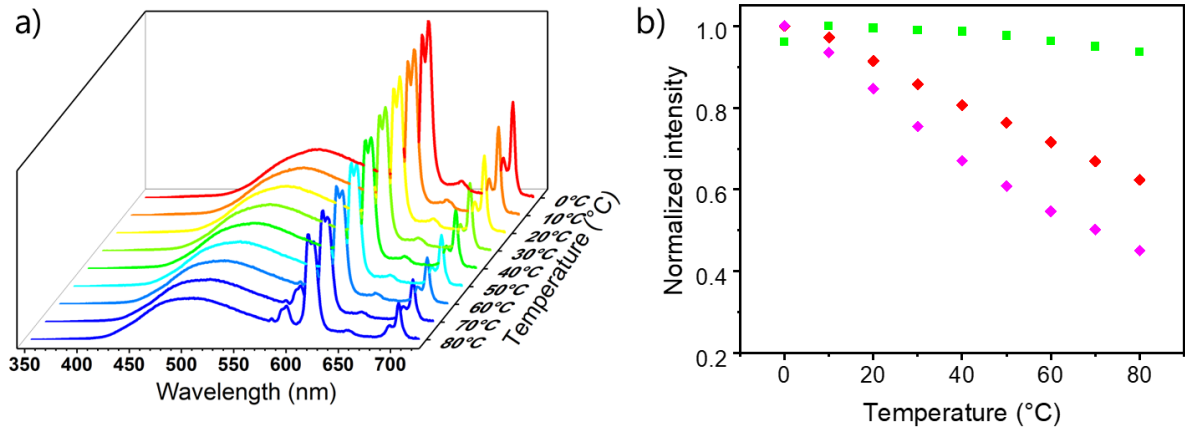


Figure 2.46 a) Spectres d'émissions de $\text{GCDs/EuW}_{10}\text{@ZIF-8}^2$ entre 5 et 60°C sous irradiation à 294 nm. b) Dépendance thermique des émissions I_{GCDs} (vert), I_{Eu1} (magenta) et I_{Eu2} (rouge). Les intensités sont normalisées à des fins de comparaison.

Une fois de plus, les deux paramètres thermométriques $\Delta_1 = I_{\text{Eu1}}/I_{\text{GCDs}}$ et $\Delta_2 = I_{\text{Eu2}}/I_{\text{GCDs}}$ ont été calculés et les courbes $\Delta_i = f(T)$ tracées pour un domaine de la température allant de 5 à 80°C (**Figure 2.47a**). Une variation linéaire peut être observée, conduisant à $\Delta_1(T) = -0,00245 T + 0,3522$ ($R^2 = 0,976$) et $\Delta_2(T) = -0,0055 T + 1,229$ ($R^2 = 0,989$). Mais surtout, le matériau $\text{GCDs/EuW}_{10}\text{@ZIF-8}^2$ présente une bonne sensibilité thermique au-dessus de la température ambiante, avec un maximum de S_r de 1,45 $\% \cdot \text{K}^{-1}$ à 80°C en considérant I_{Eu1} et de 0,70 $\% \cdot \text{K}^{-1}$ en considérant I_{Eu2} (**Figure 2.47b**), la valeur plus élevée de S_{r1} traduisant la plus grande dépendance en température de la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ comparée à la transition ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$.

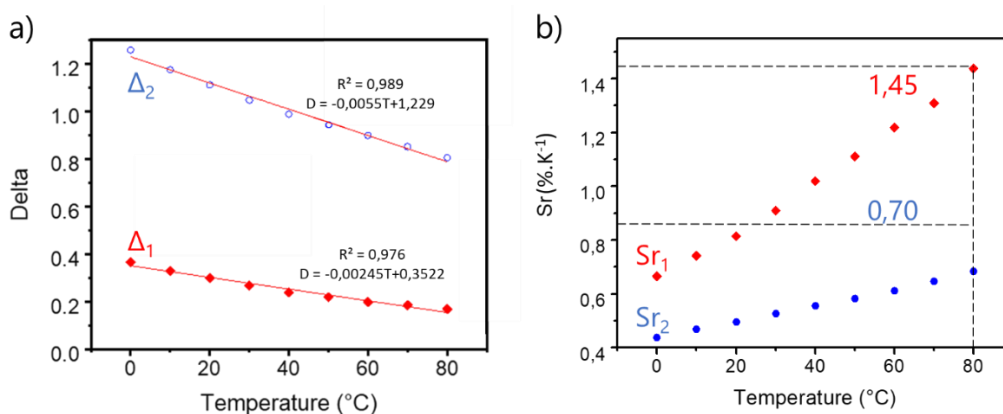


Figure 2.47 a) Dépendance en température du paramètre Δ entre 0 et 80 K et b) Sensibilité thermique du composite $\text{GCDs/EuW}_{10}\text{@ZIF-8}^2$.

La cyclabilité du système a été étudiée sur le domaine de température 0-80°C considérant le composé **GCDs/EuW₁₀@ZIF-8²**, la répétabilité R étant calculée selon l'équation :

$$R = 1 - \frac{\max|\Delta_c - \Delta_i|}{\Delta_c}$$

où Δ_c est le paramètre thermométrique moyen et Δ_i la valeur de chaque mesure du paramètre thermométrique. Quatre cycles entre 0 et 80°C ont été effectués (**Figure 2.48**) amenant à une répétabilité calculée $R = 97\%$. Ce résultat confirme la potentielle utilisation de ce matériau comme thermomètre luminescent.

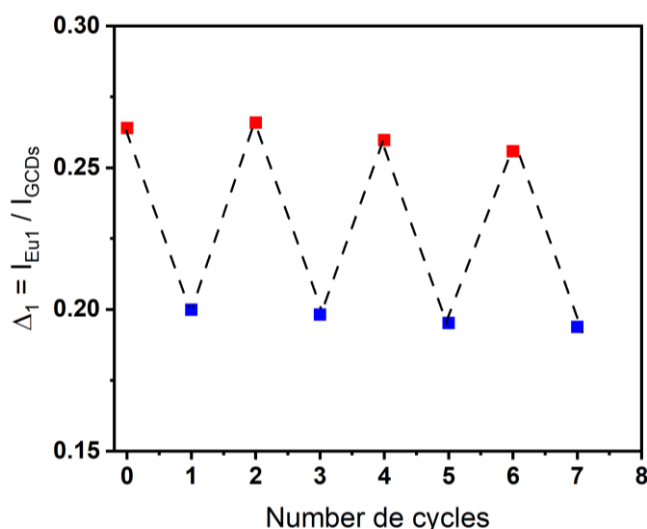


Figure 2.48 Répétabilité du composé entre 0°C (points bleus) et 80°C (points rouges).

IV.4 Points d'amélioration

De nos deux composites, seul **GCDots/EuW₁₀@ZIF-8²** présente une bonne sensibilité. Par ailleurs, il est performant à plus haute température que le composite **EuW₁₀@Tb-TATB** précédemment décrit dans ce chapitre, avec un maximum de plus de 1,4%.K⁻¹ à 80°C. Ces valeurs restent cependant inférieures à celles obtenues avec le composite **EuW₁₀@Tb-TATB**, mais le taux de terre rare dans ce matériau est largement plus bas (0,11% vs. 23,1% du poids total), un critère essentiel au vu de la disponibilité de ces éléments. De plus, contrairement au composé à base de terbium, il peut être synthétisé facilement et à une bien plus grande échelle, ce qui est un point important en vue d'applications comme thermomètre luminescent.

Néanmoins, nos deux composites présentent plusieurs points qui pourraient être améliorés. Tout d'abord, il s'agit de la première étude au laboratoire de ce type de composés et ces résultats encourageants nous incite à tester d'autres Cdots pour obtenir des thermomètres luminescents plus performants. Par ailleurs, le ZIF-8² permet des synthèses faciles et avec de bons rendements, mais ce dernier n'est pas stable sur le long terme dans l'eau, ce qui limite ses applications de thermomètres luminescents dans d'autres milieux que

l'air, par exemple dans des milieux biologiques. L'utilisation de MOFs stables en milieu aqueux apparaît nécessaire pour ce type d'application.

V : Perspectives et Conclusion

En conclusion, nous avons pu développer avec succès deux familles de composés POM@MOF comme thermomètres luminescents. La première famille, abrégée **EuW₁₀@Tb-TATB**, est basée sur le POM {EuW₁₀} et le MOF Tb-TATB. Les larges pores de ce MOF ainsi que la présence de terbium dans la structure ont été mis à profit pour la synthèse d'un matériau particulièrement performant. Avec une sensibilité thermique de 2,68%.K⁻¹ à température ambiante, ce matériau se trouve être dix fois plus sensible que notre précédent thermomètre luminescent EuW₁₀@UiO-67. Cependant, ce composite présente également certains points faibles, comme un taux de terre rare très élevé, un ligand onéreux et un rendement de synthèse très bas, rendant ce dernier moins facilement applicable à large échelle.

Afin de développer un thermomètre luminescent contenant moins de terres rares, nous avons décidé d'opter pour une nouvelle stratégie consistant à incorporant deux sondes luminescentes dans un MOF non luminescent. En plus du POM {EuW₁₀} précédemment utilisé, des Carbon dots, un type de nanomatériau découvert relativement récemment, ont été choisis pour leurs propriétés optiques particulièrement intéressantes. Deux composites **CDots/EuW₁₀@ZIF-8²** ont pu être synthétisés. Ceux-ci ont montré des sensibilités satisfaisantes, allant jusqu'à 1,4%.K⁻¹. De façon importante, ces matériaux contiennent une quantité de terre rare très faible, conduisant à des thermomètres luminescents à bas coût. Par ailleurs, en collaboration avec le Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques, nous avons également pu via une étude théorique disponible en **Annexe 5**, modéliser les composites **EuW₁₀@Tb-TATB** et **CDots/EuW₁₀@ZIF-8²** permettant de simuler les interactions entre le POM EuW₁₀ et les MOFs Tb-TATB et ZIF-8.

Notre équipe a donc développé à ce jour trois types de thermomètres luminescents, tous basés sur une stratégie différente. On peut à partir des résultats obtenus proposer les pistes suivantes pour la synthèse de POM@MOF pour la détection ratiométrique :

- Le POM {EuW₁₀} possède des propriétés optiques remarquables qui font de ce dernier une sonde de choix en vue de la formation de nouveaux matériaux. Cependant, le POM {TbW₁₀} pourrait représenter un autre bon candidat, apportant alors une luminescence verte au prix d'une intensité plus faible.
- Les Carbon Dots ont montré leur potentiel pour la création de thermomètres luminescents. Au vu des nombreuses synthèses et méthodes rapportées dans la littérature, il serait, sans aucun doute, possible de créer des composites Cdots\POM@MOF plus sensibles et fonctionnels.

- La voie de synthèse proposée dans ce manuscrit pour la formation de composites du type Cdots\POM@MOF a permis d'encapsuler plusieurs sondes dans un même MOF. L'adapter à l'incorporation de molécules organiques fluorescentes (MFs) ou de complexes de coordination (CC) pour former des matériaux MF\POM@MOF ou CC\POM@MOF semble tout à fait envisageable.
- Enfin, le choix du MOF est bien sûr un point crucial. Les MOFs présentant des pores trop larges étant généralement moins stables, il conviendrait de choisir des MOFs présentant des pores plus petits puis d'adapter les méthodes de synthèse, comme cela a été fait dans le cas du ZIF-8 avec la caractérisation du MOF ZIF-8², afin d'obtenir des MOFs mésoporeux et d'ainsi permettre l'encapsulation des sondes (POM, CDots, MF ou CC) au sein du matériau et ce malgré les tailles de celles-ci.

Enfin, nos composés POM@MOF pourraient être de bons détecteurs d'espèces chimiques, tirant avantage de la porosité des MOFs. Par exemple, le toluène possède un effet d'atténuation sur la luminescence du POM {EuW₁₀}⁸⁸. Nous avons commencé à développer un composite CC\POM@MOF basé sur l'incorporation du POM {EuW₁₀} et du complexe tris(8-hydroxyquinolino) aluminium dans un MOF UiO-66 mésoporeux. Celui-ci pourrait agir comme un détecteur de toluène, se basant sur l'atténuation de la luminescence du POM et l'exaltation de la luminescence du complexe par le substrat.

- (1) Drout, R. J.; Robison, L.; Farha, O. K. Catalytic Applications of Enzymes Encapsulated in Metal–Organic Frameworks. *Coord Chem Rev* 2019, *381*, 151–160. <https://doi.org/10.1016/J.CCR.2018.11.009>.
- (2) Sugeta, M.; Yamase, T. Crystal Structure and Luminescence Site of Na⁹[EuW₁₀O₃₆]-32H₂O. *Bull Chem Soc Jpn* 1993, *66* (2), 444–449. <https://doi.org/10.1246/bcsj.66.444>.
- (3) Peacock, R. D.; Weakley, T. J. R. Heteropolytungstate Complexes of the Lanthanide Elements. Part I. Preparation and Reactions. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* 1971, No. 0, 1836–1839. <https://doi.org/10.1039/J19710001836>.
- (4) Wang, Z.; Zhang, R.; Ma, Y.; Peng, A.; Fu, H.; Yao, J. Chemically Responsive Luminescent Switching in Transparent Flexible Self-Supporting [EuW₁₀O₃₆]⁹⁻-Agarose Nanocomposite Thin Films. *J. Mater. Chem.* 2010, *20* (2), 271–277. <https://doi.org/10.1039/B917739F>.
- (5) Zhang, Z.; Liu, T.; Li, Y.; Yu, Y.; Ning, L.; Qiu, X.; Li, C.; Wang, L.; Xu, W. Temporal Control of Fluorescent EuW₁₀ Aggregates for Autonomous DNA Capture and Information Encryption. *Chemistry – A European Journal* 2023, *29* (57). <https://doi.org/10.1002/chem.202301968>.
- (6) Park, Y. K.; Sang, B. C.; Kim, H.; Kim, K.; Won, B. H.; Choi, K.; Choi, J. S.; Ahn, W. S.; Won, N.; Kim, S.; Dong, H. J.; Choi, S. H.; Kim, G. H.; Cha, S. S.; Young, H. J.; Jin, K. Y.; Kim, J. Crystal Structure and Guest Uptake of a Mesoporous Metal–Organic Framework Containing Cages of 3.9 and 4.7 Nm in Diameter. *Angewandte Chemie - International Edition* 2007, *46* (43), 8230–8233. <https://doi.org/10.1002/anie.200702324>.
- (7) Park, Y. K.; Choi, S. B.; Kim, H.; Kim, K.; Won, B.-H.; Choi, K.; Choi, J.-S.; Ahn, W.-S.; Won, N.; Kim, S.; Jung, D. H.; Choi, S.-H.; Kim, G.-H.; Cha, S.-S.; Jhon, Y. H.; Yang, J. K.; Kim, J. Crystal Structure and Guest Uptake of a Mesoporous Metal–Organic Framework Containing Cages of 3.9 and 4.7 Nm in Diameter. *Angewandte Chemie* 2007, *119* (43), 8378–8381. <https://doi.org/10.1002/ange.200702324>.
- (8) Viravaux, C.; Oms, O.; Dolbecq, A.; Nassar, E.; Busson, L. Temperature Sensors Based on Europium Polyoxometalate and Mesoporous Terbium Metal–Organic Framework. 2021. <https://doi.org/10.1039/d1tc01532ji>.
- (9) N. F. Mott. On the Absorption of Light by Crystals. *Proc R Soc Lond A Math Phys Sci* 1938, *167* (930), 384–391. <https://doi.org/10.1098/rspa.1938.0137>.
- (10) Seitz, F. An Interpretation of Crystal Luminescence. *Transactions of the Faraday Society* 1939, *35*, 74. <https://doi.org/10.1039/TF9393500074>.
- (11) Wang, Z.; Ananias, D.; Carné-Sánchez, A.; Brites, C. D. S.; Imaz, I.; Maspoch, D.; Rocha, J.; Carlos, L. D. Lanthanide–Organic Framework Nanothermometers Prepared by Spray-Drying. *Adv Funct Mater* 2015, *25* (19), 2824–2830. <https://doi.org/10.1002/adfm.201500518>.
- (12) Rocha, J.; Brites, C. D. S.; Carlos, L. D. Lanthanide Organic Framework Luminescent Thermometers. *Chemistry – A European Journal* 2016, *22* (42), 14782–14795. <https://doi.org/10.1002/chem.201600860>.
- (13) Zeng, X.; Hu, J.; Zhang, M.; Wang, F.; Wu, L.; Hou, X. Visual Detection of Fluoride Anions Using Mixed Lanthanide Metal–Organic Frameworks with a Smartphone. *Anal Chem* 2020, *92* (2), 2097–2102. https://doi.org/10.1021/ACS.ANALCHEM.9B04598/SUPPL_FILE/AC9B04598_SI_001.PDF.
- (14) Xu, X.; Ray, R.; Gu, Y.; Ploehn, H. J.; Gearheart, L.; Raker, K.; Scrivens, W. A. Electrophoretic Analysis and Purification of Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Fragments. *J Am Chem Soc* 2004, *126* (40), 12736–12737. <https://doi.org/10.1021/ja040082h>.
- (15) Ozyurt, D.; Kobaisi, M. Al; Hocking, R. K.; Fox, B. Properties, Synthesis, and Applications of Carbon Dots: A Review. *Carbon Trends* 2023, *12*, 100276. <https://doi.org/10.1016/j.cartre.2023.100276>.
- (16) Liu, J.; Li, R.; Yang, B. Carbon Dots: A New Type of Carbon-Based Nanomaterial with Wide Applications. *ACS Cent Sci* 2020, *6* (12), 2179–2195. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c01306>.
- (17) Cayuela, A.; Soriano, M. L.; Carrillo-Carrión, C.; Valcárcel, M. Semiconductor and Carbon-Based Fluorescent Nanodots: The Need for Consistency. *Chemical Communications* 2016, *52* (7), 1311–1326. <https://doi.org/10.1039/C5CC07754K>.

- (18) Zhao, Q.-L.; Zhang, Z.-L.; Huang, B.-H.; Peng, J.; Zhang, M.; Pang, D.-W. Facile Preparation of Low Cytotoxicity Fluorescent Carbon Nanocrystals by Electrooxidation of Graphite. *Chemical Communications* 2008, No. 41, 5116. <https://doi.org/10.1039/b812420e>.
- (19) Parashar, A. K.; Verma, K. K.; Kumar, R.; Arora, V. A Concise Review of Carbon Dots and Their Pharmaceutical and Biomedical Applications. *Recent Adv Drug Deliv Formul* 2023, 17 (3), 183–192. <https://doi.org/10.2174/0126673878237423230919070049>.
- (20) Cao, L.; Wang, X.; Meziani, M. J.; Lu, F.; Wang, H.; Luo, P. G.; Lin, Y.; Harruff, B. A.; Veca, L. M.; Murray, D.; Xie, S.-Y.; Sun, Y.-P. Carbon Dots for Multiphoton Bioimaging. *J Am Chem Soc* 2007, 129 (37), 11318–11319. <https://doi.org/10.1021/ja073527l>.
- (21) Fan, R.-J.; Sun, Q.; Zhang, L.; Zhang, Y.; Lu, A.-H. Photoluminescent Carbon Dots Directly Derived from Polyethylene Glycol and Their Application for Cellular Imaging. *Carbon N Y* 2014, 71, 87–93. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.01.016>.
- (22) Zhang, X.; Wang, S.; Zhu, C.; Liu, M.; Ji, Y.; Feng, L.; Tao, L.; Wei, Y. Carbon-Dots Derived from Nanodiamond: Photoluminescence Tunable Nanoparticles for Cell Imaging. *J Colloid Interface Sci* 2013, 397, 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.01.063>.
- (23) Liu, J.; Kong, T.; Xiong, H. Mulberry-Leaves-Derived Red-Emissive Carbon Dots for Feeding Silkworms to Produce Brightly Fluorescent Silk. *Advanced Materials* 2022, 34 (16). <https://doi.org/10.1002/adma.202200152>.
- (24) Fu, M.; Ehrat, F.; Wang, Y.; Milowska, K. Z.; Reckmeier, C.; Rogach, A. L.; Stolarczyk, J. K.; Urban, A. S.; Feldmann, J. Carbon Dots: A Unique Fluorescent Cocktail of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Nano Lett* 2015, 15 (9), 6030–6035. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b02215>.
- (25) Bhuyan, R.; Bramhaiah, K.; Bhattacharyya, S. Specific Locations of Blue and Green-Emitting Units in Dual Emissive Carbon Dots and Their Reversible Emitting Properties Due to Switchable Inter-Chromophoric Interactions. *J Colloid Interface Sci* 2022, 605, 364–372. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.07.119>.
- (26) Kasprzyk, W.; Świergosz, T.; Romańczyk, P. P.; Feldmann, J.; Stolarczyk, J. K. The Role of Molecular Fluorophores in the Photoluminescence of Carbon Dots Derived from Citric Acid: Current State-of-the-Art and Future Perspectives. *Nanoscale* 2022, 14 (39), 14368–14384. <https://doi.org/10.1039/D2NR03176K>.
- (27) Wang, Y.; Li, X.; Zhao, S.; Wang, B.; Song, X.; Xiao, J.; Lan, M. Synthesis Strategies, Luminescence Mechanisms, and Biomedical Applications of near-Infrared Fluorescent Carbon Dots. *Coord Chem Rev* 2022, 470, 214703. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214703>.
- (28) Efros, A. L.; Nesbitt, D. J. Origin and Control of Blinking in Quantum Dots. *Nature Nanotechnology* 2016 11:8 2016, 11 (8), 661–671. <https://doi.org/10.1038/nnano.2016.140>.
- (29) Kaczmarek, A.; Hoffman, J.; Morgiel, J.; Mościcki, T.; Stobiński, L.; Szymański, Z.; Małolepszy, A. Luminescent Carbon Dots Synthesized by the Laser Ablation of Graphite in Polyethylenimine and Ethylenediamine. *Materials* 2021, 14 (4), 729. <https://doi.org/10.3390/ma14040729>.
- (30) Shorgar, N.; Bhati, I.; Jhalora, P. Laser Ablation Synthesis of Quantum Dots. In *Quantum Dots*; Elsevier, 2023; pp 53–75. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824153-0.00004-5>.
- (31) Sreeja, K.; Usha, M.; Rajeena, U.; Raveendran, P.; Ramakrishnan, R. M. Fluorine-Rich Graphene Quantum Dots by Selective Oxidative Cutting of Hydroxy Fluorographene and Their Application for Sensing of Fe (III) Ions. *J Fluor Chem* 2023, 268, 110130. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2023.110130>.
- (32) Kumar, R.; Kumar, V. B.; Gedanken, A. Sonochemical Synthesis of Carbon Dots, Mechanism, Effect of Parameters, and Catalytic, Energy, Biomedical and Tissue Engineering Applications. *Ultrason Sonochem* 2020, 64, 105009. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105009>.
- (33) Otten, M.; Hildebrandt, M.; Kühnemuth, R.; Karg, M. Pyrolysis and Solvothermal Synthesis for Carbon Dots: Role of Purification and Molecular Fluorophores. *Langmuir* 2022, 38 (19), 6148–6157. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c00508>.

- (34) Wang, C.; Yang, M.; Shi, H.; Yao, Z.; Liu, E.; Hu, X.; Guo, P.; Xue, W.; Fan, J. Carbon Quantum Dots Prepared by Pyrolysis: Investigation of the Luminescence Mechanism and Application as Fluorescent Probes. *Dyes and Pigments* 2022, 204, 110431. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2022.110431>.
- (35) de Medeiros, T. V.; Manioudakis, J.; Noun, F.; Macairan, J.-R.; Victoria, F.; Naccache, R. Microwave-Assisted Synthesis of Carbon Dots and Their Applications. *J Mater Chem C Mater* 2019, 7 (24), 7175–7195. <https://doi.org/10.1039/C9TC01640F>.
- (36) Shibata, H.; Abe, M.; Sato, K.; Uwai, K.; Tokuraku, K.; Iimori, T. Microwave-Assisted Synthesis and Formation Mechanism of Fluorescent Carbon Dots from Starch. *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications* 2022, 3, 100218. <https://doi.org/10.1016/j.carpta.2022.100218>.
- (37) Yang, Z.-C.; Wang, M.; Yong, A. M.; Wong, S. Y.; Zhang, X.-H.; Tan, H.; Chang, A. Y.; Li, X.; Wang, J. Intrinsically Fluorescent Carbon Dots with Tunable Emission Derived from Hydrothermal Treatment of Glucose in the Presence of Monopotassium Phosphate. *Chemical Communications* 2011, 47 (42), 11615. <https://doi.org/10.1039/c1cc14860e>.
- (38) Qiao, L.; Sun, T.; Zheng, X.; Zheng, M.; Xie, Z. Exploring the Optimal Ratio of D-Glucose/l-Aspartic Acid for Targeting Carbon Dots toward Brain Tumor Cells. *Materials Science and Engineering: C* 2018, 85, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.12.011>.
- (39) Zhu, H.; Wang, X.; Li, Y.; Wang, Z.; Yang, F.; Yang, X. Microwave Synthesis of Fluorescent Carbon Nanoparticles with Electrochemiluminescence Properties. *Chemical Communications* 2009, No. 34, 5118. <https://doi.org/10.1039/b907612c>.
- (40) Hu, T.; Wang, C.; Thomas, T.; Wen, Z.; Wang, C.; Song, Q.; Yang, M. *Temperature-Controlled Spectral Tuning of Full-Color Carbon Dots and Their Strongly Fluorescent Solid-State Polymer Composites for Light-Emitting Diodes*; 2019.
- (41) Naik, J. P.; Sutradhar, P.; Saha, M. Molecular Scale Rapid Synthesis of Graphene Quantum Dots (GQDs). *J Nanostructure Chem* 2017, 7 (1), 85–89. <https://doi.org/10.1007/s40097-017-0222-9>.
- (42) Chowdhury, D.; Gogoi, N.; Majumdar, G. Fluorescent Carbon Dots Obtained from Chitosan Gel. *RSC Adv* 2012, 2 (32), 12156. <https://doi.org/10.1039/c2ra21705h>.
- (43) Kasprzyk, W.; Świergosz, T.; Bednarz, S.; Walas, K.; Bashmakova, N. V.; Bogdał, D. Luminescence Phenomena of Carbon Dots Derived from Citric Acid and Urea – a Molecular Insight. *Nanoscale* 2018, 10 (29), 13889–13894. <https://doi.org/10.1039/C8NR03602K>.
- (44) John, B. K.; Abraham, T.; Mathew, B. A Review on Characterization Techniques for Carbon Quantum Dots and Their Applications in Agrochemical Residue Detection. *J Fluoresc* 2022, 32 (2), 449–471. <https://doi.org/10.1007/s10895-021-02852-8>.
- (45) Daniel, S. Characterization of Carbon Dots. In *Carbon Dots in Analytical Chemistry*; Elsevier, 2023; pp 43–58. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-98350-1.00015-3>.
- (46) Lee, V.; Whittaker, L.; Jaye, C.; Baroudi, K. M.; Fischer, D. A.; Banerjee, S. Large-Area Chemically Modified Graphene Films: Electrophoretic Deposition and Characterization by Soft X-Ray Absorption Spectroscopy. *Chemistry of Materials* 2009, 21 (16), 3905–3916. <https://doi.org/10.1021/cm901554p>.
- (47) Vinci, J. C.; Ferrer, I. M.; Guterry, N. W.; Colón, V. M.; Destino, J. F.; Bright, F. V.; Colón, L. A. Spectroscopic Characteristics of Carbon Dots (C-Dots) Derived from Carbon Fibers and Conversion to Sulfur-Bridged C-Dots Nanosheets. *Appl Spectrosc* 2015, 69 (9), 1082–1090. <https://doi.org/10.1366/14-07749>.
- (48) Wang, C.; Xu, J.; Zhang, R.; Zhao, W. Facile and Low-Energy-Consumption Synthesis of Dual-Functional Carbon Dots from *Cornus Walteri* Leaves for Detection of p-Nitrophenol and Photocatalytic Degradation of Dyes. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 2022, 640, 128351. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.128351>.

- (49) Aggarwal, R.; Saini, D.; Sonkar, S. K.; Sonker, A. K.; Westman, G. Sunlight Promoted Removal of Toxic Hexavalent Chromium by Cellulose Derived Photoactive Carbon Dots. *Chemosphere* 2022, 287, 132287. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132287>.
- (50) Gioftsidou, D. K.; Landrou, G.; Tzatzta, C.; Hatzidimitriou, A.; Orfanos, E.; Charalambidis, G.; Ladomenou, K.; Coutsolelos, A. G.; Angaridis, P. A. Light-Induced Hydrogen Production from Water Using Nickel(II) Catalysts and N-Doped Carbon-Dot Photosensitizers: Catalytic Efficiency Enhancement by Increase of Catalyst Nuclearity. *Dalton Transactions* 2023, 52 (28), 9809–9822. <https://doi.org/10.1039/D3DT01052J>.
- (51) Ladomenou, K.; Papadakis, M.; Landrou, G.; Giorgi, M.; Drivas, C.; Kennou, S.; Hardré, R.; Massin, J.; Coutsolelos, A. G.; Orio, M. Nickel Complexes and Carbon Dots for Efficient Light-Driven Hydrogen Production. *Eur J Inorg Chem* 2021, 2021 (30), 3097–3103. <https://doi.org/10.1002/ejic.202100449>.
- (52) Ladomenou, K.; Landrou, G.; Charalambidis, G.; Nikoloudakis, E.; Coutsolelos, A. G. Carbon Dots for Photocatalytic H₂ Production in Aqueous Media with Molecular Co Catalysts. *Sustain Energy Fuels* 2021, 5 (2), 449–458. <https://doi.org/10.1039/D0SE01630F>.
- (53) Wang, Y.; Godin, R.; Durrant, J. R.; Tang, J. Efficient Hole Trapping in Carbon Dot/Oxygen-Modified Carbon Nitride Heterojunction Photocatalysts for Enhanced Methanol Production from CO₂ under Neutral Conditions. *Angewandte Chemie International Edition* 2021, 60 (38), 20811–20816. <https://doi.org/10.1002/anie.202105570>.
- (54) Yang, L.; Jiang, W.; Qiu, L.; Jiang, X.; Zuo, D.; Wang, D.; Yang, L. One Pot Synthesis of Highly Luminescent Polyethylene Glycol Anchored Carbon Dots Functionalized with a Nuclear Localization Signal Peptide for Cell Nucleus Imaging. *Nanoscale* 2015, 7 (14), 6104–6113. <https://doi.org/10.1039/C5NR01080B>.
- (55) Luc, L.; Cyrille, R.; Andrey, K. *Carbon Dots: Synthèse Pour Des Études Toxicologiques et Développement d'outils Théranostiques THÈSE Dirigée Par: RAPPORTEURS: AUTRES MEMBRES DU JURY*.
- (56) Zhao, C.; Li, X.; Cheng, C.; Yang, Y. Green and Microwave-Assisted Synthesis of Carbon Dots and Application for Visual Detection of Cobalt(II) Ions and PH Sensing. *Microchemical Journal* 2019, 147, 183–190. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.03.029>.
- (57) D., P.; Singh, L.; Thakur, A.; Kumar, P. Green Synthesis of Glowing Carbon Dots from Carica Papaya Waste Pulp and Their Application as a Label-Free Chemo Probe for Chromium Detection in Water. *Sens Actuators B Chem* 2019, 283, 363–372. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.12.027>.
- (58) Bandi, R.; Dadigala, R.; Gangapuram, B. R.; Guttena, V. Green Synthesis of Highly Fluorescent Nitrogen – Doped Carbon Dots from Lantana Camara Berries for Effective Detection of Lead(II) and Bioimaging. *J Photochem Photobiol B* 2018, 178, 330–338. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2017.11.010>.
- (59) Liu, G.; Jia, H.; Li, N.; Li, X.; Yu, Z.; Wang, J.; Song, Y. High-Fluorescent Carbon Dots (CDs) Originated from China Grass Carp Scales (CGCS) for Effective Detection of Hg(II) Ions. *Microchemical Journal* 2019, 145, 718–728. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.11.044>.
- (60) Torres Landa, S. D.; Reddy Bogireddy, N. K.; Kaur, I.; Batra, V.; Agarwal, V. Heavy Metal Ion Detection Using Green Precursor Derived Carbon Dots. *iScience* 2022, 25 (2), 103816. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2022.103816>.
- (61) Ashrafizadeh, M.; Mohammadinejad, R.; Kailasa, S. K.; Ahmadi, Z.; Afshar, E. G.; Pardakhty, A. Carbon Dots as Versatile Nanoarchitectures for the Treatment of Neurological Disorders and Their Theranostic Applications: A Review. *Adv Colloid Interface Sci* 2020, 278, 102123. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102123>.
- (62) Yu, P.; Wen, X.; Toh, Y.-R.; Tang, J. Temperature-Dependent Fluorescence in Carbon Dots. *The Journal of Physical Chemistry C* 2012, 116 (48), 25552–25557. <https://doi.org/10.1021/jp307308z>.
- (63) Mohammed, L. J.; Omer, K. M. Carbon Dots as New Generation Materials for Nanothermometer: Review. *Nanoscale Res Lett* 2020, 15 (1), 182. <https://doi.org/10.1186/s11671-020-03413-x>.

- (64) Macairan, J.-R.; Jaunky, D. B.; Piekny, A.; Naccache, R. Intracellular Ratiometric Temperature Sensing Using Fluorescent Carbon Dots. *Nanoscale Adv* 2019, 1 (1), 105–113. <https://doi.org/10.1039/C8NA00255J>.
- (65) Wang, Q.; Tang, Z.; Li, L.; Guo, J.; Jin, L.; Lu, J.; Huang, P.; Zhang, S.; Jiao, L. Highly Efficient Red-Emitting Carbon Dots as a “Turn-on” Temperature Probe in Living Cells. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 2022, 280, 121538. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121538>.
- (66) Zhang, Y.; Sun, M.; Peng, M.; Du, E.; Xu, X.; Wang, C.-C. The Fabrication Strategies and Enhanced Performances of Metal-Organic Frameworks and Carbon Dots Composites: State of the Art Review. *Chinese Chemical Letters* 2023, 34 (3), 107478. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2022.04.076>.
- (67) Li, B.; Suo, T.; Xie, S.; Xia, A.; Ma, Y.; Huang, H.; Zhang, X.; Hu, Q. Rational Design, Synthesis, and Applications of Carbon Dots@metal–Organic Frameworks (CD@MOF) Based Sensors. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 2021, 135, 116163. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116163>.
- (68) Ji, Y.; Hu, J.; Biskupek, J.; Kaiser, U.; Song, Y.; Streb, C. Polyoxometalate-Based Bottom-Up Fabrication of Graphene Quantum Dot/Manganese Vanadate Composites as Lithium Ion Battery Anodes. *Chemistry – A European Journal* 2017, 23 (65), 16637–16643. <https://doi.org/10.1002/chem.201703851>.
- (69) Dong, Y.; Han, Q.; Hu, Q.; Xu, C.; Dong, C.; Peng, Y.; Ding, Y.; Lan, Y. Carbon Quantum Dots Enriching Molecular Nickel Polyoxometalate over CdS Semiconductor for Photocatalytic Water Splitting. *Appl Catal B* 2021, 293, 120214. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120214>.
- (70) Madonia, A. *Polyoxometalate Clusters Photosensitised with Carbon-Dots: A New Generation of Catalytic Nanohybrids for Light Assisted Redox Processes*. <https://theses.hal.science/tel-03627595>.
- (71) Madonia, A.; Sciortino, A.; Martin-Sabi, M.; Cannas, M.; Ammar, S.; Messina, F.; Schaming, D. Electron Transfer between Carbon Dots and Tetranuclear Dawson-Derived Sandwich Polyanions. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2022, 24 (29), 17654–17664. <https://doi.org/10.1039/D2CP00447J>.
- (72) Madonia, A.; Martin-Sabi, M.; Sciortino, A.; Agnello, S.; Cannas, M.; Ammar, S.; Messina, F.; Schaming, D. Highly Efficient Electron Transfer in a Carbon Dot–Polyoxometalate Nanohybrid. *J Phys Chem Lett* 2020, 11 (11), 4379–4384. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.0c01078>.
- (73) Guo, H.; Chen, Y.; Wu, N.; Peng, L.; Yang, F.; Pan, Z.; Liu, B.; Zhang, H.; Li, C.; Yang, W. A Novel CDs Coated Polyoxometalate/Metal-Organic Framework Composite for Supercapacitors. *J Alloys Compd* 2022, 921, 165730. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165730>.
- (74) Lin, R.; Li, S.; Wang, J.; Xu, J.; Xu, C.; Wang, J.; Li, C.; Li, Z. Facile Generation of Carbon Quantum Dots in MIL-53(Fe) Particles as Localized Electron Acceptors for Enhancing Their Photocatalytic Cr(VI) Reduction. *Inorg Chem Front* 2018, 5 (12), 3170–3177. <https://doi.org/10.1039/C8QI01164H>.
- (75) Gu, Z.; Li, D.; Zheng, C.; Kang, Y.; Wöll, C.; Zhang, J. MOF-Templated Synthesis of Ultrasmall Photoluminescent Carbon-Nanodot Arrays for Optical Applications. *Angewandte Chemie* 2017, 129 (24), 6957–6962. <https://doi.org/10.1002/ange.201702162>.
- (76) Li, S.; Ji, K.; Zhang, M.; He, C.; Wang, J.; Li, Z. Boosting the Photocatalytic CO₂ Reduction of Metal–Organic Frameworks by Encapsulating Carbon Dots. *Nanoscale* 2020, 12 (17), 9533–9540. <https://doi.org/10.1039/D0NR01696A>.
- (77) Gu, C.; Guo, C.; Li, Z.; Wang, M.; Zhou, N.; He, L.; Zhang, Z.; Du, M. Bimetallic ZrHf-Based Metal-Organic Framework Embedded with Carbon Dots: Ultra-Sensitive Platform for Early Diagnosis of HER2 and HER2-Overexpressed Living Cancer Cells. *Biosens Bioelectron* 2019, 134, 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2019.03.043>.
- (78) da Silva, K. R. M.; Calado, C. M. S.; dos Santos, T. V.; Sales, T. de O.; Viana, R. da S.; Silva, U. R.; Ferreira, R. A. S.; Carlos, L. D.; Barbosa, C. D. A. E. S. Plate-like CDots/EuBDC Nanocomposite for Ratiometric Luminescence Thermometry. *J Mater Chem C Mater* 2022, 10 (32), 11614–11624. <https://doi.org/10.1039/d2tc01587k>.

- (79) Jalili, R.; Khataee, A.; Rashidi, M. R.; Luque, R. Dual-Colored Carbon Dot Encapsulated Metal-Organic Framework for Ratiometric Detection of Glutathione. *Sens Actuators B Chem* 2019, 297. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.126775>.
- (80) Yang, J.; Ruan, B.; Ye, Q.; Tsai, L. C.; Ma, N.; Jiang, T.; Tsai, F. C. Carbon Dots-Embedded Zinc-Based Metal-Organic Framework as a Dual-Emitting Platform for Metal Cation Detection. *Microporous and Mesoporous Materials* 2022, 331. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111630>.
- (81) Chou, L.-Y.; Hu, P.; Zhuang, J.; Morabito, J. V.; Ng, K. C.; Kao, Y.-C.; Wang, S.-C.; Shieh, F.-K.; Kuo, C.-H.; Tsung, C.-K. Formation of Hollow and Mesoporous Structures in Single-Crystalline Microcrystals of Metal–Organic Frameworks via Double-Solvent Mediated Overgrowth. *Nanoscale* 2015, 7 (46), 19408–19412. <https://doi.org/10.1039/C5NR06532A>.
- (82) Liu, X.; Zhang, F.; Goh, T.; Li, Y.; Shao, Y.; Luo, L.; Huang, W.; Long, Y.; Chou, L.; Tsung, C. Using a Multi-Shelled Hollow Metal–Organic Framework as a Host to Switch the Guest-to-Host and Guest-to-Guest Interactions. *Angewandte Chemie* 2018, 130 (8), 2132–2136. <https://doi.org/10.1002/ange.201711600>.
- (83) Liu, X.-Y.; Xing, K.; Li, Y.; Tsung, C.-K.; Li, J. Three Models To Encapsulate Multicomponent Dyes into Nanocrystal Pores: A New Strategy for Generating High-Quality White Light. *J Am Chem Soc* 2019, 141 (37), 14807–14813. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b07236>.
- (84) Ding, Y.; Lu, Y.; Yu, K.; Wang, S.; Zhao, D.; Chen, B. MOF-Nanocomposite Mixed-Matrix Membrane for Dual-Luminescence Ratiometric Temperature Sensing. *Adv Opt Mater* 2021, 9 (19). <https://doi.org/10.1002/adom.202100945>.
- (85) Tan, A.; Yang, G.; Wan, X. Ultra-High Quantum Yield Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots and Their Versatile Application in Fluorescence Sensing, Bioimaging and Anti-Counterfeiting. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 2021, 253, 119583. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119583>.
- (86) Osterrieth, J.; Rampersad, J.; Madden, D. G.; Rampal, N.; Skoric, L.; Connolly, B.; Allendorf, M.; Stabila, V.; SNIDER, J.; Ameloot, R.; Marreiros, J.; Ania, C. O.; Azevedo, D. C. S.; Vilarrasa-García, E.; Santos, B. F.; Bu, X.-H.; Zang, X.; Bunzen, H.; Champness, N.; Griffin, S. L.; Chen, B.; Lin, R.-B.; Coasne, B.; Cohen, S. M.; Moreton, J. C.; Colon, Y. J.; Chen, L.; Clowes, R.; Coudert, F.-X.; Cui, Y.; Hou, B.; D'Alessandro, D.; Doheny, P. W.; Dinca, M.; Sun, C.; Doonan, C.; Huxley, M.; Evans, J. D.; falcara, paolo; Riccò, R.; Farha, O. K.; Idrees, K. B.; Islamoglu, T.; Feng, P.; Yang, H.; Forgan, R.; Bara, D.; Furukawa, S.; Sanchez, E.; Gascon, J.; Telalovic, S.; Ghosha, S. K.; MUKHERJEE, S.; Hill, M. R.; Sadiq, M. M.; Horcajada, P.; Salcedo-Abraira, P.; Kaneko, K.; Kukobat, R.; Kevin, J.; Keskin, S.; Kitagawa, S.; Otake, K.; Lively, R. P.; DeWitt, S. J. A.; Llewellyn, P. L.; Lotsch, B.; Emmerling, S. T.; Pütz, A.; Martí-Gastaldo, C.; Muñoz, N.; Garcia-Martinez, J.; Linares, N.; Maspoch, D.; Suarez, J. A.; Moghadam, P.; Oktavian, R.; Morris, R.; Wheatley, P.; Navarro, J.; Petit, C.; Danaci, D.; Rosseinsky, M.; Katsoulidis, A.; Schroder, M.; Han, X.; Yang, S.; Serre, C.; Mouchaham, G.; Sholl, D.; Thyagarajan, R.; Siderius, D.; Snurr, R. Q.; Goncalves, R. B.; Telfer, S. G.; Lee, S. J.; Ting, V.; Rowlandson, J.; Uemura, T.; Iiyuka, T.; Veen, M. van der; Rega, D.; Vanspeybroeck, V.; Lamaire, A.; Rogge, S.; Walton, K.; Bingel, L. W.; Wuttke, S.; Andreo, J.; Yaghi, O.; Zhang, B.; Yavuz, C.; Nguyen, T.; Zamora, F.; Montoro, C.; Zhou, H.-C.; Angelo, K.; Fairen-Jimenez, D. How Reproducible Are Surface Areas Calculated from the BET Equation? 2021. <https://doi.org/10.26434/CHEMRXIV.14291644.V2>.
- (87) Zhang, H.; Zhao, M.; Lin, Y. S. Stability of ZIF-8 in Water under Ambient Conditions. *Microporous and Mesoporous Materials* 2019, 279, 201–210. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.12.035>.
- (88) Xia, C.; Zhang, S.; Sun, D.; Jiang, B.; Wang, W.; Xin, X. Coassembly of Mixed Weakley-Type Polyoxometalates to Novel Nanoflowers with Tunable Fluorescence for the Detection of Toluene. *Langmuir* 2018, 34 (22), 6367–6375. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b00283>.

Chapitre III : Synthèses d'hybrides ioniques POM/Spiro photochromes

I : Introduction

Comme présenté au chapitre 1, les spiropyranes sont des photochromes très performants en solution mais dont les propriétés ne sont pas systématiquement observées à l'état solide. Néanmoins, il a pu être montré qu'en diluant ceux-ci dans une matrice comme des polymères¹⁻³ ou des MOFs⁴⁻⁷, les spiropyranes peuvent retrouver leur mobilité et ainsi leur caractère photochrome. Cette stratégie a cependant quelques défauts : le contrôle de la quantité de spiropyrane inséré dans la matrice et les dynamiques d'insertion peuvent être difficiles à maîtriser. Les interactions spiropyranes – matrice sont aussi à prendre en compte et peuvent dans certains cas nuire aux propriétés photochromes du composite si la matrice absorbe dans l'UV ou si une des deux formes (spiropyrane ou mérocyanine) se trouve trop stabilisée par cette dernière.

L'approche que nous développons à l'Institut Lavoisier de Versailles est différente. En combinant des entités SP et POM de façon covalente ou de façon ionique, il est possible d'obtenir des composés hybrides photochromes à l'état solide sous irradiation douce (à l'aide de lampe de faible puissance). Les interactions entre le POM et le spiropyrane peuvent être plus faciles à analyser (en cas de détermination structurale) et il est possible de prévoir la composition des produits avec une bonne fiabilité (en se basant sur la charge négative du POM pour les composés ioniques). Jusqu'à présent, dans notre équipe, nous avons considéré comme précurseurs organiques le cation SP⁺ (**Figure 3.1a**), permettant d'accéder à des composés ioniques, et l'acide SPCOOH ou SNCOOH (**Figure 3.1**) lorsque des assemblages covalents sont visés. Nous avons alors fait varier la nature du POM pour évaluer l'impact de leur topologie sur les propriétés optiques des assemblages. Dans ce chapitre, nous ferons varier la nature des spiropyranes utilisés afin d'étudier comment la fonctionnalisation de ces derniers peut amener à des composites présentant des propriétés de photochromisme négatif.

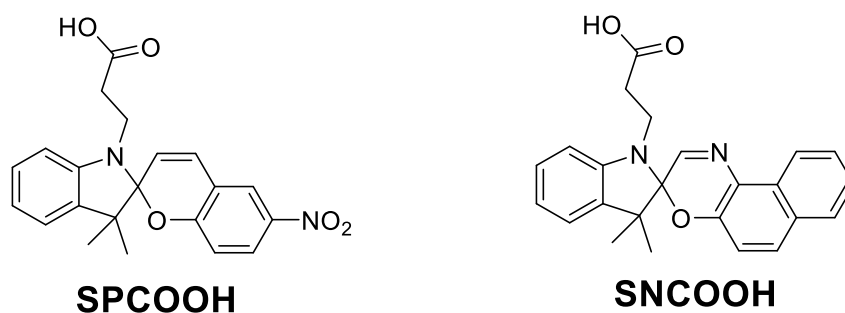


Figure 3.1 Structures des dérivés SPCOOH et SNCOO

II : Etude du photochrome négatif SPPy⁺Cl⁻

II.1 Introduction

Dans des travaux précédents réalisés dans notre équipe, un premier spiropyrane cationique, noté SP⁺ (**Figure 3.2a**) a été associé à divers POMs^{8,9}. Certains de ces hybrides ont montré des propriétés photochromes à l'état solide comme l'assemblage POM/SP⁺ de type Lindqvist ([M₆O₁₉]²⁻, M = W^{VI}, Mo^{VI}) (**Figure 3.2b**). Comme expliqué au chapitre I, le composé au molybdate {Mo₆} possède une bande de transfert LMCT recouvrant la bande d'absorption du spiro SP⁺, empêchant la coloration de l'hybride.

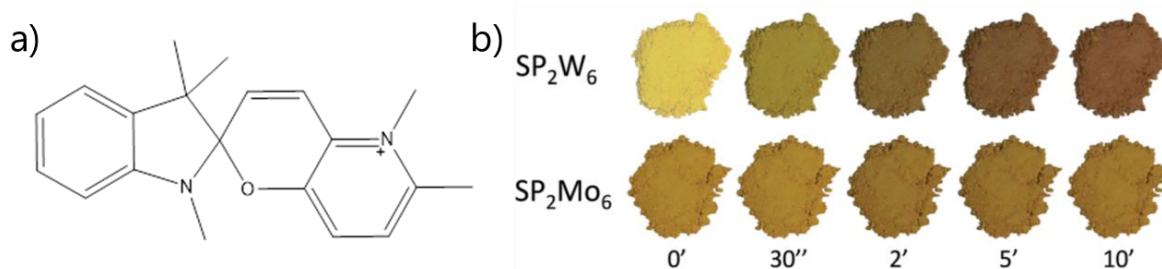


Figure 3.2 a) Structure du spiropyrane cationique SP⁺ et b) propriétés photochromes des composites.

Dans la prolongation de ce travail, nous nous sommes intéressés à la nature du cation photochrome en évaluant son impact sur les propriétés optiques des assemblages. Pour ce faire, notre choix s'est porté sur le cation noté SPPy⁺ (**Figure 3.3**). Cette molécule diffère de SP⁺ par la présence de groupements methylpyridinium et nitro sur la partie benzopyrane de la molécule. Ces groupements stabilisent la forme mérocyanine (MC) et ont donc un fort impact sur l'équilibre entre les formes spiropyrane (SP) et mérocyanine (MC). La stabilisation de la forme mérocyanine doit permettre d'observer des cinétiques de coloration plus rapides que pour les spiropyranes classiques. Mais de plus, si la stabilisation est suffisamment forte, on observe alors un phénomène de photochromisme négatif, c'est-à-dire qu'une fois décoloré, le composé retrouve, à l'abri de la lumière, la couleur de la forme mérocyanine, stable dans les conditions standard et dont la décoloration peut être faite sous lumière visible.

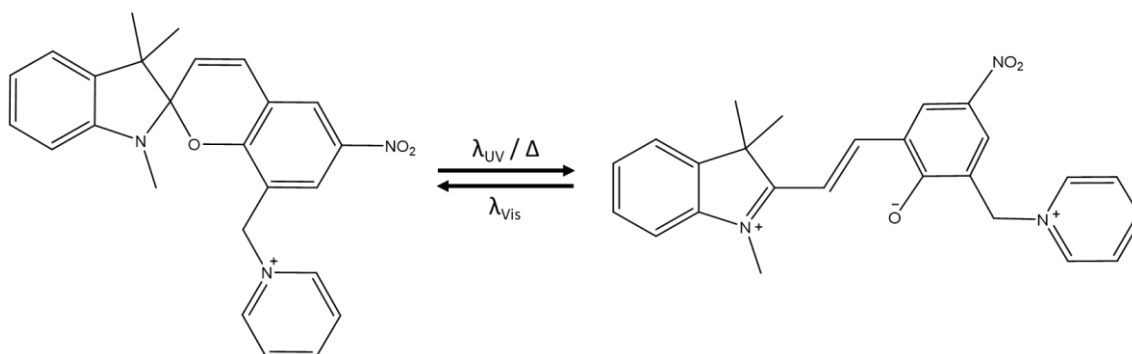


Figure 3.3 Structure du cation SPPy⁺ et équilibre entre sa forme « spiro » et sa forme « mérocyanine ».

Initialement synthétisé en 1979 par l'équipe de R. Gautron et ses collaborateurs¹⁰, le cation SPPy⁺ a été considéré dans plusieurs études pour ses propriétés de photochrome négatif. Celles-ci ont été observées par exemple après intercalation du cation SPPy⁺ dans des argiles par Y. Sawaki en 1991¹¹. L'influence sur les propriétés optiques en solution de la nature de groupements cationiques greffés directement sur un spiropyrane, incluant l'espèce SPPy⁺, a été étudiée en 1997 par Y. Kawanishi et al¹². Enfin, en 2007, S. M. Aldoshin et ses collaborateurs¹³ ont étudié l'association du SPPy⁺ avec des oxalates métalliques anioniques. Ils décrivent notamment les propriétés de photochromisme négatif du cation SPPy⁺Cl⁻ à l'état solide dans ces sels métalliques : très coloré initialement du fait de la présence de la forme MC, il est possible de le décolorer partiellement sous irradiation dans le visible.

De nombreux articles et revues ont traité du photochromisme négatif des composés spiropyranes¹⁴ en solution mais également à l'état solide. On peut par exemple souligner la méthode décrite par l'équipe de C. Rossini dans laquelle des spiropyranes sous leur forme ouverte sont encapsulés dans des polymères en présence ou non d'acides afin d'obtenir des composites photochromes négatifs à l'état solide¹⁵. L'objectif de nos travaux est donc de réaliser pour la première fois la synthèse d'assemblages POM/Spiro présentant un photochromisme négatif à l'état solide et d'évaluer le rôle de la nature du POM sur les propriétés optiques.

II.2 Synthèse

Le sel SPPy⁺Cl⁻ a été synthétisé selon le mode opératoire décrit par S. M. Aldoshin¹³ (**Figure 3.4**). La première étape de cette synthèse consiste en la substitution nucléophile de l'atome de chlore de la molécule **1** (3-(Chlorométhyl)-2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde) par une pyridine. Cette réaction s'effectue dans l'acétonitrile et présente un rendement de 82%. La poudre jaune obtenue est ensuite couplée à la 1,3,3-triméthylindolénine via la fonction aldéhyde de la molécule **2** dans le méthanol à reflux. Le produit obtenu est isolé avec un rendement de 59% sous la forme d'une poudre rouge qui ne se colore ou ne se décolore pas de façon notable sous irradiation (**Annexe II Figure 3**).

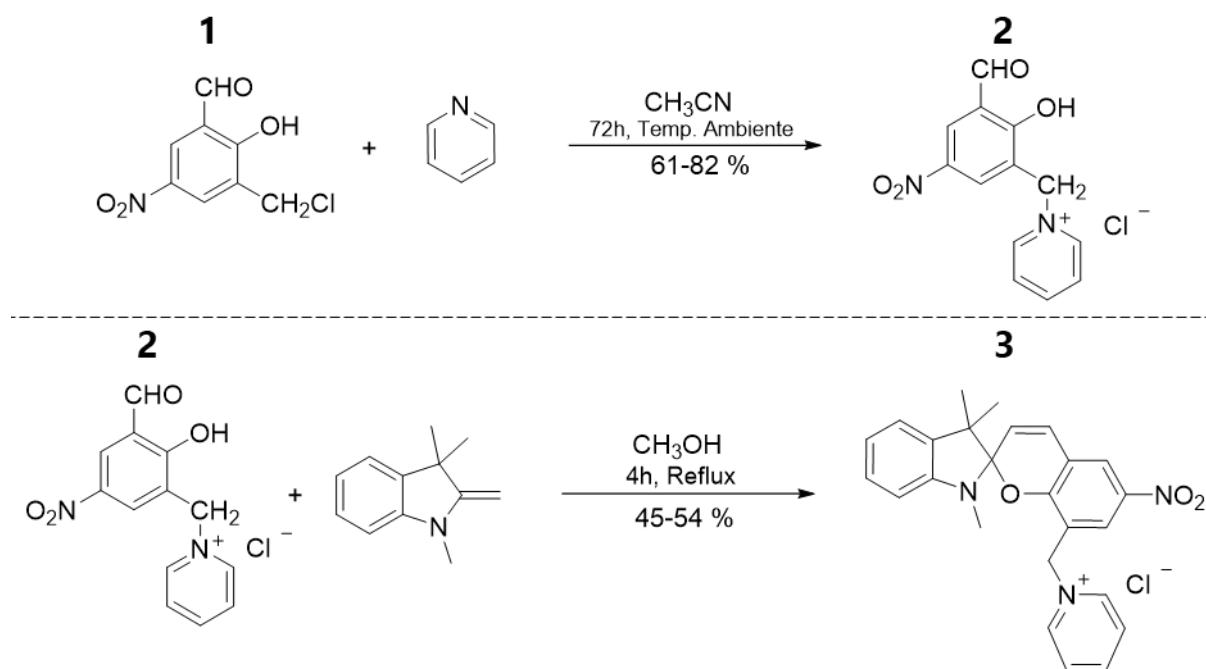


Figure 3.4 Synthèse du cation SPPy⁺

II.3 Etude par spectroscopie RMN

Les spectres RMN ¹H dans le DMSO deutéré des cations SP⁺ et SPPy⁺ traduisent la différence de comportement de ces deux entités photochromes en solution (Voir **Annexe II Figure 6 et 7**).

Dans le cas du cation SP⁺ précédemment étudié, la partie indoline et la partie benzopyrane du photochrome sont perpendiculaires sous la forme fermée « spiro ». Les deux groupements méthyles portés par le même atome de carbone de la partie indoline ne sont donc pas équivalents. Sur le spectre RMN ¹H, cela se traduit donc par la présence de deux singulets intégrés chacun pour 3 protons peu déblindés : 1,16 et 1,27 ppm. De plus, aucune évolution n'est observée sur le spectre du cation après 24h dans le DMSO. Le cation SP⁺ est donc en solution intégralement sous la forme fermée spiro et stable sous cette forme.

Pour le cation SPPy⁺, la situation est différente. On observe initialement par RMN en solution la forme fermée spiropyrane. Cependant, après plusieurs heures, on peut également clairement discerner la forme mérocyanine. A l'aide de la spectroscopie RMN 2D et notamment grâce aux séquences ¹H-¹³C HMBC et HSQC, il a été possible d'attribuer l'ensemble des signaux aux protons des 2 photo-isomères (SP et MC). Ce travail a été réalisé par le Dr Mohamed Haouas (CR, ILV), spécialiste de spectroscopie RMN. Sur les spectres RMN ¹H suivants, les signaux correspondants à la forme fermée « spiro » sont indiqués en bleu alors que les signaux correspondants à la forme ouverte « mérocyanine » sont indiqués en rouge. On notera également la présence sur les spectres de pics dus à l'isopropanol (noté 2-PrOH), solvant utilisé lors de la synthèse de SPPyCl. L'attribution ¹H NMR (DMSO) des formes SP et MC est la suivante :

- Forme SP (**Figure 3.5 a & c**): 0,95 (3H, s, **1**); 1,05 (3H, s, **2**); 2,33 (3H, s, **10**); 5,74 (2H, m, **20**); 5,98 (1H, d, **12**); 6,53 (1H, d, **5**); 6,94 (1H, m, **6**); 7,12 (1H, d, **8**); 7,25 (2H, m, **7&13**); 7,70 (2H, m, **22 & 24**); 8,37 (1H, d, **15**); 8,48 (1H, m, **23**); 8,53 (2H, d, **21 & 25**); 8,59 (1H, d, **17**).
- Forme MC (**Figure 3.5 b & d**) : 1,72 (6H, s, **18&2**); 3,88 (3H, s, **10**); 5,67 (2H, s, **20**); 7,48 (1H, m, **6**); 7,54 (1H, m, **7**); 7,71 (1H, m, **5 or 8**); 7,76 (1H, m, **8 or 5**); 8,12 (2H, t, **22 & 24**); 8,36 (2H, m, **12 & 13**); 8,47 (1H, m, **17**); 8,56 (1H, s, **23**); 8,81 (1H, d, **15**); 9,25 (2H, d, **21 & 25**);

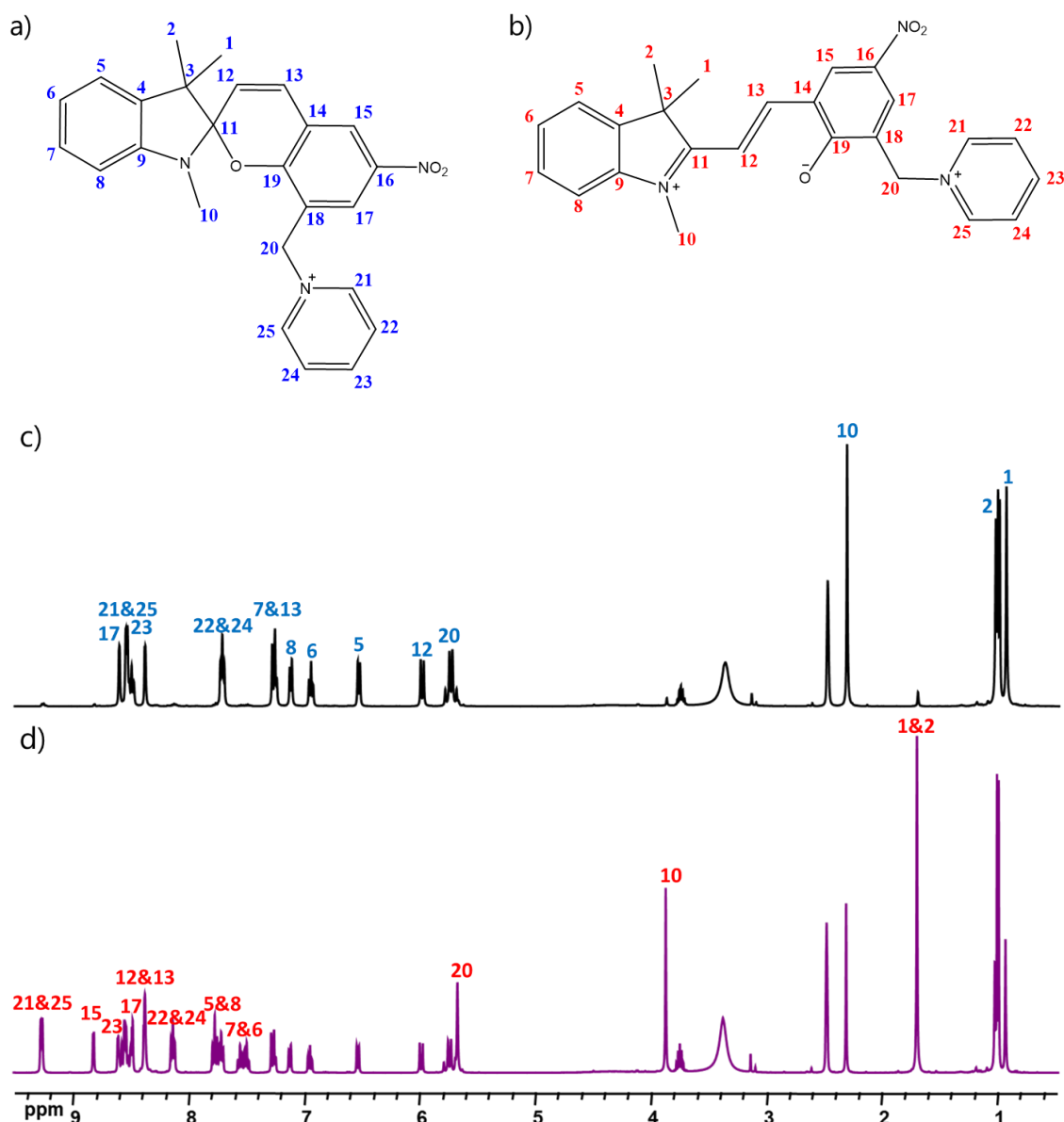


Figure 3.5 a) Structure de la forme SP du cation SPPy⁺, b) structure de la forme MC du cation SPPy⁺ c) Spectre RMN ¹H du cation SPPy⁺ à t=0 h et attribution des pics à la forme spiro d) Spectre RMN ¹H du cation SPPy⁺ à t=63 h et attribution des nouveaux pics à la forme MC

Sur le spectre initial, on retrouve donc à 0,95 et 1,05 ppm (signaux **1** et **2**) les deux singulets caractéristiques des groupements méthyles de la forme fermée « spiro » présents

également sur le spectre du cation SP^+ . Après quelques heures, on observe l'apparition de plusieurs signaux, et notamment un singulet à 1,72 ppm (signal **1** et **2**). Celui-ci est issu de la forme ouverte « mérocyanine » et correspond aux protons des 2 groupements méthyles. Les parties « benzopyrane » et « indoline » ne sont plus perpendiculaires sous cette forme. Le réarrangement provoqué par la rupture de la liaison $C_{\text{spiro}} (C_{11})-O$ aboutit à une coplanarité de ces deux parties et donc à un environnement chimique équivalent pour les deux groupements méthyles.

Un autre pic subit également une forte variation de son déplacement chimique en passant de la forme SP à la forme MC. En effet, les protons du groupement méthyle (C_{10}) lié à l'atome d'azote de la partie indoline sont caractérisés par un singulet à 2,33 ppm sous la forme spiro. Sous la forme mérocyanine (forme zwitterionique), l'atome d'azote présente alors une charge positive, les protons liés à C_{10} seront donc fortement déblindés. Le singulet correspondant à ces protons est observé à 3,88 ppm, soit une variation de 1,6 ppm par rapport à leur signal sous la forme SP.

Ces deux signaux sont plutôt isolés et ils peuvent être facilement intégrés. Le suivi de leur intégration suffit donc à caractériser la mise en place de l'équilibre SP-MC en solution (**Figure 3.6 a**). Ainsi, on observe l'augmentation de la proportion de la forme mérocyanine en solution puis la formation d'un plateau après 35h, correspondant à l'équilibre final SP-MC. Dans ces conditions d'équilibre, dans le DMSO et à température ambiante, la forme colorée MC est alors légèrement majoritaire dans le milieu (55% contre 45% de forme SP). La même étude a également été faite par spectroscopie RMN ^{13}C , et ce afin d'identifier les signaux des deux isomères (voir les spectres détaillés **Annexe II Figure 10,11 et 12**). Bien sûr, le suivi des 2 formes avec le temps amène à une cinétique et un équilibre similaire (**Figure 3.6 b**).

Enfin, l'équilibre de SPPyCl a également été étudié dans l'acétonitrile, solvant dans lequel l'assemblage des hybrides sera effectué (voir **Annexe II Figure 8 et 9**). La mesure a été conduite en maintenant des échantillons du composé à 50°C (température qui s'avérera être celle utilisée dans les processus synthétiques de composites POM/SPPy⁺) et dans l'obscurité pendant 5 min, 2h et 48h afin d'obtenir une indication de l'équilibre SP-MC au début de la synthèse, à la fin de la synthèse, et à l'équilibre, respectivement (**Annexe II Figure 9**). Après 5 min, environ 17% de forme ouverte peut être observée, à $t = 2h$, l'équilibre SP-MC est d'environ 76%-24%. Enfin, à $t=48h$ il n'y a que 20% de mérocyanine, indiquant que l'équilibre est atteint dès $t=2h$. On observe donc que l'acétonitrile favorise moins la forme ouverte de la molécule, étant environ deux fois moins présente que dans le DMSO. Ceci est confirmé par des études RMN réalisées dans l'acétonitrile à température ambiante (**Annexe II Figure 8**). Cette différence est facilement expliquée par la différence de polarité de ces deux solvants, un solvant plus polaire stabilisant d'avantage la forme mérocyanine, chargée.

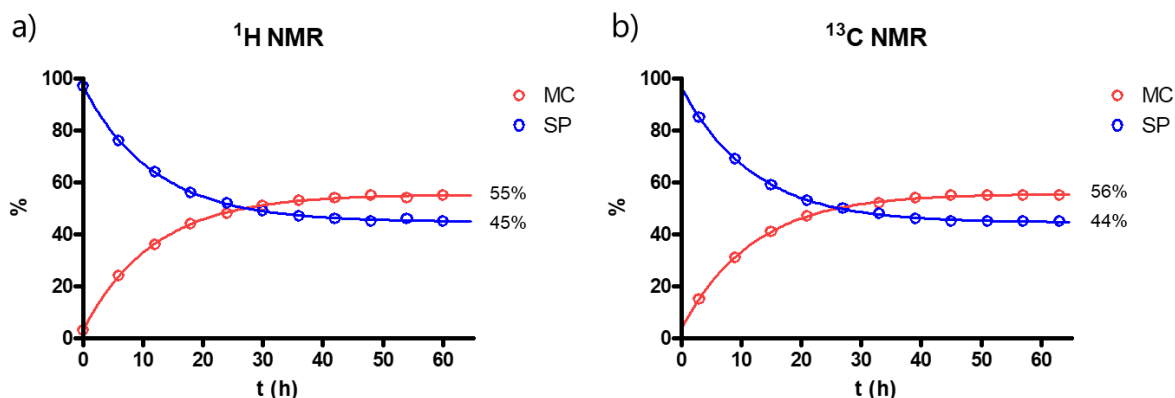


Figure 3.6 Evolution temporelle des proportions des formes fermée (SP) et ouverte (MC) de SPPy⁺Cl⁻ dans le DMSO à T ambiante suivi par RMN a) ¹H et b) ¹³C.

II.4 Autres caractérisations

Nous avons pu obtenir des cristaux du sel SPPy⁺Cl⁻ par diffusion de tert-butyl-methylether dans une solution d'acétonitrile concentrée en sel. Ces cristaux ont pu être analysés par diffraction des rayons X sur monocristal et nous ont permis d'obtenir la structure de SPPy⁺Cl⁻, celle-ci n'ayant pas été décrite à ce jour à notre connaissance. Les cristaux peu colorés contiennent la molécule sous sa forme fermée. On peut voir (**Figure 3.7**) que la molécule est arrangée selon trois plans incluant les parties indoline, benzopyrane et pyridinium de la molécule. L'angle entre le plan formé par l'indoline et celui formé par le pyridinium est de 48°. Les deux angles formés par le plan de l'indoline et du pyridinium avec le plan benzopyrane sont de 77° et 85° respectivement.

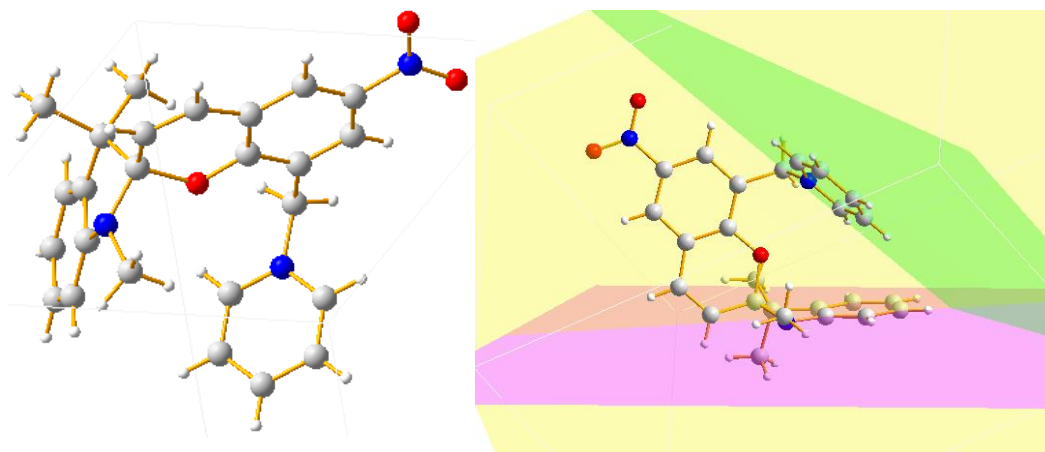


Figure 3.7 Structure cristallographique du cation SPPy⁺ dans le sel SPPyCl et représentations des différents plans de la molécule. Sphères bleues : atomes d'azote, sphères rouges : atomes d'oxygène, sphères grises : atomes de carbone, sphères blanches : atomes d'hydrogène.

Enfin, les propriétés optiques du composé SPPyCl ont été étudiées par le Pr Rémi Dessapt à l'IMN sous forme de poudre, afin de pouvoir comparer les propriétés des assemblages POM/Spiro avec celles du précurseur dans les mêmes conditions d'analyse. Les propriétés sont comparables à celles rapportées précédemment par S. M. Aldoshin. Afin de pouvoir étudier les propriétés optiques d'une poudre opaque, il est nécessaire de mesurer

dans un premier temps la réflectivité de l'échantillon (notée $R(\lambda)$). Il est alors possible de calculer la grandeur $\alpha/S(\lambda)$ selon l'approximation de Kubelka-Munk¹⁶¹ :

$$\frac{\alpha}{S} = \frac{(1 - R(\lambda))^2}{(2R(\lambda))}$$

Où α et $S(\lambda)$ sont deux constantes liées au matériau représentant respectivement l'absorption et la diffusion de la lumière par ce dernier. En traçant l'évolution de α/S en fonction de la longueur d'onde, on obtient alors un pseudo-spectre d'absorption du composé.

Si l'on s'intéresse maintenant aux cinétiques de coloration et décoloration de solides photochromes, il n'est cependant alors plus possible d'exploiter les résultats obtenus via l'approximation de Kubelka-Munk car ces derniers ne permettent pas d'estimer quantitativement l'absorbance du composé. Il faut alors passer par l'absorption photo générée du composé (Equation ci-dessous), qui permettra d'obtenir une information sur l'absorption du composé à un temps donné (R_t) comparé à son état d'origine (R_0). Tracer $Abs = f(t)$ permet alors d'observer l'évolution du composé par rapport au temps. L'étude cinétique des composés s'effectue à l'absorbance maximum du composé (en se positionnant donc à λ_{max}).

$$Abs(t) = -\ln\left(\frac{R_t}{R_0}\right)$$

Il est possible alors de proposer des modèles pour étudier plus en détails les cinétiques de coloration et décoloration. Les modèles visant à représenter le comportement des systèmes POM/SP à l'état solide ont été mis au point par nos collaborateurs dans des projets antérieurs et suivent une loi de vitesse bi exponentielle décrite par les deux équations suivantes pour la coloration et la décoloration, respectivement.

$$Abs^{\lambda_{max}}(t) = (A_1 + A_2) - A_1 \exp(-k_1^c t) - A_2 \exp(-k_2^c t)$$

et

$$Abs^{\lambda_{max}}(t) = (A_0 - A_1 - A_2) + A_1 \exp(-k_1^d t) + A_2 \exp(-k_2^d t)$$

Avec k_1^c et k_2^c les constantes de coloration et k_1^d et k_2^d les constantes de décoloration des matériaux. Ces modèles permettent donc d'obtenir les constantes de vitesses relatives aux différents matériaux et ainsi de comparer les propriétés optiques des différents assemblages POM/Spiro. Nous considérerons en particulier dans ce chapitre les temps de demi-vie de coloration ($t_c^{1/2}$) et décoloration ($t_r^{1/2}$), qui correspondent au temps nécessaire pour que l'échantillon atteigne la moitié de son absorbance maximale.

Le spectre initial de SPPyCl, obtenu sous la forme d'une poudre très colorée après synthèse présente une bande très intense à $\lambda=540$ nm correspondant à la forme

mérocyanine. Lorsque l'assemblage est irradié dans le visible, à 525 nm, on observe une diminution de la bande à 540 nm, se traduisant par une décoloration du SPPyCl (**Figure 3.8a**). Toutefois, bien que significative, cette décoloration n'est pas totale. À l'inverse, une irradiation dans l'UV à 365 nm permet de recolorer le composé (**Figure 3.8b**), démontrant ainsi la réversibilité du système. Les propriétés photochromes de SPPyCl sont donc bien observées et elles sont comparables à celles rapportées précédemment par S. M. Aldoshin le composé étant initialement coloré mais pouvant être décoloré de façon réversible.

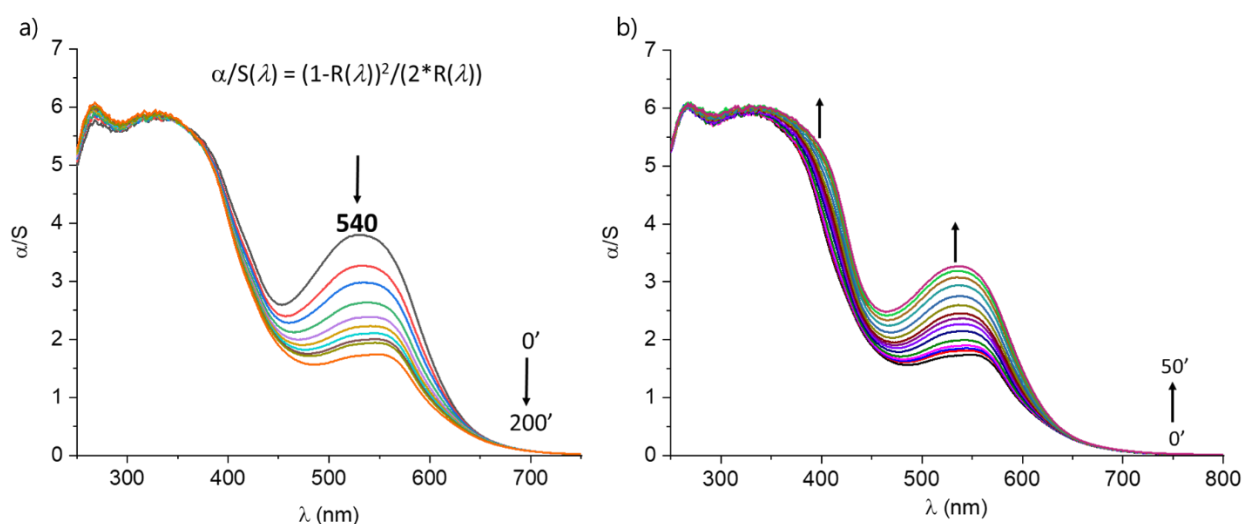


Figure 3.8 a) Décoloration ($\lambda_{ex} = 525 \text{ nm}$) et b) coloration ($\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$) de SPPyCl à l'état solide

Nous allons maintenant nous intéresser à la synthèse et à l'étude d'hybrides ioniques de type POM/SPPy⁺.

III : Synthèse de [W₆O₁₉]/SPPy

III.1 Synthèse

L'association du cation SPPy⁺ au POM de type Lindqvist [W₆O₁₉]²⁻ se fait par l'échange des cations TBA⁺ par les entités SPPy⁺ en faisant réagir en solution SPPyCl et (TBA)₂[W₆O₁₉]. La réaction est effectuée dans l'acétonitrile à 50°C pendant 2h sous agitation. Après retour à température ambiante du milieu réactionnel, la solution reste limpide, sans aucun précipité. Le composé hybride est obtenu par diffusion lente de tert-butyl-méthyl éther dans le milieu réactionnel. Après plusieurs jours, un composé cristallisé très peu coloré est obtenu avec un rendement de 61% (**Annexe II Figure 4**).

Par diffraction de rayons X sur monocristal, il a été possible de déterminer la structure cristallographique de cet assemblage (**Figure 3.9**). La formule chimique du composé caractérisé est (SPPy)₂[W₆O₁₉].2CH₃CN.

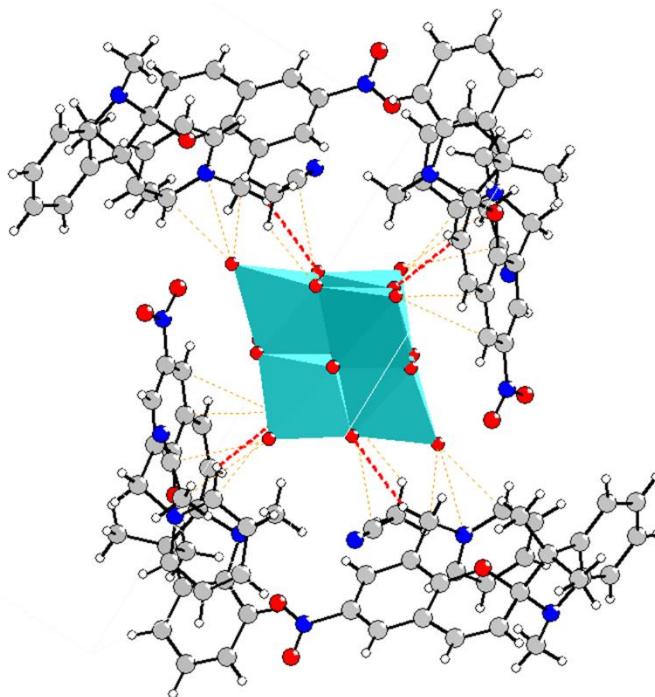


Figure 3.9 Structure cristallographique de $(SPPy)_2[W_6O_{19}].2CH_3CN$. Les octaèdres bleus représentent l'environnement octaédrique des atomes de tungstène $\{WO_6\}$. (Sphères grises : atomes de carbone ; sphères bleues : atomes d'azote ; sphères rouges : atomes d'oxygène ; sphères blanches : atomes d'hydrogène).

On observe donc que le cation photochromique $SPPy^+$ est dans le cristal uniquement sous sa forme fermée « spiro ». Sous cette forme, l'atome de carbone appelé C_{spiro} faisant le lien entre la partie indoline et la partie benzopyrane de la molécule est dans un environnement tétraédrique. Les longueurs de liaison $C_{\text{spiro}}-O$ et $C_{\text{spiro}}-N$ sont de 1,49 et 1,47 Å respectivement. Le cation $SPPy^+$ présente une conformation « repliée », le groupe pyridinium et le cycle aromatique de la partie indoline formant un angle de $18,24^\circ$ (**Figure 3.10**) les deux cycles se font donc quasiment face. Cet angle est bien inférieur à celui trouvé dans la structure du cation $SPPy^+$ dans $SPPyCl$, les deux fragments se faisant presque face. Enfin, la distance la plus courte entre deux atomes des deux différents cycles est de 3,47 Å.

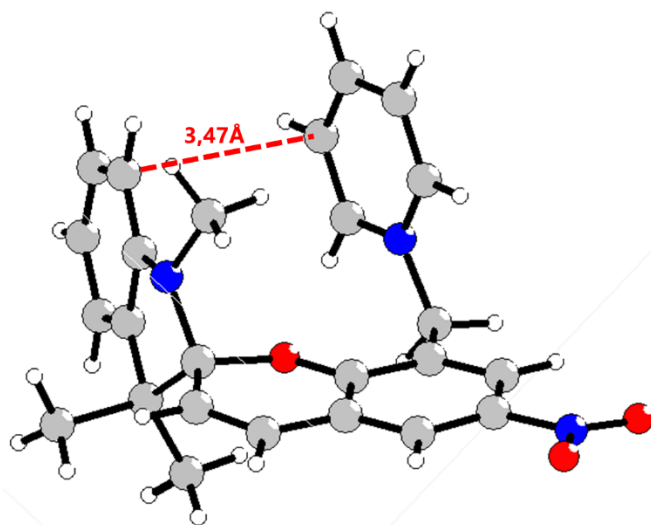


Figure 3.10 Structure de $SPPy^+$ dans sa conformation repliée au sein de l'hybride $(SPPy)_2[W_6O_{19}].2CH_3CN$.

On observe également que les entités $\{W_6\}$ sont chacune entourée de 2 cations $SPPy^+$ cristallographiquement indépendants. La distance intermoléculaire entre les parties organique et inorganique de cet assemblage suggère que les groupements pyridinium interagissent avec la surface des POMs via des liaisons hydrogène $C-H \cdots O_{POM}$, les liaisons $H \cdots POM$ les plus courtes pour chaque $SPPy^+$ étant respectivement de 2,31 et 2,71 Å (**Figure 3.9**). Cependant, ces groupements pyridinium ne sont pas parallèles aux faces oxygénées des polyanions, comme observé dans d'autres assemblages ioniques.

En effet, le groupement pyridinium du premier cation $SPPy^+$ forme un angle de $12,97^\circ$ avec la face oxygénée du POM la plus proche, la distance minimale entre l'atome d'azote chargé positivement et l'atome d'oxygène le plus proche étant de 3,05 Å. Dans le cas du second cation, le groupement pyridinium est quasiment perpendiculaire à la face oxygénée la plus proche (angle dièdre de $88,90^\circ$) avec une distance minimale $N-O_{POM}$ de 4,29 Å.

III.2 Caractérisation

Le spectre infrarouge de $(SPPy)_2[W_6O_{19}] \cdot 2CH_3CN$ entre 2000 et 500 cm^{-1} est présenté ci-dessous (**Figure 3.11**). On observe sur le spectre du matériau hybride les contributions des vibrations des deux précurseurs $SPPyCl$ et $(TBA)_2[W_6O_{19}]$. Les bandes de vibration caractéristiques du polyoxométallate de type Lindqvist sont observées à 972 cm^{-1} ($\nu_{(W=O)}$) et 804 cm^{-1} ($\nu_{(W-O-W)}$). Les bandes de vibration correspondant au cation $SPPy^+$ présentent, elles, des intensités relatives et des fréquences de vibration inchangées par rapport au spectre de $SPPyCl$.

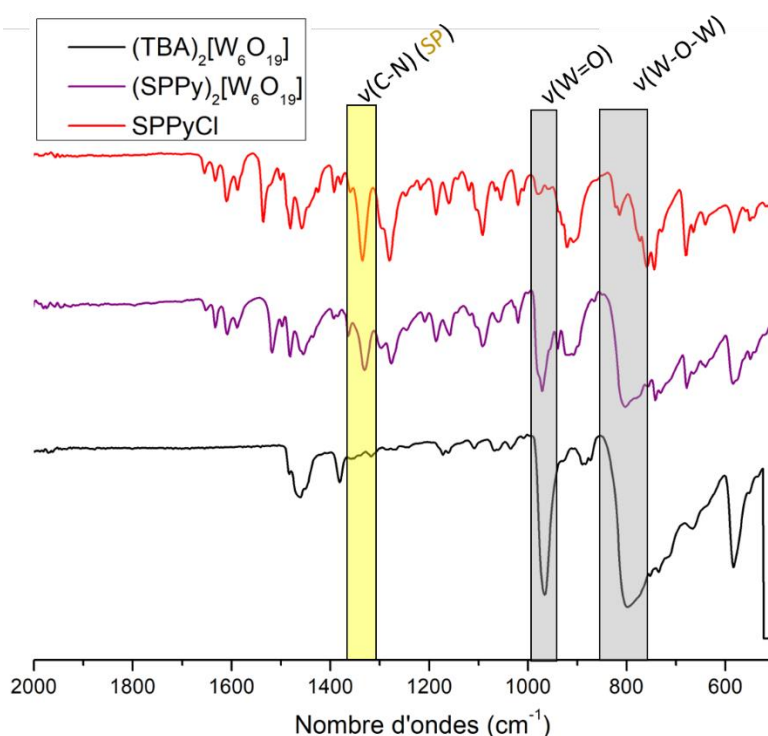


Figure 3.11 Spectres IR de $(TBA)_2[W_6O_{19}]$, $SPPy^+Cl^-$ et $(SPPy)_2[W_6O_{19}] \cdot 2CH_3CN$ entre 2000 et 500 cm^{-1}

L'intérêt d'une analyse thermogravimétrique (ATG) des assemblages POM/SPPy⁺ est double. Cela permet dans un premier temps de déterminer la stabilité thermique des produits obtenus, mais également de confirmer la formule chimique de nos assemblages. L'enregistrement se fait suivant un gradient de température de 5°C.min⁻¹ sous une atmosphère d'oxygène.

On observe sur la **Figure 3.12** de nombreuses pertes de masses successives. La première perte de masse entre 80°C et 130°C correspond au départ de molécules de solvant (acétonitrile). La perte de masse théorique (3,54%) calculée considérant les 2 molécules d'acétonitrile observées dans la structure du matériau est en accord avec la perte de masse expérimentale (3,26%) observée ici. A partir de 223°C et jusqu'à 513°C, la partie organique du matériau se décompose en trois étapes. A la fin de ce processus de chauffage, il ne reste dans le creuset que de l'oxyde de tungstène (WO₃). La valeur expérimentale de la masse de résidu restant (61,34%) est en bon accord avec la valeur théorique (60,03%). Les résultats de l'analyse thermogravimétrique confirment donc la formule **(SPPy)₂[W₆O₁₉].2CH₃CN** déterminée précédemment. Enfin, des analyses élémentaires ont été effectuées et corroborent également la composition de l'assemblage (% cal. : C : 27,98 ; H : 2,35 ; N : 4,83 ; trouvé : C : 29,83 ; H : 2,32 ; N : 4,81).

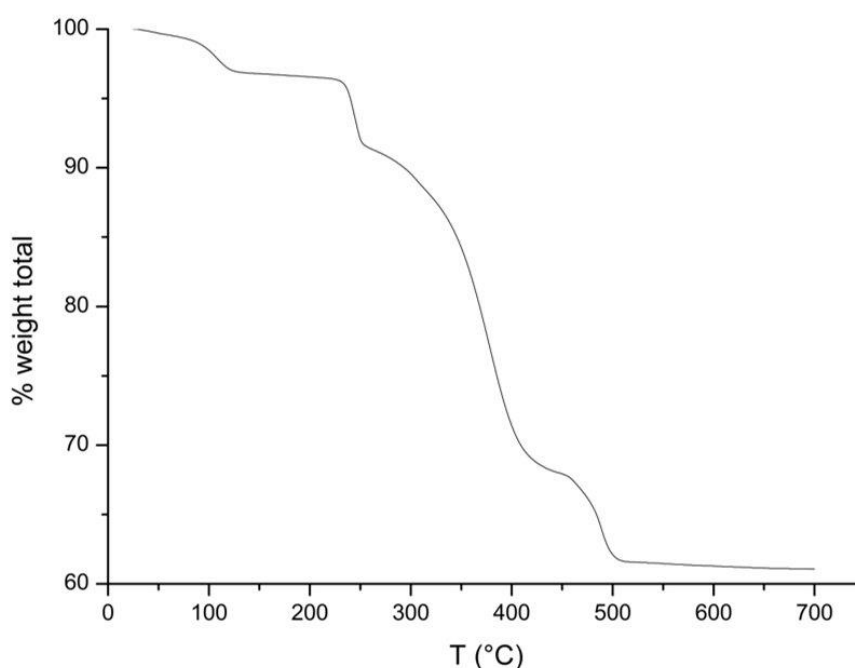


Figure 3.12 Analyse thermogravimétrique de **(SPPy)₂[W₆O₁₉].2CH₃CN**

III.3 Etude par spectroscopie RMN

Une analyse du composite dissous dans le DMSO par RMN du proton a tout d'abord été effectuée (**Figure 3.13** spectre violet). L'absence totale de pics attribuables aux ions TBA⁺ permet de confirmer l'échange total de ces ions par les cations SPPy⁺. D'autre part, le spectre obtenu est caractéristique de la forme spiropyrane fermée sans présence visible de mérocyanine. Après 48h dans l'obscurité, on observe de nouveaux pics attribuables à la mérocyanine. L'équilibre mérocyanine-spiro (55% MC- 45% SP) est identique à celui observé pour le sel SPPy⁺Cl⁻.

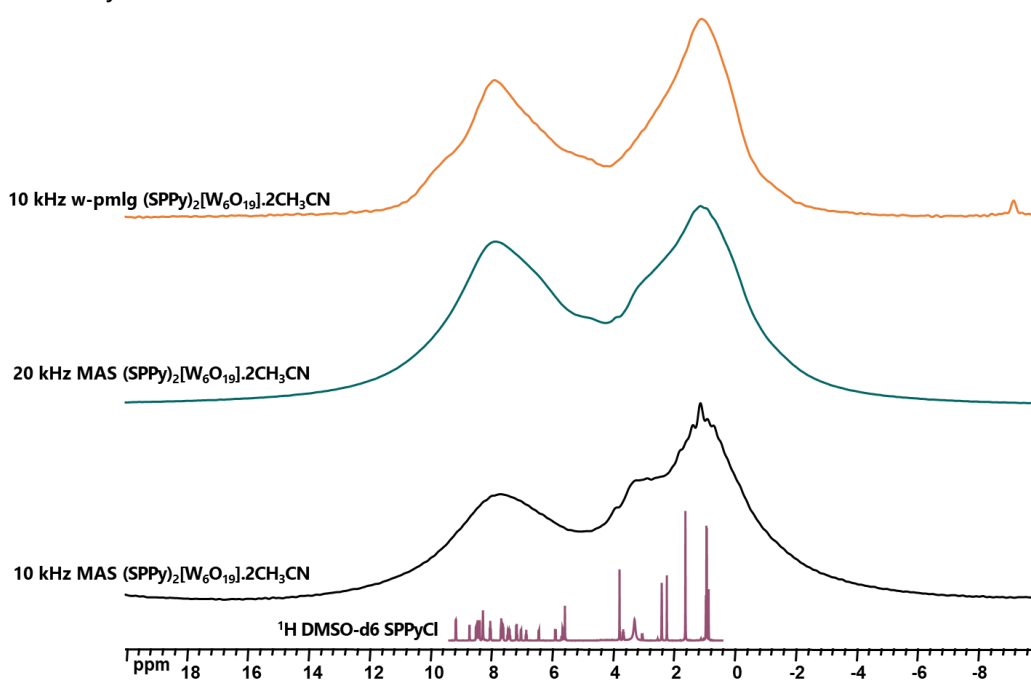


Figure 3.13 Spectre RMN ¹H (Solide) de l'hybride **(SPPy)₂[W₆O₁₉].2CH₃CN**. Le spectre RMN ¹H liquide est indiqué en violet pour comparaison.

L'objectif étant de caractériser au mieux le composé cristallin obtenu, nous avons également étudié ce composite par RMN en phase solide. Le spectre RMN ¹H solide du composé (**Figure 3.13**) ne peut pas être exploité, car les nombreux pics de la molécule se recouvrent, formant deux à trois pics très larges. Pour cette raison, nous nous concentrerons dans le chapitre sur la RMN ¹³C solide, qui pour ces assemblages conduit à des spectres bien mieux définis. Le travail effectué en amont en phase liquide sur le précurseur SPPyCl a permis d'attribuer les nombreux signaux des atomes de carbone des formes SP et MC. Ainsi, en se basant sur cette identification, nous avons pu constater à l'état solide l'absence des pics caractéristiques de la forme mérocyanine (**Figure 3.14**). Cette interprétation est également supportée par de précédentes études RMN ¹³C solide portant sur d'autres spiropyranes, montrant en particulier que l'absence de pics au-delà de 180 ppm était révélatrice de l'absence de la forme ouverte¹⁷. A l'état solide, l'assemblage **(SPPy)₂[W₆O₁₉].2CH₃CN** ne

comporte donc pas initialement suffisamment de photochrome sous la forme mérocyanine pour être observée.

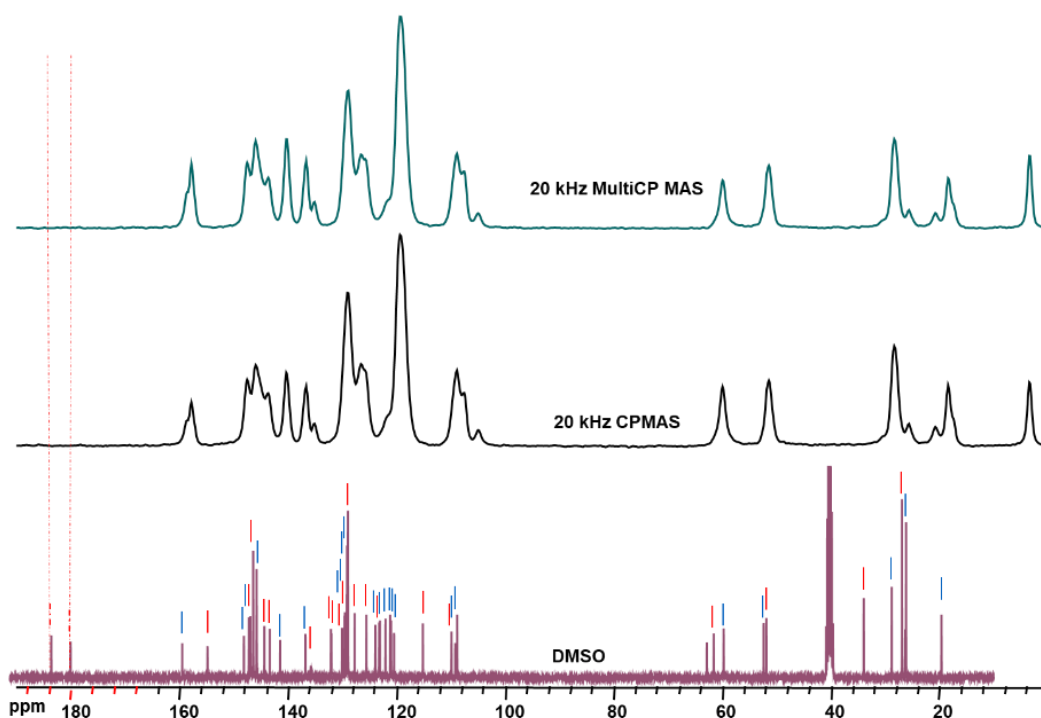


Figure 3.14 Spectres RMN CP-MAS ^{13}C de $(\text{SPPy})_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (haut et centre). Spectre RMN ^{13}C (DMSO-d_6) de SPPyCl (bas) : les traits bleus indiquent les signaux des atomes de carbone de la forme SP et les traits rouges indiquent les signaux des atomes de carbone de la forme MC

III.4 Propriétés optiques

Afin d'évaluer les propriétés optiques de cet assemblage ionique $(\text{SPPy})_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ à l'état solide, notre collaborateur de l'IMN, le Pr Rémi Dessapt, a étudié les spectres d'absorption UV des matériaux et leur évolution sous irradiation. Comme précédemment, la réflectivité de l'échantillon est mesurée, puis, par approximation de Kubelka-Munk, un pseudo-spectre d'absorbance est tracé. Nous suivons principalement l'évolution de la bande d'absorption de la forme mérocyanine, généralement localisée autour de 540 nm, afin d'obtenir des informations sur la présence plus ou moins importante de la forme ouverte à un instant donné dans ce matériau. Les mesures RMN et la structure de l'assemblage ayant montré l'absence de mérocyanine dans le matériau de départ, aucune bande de la mérocyanine n'est attendue pour ce composé. Cependant, le spectre de l'échantillon brut présente une bande large centrée à 540 nm. Cette bande ne peut être attribuée qu'à la forme ouverte du photochrome, malgré la couleur très claire du composé. La quantité de mérocyanine dans ce matériau doit cependant être très faible puisqu'elle n'a pas été détectée en RMN ^{13}C CP-MAS. Il est également possible qu'une coloration de la poudre ait eu lieu entre l'envoi du matériau à Nantes et le premier enregistrement effectué

(confirmant ainsi le caractère de photochrome négatif de l'assemblage). On note que l'irradiation du composé à des longueurs d'onde comprises dans le domaine 525-630 nm conduit à une décroissance de la bande centrée à 540 nm. (**Figure 3.15**).

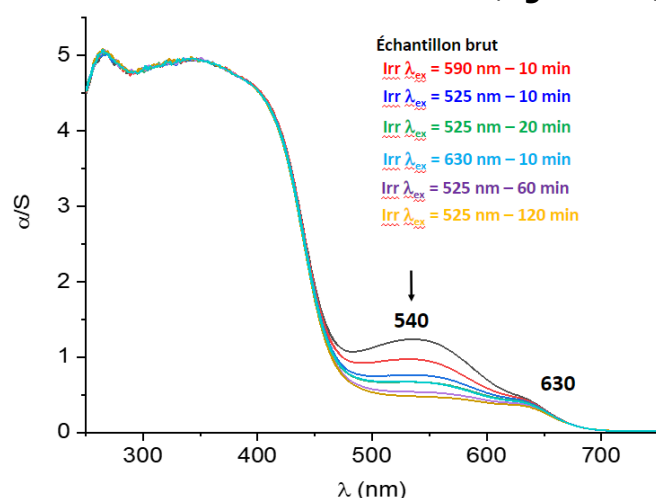


Figure 3.15 Tests de décoloration de l'assemblage $(SPPy)_2[W_6O_{19}].2CH_3CN$ sous irradiation à différentes longueurs d'onde dans le visible.

Les meilleurs résultats de décoloration ont été obtenus en irradiant à $\lambda=525$ nm. La décoloration de la bande attribuée à la mérocyanine n'est cependant pas totale et ce même après plus de 2h d'irradiation. De plus, le spectre du matériau présente un épaulement à 630 nm qui ne semble pas être affecté par l'irradiation dans le visible. Le composé irradié reste donc légèrement coloré.

Lorsqu'on essaye de recolorer le composé en l'irradiant à 365 nm, on observe tout d'abord que la recoloration est lente et que le maximum d'absorbance initial du matériau est difficilement atteint (**Figure 3.16 a**). Une fois de plus, l'épaulement à 630 nm n'est pas affecté par l'irradiation et n'est sans doute pas attribuable au photochrome. L'évolution avec le temps du spectre d'absorbance de ce matériau (**Figure 3.16 b**) permet de mettre en évidence la variation de la bande à 540 nm en fonction de la durée d'irradiation. A partir de ces résultats, il est possible de tracer l'évolution de l'absorbance de cette bande photo-générée avec le temps (**Figure 3.16 c**). La cinétique de ce composé est plutôt lente, avec un temps de demi-vie de coloration ($t_{1/2}^c$) de 6,6 min. Ce paramètre correspond au temps d'irradiation UV nécessaire pour que $Abs^{548}(t)$ atteigne la moitié de sa valeur maximale.

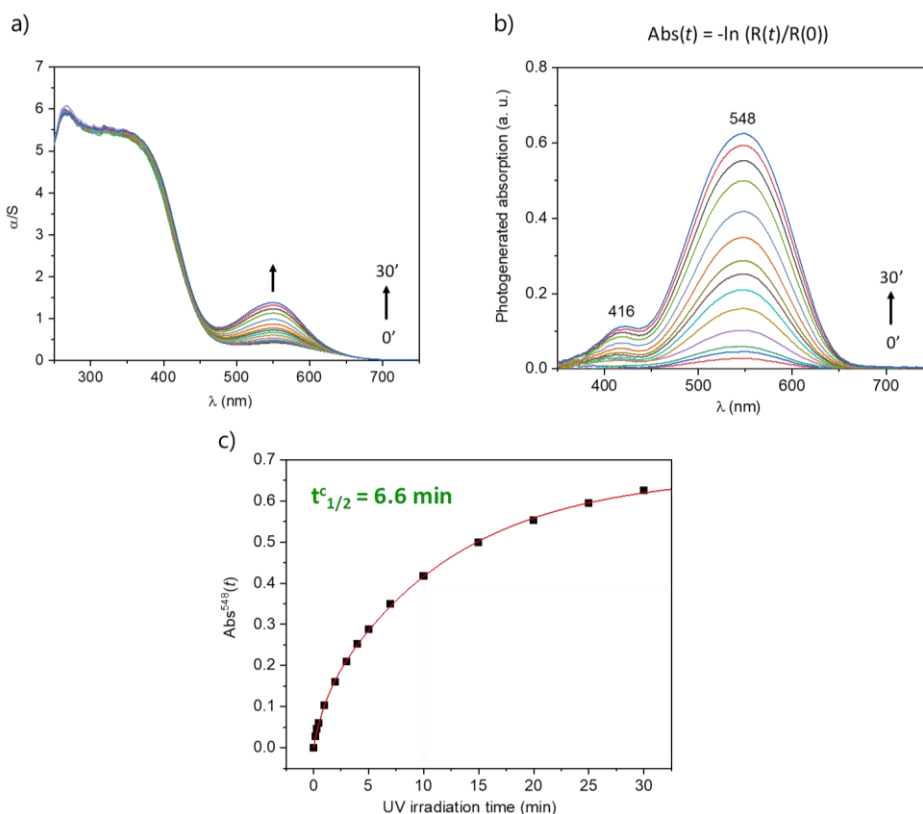


Figure 3.16 a) Recoloration de $(SPPy)_2[W_6O_{19}] \cdot 2CH_3CN$ par irradiation à $\lambda = 365$ nm, b) Evolution temporelle de la bande photogénérée à $\lambda = 540$ nm et c) Cinétique de coloration du composé

Le composé obtenu par irradiation à 365 nm a ensuite été à nouveau décoloré (**Figure 3.17 a & b**). La cinétique est ici légèrement plus rapide, avec un temps de demi-vie de décoloration ($t_{1/2}^d$) de 3,8 min (**Figure 3.17 c**).

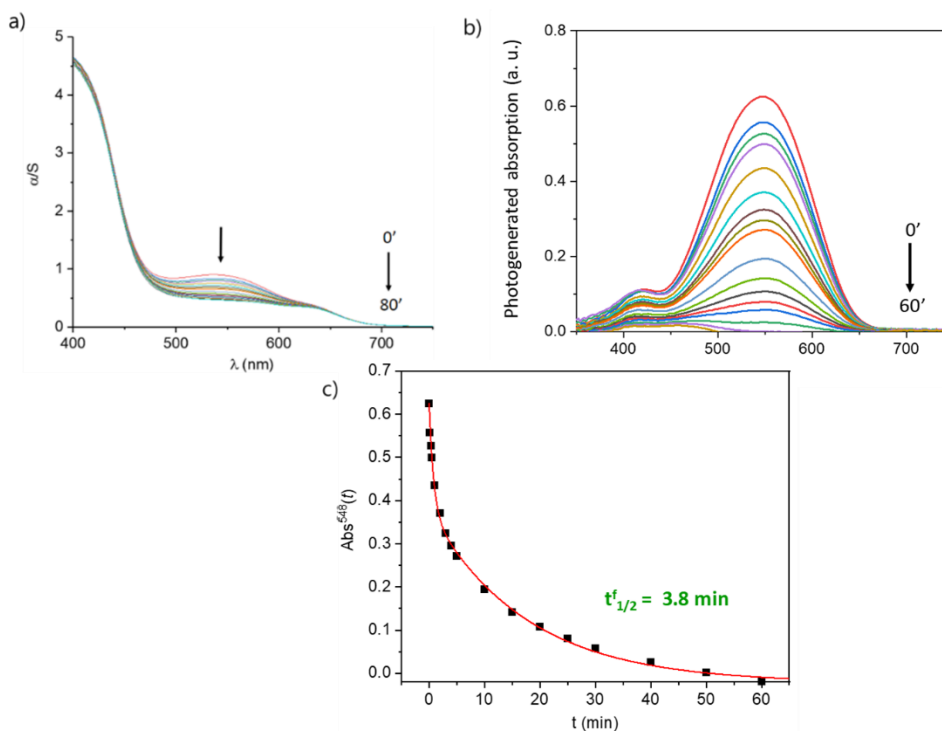


Figure 3.17 a) Décoloration par irradiation à $\lambda = 525$ nm de $(SPPy)_2[W_6O_{19}] \cdot 2CH_3CN$, b) Evolution temporelle de la bande à 548 nm et c) Cinétique de décoloration du composé

Enfin, le matériau a été irradié sous UV et laissé dans l'obscurité afin d'étudier le processus de décoloration thermique à température ambiante. Après $t = 60$ min, l'absorption associée à la forme ouverte de l'assemblage n'a diminué que de 2%, démontrant la stabilité de la forme colorée (**Figure 3.18**).

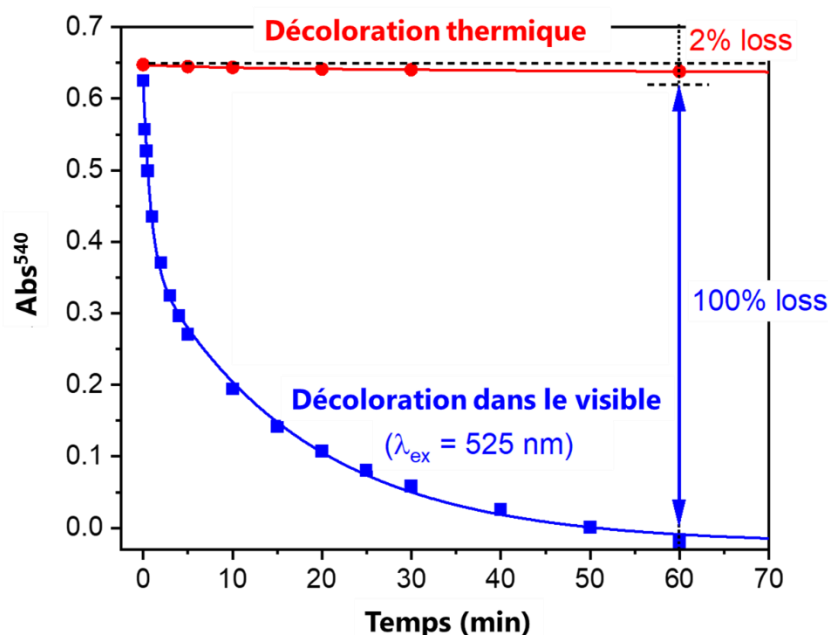


Figure 3.18 Décoloration thermique et sous irradiation à $\lambda = 525$ nm de l'assemblage **(SPPy)₂[W₆O₁₉].2CH₃CN**.

En conclusion, la structure cristallographique de l'assemblage **(SPPy)₂[W₆O₁₉].2CH₃CN** contenant le photochrome sous la forme fermée SP a pu être résolue, soulignant la conformation repliée du cation. Le photochromisme à l'état solide de ce nouveau matériau a été mis en évidence avec notamment une cinétique de décoloration sous irradiation dans le visible deux fois plus rapide que la cinétique de coloration sous irradiation dans l'UV. De plus, une fois le composé irradié, la forme colorée est très stable thermiquement. On peut par ailleurs ajouter qu'une fois décoloré, le composé se recoloré lentement dans l'obscurité, démontrant ses propriétés de photochrome négatif. Néanmoins, les mesures optiques réalisées sur la poudre cristalline ont révélé qu'il n'était pas possible d'obtenir un matériau totalement décoloré et le contraste de couleur entre les 2 formes est assez peu important. Nous nous sommes donc intéressés à l'association de SPPy⁺ à d'autres polyoxométallates.

IV : Synthèse de $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]/\text{SPPy}$

IV.1 Synthèse

Afin d'obtenir d'autres assemblages photochromes que le composé $(\text{SPPy})_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$, nous avons décidé de travailler avec le POM de type Keggin $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, qui diffère du POM précédent par sa charge et sa taille. La réaction d'échange de cations $\text{TBA}^+/\text{SPPy}^+$ est effectuée selon le même protocole que celui présenté dans la partie précédente (acétonitrile, $T = 50^\circ\text{C}$). Après 2h de chauffage, le milieu réactionnel, limpide, est ramené à température ambiante. Comme précédemment, un solide est obtenu par diffusion de tert-butylméthyl-éther dans le milieu réactionnel avec un rendement de 74%. Malheureusement, il n'a pas été possible d'obtenir de cristaux et seule une poudre sombre a pu être collectée (**Annexe II Figure 4**).

La quasi-absence des pics caractéristiques des protons des cations TBA^+ en spectroscopie RMN ^1H en solution (le spectre est commenté en détails dans la partie RMN) permet une fois de plus de s'assurer de l'échange quantitatif des ions TBA^+ par les cations SPPy^+ .

IV.2 Caractérisation

Le spectre infrarouge entre 2000 et 500 cm^{-1} de l'assemblage $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}/\text{SPPy}^+$ est présenté ci-dessous. Une fois de plus, le spectre de l'assemblage correspond presque exclusivement à la superposition des spectres infrarouges des précurseurs SPPyCl et $(\text{TBA})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (**Figure 3.19**). Quatre bandes de vibration caractéristiques du polyoxotungstate de type Keggin $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ sont observées à 1080 , 976 , 891 et 806 cm^{-1} . Ces dernières correspondent respectivement aux modes de vibration $\nu(\text{P-O})$, $\nu(\text{W=O}_c)$, $\nu(\text{W-O}_b\text{-W})$ entre les octaèdres partageant un sommet et $\nu(\text{W-O}_a\text{-W})$ entre les octaèdres partageant une arête du polyoxométallate. La présence de ces bandes confirme la conservation de la structure du polyoxotungstate après la réaction d'échange des cations. On note également la présence des bandes de vibration relatives au cation SPPy^+ . En prenant en considération l'absence de cations TBA^+ , on peut proposer comme formulation pour ce composite $(\text{SPPy})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot x\text{CH}_3\text{CN}$. D'autres méthodes d'analyses doivent bien évidemment confirmer cette proposition.

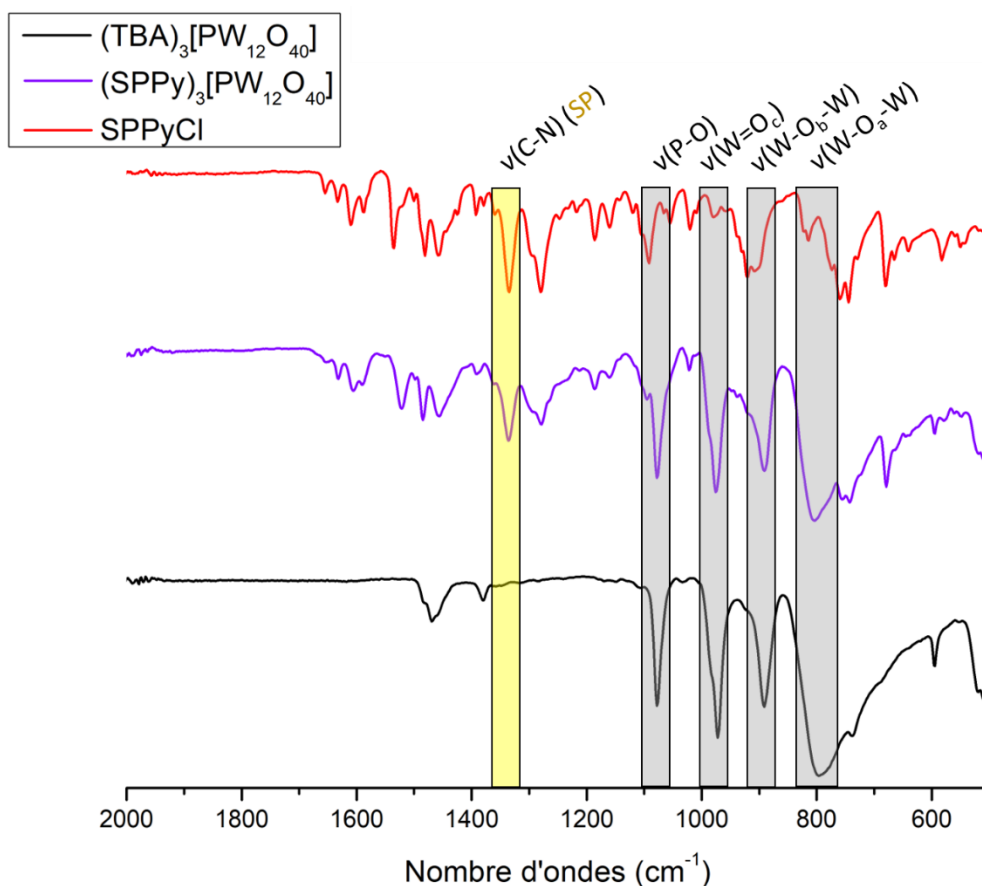


Figure 3.19 Spectres IR de $(\text{TBA})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$, SPPy^+Cl^- et $(\text{SPPy})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ entre 2000 et 500 cm^{-1}

L'analyse thermogravimétrique (sous air, $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) du composé est présentée sur la **Figure 3.20**. En dessous de 200°C , on observe une perte de masse égale à environ 1,5% de la masse totale du composé, qui correspond à environ une molécule d'acétonitrile. Au-delà de 200°C et jusqu'à 570°C , la décomposition de la partie organique du matériau peut être observée. Au total, le matériau a perdu 29,20% de sa masse initiale par chauffage. La masse restante consiste en un mélange d'oxyde de phosphore ($0,5 \text{ P}_2\text{O}_5$ par polyanion) et d'oxyde de tungstène (12 WO_3 par polyanion). Les valeurs expérimentales et théoriques sont ici en très bon accord : 69,24% calculé pour une formule $(\text{SPPy})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$, contre une valeur obtenue de 70,80%. Ces résultats, associés aux résultats d'analyse élémentaire (% calculés. : C : 21,86, H : 1,76, N : 3,06 ; % trouvés : C : 19,91, H : 1,66, N : 2,79) permettent donc de proposer la formule suivante pour cet assemblage : $(\text{SPPy})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$.

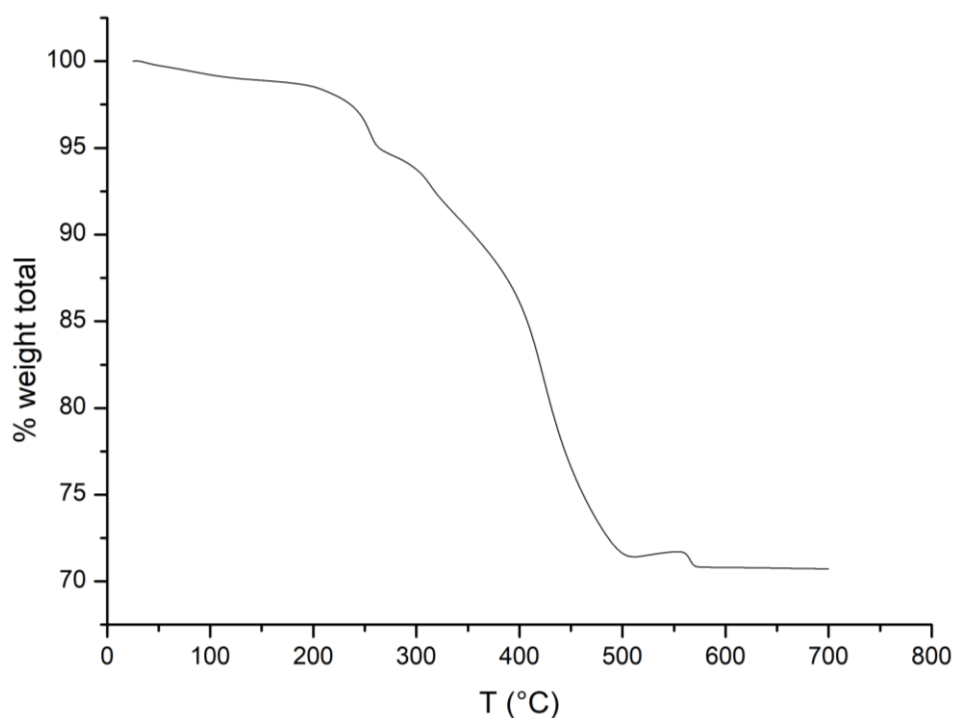


Figure 3.20 Mesures ATG de $(SPPy)_3[PW_{12}O_{40}].CH_3CN$.

IV.3 Etude par spectroscopie RMN

Dans le cas de ce matériau où la structure cristallographique n'a pu être obtenue, la RMN permet d'apporter un complément d'information quant à la configuration du photochrome. La solubilité du composé dans l'acétonitrile après précipitation étant limitée, les mesures seront donc effectuées dans le DMSO pour cet assemblage. Le spectre RMN 1H à t_0 (**Figure 3.21**) permet de mettre en évidence la faible présence de la forme mérocyanine (comme le signal des groupements méthyles à $\delta=1,73$ ppm), avec une proportion évaluée à environ 8%.

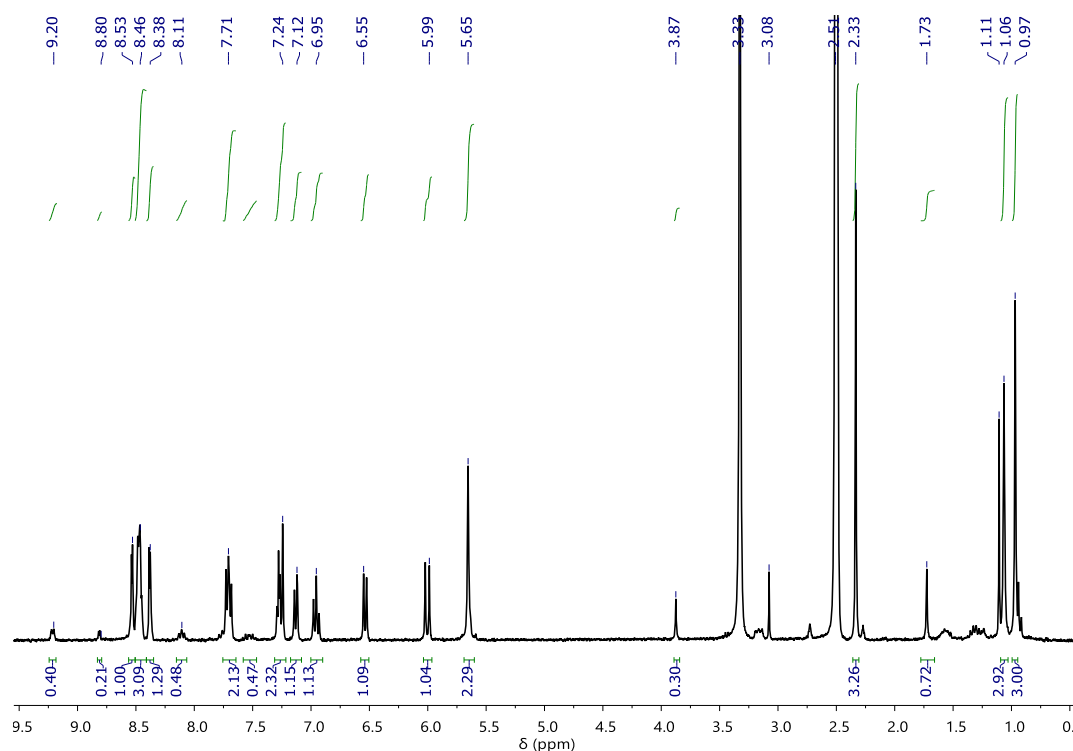


Figure 3.21 a) Spectres RMN ^1H (DMSO- d_6) de $(\text{SPPy})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ à t_0

Le spectre RMN ^{13}C CP-MAS du composé présente des signaux plus larges que ceux de l'assemblage précédent. Cela provient d'une cristallinité moindre pour le composé hybride obtenu à partir de $\{\text{PW}_{12}\}$. Le spectre ne possède pas les deux pics caractéristiques de la forme mérocyanine à environ 180 ppm (**Figure 3.22**). Le reste du spectre comporte des pics qui peuvent être attribués aussi bien à la forme fermée du photochrome qu'à la forme ouverte. Bien que la RMN ^1H liquide indique un taux en forme ouverte faible mais non nul, il n'est donc pas possible de confirmer la présence de cette dernière dans le composite $(\text{SPPy})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ sous sa forme solide à partir des résultats RMN, et ce malgré une couleur de poudre beaucoup plus sombre que pour l'assemblage $(\text{SPPy})_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$.

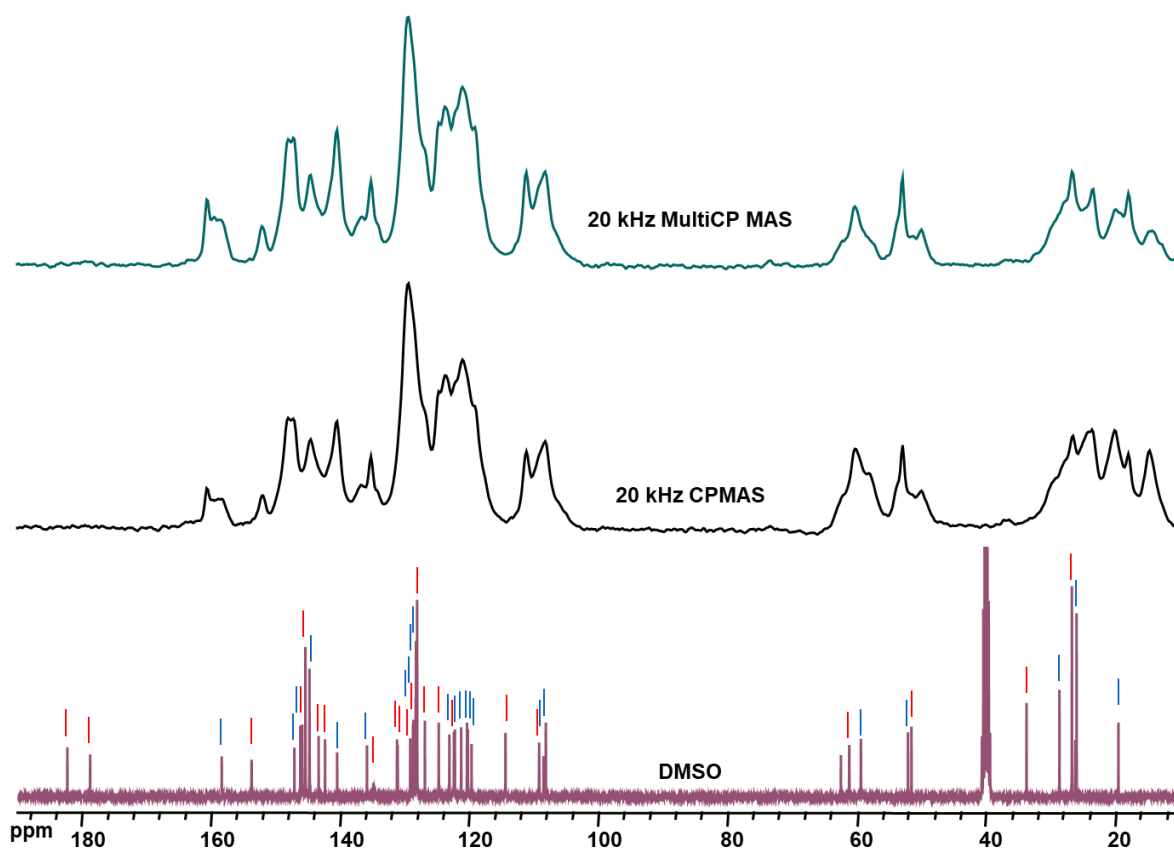


Figure 3.22 Spectres RMN CP-MAS ^{13}C de $(\text{SPPy})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ (haut et centre). Spectre RMN ^{13}C (DMSO- d_6) de SPPyCl (bas): les traits bleus indiquent les signaux des atomes de carbone de la forme SP et les traits rouges indiquent les signaux des atomes de carbone de la forme MC

IV.4 Propriétés optiques

Comme pour l'assemblage précédent, les propriétés optiques du composé $(\text{SPPy})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ ont été étudiées sous forme solide. Le spectre d'absorption UV-Vis initial de cet hybride est proche de celui de $(\text{SPPy})_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ (Figure 3.23) obtenu après irradiation UV. La bande caractéristique de la forme mérocyanine est présente initialement à $\lambda_{\text{max}}=546$ nm, et cette dernière est beaucoup plus intense que dans le cas de l'assemblage à base du POM de type Lindqvist. Elle explique donc la nette coloration du matériau isolé après synthèse. Le fait de ne pas avoir observé de pics relatifs à la forme MC en RMN ^{13}C CP-MAS tend à montrer que le taux de la forme colorée est très faible mais son coefficient d'extinction molaire doit être extrêmement fort. Malheureusement, le composé ne se décolore pas (ou peu) sous irradiation dans le visible, faisant de ce matériau un assemblage peu ou pas photochrome.

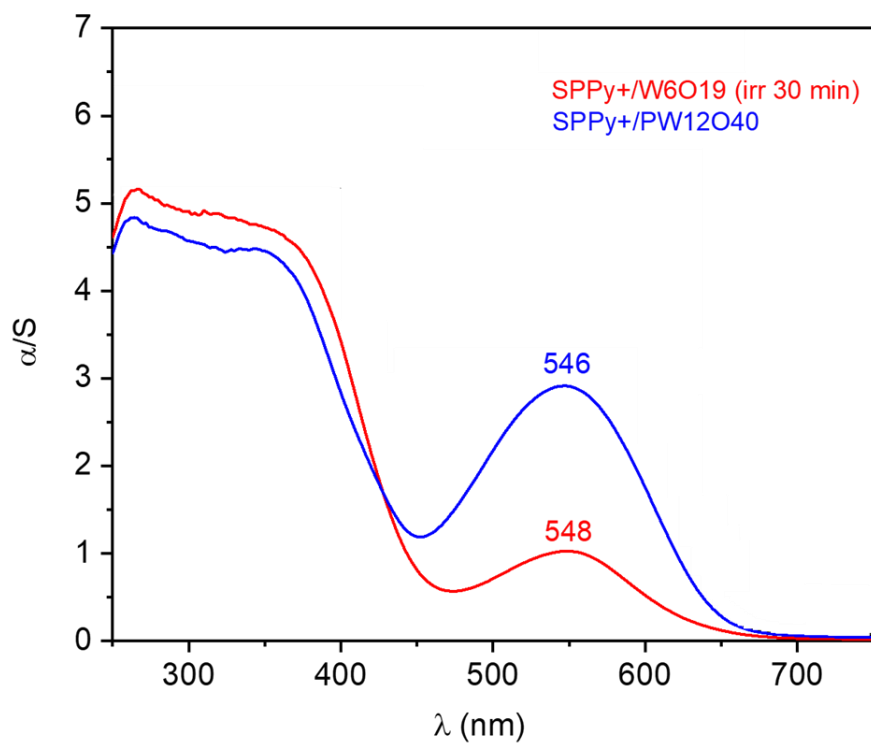


Figure 3.23 Spectres d'absorption UV-Vis des composés hybrides $(SPPy)_2[W_6O_{19}].2CH_3CN$ (irradié sous UV pendant 30 minutes) et $(SPPy)_3[PW_{12}O_{40}].CH_3CN$ (non irradié)

V : Synthèse de [Mo₈O₂₆]/SPPy

V.1 Synthèse à 50°C et caractérisation

Contrairement aux cas des composés **(SPPy)₂[W₆O₁₉].2CH₃CN** et **(SPPy)₃[PW₁₂O₄₀].CH₃CN** obtenus par diffusion de tert-butylméthyléther dans le milieu réactionnel, la réaction du SPPyCl avec l'octamolybdate [Mo₈O₂₆]⁴⁻ dans l'acétonitrile à 50°C conduit à la précipitation rapide d'une poudre très colorée (**Annexe II Figure 4**) avec un rendement de 84%. Ce comportement différent peut s'expliquer par la charge élevée du polyanion, limitant la solubilité du produit final dans l'acétonitrile. L'absence de cation tétrabutylammonium dans le produit final a été contrôlée par spectroscopie RMN ¹H.

Lorsque l'on observe le spectre d'absorption infrarouge du composé isolé, celui-ci n'est pas la simple superposition des spectres des précurseurs SPPyCl et (TBA)₄[α-Mo₈O₂₆] contrairement aux deux assemblages précédents. Tout d'abord, on observe une modification significative des bandes de vibration Mo-O dans la région 600-1000 cm⁻¹, communément celle des pics attribués aux POMs. L'exemple le plus flagrant est la disparition de la bande très intense située à 793 cm⁻¹ présente dans le POM précurseur et attribuée aux vibrations Mo-O-Mo. Cette modification de la signature IR du polyanion peut s'expliquer par une isomérisation de l'octamolybdate durant la synthèse.

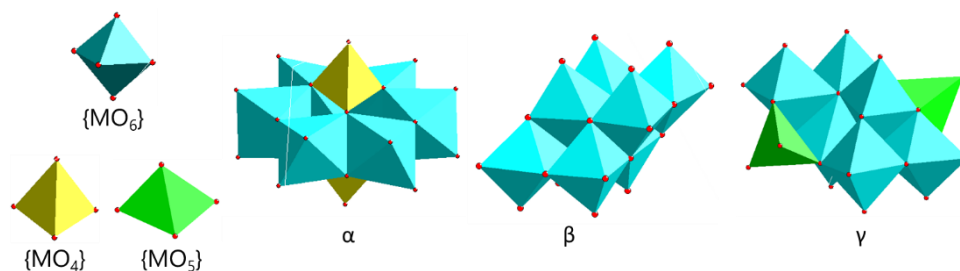


Figure 3.24 Structures de trois isomères de l'ion octamolybdate [Mo₈O₂₆]⁴⁻

Comme présenté au chapitre 1, le polyoxomolybdate [Mo₈O₂₆]⁴⁻ présente différents isomères nommés α, β, δ, ξ, γ et ε (**Figure 3.24**). Ces isomères possèdent la même charge (4-) mais sont structurellement différents, ce qui se traduit par des signatures IR différentes. Ainsi, notre précurseur sous la forme d'isomère α se transforme au cours de la réaction et les bandes de vibration dans le produit final semblent indiquer la présence de l'isomère β. Cette isomérisation en milieu organique a d'ailleurs été déjà reportée¹⁸.

Entre 2000 et 1000 cm⁻¹, les bandes de vibration peuvent nous renseigner sur la partie organique de l'assemblage. Ces dernières diffèrent également du précurseur SPPyCl. Les données IR des trois composés hybrides POM/SPPy⁺ dans la zone 1000-1700 cm⁻¹ ont été comparées avant d'interpréter plus précisément ces différences (**Figure 3.25**). On peut tout d'abord noter que les spectres relatifs à **(SPPy)₂[W₆O₁₉].2CH₃CN** et **(SPPy)₃[PW₁₂O₄₀].CH₃CN** sont très similaires même si les intensités relatives de certains

signaux différent. En revanche, le spectre de l'assemblage $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}/\text{SPPy}^+$ possède d'importantes différences avec ceux de ces deux hybrides. En effet, une très forte diminution de l'intensité de la bande à 1334 cm^{-1} et une forte augmentation de l'intensité des bandes à 1594 , 1409 et 1295 cm^{-1} sont notamment observées. Ces différences au niveau de ces bandes, attribuées respectivement à $\nu(\text{C-N})$ (forme SP) et $\nu(\text{C=N}^+)$, $\nu(\text{C-O}^-)$ et $\nu(\text{C-N}^+)^{19}$ (forme MC), traduisent une plus grande proportion de forme ouverte mérocyanine dans l'assemblage $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}/\text{SPPy}^+$, ce qui est corroboré par la couleur initiale violet foncé de la poudre.

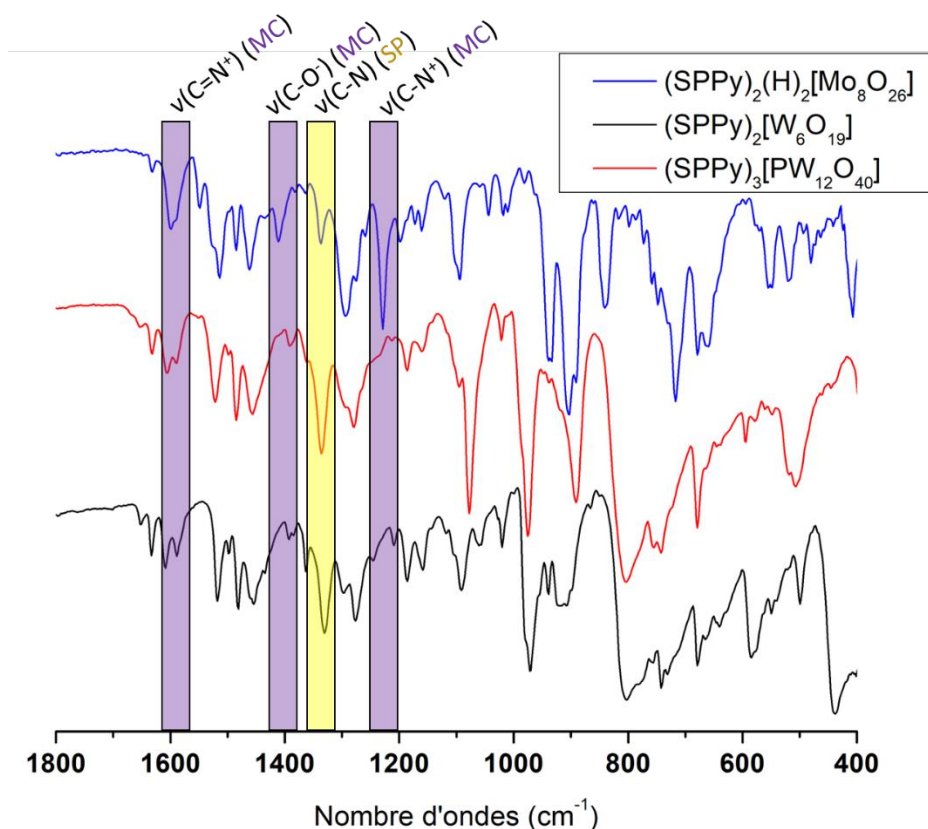


Figure 3.25 Spectres Infrarouge des trois assemblages POM/SPPy⁺

Les deux composés précédents possédaient le nombre de cations SPPy⁺ nécessaire afin de compenser la charge négative du POM. Par analogie, la formule supposée de ce nouvel assemblage serait $(\text{SPPy})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]$, avec éventuellement la présence de molécules de solvant (acétonitrile). Les résultats ATG de cet hybride montrent cependant une masse finale en oxyde de molybdène MoO_3 de 53,0% (**Figure 3.25**). Ce résultat est éloigné de la valeur théorique d'environ 40,5% de la masse initiale (calculs effectués sans molécules de solvant). Cette différence ne pouvant être expliquée par la présence d'ions TBA⁺ (qui seraient visibles par RMN ¹H), et en l'absence de tout autre cation présent dans le milieu réactionnel lors de la synthèse du matériau, nous proposons que la charge du polyoxométallate soit compensée par deux ions SPPy⁺ et deux protons (éventuellement issus de trace d'eau dans le solvant). Suivant cette hypothèse, la première perte de masse indiquant la présence de molécules de solvant équivaldrait alors à 1 molécule d'acétonitrile. La formation d'oxyde de molybdène au

cours du processus thermique résulterait en une masse finale théorique de 54,9%, en bien meilleur accord avec la valeur expérimentale. De plus, les analyses élémentaires sont en très bon accord avec la formule alors obtenue **(SPPy)₂(H)₂[Mo₈O₂₆].CH₃CN** (% cal. : C : 30,38 ; H : 2,60 ; N : 4,77 ; trouvé : C : 31,58 ; H : 2,84 ; N : 4,67).

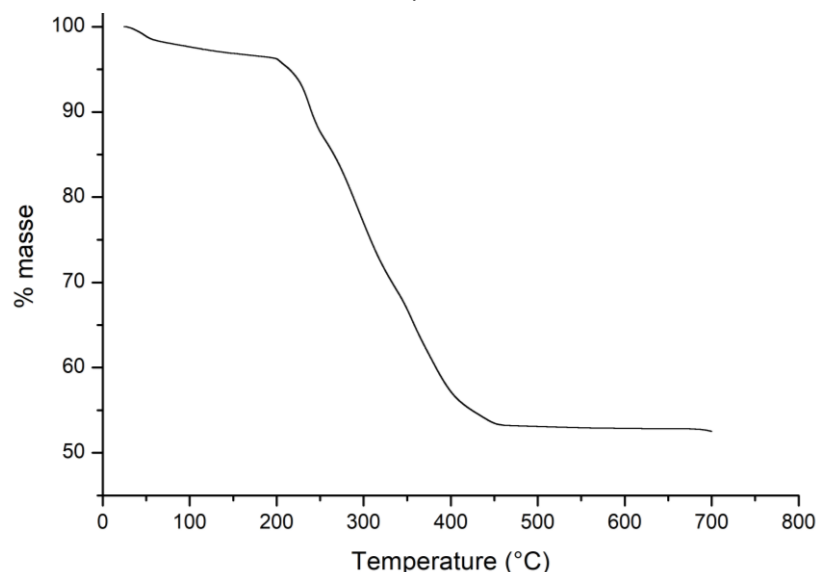


Figure 3.26 Mesures ATG de l'assemblage **(SPPy)₂(H)₂[Mo₈O₂₆].CH₃CN**

Ces deux protons pourraient être greffé sur le POM (donnant naissance ainsi à un [H₂Mo₈O₂₆]²⁻) ou encore associé à la molécule photochrome sous la forme de deux mérocyanine protonée MCpyH²⁺.

V.2 Synthèse à 0°C et caractérisations

Tirant parti de la tendance à précipiter de l'assemblage [Mo₈O₂₆]⁴⁻/SPPy⁺, nous avons décidé d'étudier l'impact de la température de réaction sur la formation de ce composé. L'objectif est alors de contrôler (ou du moins de moduler) le taux de forme ouverte dans le solide obtenu en fonction de la température à laquelle est effectuée la réaction. La synthèse de l'hybride [Mo₈O₂₆]⁴⁻/SPPy⁺ a été effectuée à 0°C dans un bain de glace. La solution d'acétonitrile contenant le photochrome a donc d'abord été abaissée à 0°C avant addition d'une solution de polyoxomolybdate elle aussi à 0°C. Après 2h d'agitation à basse température, une poudre jaune pâle est obtenue avec un rendement de 81%, indiquant un taux de mérocyanine très faible, voire inexistant. De plus, un photochromisme négatif très marqué peut être observé (**Annexe II Figure 4 et 5**).

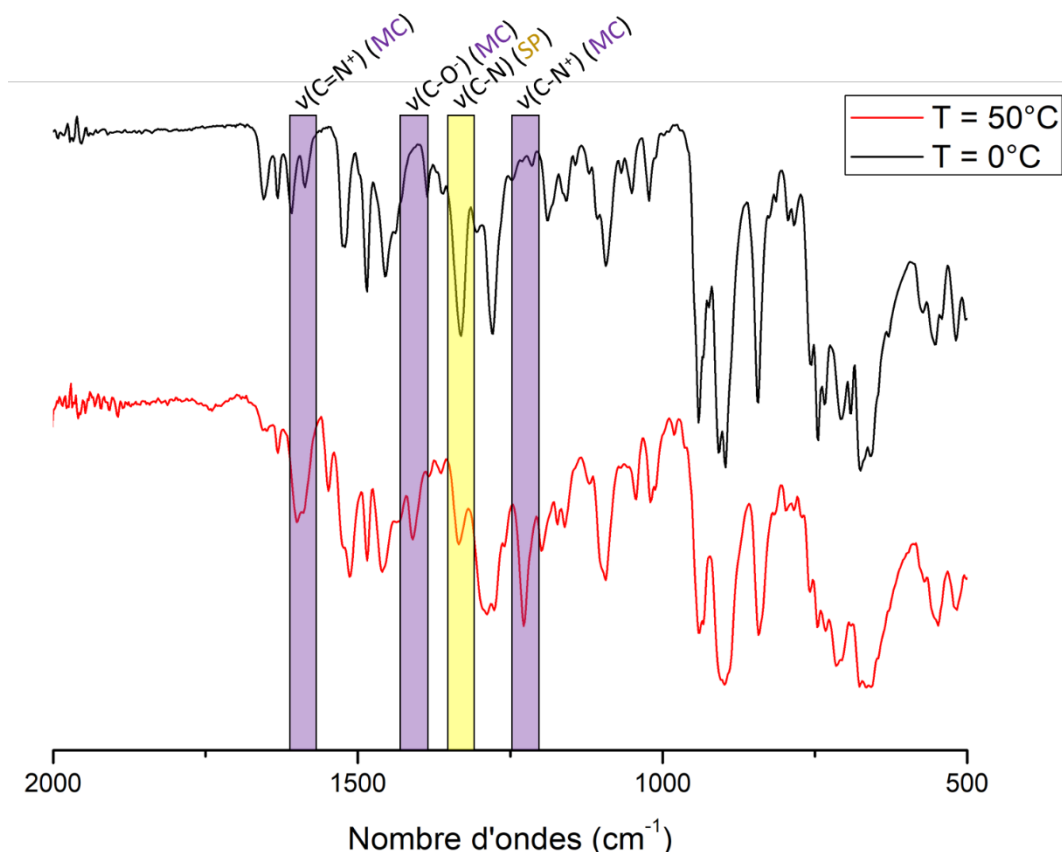


Figure 3.27 Spectres Infrarouge des assemblages $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}/\text{SPPy}^+$ synthétisé à 50°C (rouge) et à 0°C (noir)

Le spectre infrarouge de l'assemblage $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}/\text{SPPy}^+$ obtenu à froid permet d'observer la bande caractéristique de la forme spiro ($\nu(\text{C-N})$) à 1334 cm^{-1} (**Figure 3.27**). Les bandes attribuables à la forme mérocyanine ne sont pas visibles, le spectre IR se rapproche donc des spectres IR caractérisant les composés hybrides $(\text{SPPy})_2[\text{W}_6\text{O}_{19}]\cdot 2\text{CH}_3\text{CN}$ et $(\text{SPPy})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Cette absence de signature infrarouge de la forme mérocyanine démontre bien qu'il s'agit d'un composé totalement différent de celui obtenu par chauffage à 50°C. Les résultats obtenus en ATG sont également très distincts de ceux observés pour l'assemblage $(\text{SPPy})_2(\text{H})_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]\cdot \text{CH}_3\text{CN}$. En effet, la masse d'oxyde final de l'hybride synthétisé à 0°C est de seulement 40,4 % contre 53,0% pour le composé synthétisé à 50°C (**Figure 3.28**). Cette masse finale d'oxyde est très cohérente avec la formule $(\text{SPPy})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]\cdot \text{CH}_3\text{CN}$ pour laquelle la charge négative du POM est totalement compensée par 4 entités SPPy^+ , et conduisant à une masse résiduelle théorique d'oxyde de molybdène après chauffage de 40,5%. Ainsi, en plus de la coloration du composé final, la température de synthèse a également un fort impact sur la stœchiométrie de l'assemblage.

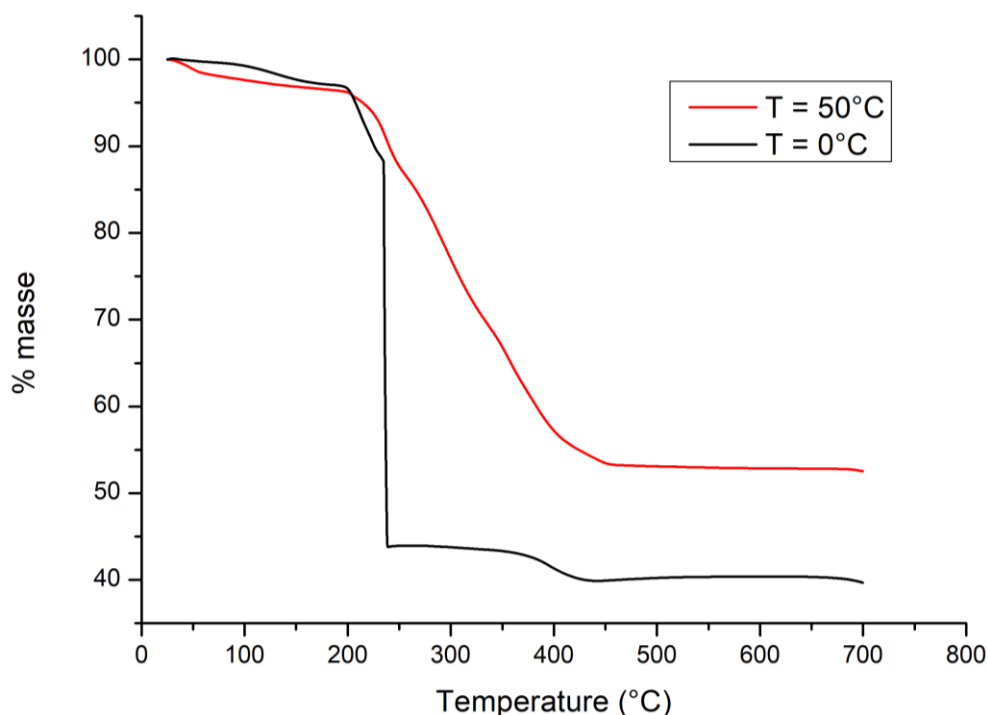


Figure 3.28 Mesures ATG des composés $[Mo_8O_{26}]^{4+}/SPPy^+$ synthétisés à 0°C (noir) et à 50°C (rouge)

V.3 Etude par spectroscopie RMN

Les deux composés ont été étudiés par spectroscopie RMN 1H dans le même solvant, le diméthylsulfoxyde. Le composé synthétisé à 50°C possède sans surprise une part importante de forme ouverte, avec à $t = 0h$ un ratio MC-SP de 47%-53%, et aucune trace de cations TBA^+ (**Figure 3.29**).

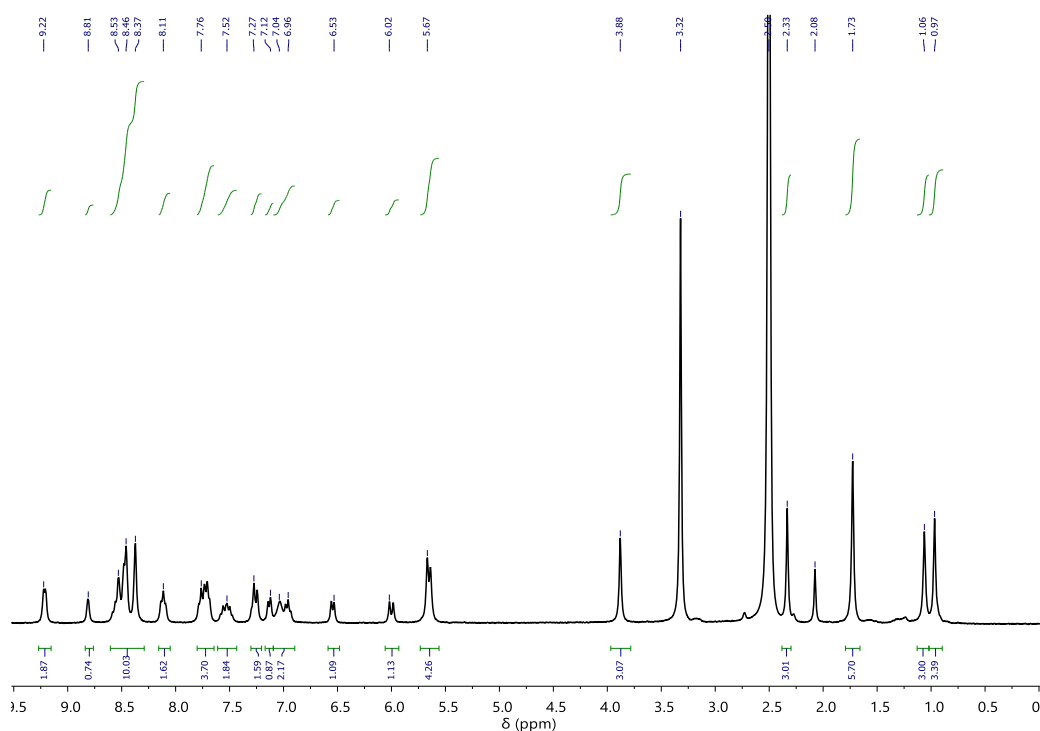


Figure 3.29 Spectre RMN 1H ($DMSO-d_6$) de $(SPPy)_2(H)_2[Mo_8O_{26}].CH_3CN$, synthétisé à 50°C

Dans le cas du composé synthétisé à 0°C, on observe cette fois que le fragment organique est très majoritairement sous sa forme fermée, avec moins d'1% de forme ouverte à t=0h (**Figure 3.30**).

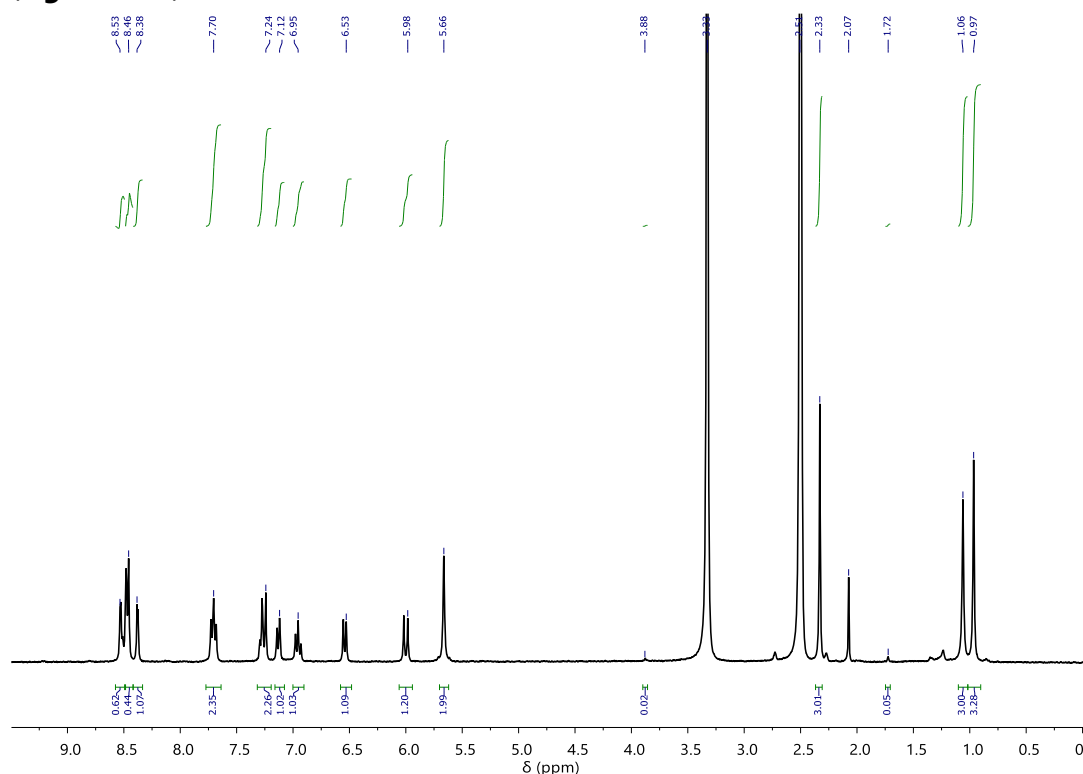


Figure 3.30 Spectre RMN ^1H (DMSO- d_6) de $(\text{SPPy})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ synthétisé à 0°C

Pour compléter les études en solution, la RMN solide du carbone a été effectuée. Pour $(\text{SPPy})_2(\text{H})_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$, on observe cette fois-ci deux pics à 180 ppm, caractéristiques de la forme mérocyanine. Il est donc possible d'estimer la quantité des formes ouverte et fermée dans l'échantillon à l'état solide via une séquence CP MAS $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (**Figure 3.31**) (CP MAS = Cross Polarisation Magic Angle Spinning). En effet, nous savons que les pics à 180 ppm correspondent à deux signaux d'atomes de carbone de la forme ouverte¹⁷ : C=O et N=C=C (**Annexe II Figure 12**). Ces signaux doivent être intégrés pour $2x$, x étant le taux de mérocyanine dans le matériau. Le massif entre 100 et 165 ppm doit être intégré pour $(20-2x)$ et les premiers pics entre 20 et 60 ppm sont intégrés pour 5 (le cation SPPy^+ comprend en effet 25 atomes de carbone). La résolution de x amène alors à un taux en mérocyanine égal à $73\pm 3\%$. Contrairement aux deux composés précédents, on observe ici une grande quantité de forme ouverte. Cela est d'autant plus surprenant compte tenu du fait que, d'après les mesures réalisées pour le précurseur SPPyCl dans l'acétonitrile chauffé à 50°C, la forme ouverte n'est pas majoritaire en solution (**Annexe II Figure 9**). On peut donc en conclure que la température a non seulement un impact sur la stœchiométrie du composé, mais également sur la précipitation d'une forme plutôt qu'une autre.

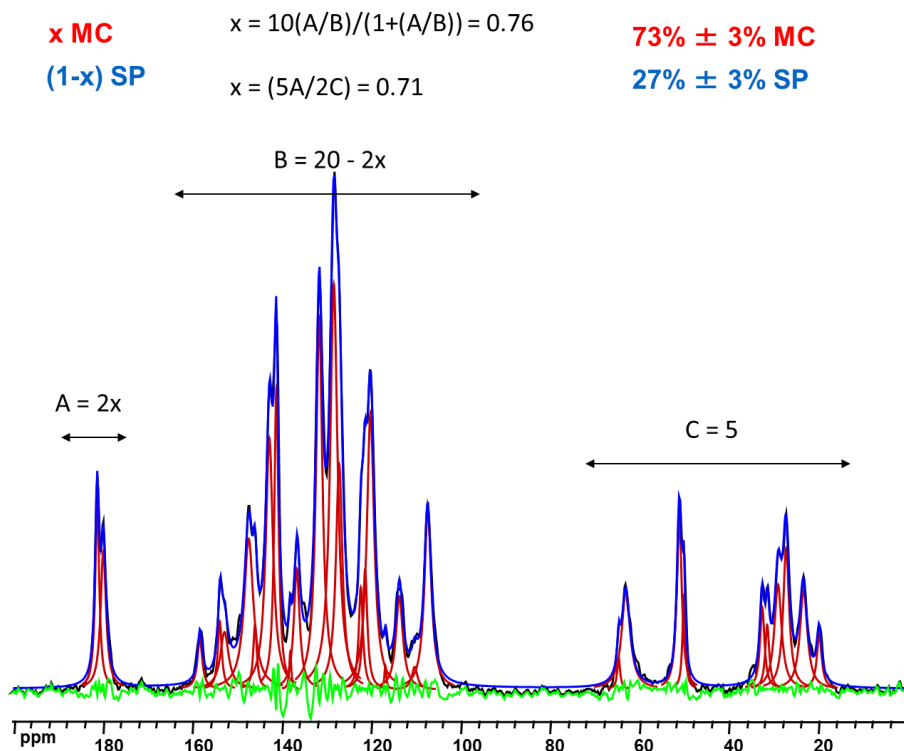


Figure 3.31 Spectre RMN ^{13}C CP-MAS du composé hybride $(\text{SPPy})_2(\text{H})_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ et calcul du taux de mérocyanine dans l'échantillon. Le spectre bleu représente le spectre mesuré, les pics rouges correspondent à la déconvolution de ce dernier et le spectre vert représente la différence entre rouge et bleu.

Dans le cas du composé obtenu à 0°C , sa couleur très claire nous indique l'absence quasi-totale de forme ouverte. Son analyse par RMN solide ne serait donc que peu pertinente et n'a pas été conduite.

V.4 Propriétés optiques

Les propriétés optiques des deux assemblages ont été étudiées. Tout d'abord, on observe que le spectre d'absorption du composé synthétisé à 50°C présente la bande caractéristique de la forme mérocyanine, mais par rapport aux hybrides précédents, cette dernière est légèrement décalée vers des plus petites longueurs d'onde d'environ 20 nm, étant localisée à 524 nm (**Figure 3.32**). Cependant, comme dans le cas de $(\text{SPPy})_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$, $(\text{SPPy})_2(\text{H})_2[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ est trop coloré à l'état initial et sous irradiation dans le visible, aucune modification de son spectre d'absorption n'a pu être observée. Cela pourrait être attribué à la présence de molécules MCPyH^{2+} dans le matériau.

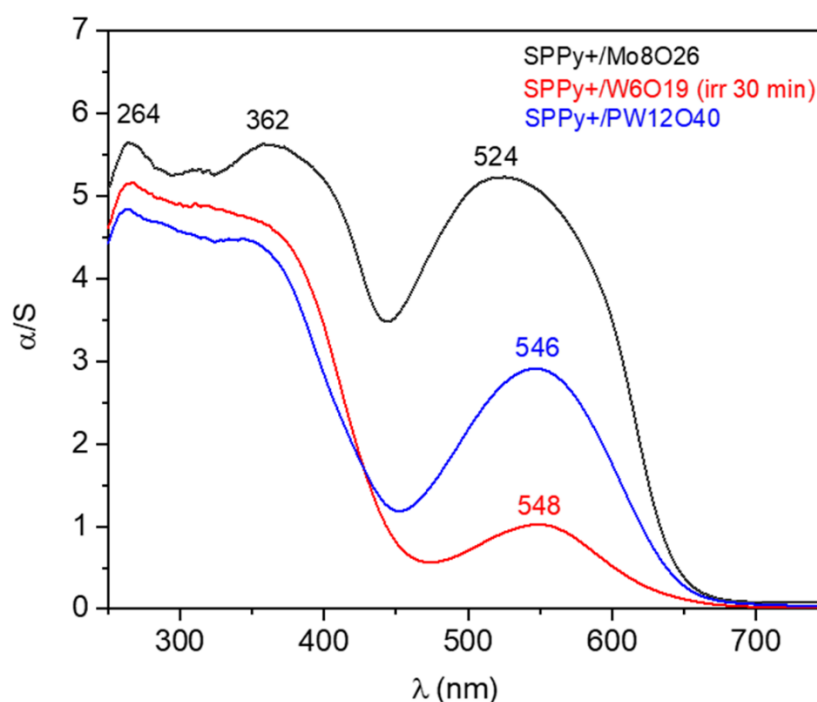


Figure 3.32 Comparaison des spectres d'absorbance à l'état solide des 3 assemblages POMs/SPPy⁺. [Mo₈O₂₆]⁴⁻/SPPy⁺ correspondant au composé synthétisé à 50°C.

Contrairement à **(SPPy)₂(H)₂[Mo₈O₂₆].CH₃CN**, le composé **(SPPy)₄[Mo₈O₂₆].CH₃CN** est initialement très peu coloré. Sous irradiation UV ($\lambda = 365\text{nm}$), la poudre se colore jusqu'à atteindre la saturation après 30 min (**Figure 3.33a**). Le décalage vers le bleu de la bande d'absorption symétrique de la mérocyanine photo-générée est ici moins marqué que dans l'assemblage **(SPPy)₂(H)₂[Mo₈O₂₆].CH₃CN**, avec $\lambda_{\text{max}} = 534\text{ nm}$ pour ce matériau. De plus, on note également l'apparition et la croissance d'une bande à 418 nm. Ceci ne peut être attribué qu'à l'apparition de la forme mérocyanine. Enfin, la cinétique de coloration est ici du même ordre de grandeur que celle déterminée pour **(SPPy)₂[W₆O₁₉].2CH₃CN**, avec un temps de demi-vie de coloration de 5,4 min.

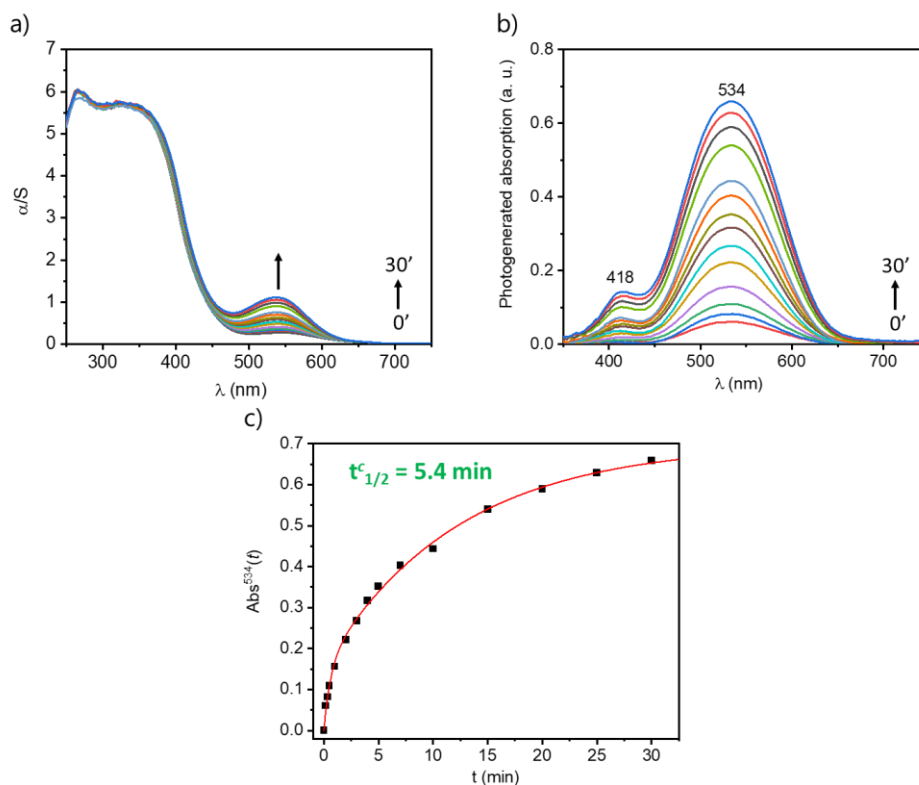


Figure 3.33 a) et b) Evolution temporelle de l'absorption à l'état solide sous irradiation UV ($\lambda=365$ nm) et c) cinétique de coloration pour le composé $(SPPy)_4[Mo_8O_{26}].CH_3CN$

La décoloration photo-induite de l'échantillon a ensuite été étudiée. Sous irradiation à $\lambda = 525$ nm, on observe après 60 min la disparition quasi-totale de la couleur de l'assemblage (Figure 3.34 a & b). La poudre est alors d'une couleur jaune pâle. La cinétique est ici plus rapide que pour la coloration, avec un temps de demi-vie de décoloration de 3,8 min. On peut noter que les temps de demi-vie de coloration et décoloration sont globalement comparables pour $(SPPy)_4[Mo_8O_{26}].CH_3CN$ et $(SPPy)_2[W_6O_{19}].2CH_3CN$.

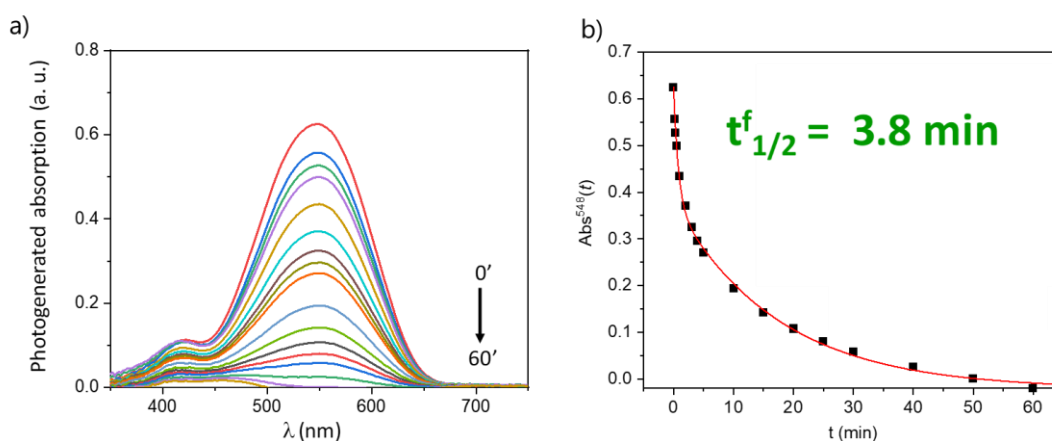


Figure 3.34 a) Décoloration par irradiation à $\lambda = 525$ nm de $(SPPy)_4[Mo_8O_{26}].CH_3CN$: évolution de la bande d'absorption à 534 nm et b) cinétique de décoloration du composé

VI : Perspectives et conclusion

En conclusion, quatre assemblages POM/SPPy⁺ ont pu être synthétisés et étudiés grâce à de multiples techniques de caractérisation (DRX, UV-Vis, RMN ¹H et ¹³C en solution et à l'état solide, ATG, IR, ...). Parmi les hybrides synthétisés, **(SPPy)₂[W₆O₁₉].CH₃CN** et **(SPPy)₄[Mo₈O₂₆].CH₃CN** possèdent des propriétés photochromiques à température ambiante et sous irradiation en conditions douces. Ces propriétés dépendent du taux de mérocyanine initialement présent dans le matériau. Si celui-ci est trop élevé, comme dans le cas du composé **(SPPy)₂(H)₂[Mo₈O₂₆].CH₃CN**, alors il n'est pas possible d'observer de décoloration à l'œil nu. On notera par ailleurs qu'en dépit de conditions de synthèse identiques (diffusion de tert-butylméthyléther dans des milieux réactionnels analogues), les propriétés optiques de **(SPPy)₂[W₆O₁₉].CH₃CN** et **(SPPy)₃[PW₁₂O₄₀].CH₃CN** sont très différentes. La nature du POM a donc une influence cruciale sur la proportion de MC présente dans le solide isolé, et donc sur ses propriétés optiques.

La photo-commutation observée pour **(SPPy)₂[W₆O₁₉].CH₃CN** rend néanmoins compte d'un contraste optique assez faible entre les deux formes. Celui-ci provient de la difficulté à obtenir uniquement la forme décolorée dans ce composé, une partie résiduelle du matériau étant toujours sous la forme MC et donnant ainsi une teinte rose au produit. Dans le cas de **(SPPy)₄[Mo₈O₂₆].CH₃CN**, le contraste est nettement plus marqué, une poudre jaune pâle pouvant être obtenue, soulignant l'absence de forme ouverte colorée à l'état initial. Une fois décolorés sous irradiation visible, ces 2 composés se recolorent très lentement à l'abri de la lumière, ce qui fait de ces nouveaux composés des matériaux photochromes négatifs prometteurs.

Les propriétés photochromes de l'assemblage **(SPPy)₄[Mo₈O₂₆].CH₃CN** sont donc particulièrement intéressantes grâce au contraste optique du matériau. La prochaine étape consisterait à vérifier la résistance du composé à la photofatigue par des études de cyclabilité. Mais les assemblages {Mo₈}/SPPy⁺ se sont révélés prometteurs également grâce à la précipitation spontanée de ceux-ci lors du processus synthétique, permettant d'isoler facilement des composés présentant des ratios SP/MC très différents en jouant sur la température de réaction. En effet, de façon marquante, nous avons observé que le matériau isolé est constitué à 70% de forme ouverte lorsque la synthèse est effectuée à 50°C, alors qu'il est proche de 0% lorsque la réaction est effectuée à 0°C. Dans le futur, nous envisageons donc de synthétiser toute une gamme de matériaux incorporant un taux donné en forme MC, et de déterminer la composition permettant d'accéder à des propriétés de photochromisme négatif optimales. Au-delà, nous avons également observé que la température à laquelle se produisait la réaction avait aussi un impact sur la stœchiométrie du matériau, comme le montre l'obtention des composés **(SPPy)₄[Mo₈O₂₆].CH₃CN** et **(SPPy)₂(H)₂[Mo₈O₂₆].CH₃CN**.

Chapitre III : Synthèses d'hybrides ioniques POMs/Spiros photochromes

- (1) Fissi, A.; Pieroni, O.; RuggeriPJ, G.; Ciarde, F. *Photoresponsive Polymers. Photomodulation of the Macromolecular Structure in Poly(L-Lysine) Containing Spiropyran Units*; 1996; Vol. 28.
- (2) Hur, Y.; Ock, K.; Kim, K.; Jin, S.; Gal, Y.; Kim, J.; Kim, S.; Koh, K. *Spectroscopic Interpretation on the UV-Sensitivity of a Spiroxazine-Dispersed Polymeric Thin-Film*; 2002; Vol. 419.
- (3) Bazzan, I.; Bolle, P.; Oms, O.; Salmi, H.; Aubry-Barroca, N.; Dolbecq, A.; Serier-Brault, H.; Dessapt, R.; Roger, P.; Mialane, P. The Design of New Photochromic Polymers Incorporating Covalently or Ionically Linked Spiropyran/Polyoxometalate Hybrids. *J Mater Chem C Mater* 2017, 5 (25), 6343–6351. <https://doi.org/10.1039/C7TC01296A>.
- (4) Healey, K.; Liang, W.; Southon, P. D.; Church, T. L.; D'Alessandro, D. M. Photoresponsive Spiropyran-Functionalised MOF-808: Postsynthetic Incorporation and Light Dependent Gas Adsorption Properties. *J Mater Chem A Mater* 2016, 4 (28), 10816–10819. <https://doi.org/10.1039/c6ta04160d>.
- (5) Kanj, A. B.; Chandresh, A.; Gerwien, A.; Grosjean, S.; Bräse, S.; Wang, Y.; Dube, H.; Heinke, L. Proton-Conduction Photomodulation in Spiropyran-Functionalized MOFs with Large on-off Ratio. *Chem Sci* 2020, 11 (5), 1404–1410. <https://doi.org/10.1039/c9sc04926f>.
- (6) Garg, S.; Schwartz, H.; Kozłowska, M.; Kanj, A. B.; Müller, K.; Wenzel, W.; Ruschewitz, U.; Heinke, L. Lichtinduziertes Schalten Der Leitfähigkeit von MOFs Mit Eingelagertem Spiropyran. *Angewandte Chemie* 2019, 131 (4), 1205–1210. <https://doi.org/10.1002/ange.201811458>.
- (7) Schwartz, H. A.; Ruschewitz, U.; Heinke, L. Smart Nanoporous Metal–Organic Frameworks by Embedding Photochromic Molecules—State of the Art and Future Perspectives. *Photochemical & Photobiological Sciences* 2018, 17 (7), 864–873. <https://doi.org/10.1039/c7pp00456g>.
- (8) Compain, J. D.; Deniard, P.; Dessapt, R.; Dolbecq, A.; Oms, O.; Sécheresse, F.; Marrot, J.; Mialane, P. Functionalized Polyoxometalates with Intrinsic Photochromic Properties and Their Association with Spiropyran Cations. *Chemical Communications* 2010, 46 (41), 7733–7735. <https://doi.org/10.1039/C0CC02533J>.
- (9) Hakouk, K.; Oms, O.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Saad, A.; Mialane, P.; El Bekkachi, H.; Jobic, S.; Deniard, P.; Dessapt, R. New Photoresponsive Charge-Transfer Spiropyran/Polyoxometalate Assemblies with Highly Tunable Optical Properties. *J Mater Chem C Mater* 2014, 2 (9), 1628–1641. <https://doi.org/10.1039/C3TC31992J>.
- (10) D. Gaude; M. Le Baccon; R. Guglielmetti; R. Gautron. PHOTOCHROMISME DES SPIROPYRANNES. I: ETUDE DE LA PHOTODEGRADATION DE DERIVES INDOLINIQUES SUBSTITUES ET POLYMERIQUES. *BULL. SOC. CHIM. FR.* 1979, 9–10 (II), 498–498.
- (11) Takagi, K.; Kurematsu, T.; Sawaki, Y. Intercalation and Photochromism of Spiopyrans on Clay Interlayers. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* 1991, No. 10, 1517. <https://doi.org/10.1039/p29910001517>.
- (12) Kawanishi, Y.; Seki, K.; Tamaki, T.; Sakuragi, M.; Suzuki, Y. Tuning Reverse Ring Closure in the Photochromic and Thermochromic Transformation of 1',3',3'-Trimethyl-6-Nitrospiro[2H-1-Benzopyran-2,2'-Indoline] Analogues by Ionic Moieties. *J Photochem Photobiol A Chem* 1997, 109 (3), 237–242. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00141-X](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00141-X).
- (13) Aldoshin, S. M.; Sanina, N. A.; Minkin, V. I.; Voloshin, N. A.; Ikorskii, V. N.; Ovcharenko, V. I.; Smirnov, V. A.; Nagaeva, N. K. Molecular Photochromic Ferromagnetic Based on the Layered Polymeric Tris-Oxalate of Cr(III), Mn(II) and 1-[(1',3',3'-Trimethyl-6-Nitrospiro[2H-1-Benzopyran-2, 2'-Indoline]-8-Yl)Methyl]Pyridinium. *J Mol Struct* 2007, 826 (2–3), 69–74. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.04.008>.
- (14) Aiken, S.; Edgar, R. J. L.; Gabbutt, C. D.; Heron, B. M.; Hobson, P. A. Negatively Photochromic Organic Compounds: Exploring the Dark Side. *Dyes and Pigments* 2018, 149, 92–121. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2017.09.057>.

Chapitre III : Synthèses d'hybrides ioniques POMs/Spiros photochromes

- (15) Julià-López, A.; Ruiz-Molina, D.; Hernando, J.; Roscini, C. Solid Materials with Tunable Reverse Photochromism. *ACS Appl Mater Interfaces* 2019, 11 (12), 11884–11892. https://doi.org/10.1021/ACSAMI.8B22335/SUPPL_FILE/AM8B22335_SI_001.PDF.
- (16) Kubelka, P.; Munk, F. An Article on Optics of Paint Layers. 1931.
- (17) Gerkman, M. A.; Yuan, S.; Duan, P.; Taufan, J.; Schmidt-Rohr, K.; Han, G. G. D. Phase Transition of Spiropyran: Impact of Isomerization Dynamics at High Temperatures. *Chemical Communications* 2019, 55 (41), 5813–5816. <https://doi.org/10.1039/C9CC02141H>.
- (18) Stetsiuk, O.; Bolle, P.; Cordier, M.; Boixel, J.; Dessapt, R. Structure–Property Relationships in Normal and Mixed Dithienylethenes – Polyoxometalates Supramolecular Assemblies with Fast Solid-State Photochromic Properties. *J Mater Chem C Mater* 2022, 10 (3), 899–907. <https://doi.org/10.1039/D1TC04561J>.
- (19) Fries, K. H.; Driskell, J. D.; Samanta, S.; Locklin, J. Spectroscopic Analysis of Metal Ion Binding in Spiropyran Containing Copolymer Thin Films. *Anal Chem* 2010, 82 (8), 3306–3314. <https://doi.org/10.1021/ac1001004>.

Chapitre IV Synthèse d'hybrides covalents POM-SP et POM-SN fonctionnalisés

La question de la fonctionnalisation des composés spiro et de son impact sur leurs propriétés optiques en solution a déjà été largement étudiée^{1,2}. Cette question a été cependant nettement moins abordée pour ces systèmes à l'état solide. On peut de plus noter que ces photocommutateurs moléculaires ont tendance à perdre leurs propriétés optiques lorsque l'on passe de l'état liquide à l'état solide du fait d'une perte de mobilité de ces molécules qui limite leurs processus d'ouverture/fermeture. Lorsque ces derniers sont espacés, que cela soit par dispersion dans une matrice polymère, un MOF ou lorsqu'ils sont associés à des POMs, on observe cependant que ces propriétés peuvent être retrouvées, permettant alors de créer des matériaux photocommutables.

Comme détaillé au chapitre I, notre groupe a déjà étudié l'impact de différents POMs ($\{MnMo_6\}$, $\{W_6O_{19}\}$, $\{P_2W_{15}V_3\}$...) sur les propriétés optiques d'hybrides POM-SP de type I et II. Il a pu être montré que sous irradiation dans l'UV, ces systèmes se comportaient comme des agents photochromes et ce même à l'état solide. Ces études se sont cependant limitées à utiliser deux types de spiros : i) le cation SP^+ (voir **Figure 3.1** dans le chapitre III), permettant d'obtenir des solides ioniques ou (ii) des acides carboxyliques de dérivés spiropyrane ou spironaphtoxazine (**Figure 4.1**), ces deux derniers systèmes permettant la synthèse d'hybrides covalents.

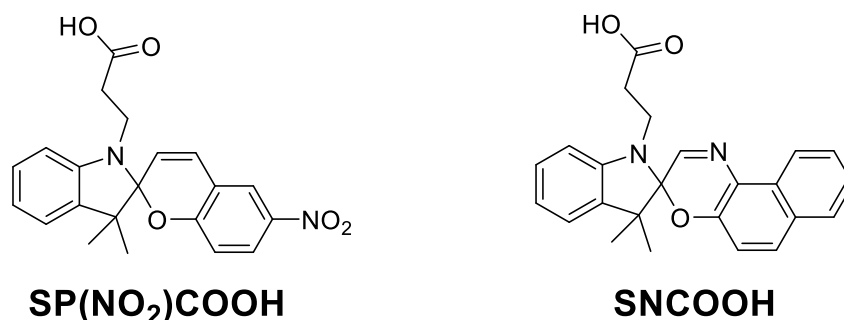


Figure 4.1 Structures des dérivés SPCOOH et SNCOOH

Dans le chapitre III, nous avons vu l'influence de la nature du POM sur les propriétés optiques d'un cation spiropyrane au sein d'un assemblage ionique. De plus, nous considérons un photochrome négatif afin de pouvoir obtenir une activation par des irradiations de faible énergie. Dans ce chapitre, nous allons présenter une étude portant sur la synthèse de POMs hybrides covalents mettant en jeu différents dérivés « spiros » fonctionnalisés, un des objectifs étant notamment d'obtenir des matériaux photochromes pour lesquels l'activation et la désactivation pourraient être réalisées par des irradiations dans le visible.

Dans une première partie, nous nous intéresserons aux voies de synthèse et aux propriétés de spirooxazines fonctionnalisées par un groupement indoline additionnel et à

l'impact de ce dernier sur l'activité optique du composé. Puis, dans une seconde partie, nous nous intéresserons à une famille de composés spiropyranes fonctionnalisés par divers groupements et à l'impact de ces derniers sur leurs propriétés photochromiques.

I Synthèse et couplage de photochrome SN(indo) pour l'obtention d'hybrides activable par la lumière visible

Dans la littérature, il est communément admis que l'un des principaux points faibles des composés photochromes est leur sensibilité aux UV, entraînant une photo-fatigue de ces derniers après des irradiations répétées à haute énergie³. La diminution de leurs performances optiques est alors due à la photo-dégradation du chromophore. De plus, l'emploi de rayonnements UV, qui sont nocifs et ne pénètrent pas en profondeur dans les tissus humains, empêche leur utilisation pour des applications en biologie.

Quel que soit le champ d'étude visé, la conception de systèmes photochromiques pour lesquels le changement de couleur est opéré uniquement par des irradiations dans le domaine du visible est un domaine en pleine expansion⁴. Plusieurs molécules spécifiques, mais demandant un travail de synthèse conséquent, ont ainsi été reportées. On peut noter des dérivés de phosphole⁵, des dimères d'imidazole liés par des groupements binaphthyls^{6,7}, des dérivés d'azobenzène^{8,9}, d'indigo^{10,11} ou encore de dihydropyrènes¹², qui sont autant de molécules ayant démontré des propriétés photochromiques (coloration et décoloration) via des irradiations à des longueurs d'ondes supérieures à 400 nm.

D'autres approches ont aussi été développées, comme l'augmentation de la conjugaison au sein de molécules photochromes¹³, le développement de molécules permettant l'absorption multi-photonique dans le domaine de l'infrarouge¹⁴ ou encore l'utilisation de photosensibilisateurs permettant un transfert d'énergie entre ces derniers et la partie photochrome. Par exemple, en 2000, V. W.-W. Yam et ses collaborateurs ont synthétisé un dérivé spironaphthoxazine comportant une entité pyridine. Cette fonctionnalisation a permis la coordination du photochrome à un centre Re(I), lui-même déjà lié à 3 ligands carbonyles et un ligand bidentate chélatant de type bipyridine. Il a été montré qu'une irradiation à 420 nm (correspondant à la bande d'absorption MLCT caractéristique du complexe de rhénium) engendrait l'ouverture du cycle et donc la coloration de la solution, mettant en évidence le transfert d'énergie intramoléculaire entre le complexe métallique et la spironaphthoxazine¹⁵.

La majorité de ces systèmes moléculaires a été étudiée en solution, notamment pour des applications dans le domaine de la photo-pharmacologie. Par exemple, le groupe de B. L. Feringa a montré que l'activité antibactérienne d'un agent de type diaminopyrimidine pouvait être photo-contrôlée par de la lumière visible (rouge et verte) après fonctionnalisation du

substrat par un diazobenzène¹⁶. D'autres champs d'application, mettant parfois en jeu des composés à l'état solide, ont également été considérés. Par exemple, la fonctionnalisation d'un dithiényléthène par des substituants triphénylamine a permis l'activation du photochrome par irradiation à 405 nm. Les propriétés optiques sont conservées après dispersion de la molécule dans une matrice polymère PMMA (PMMA = polyméthylméthacrylate). Les films minces obtenus ont pu être utilisés pour le stockage optique de données, l'obtention d'un QR code réinscriptible et la lutte anti-contrefaçon¹⁷.

Hormis l'intégration de photosensibilisateurs dans la structure de dérivés spiro, il existe peu d'articles évoquant des composés de cette famille dont les processus de coloration et de décoloration sont tous deux effectués par des irradiations dans le visible. De nombreuses équipes de recherche ont donc essayé d'obtenir de tels systèmes. La famille des spironaphtoxazines (SN), initialement découverte dans les années 50 par Y. Hirshberg et E. Fischer¹⁸⁻²¹, est une famille de composés très proche de celle des spiropyranes mais contenant une liaison double C=N au lieu d'une liaison double C=C pour les dérivés SP. Les composés SN sont synthétisés à partir de dérivés de nitrosonaphthol. Lors de l'ouverture du cycle sous irradiation UV, le système π conjugué est plus étendu que dans le cas des spiropyranes et la forme mérocyanine photogénérée est généralement de couleur bleue, la longueur d'onde de la bande d'absorption étant légèrement supérieure à 600 nm. Ces composés ont été étudiés pour leurs propriétés optiques et démontrent généralement de meilleures photorésistances aux UV que les spiropyranes²².

Récemment, H.L. Anderson et son équipe ont synthétisé une molécule associant une entité SN activable à 405 nm et un fluorophore dans le but d'effectuer de la microscopie optique à fluorescence en milieu physiologique. Pour ce faire, un substituant indoline est placé sur la partie naphthyle du photochrome, déplaçant ainsi la bande d'absorption de la forme fermée dans le domaine du visible. Dans ce système l'entité SN qui permet de moduler la fluorescence du groupement émetteur présente également une très bonne résistance à la photofatigue²³ (**Figure 4.2**). Les propriétés étudiées dans cet article étaient cependant limitées à l'état liquide au vu des applications visées.

Notre objectif est donc de synthétiser de nouveaux dérivés spironaphtoxazines fonctionnalisés par une entité indoline permettant une photocommutation dans le visible et pouvant également être associée à des polyanions. La combinaison de ces deux entités devrait permettre l'émergence de propriétés optiques à l'état solide. Deux stratégies ont été considérées : une approche ionique mettant en jeu un photochrome cationique, et une approche covalente pour laquelle une fonctionnalisation du photochrome par une fonction spécifique (acide carboxylique) est nécessaire afin de greffer le dérivé SN sur un POM.

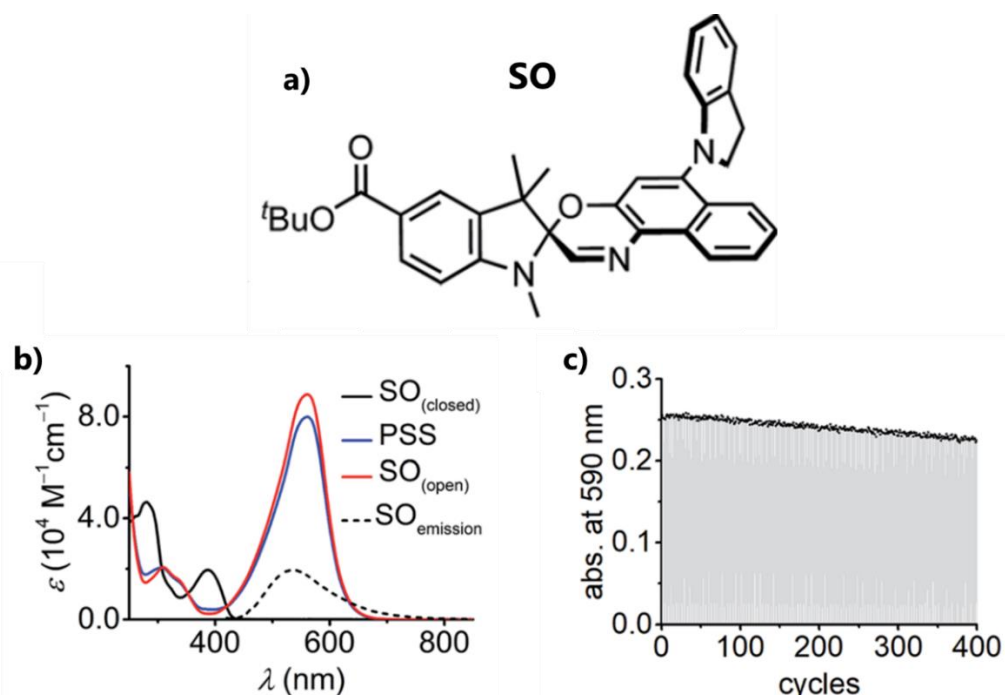


Figure 4.2 a) Molécule Spirooxazine (notée SO) fonctionnalisée par un groupement indoline ; b) Spectres UV-Vis de la molécule SO avant (ligne noire) et après irradiation à 405 nm (ligne rouge) et c) cyclabilité et résistance à la photo-fatigue du photochrome SO. D'après l'article de H. L. Anderson²³

I.1 Etude de l'approche ionique

I.1.A Synthèse de **SO(Indo)Me⁺**

Dans la littérature, les dérivés SO (spirooxazine) fonctionnalisés par un substituant indoline sont généralement neutres²⁴⁻²⁸. Nous avons donc choisi d'utiliser comme précurseur un dérivé de quinoline (et non un dérivé de naphthol) pour former la spirooxazine ciblée, notée **SO(Indo)Me⁺** (voir **Figure 4.6**) En effet, la présence de quinoline devrait permettre, par méthylation de l'atome d'azote sur cette partie de la molécule d'obtenir le cation **SO(Indo)Me⁺**. La synthèse d'un tel dérivé photochrome neutre à partir d'un réactif de type nitrosoquinolinol a été reportée par M. Pang et ses collaborateurs²⁹ suivant le schéma réactionnel en 3 étapes représenté **Figures 4.3, 4.4** et **4.6**.

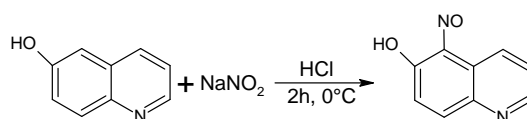


Figure 4.3 Synthèse du 5-nitroso-6-hydroxyquinoline

Dans une première étape (**Figure 4.3**), la nitrosation de la 6-hydroxyquinoline (composé commercial) a été réalisée suivant le mode opératoire décrit par A.N. Kost³⁰ avec un rendement de 93%. Suivant les protocoles expérimentaux reportés dans la littérature^{23,31}, un complexe de zinc (II) est ensuite formé à partir de 5-nitroso-6-hydroxyquinoline avec 79% de rendement. Celui-ci est enfin mis à réagir avec la 1,3,3-triméthyl-2-méthylèneindoline en présence

d'indoline (**Figure 4.4**). Après 18h de réaction à reflux dans l'éthanol, le composé est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice. Le produit final est obtenu avec un rendement de 17%.

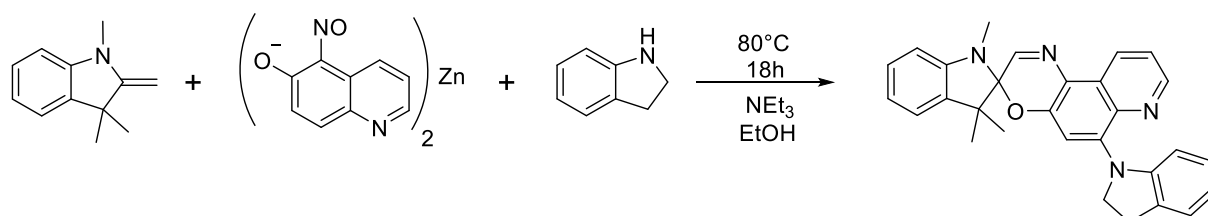


Figure 4.4 Synthèse de la Spirooxazine obtenue à partir d'un dérivé quinoline et fonctionnalisée par une indoline

Le spectre RMN ^1H du produit final présenté ci-dessous (**Figure 4.5**) est en parfait accord avec les données de la littérature pour des composés très proches²³. Les deux massifs centrés à 3,23 et 4,20 ppm et intégrés chacun pour 2 protons confirment notamment la présence du substituant indoline sur le photochrome. Par RMN ^1H , on observe également les signaux caractéristiques des groupements méthyles à 2,80, 1,38 et 1,37 ppm.

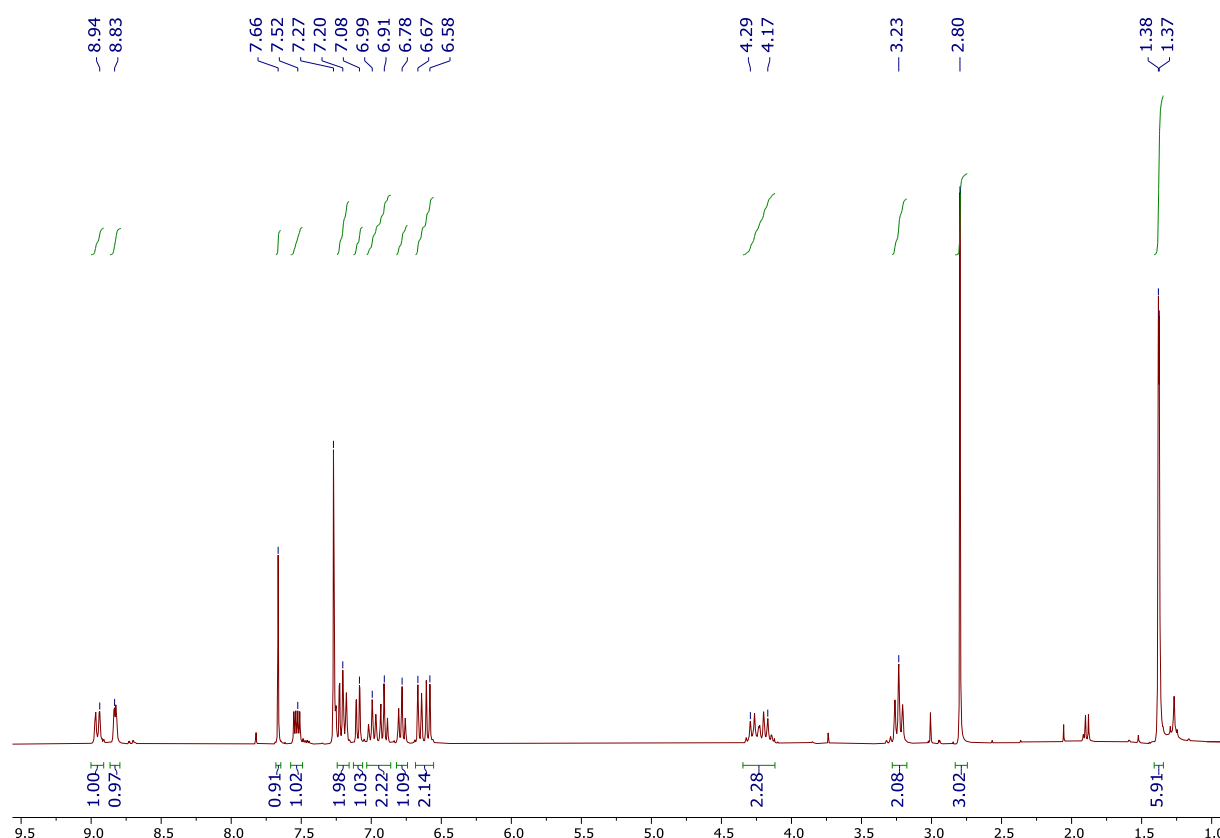


Figure 4.5 RMN ^1H dans le CDCl_3 du composé précurseur

Comme énoncé auparavant, notre objectif est de méthyler le composé obtenu pour rendre la molécule cationique, afin de pouvoir l'associer par voie ionique à des POMs (**Figure 4.6**). Malheureusement, nos nombreuses tentatives (utilisant l'iodométhane comme agent alkylant)

n'ont pas abouti à la formation du cation visé, le spectre RMN ^1H du produit isolé après synthèse étant identique au composé de départ. Une des hypothèses pouvant être avancée est l'encombrement stérique conséquent du groupement indoline à proximité de l'atome d'azote de la quinoline, empêchant la réaction avec le dérivé halogéné.

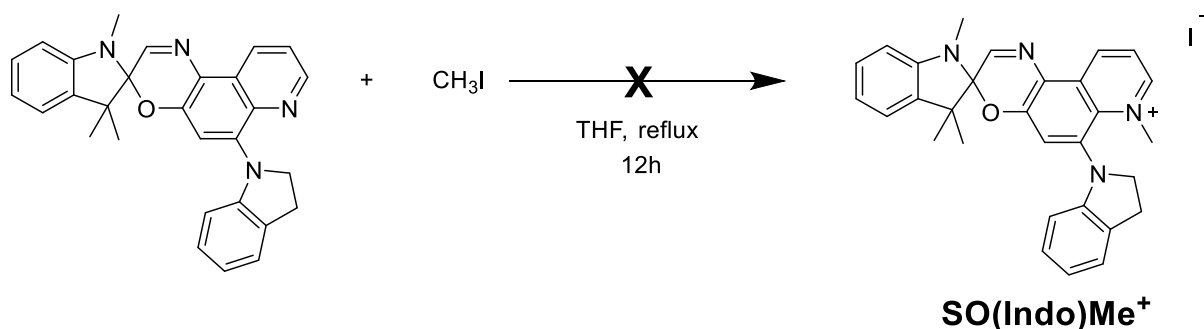


Figure 4.6 Tentative de synthèse du composé **SO(Indo)Me⁺**

1.2 Etude de l'approche covalente : Synthèse de **SN(Indo)COOH**

Face aux difficultés rencontrées pour synthétiser un composé **SO(Indo)Me⁺**, nous avons choisi de suivre en parallèle une approche covalente. Ainsi, en vue d'un couplage avec le polyoxoanion de formule $(\text{TBA})_3[\text{AlMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_3\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNH}_2\}]$ (noté $\{\text{AlMo}_6(\text{TRIS})\}$), un POM de type Anderson portant une fonction amine, nous devons synthétiser dans un premier temps un composé photochrome de type spironaphtoxazine fonctionnalisé par un groupement indoline et portant une fonction acide carboxylique. Cet acide permettra de réaliser un couplage peptidique avec la fonction amine du POM.

1.2.A Synthèse de l'ester **SN(Indo)(COO^tBu)**

Dans l'objectif d'obtenir une spironaphtoxazine comportant une fonction acide carboxylique, notre stratégie consistait à synthétiser dans un premier temps un dérivé possédant un groupement ester de type tert-butoxy pouvant être ensuite hydrolysé en milieu acide. Cette voie de synthèse est celle adoptée par H. L. Anderson et ses collaborateurs²³. En effet, ils décrivent la synthèse d'une spironaphtoxazine portant un groupement indoline et fonctionnalisé par un acide carboxylique mais celui-ci est directement lié à un cycle aromatique. Or, nous avons constaté, lors de précédentes synthèses, que la réaction de $\{\text{AlMo}_6(\text{TRIS})\}$ avec un acide carboxylique directement connecté sur un cycle aromatique n'était pas efficace. Pour cette raison, nous avons suivi la même stratégie mais en ayant pour but de placer la fonction acide sur une autre position.

La synthèse de **SN(Indo)(COO^tBu)** a donc été effectuée en trois temps. Tout d'abord, la réaction de la 2,3,3-triméthylindolénine avec l'iodoacétate de tert-butyle a abouti à la formation du sel d'indolénium. Dans une deuxième étape, la réaction de celui-ci avec NaOH

conduit à l'obtention du dérivé indolénine fonctionnalisé par un ester (**Figure 4.7**) Le rendement de cette réaction est de 64%.

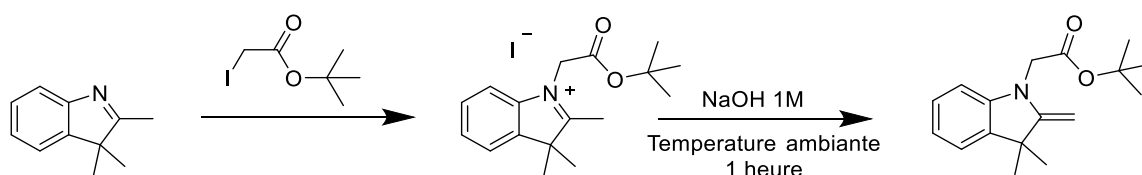


Figure 4.7 Synthèse du tert-butyl 2-(3,3-diméthyl-2-méthylèneindolin-1-yl)acetate

La formation du spironaphtoxazine final est réalisée de façon identique à la synthèse présentée précédemment, en faisant réagir ce précurseur avec, cette fois-ci, le complexe nitrosonaphtolate de zinc et de l'indoline dans de l'éthanol à reflux pendant 21 heures (**Figure 4.8**). Le composé est obtenu avec un rendement de 32%.

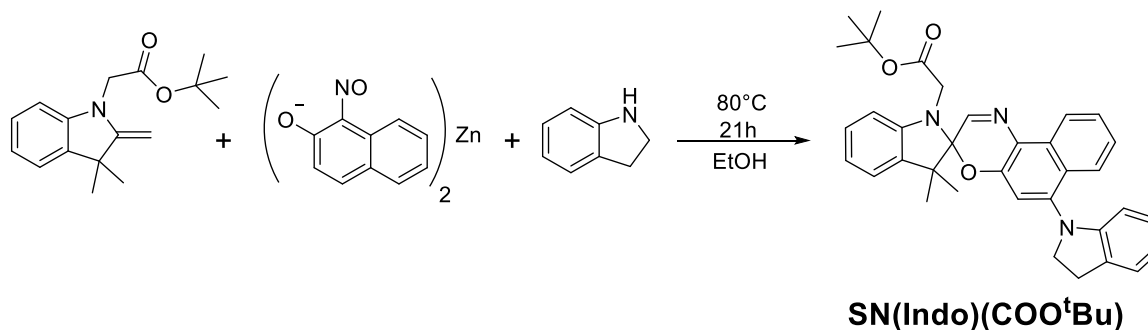


Figure 4.8 Synthèse du dérivé **SN(Indo)(COO^tBu)**

Par spectroscopie RMN ^1H , nous pouvons confirmer la nature du composé (**Figure 4.9**). Nous observons notamment des signaux très bien définis entre 6,25 et 8,75 ppm relatifs aux 14 protons aromatiques du composé, deux massifs centrés à 3,24 et 3,97 ppm caractéristiques des groupements $-\text{CH}_2$ du substituant indoline, et un singulet à 1,51 ppm correspondant aux 9 protons du groupement tert-butoxy.

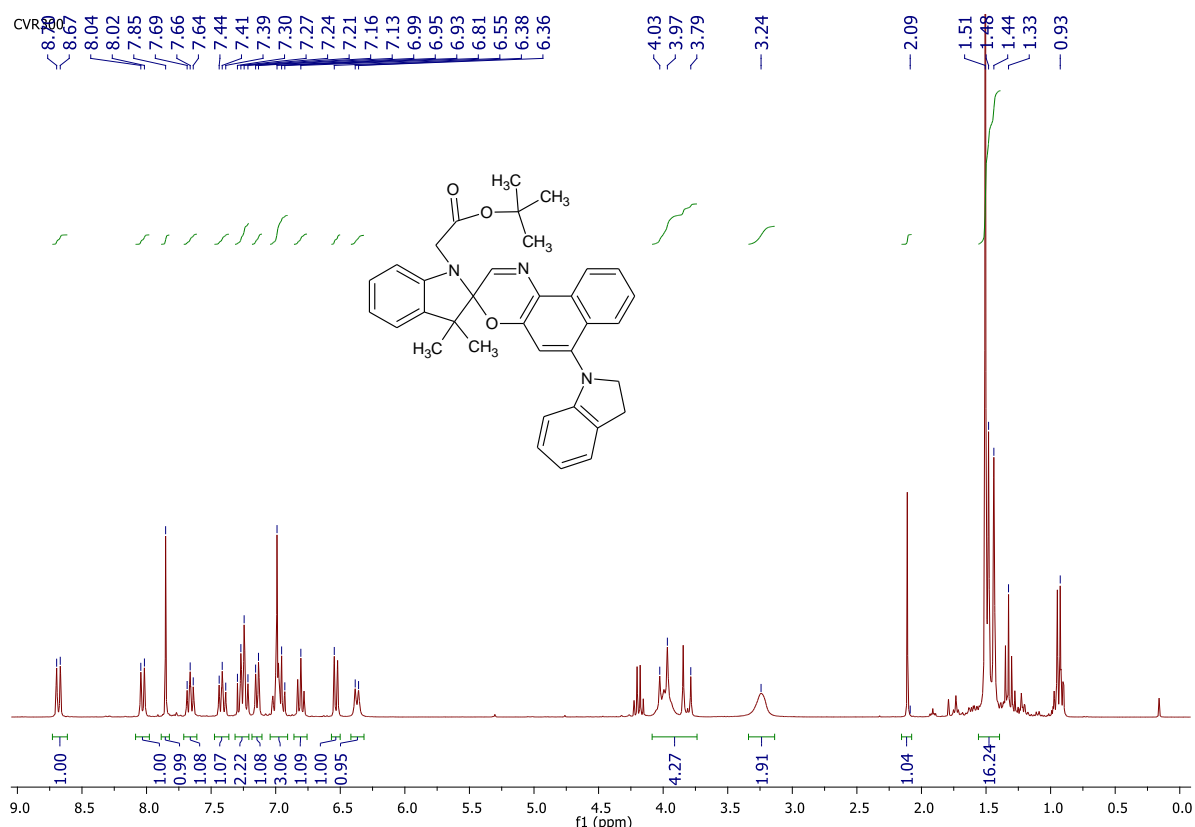


Figure 4.9 Spectre RMN ^1H (CDCl_3) de **SN(Indo)(COO^tBu)**

L'étape suivante consistait à effectuer une hydrolyse de l'ester par réaction du composé avec de la silice selon le mode opératoire décrit par H. L. Anderson²³. Malheureusement, cette étape n'a pas fonctionné malgré nos différentes tentatives et l'acide visé n'a pu être isolé.

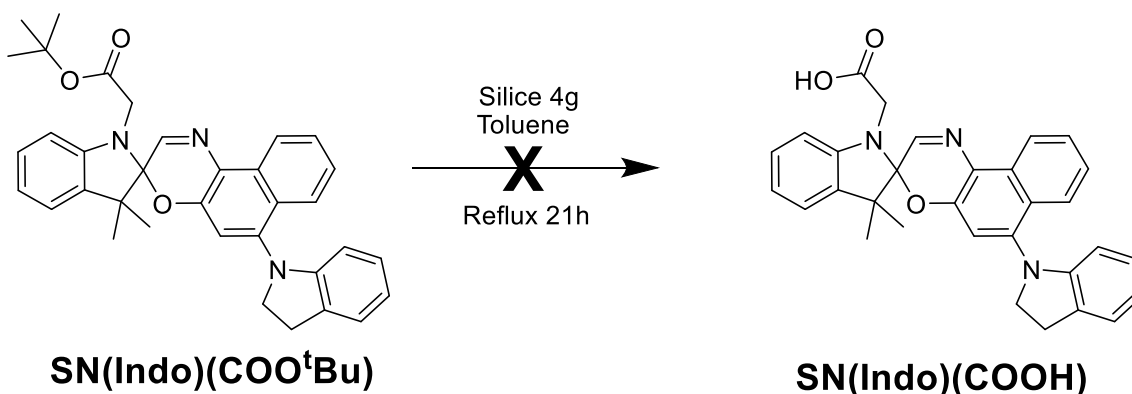


Figure 4.10 Synthèse du **SN(Indo)COOH** par hydrolyse

I.2.B Synthèse de l'acide **SN(Indo)COOH**

En réponse aux difficultés rencontrées à synthétiser le photochrome par la voie que nous avons envisagée initialement, nous avons décidé d'opter pour une autre voie de synthèse. Cette fois-

ci, l'objectif est de synthétiser directement le photochrome avec sa fonction acide carboxylique, sans passer par l'intermédiaire d'un ester. Le précurseur indolénium sous sa forme de sel d'iodure et portant la fonction acide est synthétisé suivant le mode opératoire décrit par F. Ciardielli³². Le produit est obtenu avec un rendement de 61% par réaction à chaud et sans solvant de la 2,3,3-triméthylindoline avec l'acide 3-iodopropionique (**Figure 4.11**).

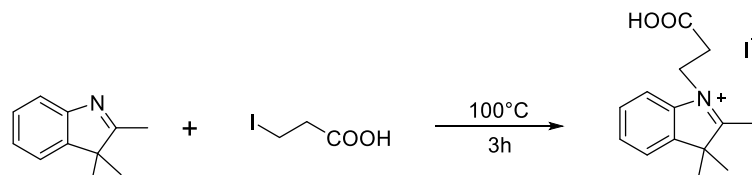


Figure 4.11 Synthèse du sel d'indolenium

La synthèse de la spironaphthoxazine cible **SN(Indo)COOH** est effectuée en suivant le mode opératoire précédemment décrit. (**Figure 4.12**). Le di-nitroso-naphtholate de zinc est d'abord mis en réaction avec de l'indoline, puis une solution contenant l'indolénium et de la triéthylamine (permettant d'obtenir une indolénine neutre) est ajoutée. La suspension est ensuite portée à reflux pendant 24 heures sous atmosphère inerte. Le composé est purifié par colonne jusqu'à l'obtention d'une poudre vert sombre avec un faible rendement de 11%.

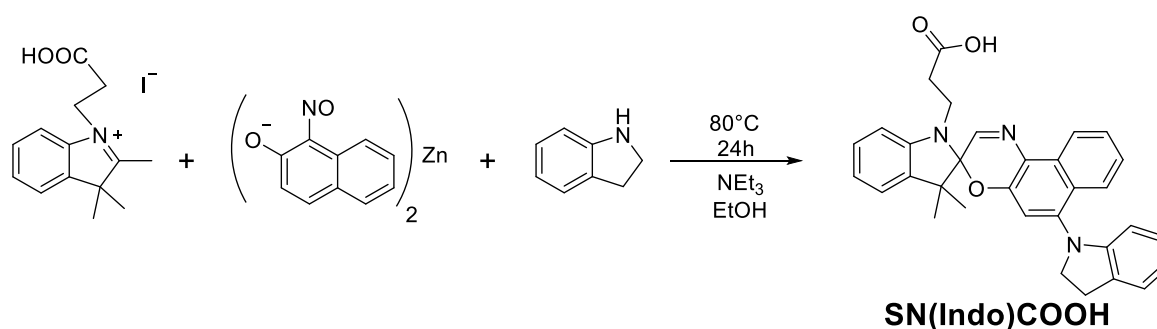


Figure 4.12 Synthèse de l'acide **SN(Indo)COOH**

I.2.C Etude par spectroscopie RMN

Le composé **SN(Indo)COOH** n'ayant jamais été reporté à notre connaissance dans la littérature, nous avons réalisé une étude complète de ce composé en solution par spectroscopie RMN. Ces études ont pu être faites grâce à Flavien Bourdreux, ingénieur d'études à l'ILV. Les différentes analyses réalisées (RMN ¹H, RMN ¹³C, RMN 2D ¹H-¹H COSY) (**Annexe II Figure 13**) nous ont permis de confirmer la nature du composé et d'effectuer une attribution complète des signaux (**Figure 4.13**).

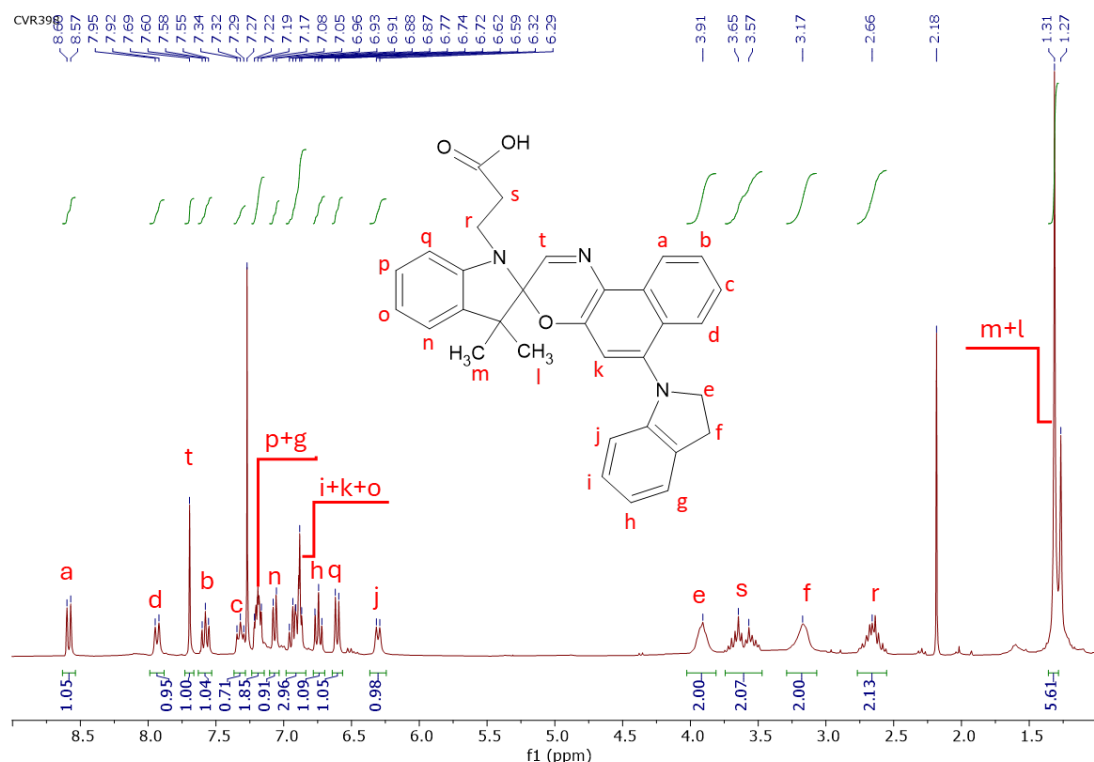


Figure 4.13 Spectre RMN ^1H (CDCl_3) de l'acide **SN(Indo)COOH**

En plus des massifs centrés à 3,91 et 3,17 ppm caractérisant les groupements méthylène (signaux e et f) de la partie indoline, les signaux centrés à 3,60 et 2,66 ppm témoignent de la présence de la fonction acide puisqu'ils correspondent aux protons de la partie $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$. Un point intéressant à souligner est que les groupements méthyles (signaux Hm et Hl) de la partie indolénine sont observés sous la forme d'un singulet intégré pour 6 protons. Dans le cas du composé SPPyCl, présenté au chapitre III, l'apparition d'un singulet pour ces deux méthyles était alors caractéristique de la forme ouverte mérocyanine. Ce n'est pas le cas ici malgré la couleur intense et sombre du composé car les molécules spironaphtoxazines diffèrent des spiropyranes par l'existence d'une double liaison $\text{C}=\text{N}$ qui rend les environnements des deux méthyles m et l très proches, même sous la forme fermée de la molécule. De plus, la présence de la forme ouverte entraînerait un déblindage conséquent des signaux relatifs à ces groupements méthyles.

I.2.D Caractérisations complémentaires

Pour compléter les résultats observés par spectroscopie RMN, une analyse par spectroscopie de masse du composé a également été réalisée (**Figure 4.14**). On observe un pic unique correspondant à une valeur m/z de 504,23 ce qui est cohérent avec une masse molaire théorique de $M_{\text{th}}=503,59 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. On confirme donc une fois de plus que le composé a été synthétisé avec succès. Ces résultats sont aussi corroborés par les analyses élémentaires (% cal. : C : 76,32 ; H : 5,80 ; N : 8,34 ; trouvé : C : 74,36 ; H : 5,51 ; N : 8,04).

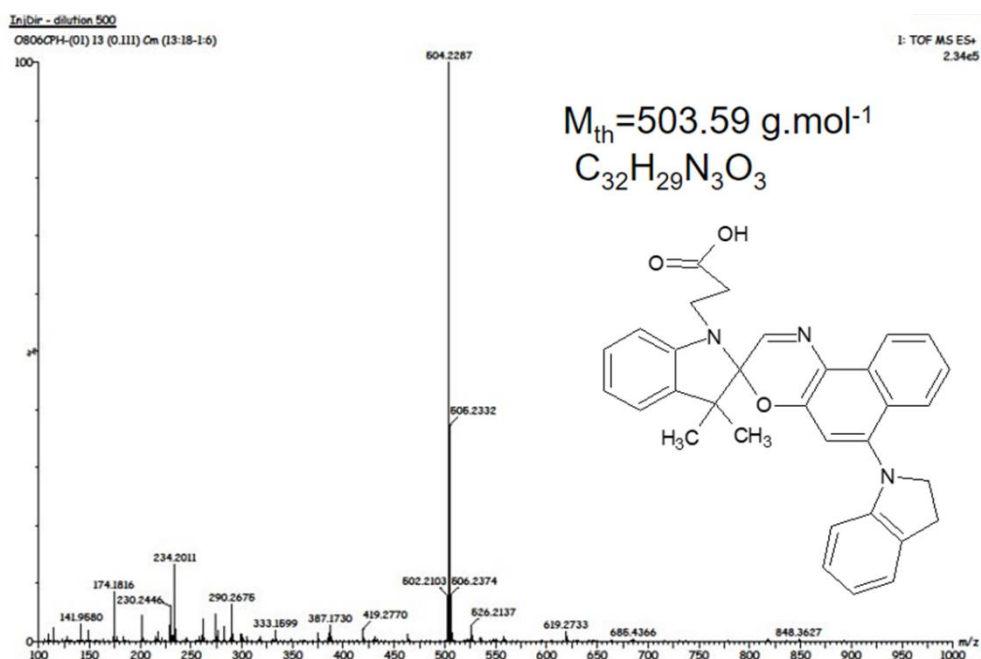


Figure 4.14 Spectre de masse ES/MS (mode positif) du **SN(Indo)COOH**

Enfin, notre objectif étant de synthétiser une molécule photochrome activable dans le visible, nous avons mesuré les propriétés d'absorbance de ce composé en solution par spectroscopie UV-Vis (**Figure 4.15**). A titre de comparaison, les spectres de l'acide **SN(Indo)COOH** et du composé **SNCOOH** (analogue mais ne comportant pas de groupement indoline) précédemment synthétisé au laboratoire sont présentés sur le même graphique. Dans le cas de la spironaphthoxazine **SNCOOH**, l'absorbance est limitée à la plage de longueurs d'onde 300-350 nm, aucune absorbance n'étant observée après 400 nm. Dans le cas du composé **SN(Indo)COOH**, le maximum d'absorbance est situé à $\lambda = 384 \text{ nm}$ et diminue lentement jusqu'à 450 nm. Ce composé présente donc une absorbance non négligeable dans le domaine du visible.

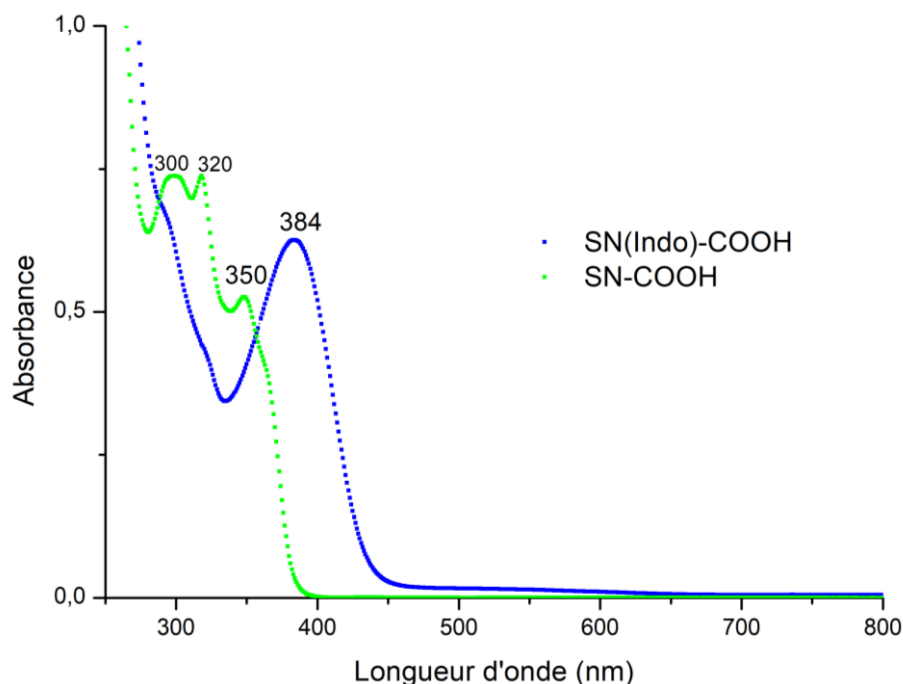


Figure 4.15 Spectres d'absorption UV-Vis des composés photochromes **SNCOOH** (concentration de $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) et **SN(indo)COOH** (concentration de $9,9 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$). Acquisition effectuée dans l'acétonitrile.

I.3 Synthèse du POM hybride **AIMo6-SN(Indo)**

I.3.A Couplage du photochrome **SN(Indo)COOH** au POM {AIMo₆(TRIS)}

Pour lier de façon covalente le POM de type Anderson {AIMo₆(TRIS)} au photochrome **SN(Indo)COOH**, nous avons effectué un couplage peptidique entre l'acide carboxylique du dérivé spiro et l'amine primaire libre présente sur le POM.

La synthèse du précurseur inorganique de formule (TBA)₃[AIMo₆O₁₈(OH)₃{(OCH₂)₃CNH₂}] s'effectue selon la voie rapportée par L. Wu et son équipe³³. Un sel de sodium de formule Na₃[AIMo₆O₁₈(OH)₆] est d'abord obtenu avec un rendement de 23% suivant le mode opératoire précédemment décrit dans la littérature³⁴, puis une solution aqueuse de ce POM est portée à reflux avant l'ajout de TRIS (tris(hydroxyméthyl)aminométhane) à la solution. L'addition de TBABr permet ensuite d'isoler le sel d'alkylammonium par évaporation lente de cette solution à température ambiante. Le rendement de cette synthèse est de 39%

Le couplage peptidique entre le **SN(Indo)COOH** et le POM {AIMo₆(TRIS)} a été réalisé par adaptation de modes opératoires déjà rapportés par notre équipe³⁵⁻⁴¹. La réaction est effectuée dans l'acétonitrile en présence d'EEDQ (N-Ethoxycarbonyl-2-ethoxy-1,2-dihydroquinoline), cette molécule agissant comme un agent de couplage pour la réaction selon le mécanisme représenté **Figure 4.16**. La réaction est effectuée à 50°C pendant 3 jours. La solution est ensuite concentrée par évaporateur rotatif et le produit précipité par addition lente à une grande

quantité d'éther. Le solide est collecté par filtration, dissous dans un minimum d'acétonitrile et précipité à nouveau dans de l'éther. Ces opérations de dissolution/précipitation sont effectués jusqu'à ce que le filtrat soit incolore, assurant l'élimination du photochrome organique qui n'a pas réagi. Le rendement de cette synthèse est de 68%

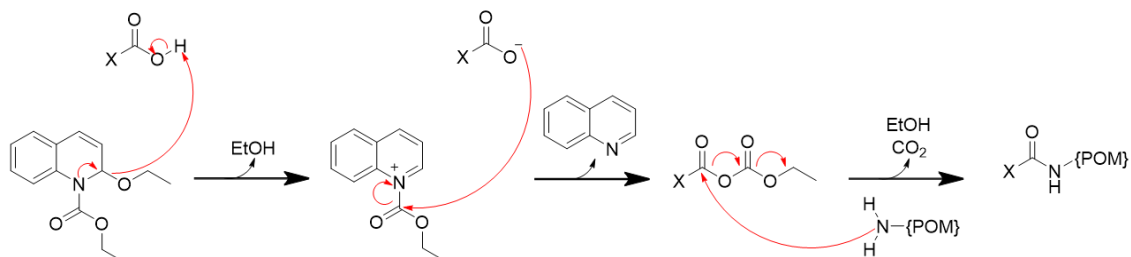


Figure 4.16 Réaction de couplage peptidique initiée par l'EEDQ entre le POM, et un acide carboxylique de formule X-CO₂H

I.3.B Etude par spectroscopie RMN

La spectroscopie RMN ¹H est une technique de choix pour apprécier la formation du produit. En effet, les signaux des protons aromatiques du photochrome sont facilement observables entre 6 et 9 ppm et suffisamment séparés des signaux des protons des contre-ions TBA⁺. Ainsi, la comparaison des intégrations des signaux appartenant au motif spironaphthoxazine et aux ions TBA⁺ nous renseigne quantitativement sur l'efficacité du greffage de la partie organique sur la plateforme inorganique. Nous avons réalisé le spectre RMN ¹H du POM hybride **AlMo₆-SN(Indo)** dans l'acétonitrile deutéré (**Figure 4.17**). La présence de signaux entre 5,5 et 9 ppm démontre la présence du photochrome dans le produit final. En fixant la valeur de l'intégration à 24 protons pour le signal isolé à 3,12 ppm (qui correspond à 4 groupements -CH₂ équivalents d'un ion TBA⁺, et il y a 3 TBA⁺ par POM), on observe que la partie photochrome est en léger défaut, avec approximativement 80% de **SN(Indo)COOH** greffé sur le POM. Ce léger excès d'ions TBA⁺ ne peut être dû qu'à la présence de {AlMo₆(TRIS)} n'ayant pas réagi. Il est donc nécessaire d'essayer d'autres conditions expérimentales (temps de réaction plus long, température de réaction plus élevée...) pour augmenter sensiblement le taux de greffage. Malheureusement, le produit ayant été obtenu peu de temps avant la rédaction de ces travaux, il n'a pas été encore possible d'étudier la variation de ces paramètres. Néanmoins, la présence d'un léger excès du précurseur inorganique ne gêne en rien l'étude des propriétés optiques de **AlMo₆-SN(Indo)**, {AlMo₆(TRIS)} ne présentant pas de propriétés photochromes.

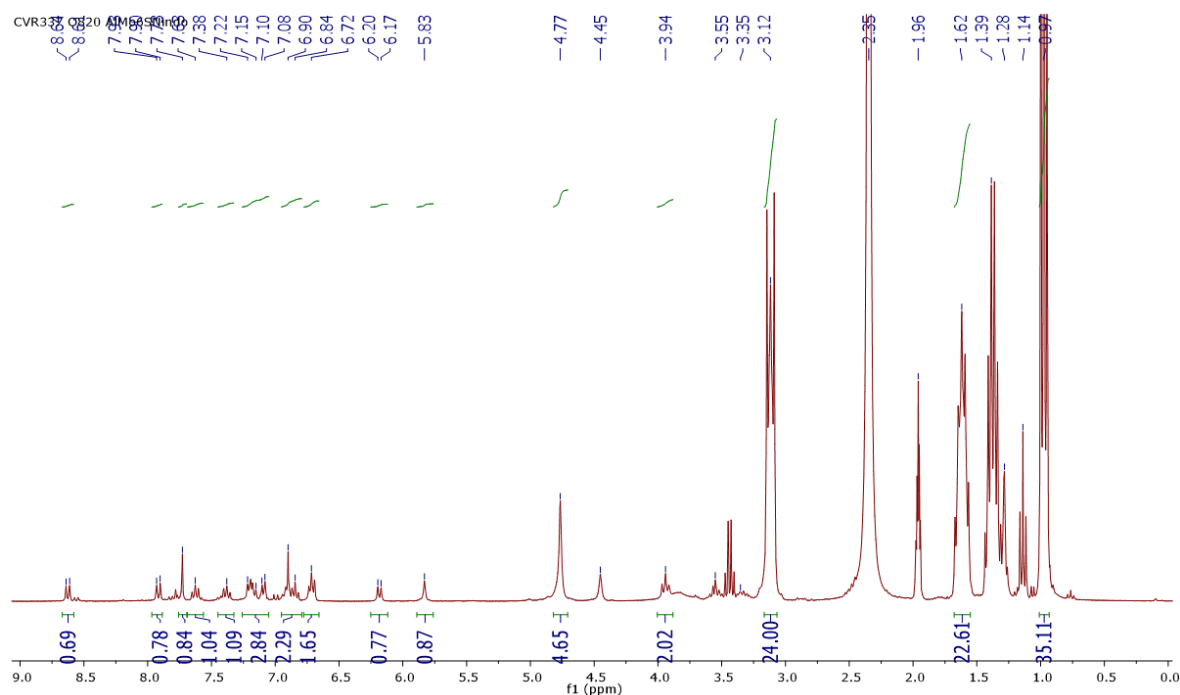


Figure 4.17 Spectre RMN ^1H (CD_3CN) de l'hybride **AlMo₆-SN(Indo)**

I.3.C Caractérisations complémentaires

Une analyse par spectroscopie de masse (ES/MS, mode négatif) de **AlMo₆-SN(Indo)** a été effectuée (**Figures 4.18 & 4.19**). Le composé étant constitué d'une partie chargée positivement (TBA^+) et d'une autre chargée négativement ($[\text{AlMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_3\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNHC}(\text{O})\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}\}]^{3-}$), nous nous intéressons ici à la partie anionique que nous appellerons [M] et qui présente une masse molaire de 1545, 44 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Pour ce type de composés possédant plusieurs contre-ions, il est attendu d'observer plusieurs massifs correspondant au POM seul ou bien à des adduits dans lesquels le POM est associé à un ou plusieurs contre-ions (ici des ions TBA^+ ou H^+ , ces derniers pouvant provenir du milieu d'analyse comprenant de l'acide formique). Sur le spectre de masse, on peut effectivement observer les pics attribués aux adduits $[\text{M}+\text{TBA}]^{2-}$, $[\text{M}+\text{TBA}+\text{H}]^-$ et $[\text{M}+2\text{H}]^-$ présents aux plus hautes valeurs de m/z , prouvant ainsi la formation du POM hybride ciblé.

Il est à noter cependant que le pic le plus intense a une valeur de $m/z = 755,28$ qui ne correspond a priori pas directement à un adduit de [M]. Ceci peut néanmoins être expliqué en s'appuyant sur des observations déjà rapportées dans la littérature lors de l'étude par spectrométrie de masse de POMs de type Anderson au manganèse $\{\text{MnMo}_6\}^{42}$. Il apparaît effectivement qu'en présence d'acide et sous de fortes tensions (conditions d'enregistrement des spectres de masse), un ou plusieurs atome(s) de molybdène peut (peuvent) être réduit(s), de Mo^{VI} à Mo^{V} . Ce changement peut être accompagné dans notre cas de la protonation de deux des sites OH sur la face non fonctionnalisée du POM, ce qui entraîne le départ des deux molécules d'eau formée par cette protonation. Dans cette hypothèse, la formule de $[\text{M}^*]$ qui

tient compte des changements évoqués ci-dessus est alors $[\text{AlMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_5\text{O}_{18}(\text{OH})\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNHC}(\text{O})\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_3\text{O}\}]^{2-}$, ce qui correspond à une masse molaire de $1511,44 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le pic le plus intense (à $m/z = 755,28$) peut alors être attribué à la forme $[\text{M}^*]^{2-}$ pour lequel la valeur théorique de m/z est de $755,65$. Il est également possible d'observer à $m/z = 1512,59$ un pic attribuable à la forme $[\text{M}^*+\text{H}]^-$.

Les différents massifs attribués sont résumés dans le tableau ci-dessous. Ce spectre de masse confirme donc bel et bien l'obtention de **AlMo₆-SN(Indo)**.

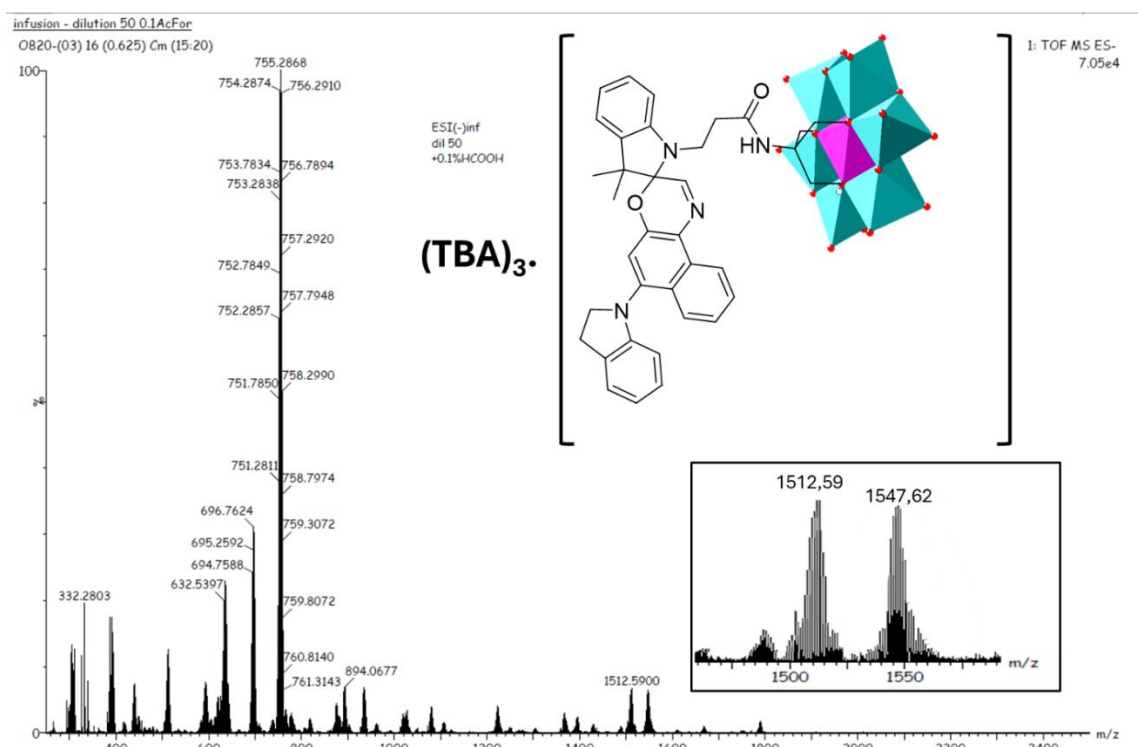


Figure 4.18 Spectre de masse (ES/MS, mode négatif) de l'hybride **AlMo₆-SN(Indo)**

Composition	Formule	Masse molaire théorique	Dénomination	m/z théorique	m/z expérimental
TBA ⁺ + {POM} ³⁻	AlMo ₆ C ₅₂ H ₇₄ N ₅ O ₂₆	1787,78	[M+TBA] ²⁻	893,89	894,07
H ⁺ + TBA ⁺ + {POM} ³⁻	AlMo ₆ C ₅₂ H ₇₅ N ₅ O ₂₆	1788,79	[M+TBA+H] ⁻	1788,79	1789,88
2H ⁺ + {POM} ³⁻	AlMo ₆ C ₃₆ H ₄₀ N ₄ O ₂₆	1547,33	[M+2H] ⁻	1547,33	1547,62
{POM} ²⁻	AlMo ^V Mo ^{VI} ₅ C ₃₆ H ₃₆ N ₄ O ₂₄	1511,30	[M*] ²⁻	755,65	755,29
H ⁺ + {POM*} ²⁻	AlMo ^V Mo ^{VI} ₅ C ₃₆ H ₃₇ N ₄ O ₂₄	1512,31	[M+H] ⁻	1512,31	1512,59

Figure 4.19 Tableau récapitulatif des différents pics du spectre de masse et leurs attributions

Le spectre infrarouge de l'assemblage **AlMo₆-SN(Indo)** (Figure 4.20) comporte les bandes caractéristiques du POM de type Anderson à $941, 916$ et 896 cm^{-1} attribuées aux vibrations $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ et à 650 cm^{-1} aux vibrations $\nu(\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo})$. Il est également possible d'observer certaines bandes de vibration moins bien définies mais attribuables à la partie photochrome

de l'assemblage. En particulier, la bande $\nu(\text{C}=\text{O})$ de l'acide carboxylique dans **SN(Indo)COOH** (1700 cm^{-1}) n'est plus observée dans le composé final. Par contre, une nouvelle bande apparaît dans l'assemblage à 1670 cm^{-1} , celle-ci correspondant à la fonction amide formée au cours de la réaction.

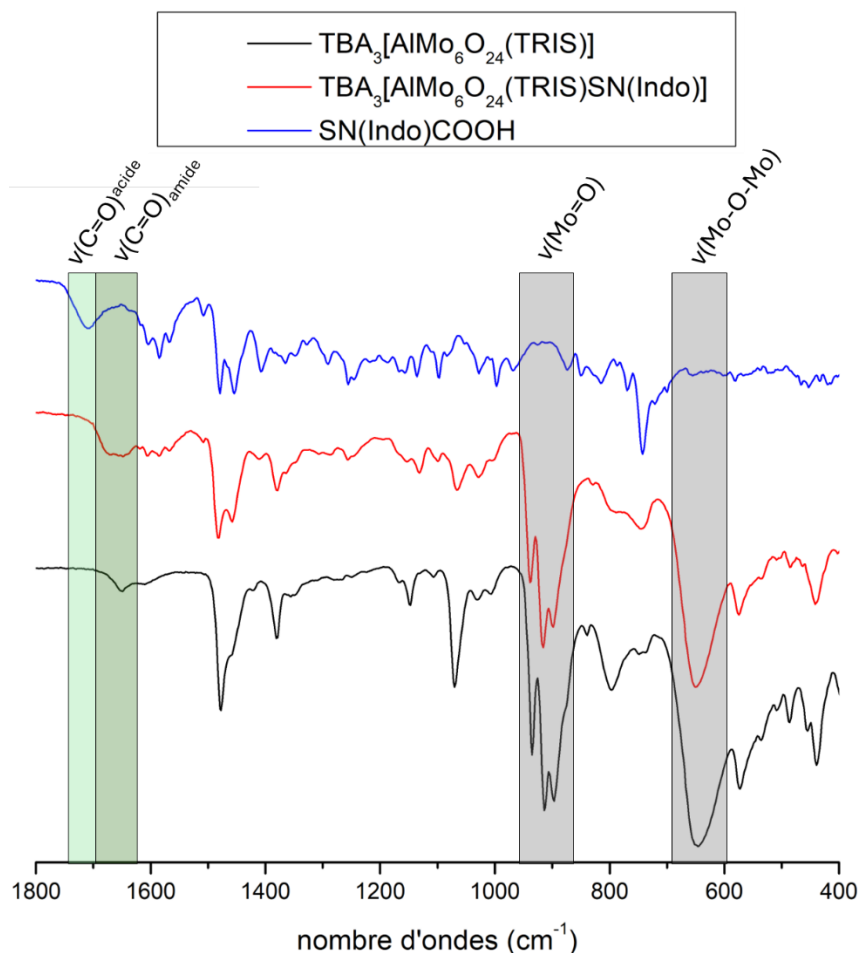


Figure 4.20 Spectres infrarouge du POM hybride **AlMo₆-SN(Indo)** et des précurseurs

Par analyse thermo-gravimétrique, il est possible d'observer la dégradation de la partie organique du matériau (**Figure 4.21**). De plus, le résidu final après chauffage à 550°C correspond à une valeur d'environ 42,5% de la masse initiale du composé et est dû à la formation d'oxydes de molybdène(VI) MoO_3 et d'aluminium(III) Al_2O_3 . Le résultat théorique pour un couplage total **AlMo₆-SN(Indo)** est de 39,5%. Le résultat expérimental est donc proche de la valeur théorique, la faible différence entre les deux pouvant s'expliquer par la présence de POM non fonctionnalisé (le greffage du photochrome n'étant pas total). En effet, si on prend en compte un taux de greffage de 80%, la valeur théorique que représenteraient les oxydes serait de 42%. On peut ajouter à ces observations qu'à 200°C , 2% de la masse totale du composé sont perdus, ce qui équivaut à environ une molécule de solvant (acétonitrile) dans le matériau.

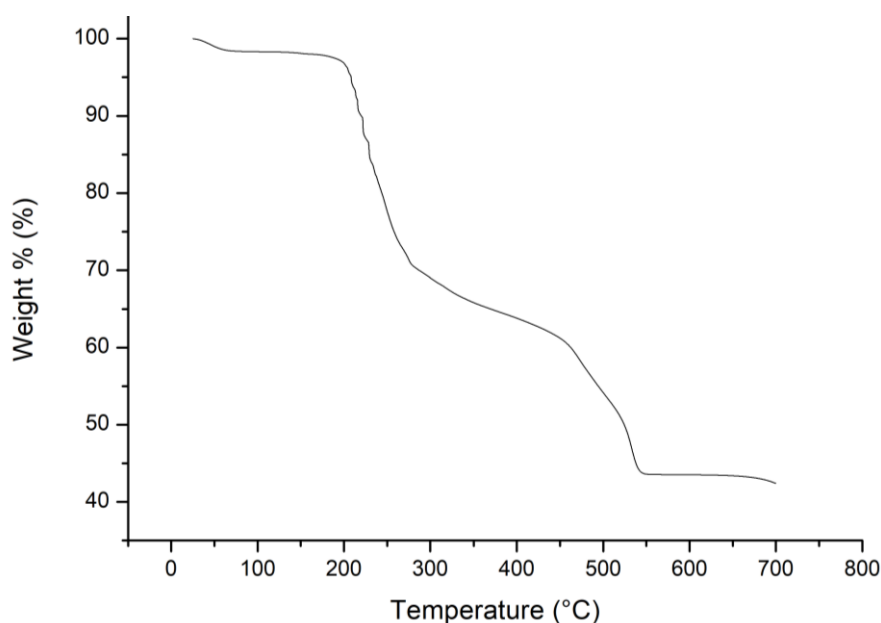


Figure 4.21 Analyse thermo-gravimétrique de **AlMo₆-SN(Indo)** (Analyse effectuée sous air, gradient de 5°C/min)

Par spectroscopie d'absorption UV-vis, il a été possible de déterminer que pour le précurseur organique **SN(Indo)COOH** (Figure 4.22), le maximum d'absorption se situe à $\lambda_{\max} = 383$ nm, avec un coefficient d'absorption molaire $\epsilon = 6307$ L.mol⁻¹.cm⁻¹. On peut comparer ces valeurs à celles déterminées pour l'hybride **AlMo₆-SN(Indo)**, le maximum d'absorption se situant à $\lambda_{\max} = 380$ nm avec un coefficient d'absorption molaire $\epsilon = 3255$ L.mol⁻¹.cm⁻¹. Les propriétés photochromiques à l'état solide de ce composé ont été étudiées plus en détails et vont maintenant être présentées.

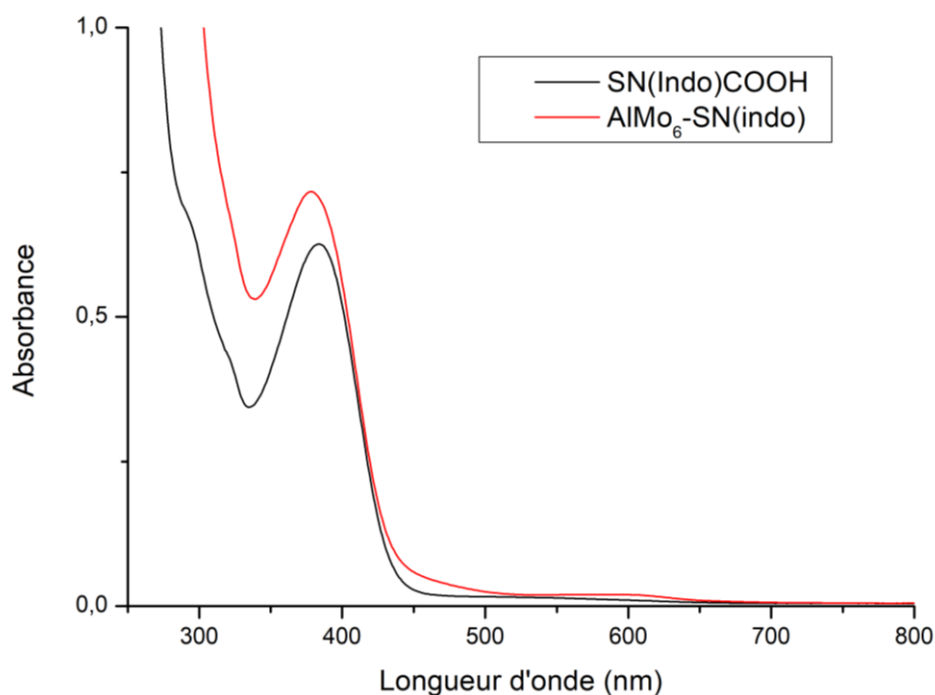


Figure 4.22 Spectre d'absorption UV-vis de **AlMo₆-SN(Indo)** (concentration de $2,2 \cdot 10^{-4}$ mol.L⁻¹) comparé au **SN(Indo)COOH** (concentration de $9,9 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹). Acquisition effectuée dans l'acétonitrile.

I.4 Propriétés optiques à l'état solide

En tant qu'étude préliminaire, nous avons réalisé au laboratoire des tests de coloration du POM **AlMo₆-SN(Indo)** sous irradiation dans le visible à $\lambda=450$ nm (**Annexe II Figure 14**). Tout d'abord, nous avons pu observer que le précurseur **SN(Indo)COOH** se colore très peu lorsqu'irradié à 450 nm. Nous avons également préparé par simple mélange de poudre un solide de référence constitué de POM non fonctionnalisé {AlMo₆(TRIS)} et d'acide **SN(Indo)-COOH** de telle façon que la proportion POM-photochrome soit identique à celle de **AlMo₆-SN(Indo)**. On observe que ce composé de référence ne se colore pas lorsqu'irradié dans le bleu, par manque probable de mobilité des entités spirooxazine à l'état solide. En revanche, l'assemblage covalent, lui, se colore de façon marquée et passe d'un vert terne à un bleu foncé, démontrant que le composé synthétisé est non seulement un photochrome à l'état solide mais également que ce dernier est activable dans le visible. La différence de comportement entre **AlMo₆-SN(Indo)** et le mélange physique {AlMo₆(TRIS)}/**SN(Indo)COOH** atteste de l'impact du couplage sur les propriétés photochromes.

Les processus cinétiques de coloration/décoloration de l'hybride **AlMo₆-SN(Indo)** ont été étudiés par Rémi Dessapt de l'IMN. Tout d'abord, le composé poudreux a été irradié à $\lambda=405$ nm pendant 25 minutes, irradiation qui a entraîné un changement de couleur marqué de vert à bleu. Cette variation se traduit par la forte croissance de la bande d'absorption centrée à $\lambda_{\max} = 616$ nm et qui est attribuée à la forme mérocyanine du photochrome (**Figure 4.23a**). On notera que cette bande est initialement présente dans le matériau, expliquant la couleur verte du solide (couleur jaune due à la forte absorption vers 425 nm combinée à la couleur bleue provenant donc d'une absorption plus faible à 616 nm). L'absorption photo-générée à $\lambda = 616$ nm est illustrée **Figure 4.23b** et l'évolution de $Abs^{616}(t)$ photo-générée en fonction du temps d'irradiation est représentée **Figure 4.23.c**. Après seulement 10 minutes d'irradiation, on observe que le composé a atteint son maximum de coloration, avec un temps de demi-vie de coloration ($t^{c}_{1/2}$) de 1,12 min.

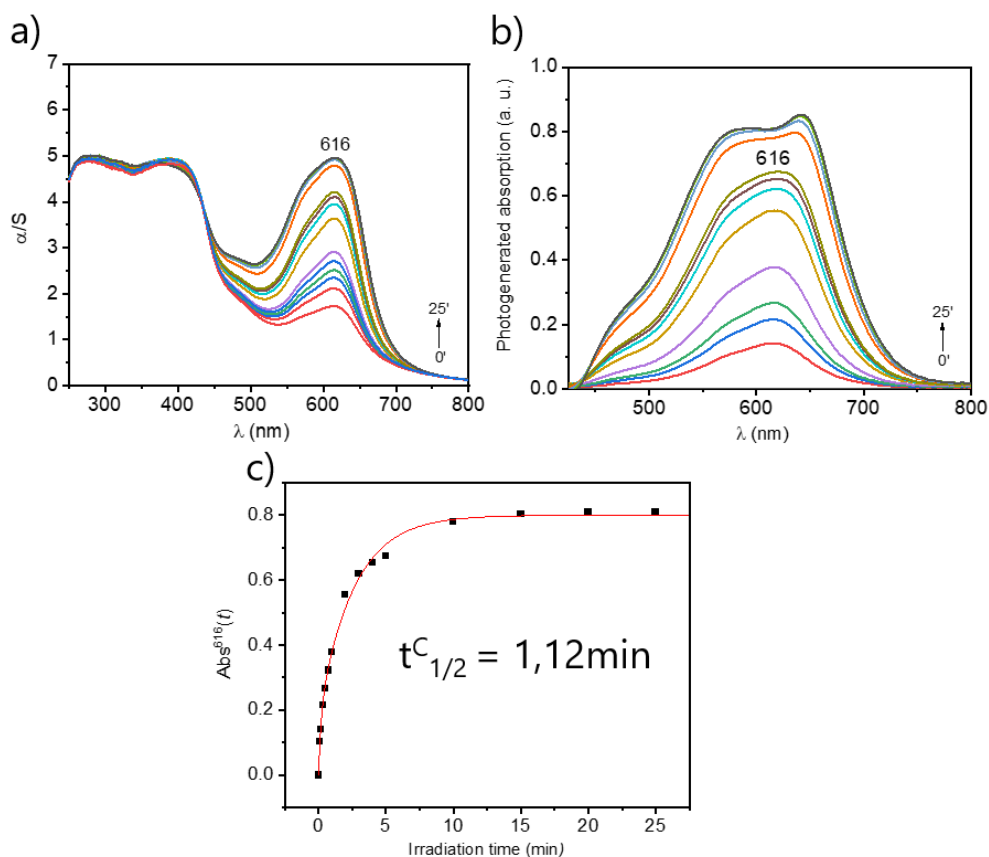


Figure 4.23 a) Evolution temporelle de l'absorption de **AIMo₆-SN(Indo)** à l'état solide sous irradiation dans le visible à 405 nm b) Evolution temporelle de la bande photo-générée centrée à $\lambda = 616$ nm et c) Cinétique de coloration du composé.

Contrairement à la coloration, la décoloration sous irradiation dans le visible de **AIMo₆-SN(Indo)** est beaucoup plus lente. Après plus de 2h d'irradiation à $\lambda = 630$ nm, l'absorbance photo-blanchit du composé n'est toujours pas semblable à l'absorbance du composé à l'origine (**Figure 4.24a**). Le temps de demi-vie de décoloration de cet hybride est probablement de plusieurs minutes ou dizaines de minutes (**Figures 4.24b et c**). L'évolution de $Abs^{616}(t)$ durant le processus de décoloration (**Figure 4.24c**) présente en effet une allure particulière pour ce type de composés. Après une diminution extrêmement rapide, $Abs^{616}(t)$ diminue lentement avec le temps d'irradiation, sans atteindre de palier après 2h de décoloration. Ce comportement est sans doute dû à la présence d'au moins 2 types de mérocyanines au sein du matériau, celles-ci se distinguant par des interactions différentes avec leur environnement immédiat. Qui plus est, nous pouvons observer qu'au cours du processus de coloration, la bande photo-générée centrée à 616 nm n'est pas symétrique, semblant confirmer l'hypothèse de la présence de différentes mérocyanines.

Néanmoins, **AIMo₆-SN(Indo)** constitue le premier composé hybride POM-Spiro photochrome dont la photo-commutation à l'état solide est contrôlée uniquement par des irradiations dans le domaine du visible (405 nm pour l'ouverture de cycle et 630 nm pour le retour à la forme fermée SP).

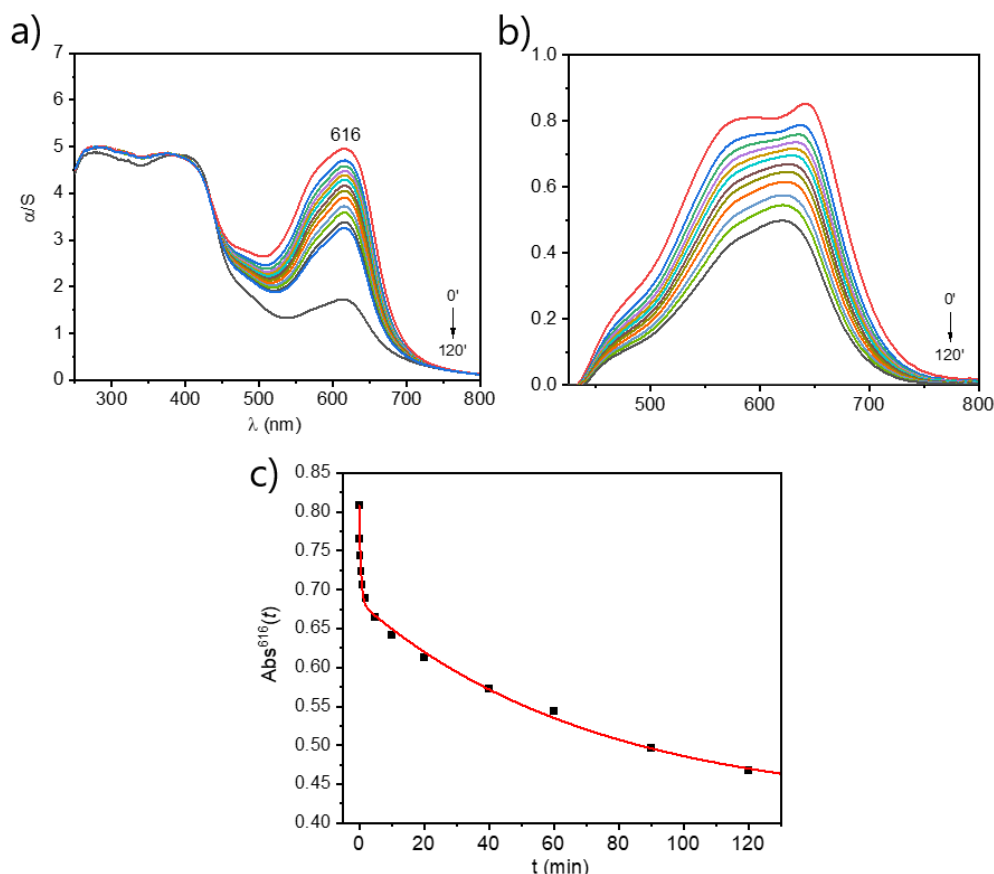


Figure 4.24 a) Evolution temporelle de l'absorption de **ALMO₆-SN(Indo)** sous irradiation dans le visible à $\lambda = 630$ nm, b) Evolution temporelle de la bande photo-générée centrée à $\lambda = 616$ nm sous irradiation à $\lambda = 630$ nm et c) Cinétique de décoloration du composé

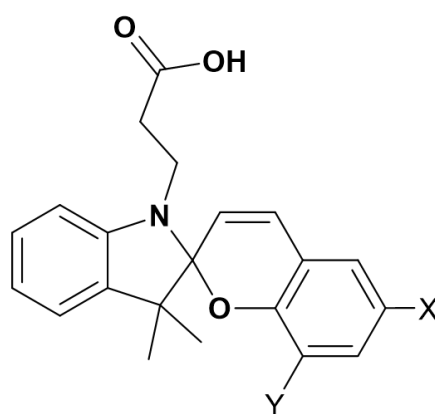
II Synthèse et couplage de spiropyranes fonctionnalisés

Nous avons pu voir au chapitre III, la mise au point de photochromes négatifs à l'état solide basé sur des hybrides POM-spiropyrane de type I. Dans la première partie de ce chapitre IV, nous avons détaillé le développement d'un POM hybride de type II photochrome à l'état solide et dont l'activation se fait pour la première fois dans cette famille de composés via une irradiation dans le visible.

La fonctionnalisation de composés « spiro » a été largement étudiée, en particulier pour des applications variées¹ comme dispositifs pour des sondes fluorescentes⁴³ ou encore pour le stockage de données⁴⁴. D'autres articles sont centrés exclusivement sur les propriétés optiques et photochromiques de ces molécules spiropyranes. En particulier, de nombreuses équipes se sont penchées sur l'effet de substitution sur le photochromisme de ces matériaux⁴⁵⁻⁴⁹. Il est communément admis à ce jour que les groupements électroattracteurs stabilisent la forme mérocyanine et permettent donc la mise au point de photochromes plus facilement activables. Parmi de telles modifications possibles de spiropyranes, l'ajout d'un groupement NO_2 sur la

partie benzopyrane de la molécule est parmi les plus communes et les plus efficaces⁴⁹⁻⁵². Tirant profit de notre expérience des assemblages covalents POM-Spiro, nous avons décidé d'étudier l'effet d'une fonctionnalisation variée de l'entité photochrome sur les propriétés optiques à l'état solide de tels composites. Les spiropyranes visés sont présentés **Figure 4.25**. Comme expliqué en début de ce chapitre, il s'agit de dérivés de type spiropyrane comportant une fonction acide carboxylique qui devrait permettre leur greffage sur le POM via un couplage peptidique.

Tout d'abord, le dérivé comportant deux groupements nitro a été choisi dans le but de synthétiser un assemblage covalent présentant des propriétés de photochrome négatif (retour à une forme colorée à l'abri de la lumière), la forme MC devant être fortement stabilisée. Cette étude a été menée de concert avec l'étude des assemblages ioniques à partir de SPPy⁺ présentée dans le chapitre III. Deuxièmement, le composé possédant le substituant Br est le seul des trois composés à ne pas porter un groupement nitro. Ce dernier a été choisi pour évaluer la capacité d'un environnement polaire comme les POMs à stabiliser la forme mérocyanine, cette dernière étant. Enfin, le troisième composé sélectionné comporte un groupement nitro et un groupement méthoxy. Il s'agira ici de comparer les propriétés optiques de l'assemblage résultant (cinétiques de coloration/décoloration, contraste de couleur) avec le POM hybride AlMo₆SP synthétisé précédemment et comportant seulement un groupement nitro⁵³.



Positions	X	Y
SP(NO ₂) ₂	NO ₂	NO ₂
SPBr	Br	H
SP(NO ₂)(OMe)	NO ₂	OMe

Figure 4.25 Représentations des spiropyranes cibles

II.1 Synthèse des précurseurs organiques photochromes

II.1.A Synthèse de **SP(NO₂)₂COOH**

Le composé **SP(NO₂)₂COOH** a déjà été décrit dans la littérature à plusieurs reprises. En 1994 et 1997, le photochrome est utilisé par I. Willner et son équipe pour la création d'électrodes photoisomérisables^{54,55}. En 2002, trois équipes étudient ce composé et sa photo-commutation ultrarapide⁵⁶⁻⁵⁸. Cependant, ces articles donnent très peu de détails sur la synthèse et se concentrent sur les applications possibles de ce dernier.

La synthèse du **SP(NO₂)₂COOH** se déroule en deux temps. La première étape consiste à synthétiser le dérivé de type salicylaldéhyde portant les deux groupements nitro. Pour cela, on effectue la nitration du 2-hydroxy-5-nitrobenzaldéhyde par HNO₃/H₂SO₄ suivant le mode opératoire rapporté par C. J. Roxburgh⁵⁹ (**Figure 4.26a**) avec un rendement de 72%. La seconde étape consiste à faire réagir ce précurseur avec le sel d'indolénium utilisé précédemment dans ce chapitre. Cette réaction de condensation est réalisée dans la butanone à reflux et en présence de pipéridine (**Figure 4.26b**). Le composé final est isolé sous forme d'une poudre rouge très colorée avec un rendement de 18%.

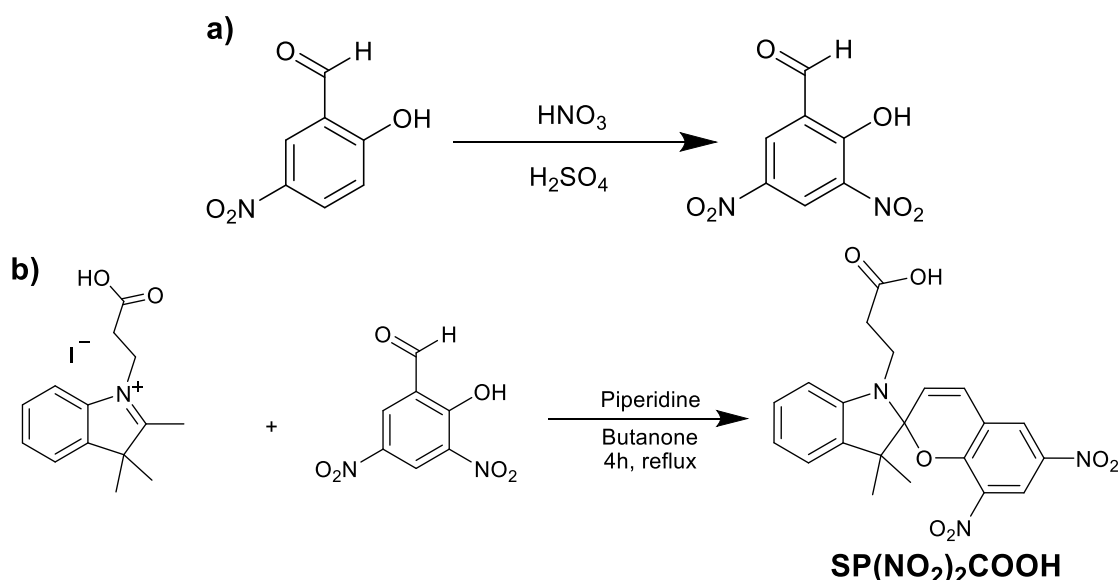


Figure 4.26 Schéma de synthèse du composé **SP(NO₂)₂COOH**

Le spectre RMN ¹H dans le chloroforme deutéré confirme la nature du composé (**Figure 4.27**). On observe notamment que les protons des deux groupements méthyles sortent sous la forme d'un singulet assez déblindé, à 1,77 ppm. Ceci est caractéristique de la forme mérocyanine, la seule observée en solution.

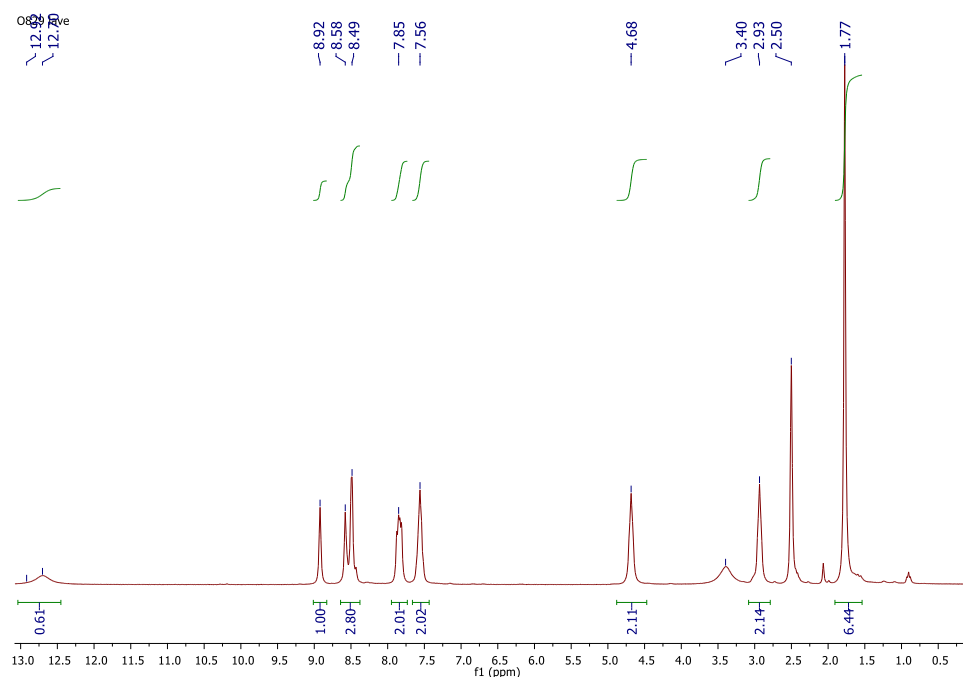


Figure 4.27 Spectre RMN ^1H de $\text{SP}(\text{NO}_2)_2\text{COOH}$ dans le DMSO-d_6

II.1.B Synthèse de $\text{SP}(\text{Br})\text{COOH}$

A notre connaissance, ce composé n'a pas été décrit dans la littérature. Nous avons effectué la synthèse en une étape. Le dérivé bromé de salicyaldéhyde, composé commercial, a été mis à réagir avec l'indolénium décrit précédemment (**Figure 4.28**). Après 4h à reflux, l'acide $\text{SP}(\text{Br})\text{COOH}$ est isolé avec par simple évaporation du solvant et lavage du solide grâce à une faible quantité d'acétonitrile, avec un rendement de 56%. Le spectre RMN ^1H du composé dans le DMSO permet de confirmer la pureté de ce dernier (**Figure 4.29**). Contrairement au composé $\text{SP}(\text{NO}_2)_2\text{COOH}$, les protons des deux groupements méthyles ne sont pas équivalents, étant caractérisés par deux singulets intégrés chacun pour 3 protons à 1,04 et 1,17 ppm.

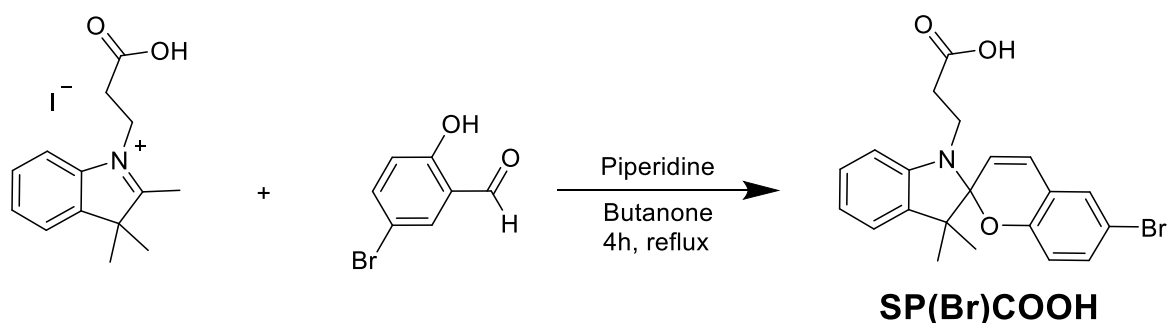


Figure 4.28 Synthèse de $\text{SP}(\text{Br})\text{COOH}$

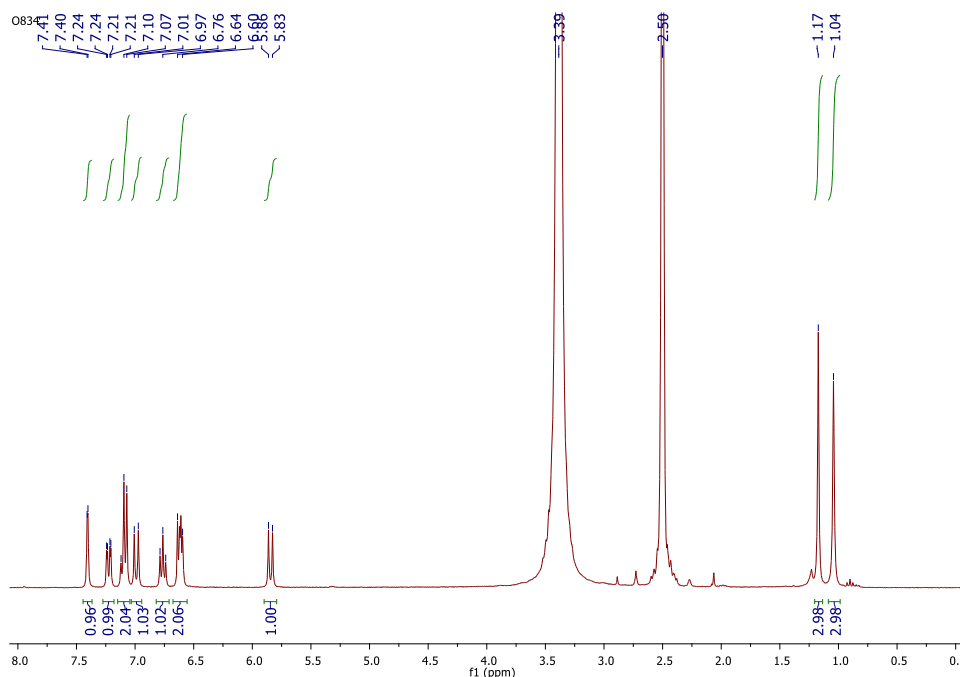


Figure 4.29 Spectre RMN ^1H de **SP(Br)COOH** (DMSO-d_6)

II.1.C Synthèse de **SP(NO₂)(OMe)COOH**

Pour la synthèse de ce troisième composé, une première étape de nitration de l'ortho-vanilline est réalisée selon le mode opératoire décrit par J. Zheng et ses collaborateurs⁶⁰. La nitration se fait dans l'acide acétique par addition d'acide nitrique concentré (**Figure 4.30**). Après 3h d'agitation, le composé est filtré et séché et est obtenu avec un rendement de 42%.

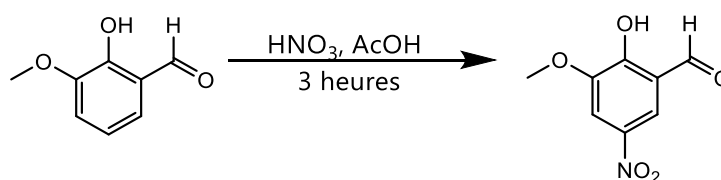


Figure 4.30 Réaction de nitration de l'ortho-vanilline

La condensation du précurseur avec l'indolénium se fait de façon identique à celle décrite précédemment (**Figure 4.31**). Les deux réactifs sont chauffés 7h à reflux dans une solution de butanone contenant de la pipéridine. L'acide **SP(NO₂)(OMe)COOH** est ensuite purifié par colonne chromatographique sur gel de silice avec comme éluant le co-solvant dichlorométhane : méthanol, 95:5. Le composé est ensuite séché, permettant d'obtenir une poudre sombre avec un rendement de 33%. La pureté de ce dernier a été vérifiée par spectroscopie RMN ^1H (**Figure 4.32**). On notera ainsi la présence d'un singulet à 3,75 ppm correspondant aux protons du groupement méthoxy. Les deux singulets à 1,15 et 1,27 ppm traduisent la présence de la forme spiro fermée.

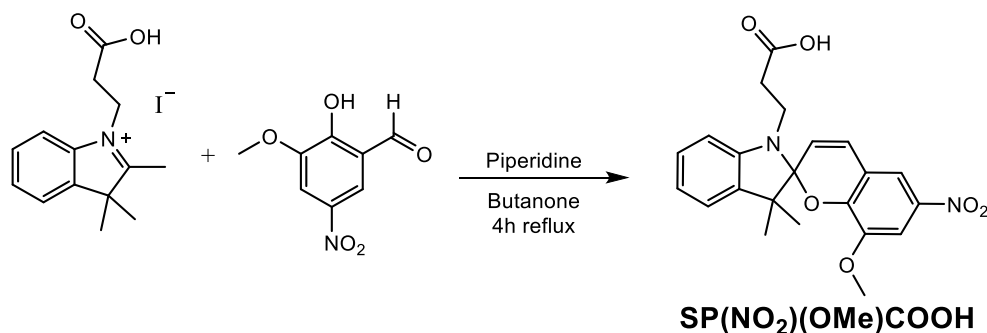


Figure 4.31 Synthèse de **SP(NO₂)(OMe)COOH**

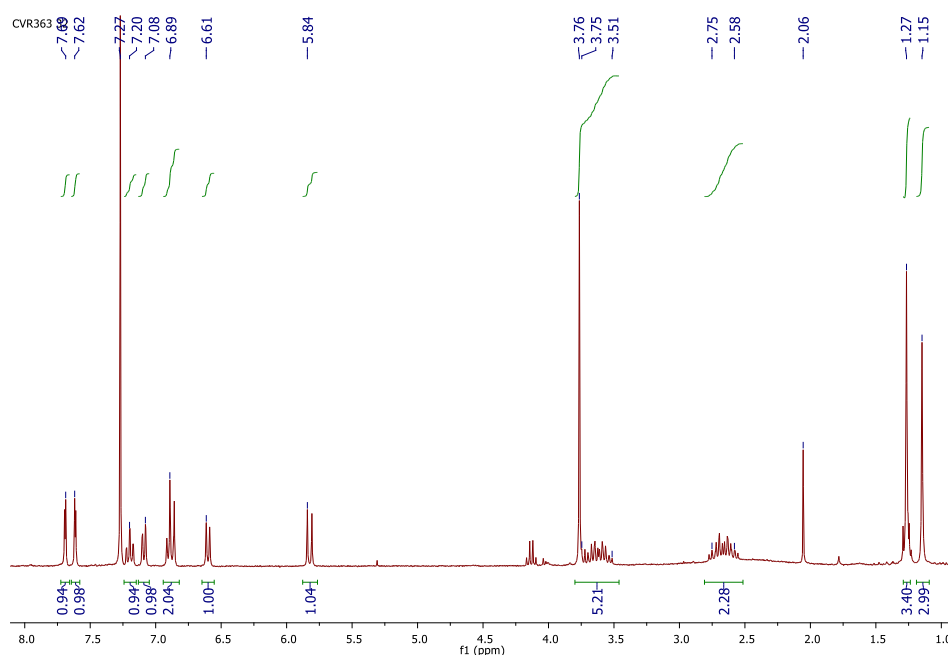


Figure 4.32 Spectre RMN ¹H de **SP(NO₂)(OMe)COOH** dans CDCl₃

II.2 Synthèses et caractérisation des assemblages AlMo₆-Spiro

La synthèse des trois POMs hybrides covalents AlMo₆-Spiro cibles a été effectuée par couplage peptidique entre le POM de type Anderson {AlMo₆(TRIS)} et les trois acides décrits ci-dessus. Malheureusement, la réaction impliquant l'acide **SP(NO₂)₂COOH** n'a pas pu être effectuée avec succès, la solubilité beaucoup plus faible de ce réactif dans les conditions de synthèse (solvant : acétonitrile) étant peut-être à l'origine de cet échec.

Ainsi, seules seront détaillées les réactions à partir des acides **SP(NO₂)(OMe)COOH** et **SP(Br)COOH**. Le mode opératoire du couplage est identique à celui décrit pour la synthèse de **AlMo₆-SN(Indo)** : la réaction est effectuée pendant 3 jours à 50°C dans l'acétonitrile en présence d'EEDQ. Le produit est ensuite précipité dans l'éther. Après deux nouveaux cycles de dissolution/précipitation, il est séché à l'air. Les rendements de ces couplages sont de 66 et 88% respectivement.

II.2.A Caractérisation de **AlMo₆-SPBr**

Le spectre RMN ¹H du composé obtenu permet de confirmer le couplage du POM et du spiropyrane (**Figure 4.33**). En plus des signaux du photochrome, le singulet large à 5,61 ppm est caractéristique du proton NH issu du couplage peptidique entre le POM et le spiropyrane. La comparaison des intégrations des signaux du photochrome et des contre-ions TBA⁺ confirme le greffage quantitatif du motif spiropyrane sur la plateforme inorganique.

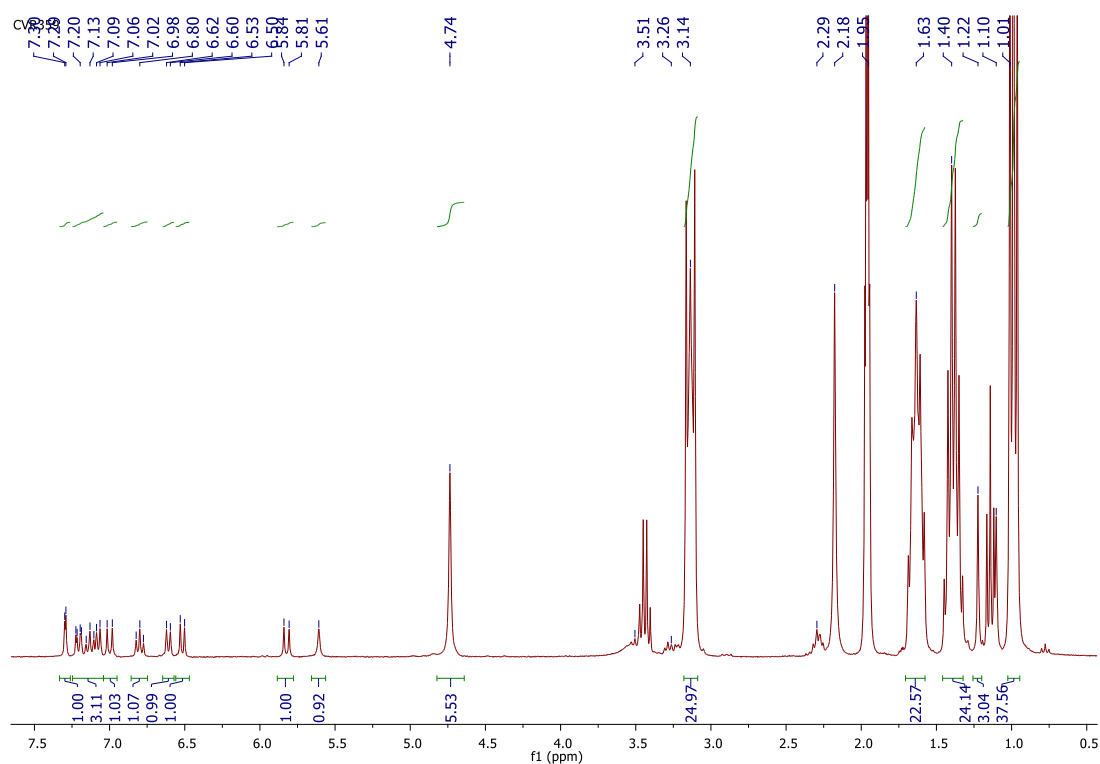
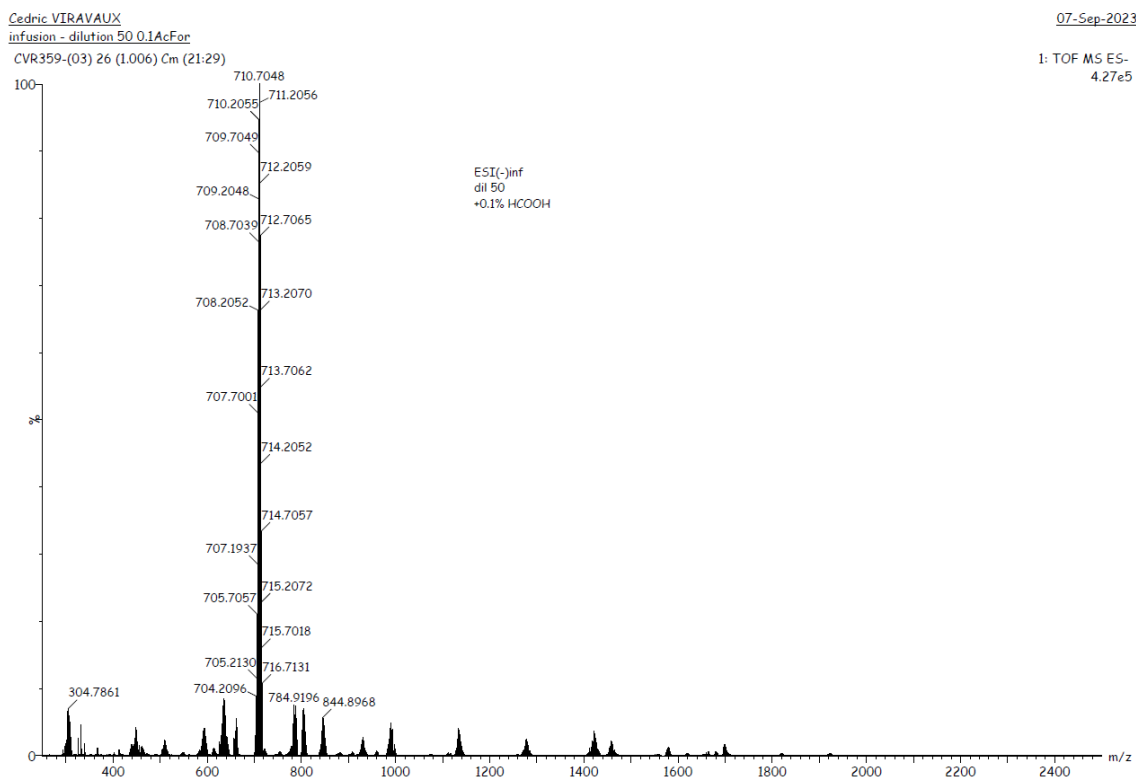


Figure 4.33 Spectre RMN ¹H (CD₃CN) de **AlMo₆-SPBr**

La partie anionique de l'assemblage a été analysée par spectrométrie de masse (ES/MS) en mode négatif (**Figures 4.34 et 4.35**). Le polyanion fonctionnalisé, noté [M]³⁻ a une masse molaire de 1456,08 g.mol⁻¹. Les adduits correspondants à [M+2H]⁻ et [M+TBA+H]⁻ sont observés à de hautes valeurs de m/z, respectivement 1458,10 et 1699,71. Cela confirme le greffage du photochrome sur le POM. Comme dans le cas du composé **AlMo₆-SN(Indo)**, les fortes tensions appliquées lors de l'enregistrement et la présence d'acide formique dans le milieu peuvent entraîner une modification du composé (réduction de Mo^{VI} et déshydratation) qui adopte alors une formule de type [M*] = [AlMo^VMo^{VI}O₁₈(OH){(OCH₂)₃CNHCO(C₂₀H₁₉NOBr)}]²⁻. Sur le spectre de masse, cela se traduit par l'observation de pics à m/z à 710,70, 1421,44 et 1463,75 qui peuvent être respectivement attribués à [M*]²⁻, [M*+H]⁻ et [M*+TBA]⁻.

Composition	Formule	Masse molaire théorique	Dénomination	m/z théorique	m/z expérimental
{POM} ³⁻	AlMo ₆ C ₂₅ H ₂₉ N ₂ O ₂₆ Br	1456,08	[M] ³⁻	485,36	/
{POM} ³⁻ +H ⁺ +H ⁺	AlMo ₆ C ₂₅ H ₃₁ N ₂ O ₂₆ Br	1458,10	[M+2H] ⁻	1458,10	1458,10
{POM} ³⁻ +TBA ⁺ +H ⁺	AlMo ₆ C ₄₁ H ₆₆ N ₃ O ₂₆ Br	1699,56	[M+TBA+H] ⁻	1699,56	1699,71
{POM*} ²⁻	AlMo ^V Mo ^{VI} ₅ C ₂₅ H ₂₇ N ₂ O ₂₄ Br	1422,30	[M*] ²⁻	711,15	710,70
{POM*} ²⁻ +H ⁺	AlMo ^V Mo ^{VI} ₅ C ₂₅ H ₂₈ N ₂ O ₂₄ Br	1423,01	[M+H] ⁻	1423,01	1421,44
{POM*} ²⁻ +TBA ⁺	AlMo ^V Mo ^{VI} ₅ C ₄₁ H ₆₃ N ₃ O ₂₄ Br	1664,54	[M+TBA] ⁻	1664,54	1463,75

Figure 4.34 Tableau récapitulatif des différents pics du spectre de masse et leurs attributions


 Figure 4.35 Spectre de masse (ES/MS) de l'hybride **AlMo₆-SPBr**

Complétant ces résultats, l'analyse élémentaire a permis de confirmer la formule (TBA)₃[AlMo₆O₁₈(OH)₃(OCH₂)₃CNHCO(C₂₀H₁₉NOBr)] pour le composé **AlMo₆-SPBr** (% cal. : C : 41,64 ; H : 6,61 ; N : 3,28 ; trouvé : C : 41,64 ; H : 6,95 ; N : 3,23).

Enfin, en comparant les spectres infrarouge de **SP(Br)COOH** et de **AlMo₆-SPBr**, on observe que la bande à 1700 cm⁻¹ attribuée à la liaison C=O de l'acide carboxylique du composé **SP(Br)COOH** est déplacée dans l'hybride à 1670 cm⁻¹, preuve du couplage du composé et de la transformation de cet acide en amide (**Figure 4.36**).

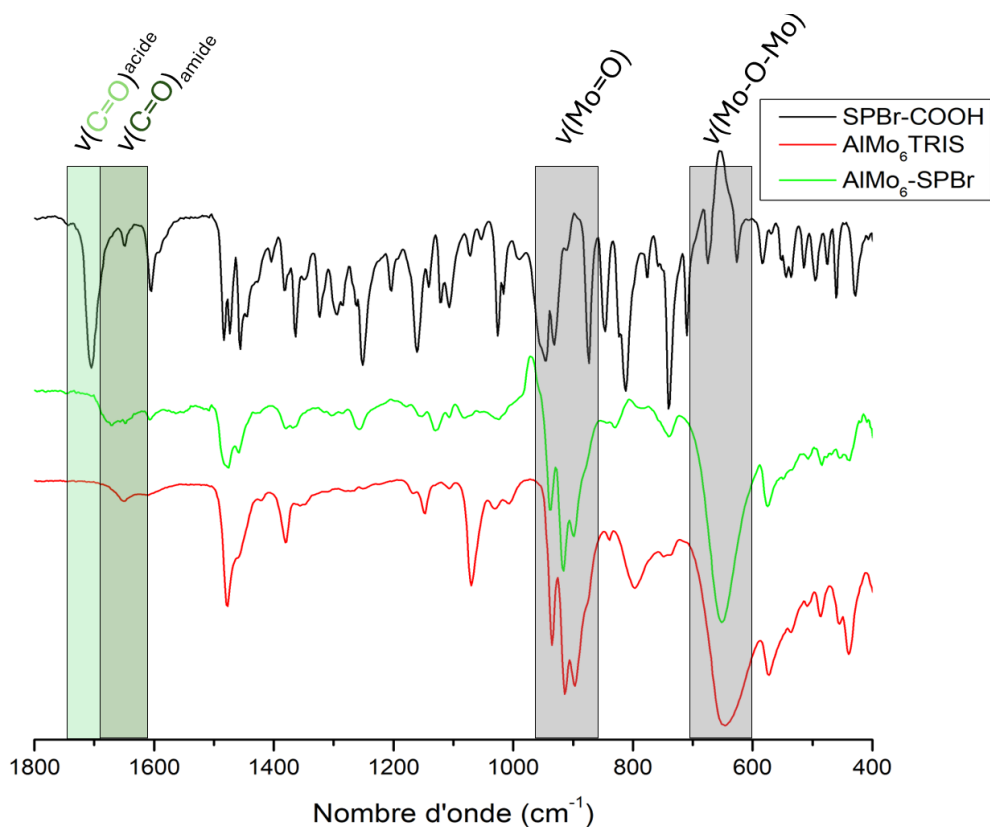
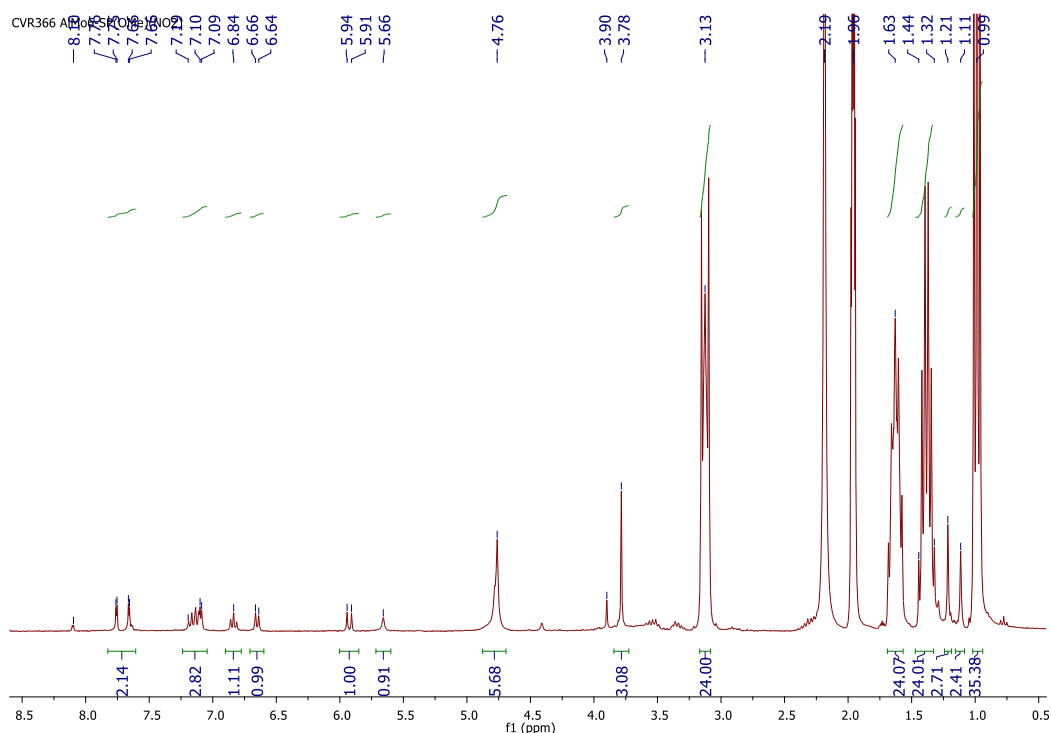


Figure 4.36 Spectres infrarouge des composés $AlMo_6(TRIS)$, $SP(Br)COOH$ et $AlMo_6-SPBr$.

II.2.B Caractérisation de $AlMo_6-SP(NO_2)(OMe)$

De manière identique au composé hybride $AlMo_6-SPBr$, $AlMo_6-SP(NO_2)(OMe)$ a été caractérisé par spectroscopies RMN et IR, spectrométrie de masse et analyse élémentaire. Le spectre RMN 1H (**Figure 4.37**) permet ainsi d'observer à 5,66 ppm le singulet large attribué au proton NH issu du couplage peptidique. De plus, la comparaison des intégrations des signaux des ions TBA^+ et celles des signaux du spiropyrane confirment le greffage quantitatif de la partie organique.


 Figure 4.37 Spectre RMN ^1H (CD_3CN) de $\text{AlMo}_6\text{-SP}(\text{NO}_2)(\text{OMe})$

L'analyse par spectrométrie de masse a permis une fois de plus de confirmer la nature du composé (**Figure 4.38 et 4.39**). Les pics à m/z 1455,54 et 1695,69 correspondent aux adduits $[\text{M}+2\text{H}]^-$, $[\text{M}+\text{TBA}+\text{H}]^-$ (M représentant la partie anionique) tandis que les massifs à m/z 709,24 et 1418,53 concordent respectivement avec les formes $[\text{M}^*]^{2-}$ et $[\text{M}^*+\text{H}]^-$ (M^* de formule $[\text{AlMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_5\text{O}_{18}(\text{OH})\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNHCO}(\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4)\}]^{2-}$ représentant le polyanion ayant subi une déshydratation et possédant un ion Mo(V)).

Les résultats d'analyse élémentaire confirment les résultats précédents (% cal. : C : 40,78 ; H : 6,43 ; N : 3,86 ; trouvé : C : 39,95 ; H : 5,90 ; N : 3,79) et la formule que nous proposons pour le composé $\text{AlMo}_6\text{-SP}(\text{NO}_2)(\text{OMe})$ est $(\text{TBA})_3[\text{AlMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_3\{(\text{OCH}_2)_3\text{CNHCO}(\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4)\}]$

Composition	Formule	Masse molaire théorique	Dénomination	m/z théorique	m/z expérimental
$\{\text{POM}\}^{3-}$	$\text{AlMo}_6\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_{29}$	1452,21	$[\text{M}]^{3-}$	484,07	/
$\{\text{POM}\}^{3-}+\text{H}^++\text{H}^+$	$\text{AlMo}_6\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{N}_3\text{O}_{29}$	1454,22	$[\text{M}+2\text{H}]^-$	1454,22	1455,54
$\{\text{POM}\}^{3-}+\text{TBA}^++\text{H}^+$	$\text{AlMo}_6\text{C}_{42}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_{29}$	1695,69	$[\text{M}+\text{TBA}+\text{H}]^-$	1695,69	1694,81
$\{\text{POM}^*\}^{2-}$	$\text{AlMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_5\text{C}_{26}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_{27}$	1418,19	$[\text{M}^*]^{2-}$	709,10	709,24
$\{\text{POM}^*\}^{2-}+\text{H}^+$	$\text{AlMo}^{\text{V}}\text{Mo}^{\text{VI}}_5\text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{N}_3\text{O}_{27}$	1419,20	$[\text{M}^*+\text{H}]^-$	1419,20	1418,53

 Figure 4.38 Tableau récapitulatif des différents pics du spectre de masse de $\text{AlMo}_6\text{-SP}(\text{NO}_2)(\text{OMe})$ et leurs attributions

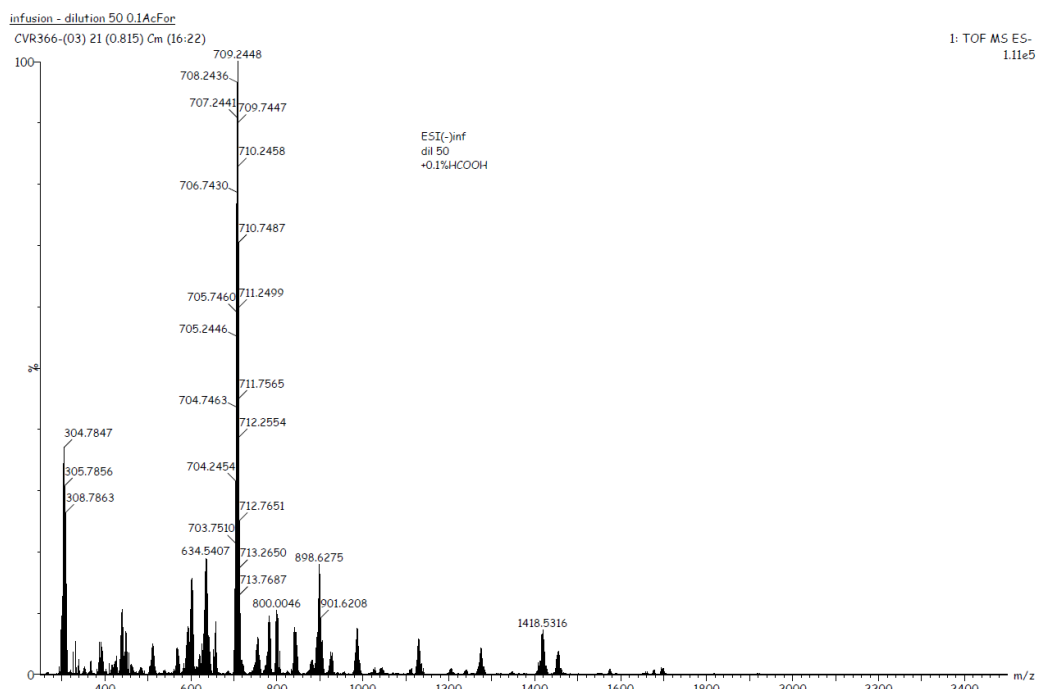


Figure 4.39 Spectre de masse (ES/MS) de l'hybride **AlMo₆-SP(NO₂)(OMe)**

Enfin, comme dans les cas précédents, les spectres infrarouge des composés **SP(NO₂)(OMe)COOH** et **AlMo₆-SP (NO₂)(OMe)** montrent un décalage de la bande de vibration $\nu(\text{C}=\text{O})$ de 1700 cm^{-1} à 1672 cm^{-1} , caractéristique de la transformation de l'acide carboxylique en amide (**Figure 4.40**).

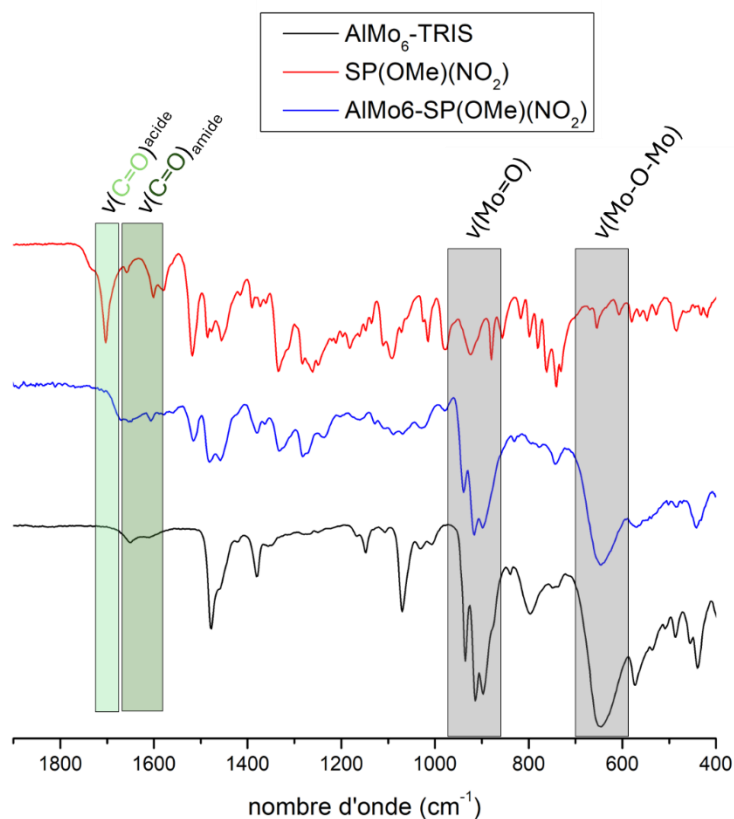


Figure 4.40 Spectres infrarouge des composés **AlMo₆(TRIS)**, **SP (NO₂)(OMe)COOH** et **AlMo₆-SP(NO₂)(OMe)**.

II.3 Propriétés optiques des composés organiques et des hybrides

Les deux précurseurs organiques dérivés de spiropyrane et les deux assemblages covalents POM-spiro **AIMo₆-SPBr** et **AIMo₆-SP(NO₂)(OMe)** ont été observés avant et après irradiation douce sous UV ($\lambda = 365$ nm, lampe de 6 W). Comme souvent à l'état solide, aucun des composés purement organiques ne semble présenter un changement significatif de couleur après 20 minutes d'irradiation (**Figure 4.41**). On note que le dérivé **SP(NO₂)(OMe)COOH** est initialement très coloré, indiquant la présence non négligeable de forme mérocyanine à l'état solide. Ceci est une première différence avec l'acide **SP(NO₂)COOH** (**Figure 4.1**) utilisé jusqu'alors dans les réactions de couplage avec différents POMs. En effet, **SP(NO₂)COOH**, dont la seule différence avec **SP(NO₂)(OMe)COOH** (**Figure 4.31**) est l'absence de groupement méthoxy, était isolé après synthèse sous la forme d'une poudre jaune.

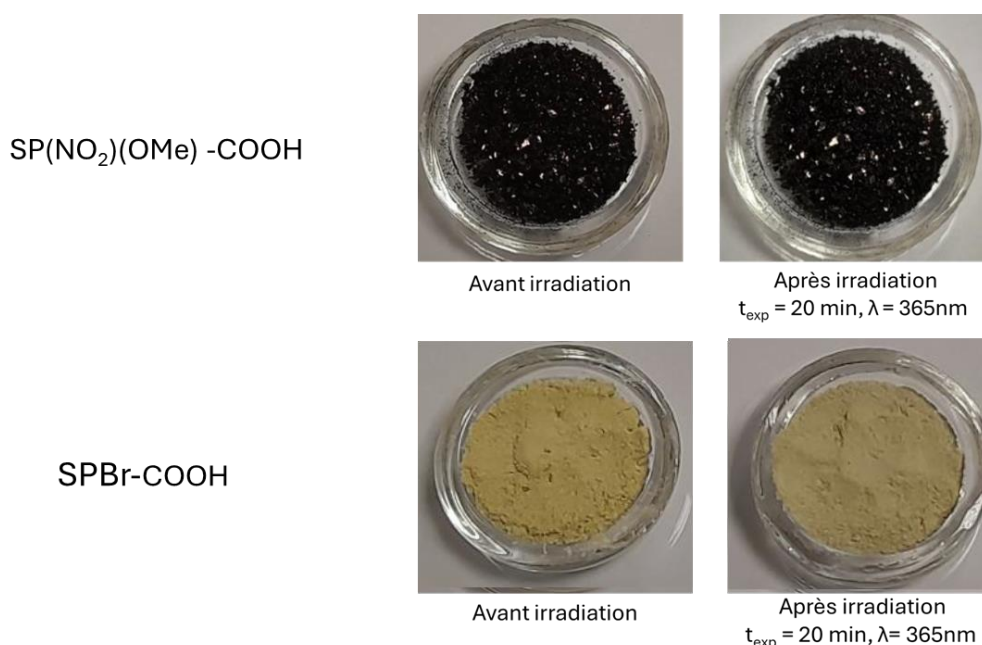


Figure 4.41 Photos des composés **SP(NO₂)(OMe)COOH** et **SP(Br)COOH** avant et après irradiation à 365 nm pendant 20 minutes.

Si l'on compare maintenant les couleurs des assemblages à celles des différents acides purs avant irradiation, on observe que la couleur du dérivé **AIMo₆-SPBr** se trouve être orange et plus intense que celle de **SP(Br)COOH** alors que dans le cas de **AIMo₆-SP(NO₂)(OMe)**, la situation est inversée, avec un composé plus clair que dans le cas de l'acide organique (**Figure 4.42**).

Les deux assemblages covalents ont également été irradiés à 365 nm. Le changement de couleur de **AIMo₆-SPBr** est assez faible, la poudre orangée s'assombrissant lorsqu'elle est irradiée pendant 20 min. Le contraste de coloration du composé **AIMo₆-SP(NO₂)(OMe)** est lui beaucoup plus marqué que pour le composé précédent, la poudre initialement violette

devenant bleue et sombre après irradiation pendant 20 min. On notera qu'après irradiation, les POMs hybrides retrouvent leur couleur initiale par retour thermique. Ces deux composés peuvent donc être considérés comme des photochromes à l'état solide à température ambiante.

La couleur bleue développée par **AlMo₆-SP(NO₂)(OMe)** sous irradiation UV témoigne bien d'une différence de comportement avec celui du POM hybride AlMo₆-SP(NO₂) obtenu précédemment au laboratoire. Celui-ci se colorait en violet sous irradiation UV. La présence additionnelle du groupement méthoxy dans **AlMo₆-SP(NO₂)(OMe)** est donc suffisante pour modifier significativement les propriétés optiques de tels assemblages POM-Spiro.

Ces résultats préliminaires encourageants sont à compléter par des mesures optiques plus poussées et quantitatives à l'IMN, ce qui n'a pu être fait à ce jour faute de temps. Il serait également nécessaire de trouver les conditions favorables à l'obtention de cristaux pour ces deux POMs hybrides. Cela permettrait de mieux comprendre les interactions intermoléculaires présentes au sein du matériau. Pour le dérivé **AlMo₆-SPBr**, il serait peut-être alors possible d'expliquer la couleur orange initiale observée alors que l'acide **SP(Br)COOH** est jaune pâle et que {AlMo₆(TRIS)} est blanc.



Figure 4.42 Photos des composés hybrides **AlMo₆-SP(NO₂)(OMe)** et **AlMo₆-SPBr** avant et après irradiation à 365 nm pendant 20 minutes.

III Perspectives et conclusion

Nos travaux ont porté sur la fonctionnalisation de spiropyrane et de spirooxazine dans le but de synthétiser de nouveaux systèmes photochromes à l'état solide et pouvant, dans certains cas, être activés et désactivés sous irradiation visible.

Ainsi, nous avons synthétisé avec succès trois composés de type spiropyrane fonctionnalisés par des groupements donneurs ou attracteurs. Le couplage du POM de type Anderson avec **SP(NO₂)₂COOH**, entièrement sous la forme MC n'a malheureusement pu être réalisé. De ce fait, une modification des conditions opératoires doit être réalisée pour favoriser cette réaction. Le POM hybride obtenu à partir de **SP(Br)COOH** présente, lui, un faible contraste de couleur avant et après irradiation UV mais sa couleur orange initiale, différente de la couleur de ses précurseurs, semble indiquer des interactions entre les deux entités. La résolution de la structure cristallographique de ce composé permettrait d'observer ces interactions. La molécule **SP(NO₂)(OMe)COOH**, a aussi pu être couplée avec le POM {AlMo₆(TRIS)}. L'assemblage résultant, même s'il est initialement violet, présente des propriétés de photochromisme à l'état solide avec un changement prononcé de couleur. Actuellement, une analyse plus complète des propriétés optiques de l'ensemble de ces systèmes est en cours à l'IMN afin d'analyser en particulier toutes les cinétiques de commutation.

Nous avons également synthétisé le composé organique **SN(Indo)COOH**, une nouvelle molécule de la famille des spironaphtoxazines et portant un groupement indoline. Lorsqu'il est couplé de façon covalente au POM de type Anderson {AlMo₆(TRIS)}, l'hybride obtenu montre des propriétés photochromiques à l'état solide et à température ambiante. Il est important de noter que la commutation se fait exclusivement et de façon réversible via des irradiations dans le visible (à 405 et 630 nm). Cette propriété a jusqu'ici été rarement observée, en particulier à l'état solide. Des études de cyclabilité sont en cours pour évaluer sa photo-fatigue. Cet hybride **AlMo₆-SN(Indo)** constitue donc un matériau particulièrement novateur. L'obtention d'un cation spironaphtoxazine contenant un groupement indoline permettrait de réaliser des assemblages ioniques avec différents POMs photo-activables sous irradiation dans le visible.

- (1) Kortekaas, L.; Browne, W. R. The Evolution of Spiropyran: Fundamentals and Progress of an Extraordinarily Versatile Photochrome. *Chem Soc Rev* **2019**, *48* (12), 3406–3424. <https://doi.org/10.1039/C9CS00203K>.
- (2) Keyvan Rad, J.; Balzade, Z.; Mahdavian, A. R. Spiropyran-Based Advanced Photoswitchable Materials: A Fascinating Pathway to the Future Stimuli-Responsive Devices. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2022**, *51*, 100487. <https://doi.org/10.1016/J.JPHOTOCHEMREV.2022.100487>.
- (3) Malkin, Y. N.; Krasieva, T. B.; Kuzmin, V. A. Quantitative Study of the Photostability of Spiroyrans. *J Photochem Photobiol A Chem* **1989**, *49* (1–2), 75–88. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(89\)87107-2](https://doi.org/10.1016/1010-6030(89)87107-2).
- (4) Bléger, D.; Hecht, S. Visible-Light-Activated Molecular Switches. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54* (39), 11338–11349. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201500628>.
- (5) Wu, N. M. W.; Ng, M.; Lam, W. H.; Wong, H. L.; Yam, V. W. W. Photochromic Heterocycle-Fused Thieno[3,2-b]Phosphole Oxides as Visible Light Switches without Sacrificing Photoswitching Efficiency. *J Am Chem Soc* **2017**, *139* (42), 15142–15150. https://doi.org/10.1021/JACS.7B08333/SUPPL_FILE/JA7B08333_SI_003.CIF.
- (6) Moriyama, N.; Abe, J. Negative Photochromic 3-Phenylperylene-Bridged Imidazole Dimer Offering Quantitative and Selective Bidirectional Photoisomerization with Visible and Near-Infrared Light. *J Am Chem Soc* **2023**, *145* (6), 3318–3322. https://doi.org/10.1021/JACS.2C13331/SUPPL_FILE/JA2C13331_SI_002.TXT.
- (7) Hatano, S.; Horino, T.; Tokita, A.; Oshima, T.; Abe, J. Unusual Negative Photochromism via a Short-Lived Imidazolyl Radical of 1,1'-Binaphthyl-Bridged Imidazole Dimer. *J Am Chem Soc* **2013**, *135* (8), 3164–3172. https://doi.org/10.1021/JA311344U/SUPPL_FILE/JA311344U_SI_003.PDF.
- (8) Bléger, D.; Schwarz, J.; Brouwer, A. M.; Hecht, S. O -Fluoroazobenzenes as Readily Synthesized Photoswitches Offering Nearly Quantitative Two-Way Isomerization with Visible Light. *J Am Chem Soc* **2012**, *134* (51), 20597–20600. https://doi.org/10.1021/JA310323Y/SUPPL_FILE/JA310323Y_SI_001.PDF.
- (9) Siewertsen, R.; Neumann, H.; Buchheim-Stehn, B.; Herges, R.; Näther, C.; Renth, F.; Temps, F. Highly Efficient Reversible Z-E Photoisomerization of a Bridged Azobenzene with Visible Light through Resolved S1(Nπ*) Absorption Bands. *J Am Chem Soc* **2009**, *131* (43), 15594–15595. https://doi.org/10.1021/JA906547D/SUPPL_FILE/JA906547D_SI_002.PDF.
- (10) Petermayer, C.; Thumser, S.; Kink, F.; Mayer, P.; Dube, H. Hemiindigo: Highly Bistable Photoswitching at the Biooptical Window. *J Am Chem Soc* **2017**, *139* (42), 15060–15067. https://doi.org/10.1021/JACS.7B07531/SUPPL_FILE/JA7B07531_SI_002.CIF.
- (11) Huang, C. Y.; Bonasera, A.; Hristov, L.; Garmshausen, Y.; Schmidt, B. M.; Jacquemin, D.; Hecht, S. N,N'-Disubstituted Indigos as Readily Available Red-Light Photoswitches with Tunable Thermal Half-Lives. *J Am Chem Soc* **2017**, *139* (42), 15205–15211. https://doi.org/10.1021/JACS.7B08726/SUPPL_FILE/JA7B08726_SI_002.CIF.
- (12) Jacquet, M.; Uriarte, L. M.; Lafolet, F.; Boggio-Pasqua, M.; Sliwa, M.; Loiseau, F.; Saint-Aman, E.; Cobo, S.; Royal, G. All Visible Light Switch Based on the Dimethyldihydropyrene Photochromic Core. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2020**, *11* (7), 2682–2688. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCLETT.0C00408/SUPPL_FILE/JZ0C00408_SI_001.PDF.
- (13) Fukaminato, T.; Hirose, T.; Doi, T.; Hazama, M.; Matsuda, K.; Irie, M. Molecular Design Strategy toward Diarylethenes That Photoswitch with Visible Light. *J Am Chem Soc* **2014**, *136* (49), 17145–17154. https://doi.org/10.1021/JA5090749/SUPPL_FILE/JA5090749_SI_001.PDF.
- (14) Mori, K.; Ishibashi, Y.; Matsuda, H.; Ito, S.; Nagasawa, Y.; Nakagawa, H.; Uchida, K.; Yokojima, S.; Nakamura, S.; Irie, M.; Miyasaka, H. One-Color Reversible Control of Photochromic Reactions in a Diarylethene Derivative: Three-Photon Cyclization and Two-Photon Cycloreversion by a near-Infrared Femtosecond Laser Pulse at 1.28 Mm. *J Am Chem Soc* **2011**, *133* (8), 2621–2625. https://doi.org/10.1021/JA108992T/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JA-2010-08992T_0009.GIF.

- (15) Yam, V. W. W.; Ko, C. C.; Wu, L. X.; Wong, K. M. C.; Cheung, K. K. Syntheses, Crystal Structure, and Photochromic Properties of Rhenium(I) Complexes Containing the Spiro-naphthoxazine Moiety. *Organometallics* **2000**, *19* (10), 1820–1822. https://doi.org/10.1021/OM991009G/SUPPL_FILE/OM991009G_S.PDF.
- (16) Wegener, M.; Hansen, M. J.; Driessen, A. J. M.; Szymanski, W.; Feringa, B. L. Photocontrol of Antibacterial Activity: Shifting from UV to Red Light Activation. *J Am Chem Soc* **2017**, *139* (49), 17979–17986. https://doi.org/10.1021/JACS.7B09281/ASSET/IMAGES/LARGE/JA-2017-09281U_0006.JPEG.
- (17) Hong, P.; Liu, J.; Qin, K. X.; Tian, R.; Peng, L. Y.; Su, Y. S.; Gan, Z.; Yu, X. X.; Ye, L.; Zhu, M. Q.; Li, C. Towards Optical Information Recording: A Robust Visible-Light-Driven Molecular Photoswitch with the Ring-Closure Reaction Yield Exceeding 96.3%. *Angewandte Chemie International Edition* **2024**, *63* (8), e202316706. <https://doi.org/10.1002/ANIE.202316706>.
- (18) Heiligman-Rim, R.; Hirshberg, Y.; Fischer, E. 29. Photochromism in Some Spiropyrans. Part III. The Extent of Phototransformation. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1961**, No. 0, 156–163. <https://doi.org/10.1039/JR9610000156>.
- (19) Hirshberg, Y.; Fischer, E. Photochromism and Reversible Multiple Internal Transitions in Some Spiropyrans at Low Temperatures. Part II. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1954**, No. 0, 3129–3137. <https://doi.org/10.1039/JR9540003129>.
- (20) Hirshberg, Y.; Fischer, E. Photochromism and Reversible Multiple Internal Transitions in Some Spiropyrans at Low Temperatures. Part I. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1954**, No. 0, 297–303. <https://doi.org/10.1039/JR9540000297>.
- (21) Hirshberg, Y. Reversible Formation and Eradication of Colors by Irradiation at Low Temperatures. A Photochemical Memory Model. *J Am Chem Soc* **1956**, *78* (10), 2304–2312. https://doi.org/10.1021/JA01591A075/ASSET/JA01591A075.FP.PNG_V03.
- (22) Deligeorgiev, T.; Minkovska, S.; Jejiakova, B.; Rakovsky, S. Synthesis of Photochromic Chelating Spiro-naphthoxazines. *Dyes and Pigments* **2002**, *53* (2), 101–108. [https://doi.org/10.1016/S0143-7208\(02\)00008-6](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(02)00008-6).
- (23) Xiong, Y.; Vargas Jentzsch, A.; Osterrieth, J. W. M.; Sezgin, E.; Sazanovich, I. V.; Reglinski, K.; Galiani, S.; Parker, A. W.; Eggeling, C.; Anderson, H. L. Spiro-naphthoxazine Switchable Dyes for Biological Imaging. *Chem Sci* **2018**, *9* (11), 3029–3040. <https://doi.org/10.1039/C8SC00130H>.
- (24) Wilkinson, F.; Hopley, J.; Naftaly, M. Photochromism of Spiro-Naphthoxazines: Molar Absorption Coefficients and Quantum Efficiencies. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1992**, *88* (11), 1511–1517. <https://doi.org/10.1039/FT9928801511>.
- (25) Fedorova, E. V.; Rybakov, V. B.; Senyavin, V. M.; Anisimov, A. V.; Aslanov, L. A. Synthesis and Structure of Oxovanadium(IV) Complexes [VO(Acac)₂] and [VO(Sal:L-Alanine)(H₂O)]. *Crystallography Reports* **2005**, *50* (2), 224–229. <https://doi.org/10.1134/1.1887896/METRICS>.
- (26) Di Nunzio, M. R.; Gentili, P. L.; Romani, A.; Favaro, G. Photochromic, Thermo-chromic, and Fluorescent Spirooxazines and Naphthopyrans: A Spectrokinetic and Thermodynamic Study. *ChemPhysChem* **2008**, *9* (5), 768–775. <https://doi.org/10.1002/CPHC.200700789>.
- (27) Pang, M. L.; Zhang, H. J.; Liu, P. P.; Zou, Z. H.; Han, J.; Meng, J. Ben. One-Pot Synthesis of Photochromic-Amino-Substituted Spirooxazines from 1-Nitroso-2-Naphthol Chelate and Indoline Base. *Synthesis (Stuttg)* **2010**, *2010* (20), 3418–3422. <https://doi.org/10.1055/S-0030-1258197>.
- (28) Pattaweepaiboon, S.; Nanok, T.; Kaewchangwat, N.; Suttisintong, K.; Sirisaksoontorn, W. Colorimetric Detection of Hg²⁺ and CH₃Hg⁺ by a Novel Spirooxazine Derivative as a Highly Sensitive and Selective Probe. *Dyes and Pigments* **2021**, *186*, 108996. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2020.108996>.

- (29) Zhou, Y.; Pang, M.; Li, J.; Li, H. Synthesis and Photochromic Properties of Novel Spiro[Indoline-Quinoline]Oxazine Derivatives. *Dyes and Pigments* **2014**, *105*, 130–136. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2014.02.006>.
- (30) Kost, A. N.; Stankevichus, A. P.; Zhukauskaite, L. N.; Shulyakene, I. I. Nitrosophenols and Their Rearrangement Products - IV. 6-Methyl-3-Cyano-2-Pyridylacrylic Acids. *Chem Heterocycl Compd (N Y)* **1971**, *7* (4), 474–479. <https://doi.org/10.1007/BF00471488/METRICS>.
- (31) Pattaweepai boon, S.; Foytong, W.; Phiomphu, N.; Nanok, T.; Kaewchangwat, N.; Suttisintong, K.; Sirisaksoontorn, W. Spirooxazine-Based Dual-Sensing Probe for Colorimetric Detection of Cu²⁺ and Fe³⁺ and Its Application in Drinking Water and Rice Quality Monitoring. *ACS Omega* **2022**, *7* (22), 18671–18680. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01353>.
- (32) Fissi, A.; Pieroni, O.; Ruggeri, G.; Ciarde, F. *Photoresponsive Polymers. Photomodulation of the Macromolecular Structure in Poly(L-Lysine) Containing Spiropyran Units*; 1996; Vol. 28.
- (33) Ai, H.; Wang, Y.; Li, B.; Wu, L. Synthesis and Characterization of Single-Side Organically Grafted Anderson-Type Polyoxometalates. *Eur J Inorg Chem* **2014**, *2014* (17), 2766–2772. <https://doi.org/10.1002/EJIC.201301596>.
- (34) Shivaiah, V.; Das, S. K. Supramolecular Assembly Based on a Heteropolyanion: Synthesis and Crystal Structure of Na₃(H₂O)₆[Al(OH)₆Mo₆O₁₈]·2H₂O. *Journal of Chemical Sciences* **2005**, *117* (3), 227–233. <https://doi.org/10.1007/BF02709291/METRICS>.
- (35) Hakouk, K.; Oms, O.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Saad, A.; Mialane, P.; El Bekkachi, H.; Jobic, S.; Deniard, P.; Dessapt, R. New Photoresponsive Charge-Transfer Spiropyran/Polyoxometalate Assemblies with Highly Tunable Optical Properties. *J Mater Chem C Mater* **2014**, *2* (9), 1628–1641. <https://doi.org/10.1039/C3TC31992J>.
- (36) Saad, A.; Oms, O.; Dolbecq, A.; Menet, C.; Dessapt, R.; Serier-Brault, H.; Allard, E.; Baczeko, K.; Mialane, P. A High Fatigue Resistant, Photoswitchable Fluorescent Spiropyran–Polyoxometalate–BODIPY Single-Molecule. *Chemical Communications* **2015**, *51* (89), 16088–16091. <https://doi.org/10.1039/C5CC06217A>.
- (37) Chu, Y.; Saad, A.; Yin, P.; Wu, J.; Oms, O.; Dolbecq, A.; Mialane, P.; Liu, T. Light- and Solvent-Controlled Self-Assembly Behavior of Spiropyran–Polyoxometalate–Alkyl Hybrid Molecules. *Chemistry – A European Journal* **2016**, *22* (33), 11756–11762. <https://doi.org/10.1002/CHEM.201601173>.
- (38) Oms, O.; Hakouk, K.; Dessapt, R.; Deniard, P.; Jobic, S.; Dolbecq, A.; Palacin, T.; Nadjo, L.; Keita, B.; Marrot, J.; Mialane, P. Photo- and Electrochromic Properties of Covalently Connected Symmetrical and Unsymmetrical Spiropyran–Polyoxometalate Dyads. *Chemical Communications* **2012**, *48* (99), 12103–12105. <https://doi.org/10.1039/C2CC35376H>.
- (39) Boulmier, A.; Vacher, A.; Zang, D.; Yang, S.; Saad, A.; Marrot, J.; Oms, O.; Mialane, P.; Ledoux, I.; Ruhlmann, L.; Lorcy, D.; Dolbecq, A. Anderson-Type Polyoxometalates Functionalized by Tetrathiafulvalene Groups: Synthesis, Electrochemical Studies, and NLO Properties. *Inorg Chem* **2018**, *57* (7), 3742–3752. https://doi.org/10.1021/ACS.INORGCHEM.7B02976/SUPPL_FILE/IC7B02976_SI_001.PDF.
- (40) Dridi, H.; Boulmier, A.; Bolle, P.; Dolbecq, A.; Rebilly, J. N.; Banse, F.; Ruhlmann, L.; Serier-Brault, H.; Dessapt, R.; Mialane, P.; Oms, O. Directing the Solid-State Photochromic and Luminescent Behaviors of Spiromolecules with Dawson and Anderson Polyoxometalate Units. *J Mater Chem C Mater* **2020**, *8* (2), 637–649. <https://doi.org/10.1039/C9TC05906G>.
- (41) Saad, A.; Oms, O.; Marrot, J.; Dolbecq, A.; Hakouk, K.; El Bekkachi, H.; Jobic, S.; Deniard, P.; Dessapt, R.; Garrot, D.; Boukheddaden, K.; Liu, R.; Zhang, G.; Keita, B.; Mialane, P. Design and Optical Investigations of a Spironaphthoxazine/Polyoxometalate/Spiropyran Triad. *J Mater Chem C Mater* **2014**, *2* (24), 4748–4758. <https://doi.org/10.1039/C4TC00378K>.

- (42) Wilson, E. F.; Miras, H. N.; Rosnes, M. H.; Cronin, L. Real-Time Observation of the Self-Assembly of Hybrid Polyoxometalates Using Mass Spectrometry. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50* (16), 3720–3724. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201006938>.
- (43) Mandal, M.; Banik, D.; Karak, A.; Manna, S. K.; Mahapatra, A. K. Spiropyran-Merocyanine Based Photochromic Fluorescent Probes: Design, Synthesis, and Applications. *ACS Omega* **2022**, *7* (42), 36988–37007. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.2C04969/ASSET/IMAGES/LARGE/AO2C04969_0029.JPEG.
- (44) Berkovic, G.; Krongauz, V.; Weiss, V. Spiroyrans and Spirooxazines for Memories and Switches. *Chem Rev* **2000**, *100* (5), 1741–1753. https://doi.org/10.1021/CR9800715/ASSET/CR9800715.FP.PNG_V03.
- (45) Chibisov, A. K.; Görner, H. Photoprocesses in Spiropyran-Derived Merocyanines. *Journal of Physical Chemistry A* **1997**, *101* (24), 4305–4312. <https://doi.org/10.1021/JP962569L/ASSET/IMAGES/LARGE/JP962569LH00001.JPEG>.
- (46) Balmond, E. I.; Tautges, B. K.; Faulkner, A. L.; Or, V. W.; Hodur, B. M.; Shaw, J. T.; Louie, A. Y. Comparative Evaluation of Substituent Effect on the Photochromic Properties of Spiroyrans and Spirooxazines. *Journal of Organic Chemistry* **2016**, *81* (19), 8744–8758. https://doi.org/10.1021/ACS.JOC.6B01193/SUPPL_FILE/JO6B01193_SI_001.PDF.
- (47) Nadir, N.; Wahid, Z.; Zainuddin, M. T.; Mohamed Islam, N. Z. Photochromic Behavior of Spiroyrans: The Effect of Substituent. *Adv Mat Res* **2014**, *925*, 323–328. <https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/AMR.925.323>.
- (48) Satoh, T.; Sumaru, K.; Takagi, T.; Takai, K.; Kanamori, T. Isomerization of Spirobenzopyrans Bearing Electron-Donating and Electron-Withdrawing Groups in Acidic Aqueous Solutions. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13* (16), 7322–7329. <https://doi.org/10.1039/C0CP01989E>.
- (49) Sheng, Y.; Leszczynski, J.; Garcia, A. A.; Rosario, R.; Gust, D.; Springer, J. Comprehensive Theoretical Study of the Conversion Reactions of Spiroyrans: Substituent and Solvent Effects. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (41), 16233–16243. https://doi.org/10.1021/JP0488867/SUPPL_FILE/JP0488867SI20040623_015926.PDF.
- (50) Brüchner, O.; Reichenbach, T.; Sommer, M.; Walter, M. Substituent Correlations Characterized by Hammett Constants in the Spiropyran-Merocyanine Transition. *Journal of Physical Chemistry A* **2017**, *121* (13), 2683–2687. https://doi.org/10.1021/ACS.JPCA.7B01248/SUPPL_FILE/JP7B01248_SI_001.PDF.
- (51) Minkin, V. I. Photo-, Thermo-, Solvato-, and Electrochromic Spiroheterocyclic Compounds. *Chem Rev* **2004**, *104* (5), 2751–2776. <https://doi.org/10.1021/CR020088U/ASSET/IMAGES/MEDIUM/CR020088UH00027.GIF>.
- (52) Swansburg, S.; Buncel, E.; Lemieux, R. P. Thermal Racemization of Substituted Indolinobenzospiroyrans: Evidence of Competing Polar and Nonpolar Mechanisms. *J Am Chem Soc* **2000**, *122* (28), 6594–6600. <https://doi.org/10.1021/JA0001613/ASSET/IMAGES/LARGE/JA0001613H00005.JPEG>.
- (53) Bazzan, I.; Bolle, P.; Oms, O.; Salmi, H.; Aubry-Barroca, N.; Dolbecq, A.; Serier-Brault, H.; Dessapt, R.; Roger, P.; Mialane, P. The Design of New Photochromic Polymers Incorporating Covalently or Ionically Linked Spiropyran/Polyoxometalate Hybrids. *J Mater Chem C Mater* **2017**, *5* (25), 6343–6351. <https://doi.org/10.1039/C7TC01296A>.
- (54) Willner, I.; Blonder, R.; Dagan, A. Application of Photoisomerizable Antigenic Monolayer Electrodes as Reversible Amperometric Immunosensors. *J Am Chem Soc* **1994**, *116* (20), 9365–9366. https://doi.org/10.1021/JA00099A078/ASSET/JA00099A078.FP.PNG_V03.
- (55) Katz, E.; Willner, B.; Willner, I. Light-Controlled Electron Transfer Reactions at Photoisomerizable Monolayer Electrodes by Means of Electrostatic Interactions: Active Interfaces for the Amperometric Transduction of Recorded Optical Signals. *Biosens Bioelectron* **1997**, *12* (8), 703–719. [https://doi.org/10.1016/S0956-5663\(97\)00038-9](https://doi.org/10.1016/S0956-5663(97)00038-9).
- (56) Bletz, M.; Pfeifer-Fukumura, U.; Kolb, U.; Baumann, W. Ground- and First-Excited-Singlet-State Electric Dipole Moments of Some Photochromic Spirobenzopyrans in Their Spiropyran and Merocyanine Form. *Journal of*

- Physical Chemistry A* **2002**, *106* (10), 2232–2236.
<https://doi.org/10.1021/JP012562Q/ASSET/IMAGES/LARGE/JP012562QF00004.JPEG>.
- (57) Buback, J.; Kullmann, M.; Langhojer, F.; Nuernberger, P.; Schmidt, R.; Würthner, F.; Brixner, T. Ultrafast Bidirectional Photoswitching of a Spiropyran. *J Am Chem Soc* **2010**, *132* (46), 16510–16519. https://doi.org/10.1021/JA1062746/ASSET/IMAGES/MEDIUM/JA-2010-062746_0012.GIF.
- (58) Hogley, J.; Pfeifer-Fukumura, U.; Bletz, M.; Asahi, T.; Masuhara, H.; Fukumura, H. Ultrafast Photo-Dynamics of a Reversible Photochromic Spiropyran. *Journal of Physical Chemistry A* **2002**, *106* (10), 2265–2270. <https://doi.org/10.1021/JP012564A/ASSET/IMAGES/LARGE/JP012564AF00007.JPEG>.
- (59) Abdullah, A.; Nevell, T. G.; Sammes, P. G.; Roxburgh, C. J. Unusual Thermo(Photo)Chromic Properties of Some Mononitro- and Dinitro- Substituted 3'-Alkyl Indolospirobenzopyrans. *Dyes and Pigments* **2015**, *121*, 57–72. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2015.04.027>.
- (60) Zhang, Y.; Ren, B.; Yang, F.; Cai, Y.; Chen, H.; Wang, T.; Feng, Z.; Tang, J.; Xu, J.; Zheng, J. Micellar-Incorporated Hydrogels with Highly Tough, Mechanoresponsive, and Self-Recovery Properties for Strain-Induced Color Sensors. *J Mater Chem C Mater* **2018**, *6* (43), 11536–11551. <https://doi.org/10.1039/C8TC03914C>.

Conclusion Générale

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont porté sur le développement de matériaux à base de POMs aux propriétés optiques fonctionnelles. Nos recherches se sont articulées autour de deux axes de recherches principaux.

Le premier était dédié à la synthèse de composites luminescents à double émissions pour la détection, ceux-ci ont été obtenus par association de polyoxométallates et de Metal-Organic-Frameworks. L'application visée pour ces matériaux était celle de thermomètre luminescent. Ainsi, deux familles de matériaux composites fonctionnels ont été synthétisées en incorporant le POM {EuW₁₀} dans le MOF Tb-TATB puis dans le MOF ZIF-8². Les premiers ont été obtenus par imprégnation en milieu aqueux du MOF Tb-TATB en présence de POM {EuW₁₀}. Il a été possible d'optimiser le taux d'imprégnation de ces POM@MOF en ajustant les conditions de synthèse. Dans ces composites, le POM {EuW₁₀} ainsi que les ions terbium du MOF agissent tous deux comme sondes luminescentes. Une étude par spectroscopie de luminescence a permis de mettre en évidence les propriétés de détection ratiométrique de la température de ce matériau. Le composite le plus performant a pu montrer une excellente sensibilité thermique de 2,68%.K⁻¹ et ce à température ambiante. Un transfert d'énergie entre le POM et le MOF a été mis en évidence expérimentalement et a pu dans un second temps être rationalisé via des calculs théoriques. Ces derniers ont permis de proposer des positions préférentielles du POM dans la matrice, proche des centres métalliques Tb³⁺ du MOF, rendant possible le transfert d'énergie observé.

La seconde famille de POM@MOF synthétisée a quant à elle été obtenue par formation du MOF ZIF-8² en présence des mêmes sondes luminescentes {EuW₁₀} ainsi que de Carbon Dots. Les CDots considérés présentent une luminescence bleue ou verte, respectivement, et ont servi de seconde sonde luminescente au sein de ce composite, remplaçant ainsi les ions Tb³⁺, coûteux, par ces nanoparticules obtenues à partir de composés commerciaux courants (acide citrique, urée...). Le composite luminescent obtenu à partir de CDots émettant dans le vert s'est révélé le plus sensible avec un maximum de 1,4%.K⁻¹ de sensibilité thermique à 80°C. Plus intéressant encore, le taux de terre rare dans ce composé est 200 fois inférieur à celui du EuW₁₀@Tb-TATB, permettant de mettre en évidence qu'il est possible de synthétiser des matériaux luminescents performants reposant sur moins de terres rares.

Au-delà de la détection de température, tirer parti de la nature poreuse des MOFs pour former des composites pour la détection de composés volatiles ou d'espèces chimiques en solution est une évolution naturelle des résultats présentés ainsi qu'une perspective très intéressante. Elle demande néanmoins de préparer un système structurellement robuste et dont les sondes ont été préalablement choisies pour leur sensibilité à l'analyte ciblé. Dans cette optique, le POM {EuW₁₀} pourrait alors être utile notamment pour la détection des ions Cu²⁺ ou du toluène. Le choix du MOF s'en trouve néanmoins réduit car, de façon générale, les MOFs

Conclusion Générale

les plus robustes sont souvent les moins poreux, et inversement. Dans cette optique, l'utilisation d'un MOF de type UiO-66 « hierachically porous » ou de type UiO-67 présentant une densité importante de défauts de ligands pourrait permettre la synthèse de matrices où le POM pourrait être incorporé, pour la mise au point de systèmes sensibles et résistants à la fois.

Le second axe de recherche présenté dans ce manuscrit couvre l'association covalente et ionique de photochromes organiques et de polyoxométallates. Le centre d'attention de cet axe était l'utilisation de nouveaux photochromes fonctionnalisés afin d'obtenir, à l'état solide, des hybrides aux propriétés photochromiques nouvelles par rapport à celles développées par notre équipe dans le passé.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au développement d'une nouvelle famille d'hybrides dont les composantes interagissent ioniquement. Ces composés, basés sur le photochrome négatif SPPy⁺, ont été synthétisés par simple échange de contre-ions. Quatre composés de cette famille ont été isolés et caractérisés. Le premier, SPPy-[W₆O₁₉], possède des propriétés photochromes mais le contraste optique est assez faible, ce qui peut être attribué à la présence résiduelle de forme colorée du SPPy⁺ dans l'assemblage. Un second composé, SPPy-[PW₁₂O₄₀], a été synthétisé suivant le même mode opératoire que SPPy-[W₆O₁₉]. Celui-ci, très coloré, ne présente malheureusement pas de propriétés photochromiques, soulignant l'impact du POM sur les propriétés d'un tel assemblage. Enfin, deux hybrides incorporant le POM {Mo₈O₂₆} ont été synthétisés. Lorsque la synthèse est effectuée à 50°C, l'hybride obtenu contient 2 cations SPPy⁺ pour un POM et est très coloré, mais ne se décolore pas sous irradiation dans le visible. Le second hybride, synthétisé dans des conditions analogues mais à 0°C comporte lui 4 cations SPPy⁺ pour un POM. Sa couleur est beaucoup plus claire et ce dernier peut être coloré sous irradiation UV et complètement décoloré lorsqu'exposé à la lumière du soleil. Le contraste optique caractérisant (SPPy)₄-[Mo₈O₂₆] est ainsi bien supérieur à celui caractérisant SPPy-[W₆O₁₉]. Il est à noter que ces deux hybrides se recolorent thermiquement vers un rose clair après décoloration, se comportant donc comme des systèmes photochromes négatifs. Ainsi, non seulement la nature du POM mais également les conditions de synthèse ont un impact direct sur les propriétés des hybrides obtenus.

Dans un second temps, nos efforts se sont portés sur le greffage covalent de molécules « spiro » fonctionnalisées sur des plateformes POM de type Anderson. Un nouveau composé organique SN(indo)COOH, basé sur une spironaphtoxazine possédant un groupement indoline, a été synthétisé. Cette molécule n'ayant jamais été décrite dans la littérature, plusieurs chemins synthétiques ont été explorés avant d'obtenir un composé pur. De plus, une étude spectroscopique complète de cette espèce par RMN et UV-vis a été conduite. Comme souvent observé pour ce type de composé organique, celui-ci est photochrome en solution mais non-photochrome à l'état solide. Pour tenter de pallier à ce manque, le composé SN(indo)COOH a

Conclusion Générale

été couplé au POM $\{AlMo_6\}$ via un groupement tris(hydroxyméthyl)aminométhane (TRIS). Le composé obtenu présente effectivement un comportement photochrome en phase solide, et pour la première fois dans cette famille de composés, l'ouverture et la fermeture du cycle du groupement spiro sont toutes les deux activables sous irradiation visible.

Trois autres espèces organiques de type spiropyrane fonctionnalisé, $SP(Br)COOH$, $SP(NO_2)_2COOH$ et $SP(NO_2)(OMe)COOH$ respectivement, ont également été étudiées, le composé $SP(Br)COOH$ n'ayant à notre connaissance pas été décrit dans la littérature auparavant. Des tentatives de couplage avec la même plateforme POM que ci-dessus ont été effectuées et les composés $AlMo_6-SP(Br)$ et $AlMo_6-SP(NO_2)(OMe)$ ont pu être obtenus avec succès. Les entités organiques constituant ces deux composés présentent un comportement photochrome à l'état solide inobservable lorsque celles-ci ne sont pas couplées au polyoxométallate. L'étude cinétique des processus de coloration/décoloration des espèces $AlMo_6-SPBr$ et $AlMo_6-SP(NO_2)(OMe)$ doivent être conduites prochainement à Nantes par Rémi Dessapt. Le couplage du fragment $SP(NO_2)_2COOH$ au POM $\{AlMo_6\}$ est actuellement à l'étude à l'Institut Lavoisier de Versailles. Par ailleurs, le couplage de ces entités spiropyranes acides à la plateforme de type Anderson $\{MnMo_6\}$ doit être mené afin de déterminer l'impact de la nature du POM – et plus précisément de l'atome central constituant l'anion Anderson – sur les propriétés optiques de ces assemblages. Par ailleurs, nous travaillons encore à la synthèse de l'entité activable dans le visible $AlMo_6-SN(indo)COOH$ et plus particulièrement du précurseur original $SN(indo)COOH$ dont nous cherchons à augmenter le rendement. Enfin, des travaux concernant la méthylation du fragment $SN(indo)$ constituant ces molécules devront être entrepris, l'obtention de tels fragments organiques cationiques ouvrant la voie à l'obtention de systèmes $POM^- / SN(indo)^+$ photochromes de type hybrides ioniques activables dans le visible.

Annexe I : Modes opératoires

Synthèses du Chapitre II

Na₉[EuW₁₀O₃₆].32H₂O (EuW₁₀)

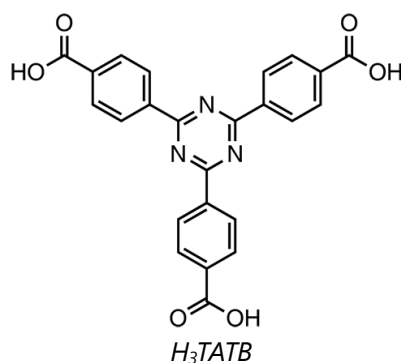
Le mode opératoire pour l'obtention de ce polyoxométallate est identique à celui décrit par M. Sugeta et T. Yamase en 1993¹. 2,075 g de tungstate de sodium dihydraté Na₂WO₄.2H₂O (6,29 mmol) ont été dissous dans 5 mL d'eau et le pH de la solution a été ajusté à 7,3 avec de l'acide acétique pur. La solution a ensuite été chauffée à 80°C. Après 30 minutes, une solution contenant 0,275 g (0,616 mmol) de nitrate d'euporium (III) hexahydraté Eu(NO₃)₃.6H₂O dans 0,5 mL d'eau a été ajoutée au goutte à goutte. Après 30 minutes d'agitation supplémentaire à 80°C la solution a été ramenée à température ambiante et laissée évaporer. Après 24h, 1,21 g de larges cristaux de Na₉[EuW₁₀O₃₆].32H₂O (0,363 mmol) ont pu être récupérés, lavés avec de l'eau distillée froide, et séchés. Rendement : 59%.

IR (ATR) ; ν (cm⁻¹) : 3373 (s, br), 1642 (s, br), 1410 (m), 967 (w), 922 (s), 830 (s), 777 (m), 689 (m), 576 (w), 529 (w, br) 406 (m).

MOF Tb-TATB

Suivant la synthèse rapportée par Y. Park², 30 mg de nitrate de terbium pentahydraté Tb(NO₃)₃.5H₂O (69 μmol) et 10 mg d'acide 4,4',4''-s-trizaine-2,4,6 triyltribenzoïque (noté H₃TATB) (22,7 μmol) ont été dissous dans un mélange de 2,5 mL de DMA (Diméthylacétamide)/Méthanol/Eau (2,0/0,4/0,1 mL respectivement) à température ambiante. Le mélange réactionnel a ensuite été transféré dans un réacteur en téflon pour synthèse solvothermale et chauffé à 105°C pendant 2 jours. Après retour à température ambiante, les cristaux du MOF Tb-TATB obtenus ont ensuite été rincés à l'éthanol puis séchés permettant d'obtenir en moyenne 5mg de [Tb₁₆(TATB)₁₆(DMA)₂₄].91DMA.108H₂O (n = 0,23 μmol). Rendement 1%.

IR (ATR) ; ν (cm⁻¹) : 1596 (w), 1521 (s, br), 1505 (s, br), 1421 (s), 1395 (s), 1374 (w), 1354 (s), 1174 (w), 1137 (w), 1102 (w), 1016 (m), 874 (w), 831 (m), 798 (w), 772 (s), 700 (m), 667 (w), 497 (s).



Synthèse des composites **EuW₁₀@Tb-TATB**

Les composites **EuW₁₀@Tb-TATB** ont été synthétisés par imprégnation en milieu aqueux. 24 mg (1,1 μmol) du MOF Tb-TATB ont été immergés dans 3 mL d'eau en présence de 24 mg (7,3 μmol) de POM Na₉[EuW₁₀O₃₆].32H₂O. L'imprégnation s'est déroulée durant 16 heures à 60 °C sous agitation. Le composite a ensuite été abondamment lavé afin de retirer tout POM déposé à la surface des particules de MOF avant d'être séché à l'air libre. Un second composite de ratio POM:MOF différent a également été synthétisé selon le même mode opératoire, utilisant cette fois-ci 16 mg (0,7 μmol) de Tb-TATB et 3 mg (0,9 μmol) de POM.

IR (ATR) ; ν (cm⁻¹) : 1596 (w), 1525 (s, br), 1505 (w), 1421 (s), 1396 (s), 1372 (w), 1354 (s), 1259 (w), 1174 (w), 1137 (w), 1102 (w), 1016 (m), 920 (w), 868 (w), 831 (m), 798 (w), 772 (s), 700 (m), 667 (w), 497 (s).

Synthèses des **Green carbon dots (GCDs)** :

La synthèse des GCDs suit la procédure décrite par M. Yang en 2019³. 1 g d'acide citrique (5,20 mmol) et 2 g d'urée (33,3 mmol) sont dissous dans 10 mL de DMF et la solution est chauffée à 180°C pendant 6 h dans un réacteur en téflon. Après la synthèse solvothermale, le mélange est refroidi à température ambiante puis filtré. Le solvant a été évaporé et le résidu a été purifié sur gel de silice via une colonne chromatographique. L'élution s'est effectuée en utilisant un cosolvant dichlorométhane : méthanol avec un gradient de plus en plus polaire. Les green carbon dots (GCD) ont été isolées après évaporation des fractions appropriées, puis conservées à 0°C.

IR (ATR) ; ν (cm⁻¹) : 3428 (m), 3328 (m), 3250 (w), 1672 (m), 1590 (s), 1455 (s), 1149 (m), 1003 (w), 786 (m), 713 (m).

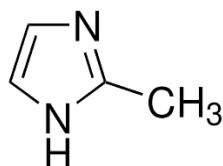
Synthèses des **Blue carbon dots (BCDs)**:

Comme décrit par X. Wan⁴, 0,36 g d'acide citrique (1,87 mmol) et 0,64 g d'o-phénylènediamine (5,92 mmol) ont été dissous dans 10 mL d'eau ultrapure avant d'être transférés dans un réacteur en Teflon et chauffés à 200°C pendant 4 heures. La solution a ensuite été filtrée sur membrane et purifiée par dialyse pendant 8 heures à l'aide d'une membrane de 1KD MWCO (Molecular Weight Cut-Off). La solution purifiée a ensuite été lyophilisée pendant 48h et le solide obtenu conservé à 0°C.

IR (ATR) ; ν (cm⁻¹) : 3340-2529 (s, br), 1889 (m), 1622 (w), 1570 (s, br), 1501 (m), 1452 (m), 1381 (s, br), 1269 (s), 1217 (m), 1147 (w), 1111 (w), 1074 (w), 1035 (w), 1005 (w), 974 (w), 934 (w), 878 (w), 734 (s), 662 (w), 614 (m).

Synthèse de ZIF-8², EuW₁₀/GCDs@ZIF-8² et EuW₁₀/BCDs@ZIF-8²

L'incorporation *in situ* de CDs et d'EuW₁₀ dans ZIF-8² a été réalisée en suivant une stratégie décrite par B. Chen⁵, elle-même inspirée des travaux de C. Tsung⁶⁻⁸. Une solution contenant 1,115 g de 2-méthylimidazole (13,58 mmol) dans 5 mL de H₂O a été préparée. 1 mg de CTAB (Cetyltriméthylammonium bromide) (2,74 μmol) a ensuite été ajouté sous agitation. Après une minute d'agitation, 5 mL d'une solution aqueuse contenant 600 mg d'acétate de zinc dihydraté Zn(OAc)₂·2H₂O (3,27 mmol) ont été versés dans la solution et le mélange résultant a été agité pendant 10 secondes. Ensuite, une solution aqueuse contenant les CDs (0,2 mL d'une solution de GCDs à 1 mg/mL ou 1 mL d'une solution de BCDs à 1 mg/mL) et une solution aqueuse contenant EuW₁₀ (0,5 mL, 20 mg) ont été rapidement ajoutées simultanément. La solution résultante a été maintenue sous agitation pendant 10 secondes puis laissée au repos pendant 2 heures. Le mélange a ensuite été centrifugé et lavé avec du méthanol. Le solide a ensuite été redispersé dans 15 mL d'une solution de méthanol contenant 37 mg de 2-méthylimidazole (0,451 mmol) et agité pendant 5 min avant d'ajouter 15 mL d'une solution de méthanol contenant 134 mg de nitrate de zinc hexahydraté Zn(NO₃)₂·6H₂O (0,450 mmol). Le mélange a ensuite été laissé au repos pendant une heure avant d'être centrifugé en utilisant du méthanol pour laver la poudre. Le surnageant a été observé sous irradiation UV à 365 nm et les lavages ont été poursuivis jusqu'à ce qu'aucune luminescence ne soit observée. Les composites **EuW₁₀/GCDs@ZIF-8²** ou **EuW₁₀/BCDs@ZIF-8²** ont ensuite été collectés après séchage pendant une nuit (m = 180mg), ce qui a permis d'obtenir en moyenne un rendement de 15% (rendement négligeant la masse de CDots). D'autres synthèses contenant uniquement EuW₁₀, les GCDs ou les BCDs ont également été synthétisées selon la même méthode.



2-Methylimidazole

Synthèses du Chapitre III

Synthèse de $(TBA)_2[W_6O_{19}]$

Suivant le procédure rapportée dans la littérature^{9,10}, 8,25g de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (25mmol) ont été dissous dans 10mL d'anhydride acétique et 7,5 mL de N,N-diméthylformamide. La solution est ensuite portée à 100°C pendant 3 heures avant qu'un mélange contenant 5 mL d'anhydride acétique, 4,5 mL d'une solution de HCl à 12 mol.L⁻¹ et 12,5mL de N,N-diméthylformamide. Après filtration, une solution de bromure de tétrabutylammonium TBABr (3,75 g, 11,75 mol) dans 12,5 mL

de méthanol a été ajoutée au filtrat à température ambiante. Après formation d'un précipité blanc, ce dernier est filtré et lavé avec du méthanol puis de l'éther diéthylique.

IR (ATR) ; ν (cm⁻¹) : 2963 (m), 2933 (m), 2874 (m), 1462 (m), 1380 (m), 966 (s), 798 (s, br), 584 (s).

Synthèse de $H_3[PW_{12}O_{40}]$

La synthèse est effectuée selon le mode opératoire de la littérature.¹¹ 25 g de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (75,8 mmol) sont dissous dans 30mL d'eau. Un mélange contenant 20 mL d'acide chlorhydrique HCl 37% et 2,36 mL d'acide phosphorique H_3PO_4 (45,3 mmol) est ensuite ajouté goutte à goutte et la solution est portée à reflux pendant 1 heure. Le solide est filtré puis redissous dans 30 mL d'eau auxquels sont ajoutés 30 mL d'éther diéthylique et 10 mL d'une solution de HCl à 37%. La phase aqueuse est décantée, récupérée et évaporée à sec puis redispersé dans de l'eau 3 fois puis la phase aqueuse finale est laissée à cristalliser. 8g (n = 2,78 mmol) de cristaux sont ainsi obtenus. Rendement 37%.

IR (ATR) ; ν (cm⁻¹) : 1605 (m, br), 1070 (s, br), 971 (s, br), 903 (s, br), 762 (s, br), 500 (s, br).

Synthèse de $(TBA)_3[PW_{12}O_{40}]$

L'échange de cation du composé est adapté de la méthode rapportée dans la littérature¹². 4 g du $H_3[PW_{12}O_{40}]$ (1,39 mmol) ont été dissous dans 10 mL d'eau. Cette solution a été ajoutée au goutte à goutte à 10 mL d'eau contenant 1,39 g de TBABr (4,31 mmol). Après 4 heures d'agitation, un solide blanc a été filtré, lavé à l'eau et séché permettant d'obtenir le composé.

IR (ATR) ; ν (cm⁻¹) : 2961 (m), 2935 (m), 2874 (m), 1468 (m, br), 1379 (w), 1077 (s), 972 (s), 890 (s), 794 (s, br), 594 (m), 508 (m), 384 (s, br).

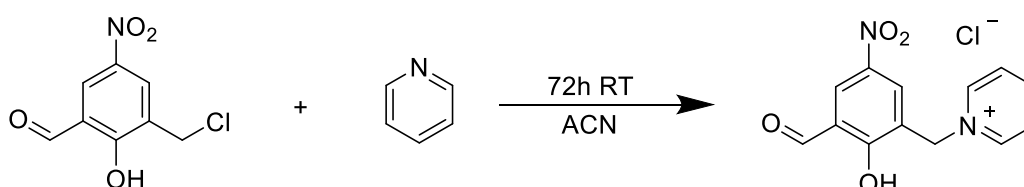
Synthèse de $(TBA)_4[Mo_8O_{26}]$

1,236 g de $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (1 mmol) ont été dissous dans 5mL d'eau. Cette solution a été ajoutée à une seconde solution contenant 2,579 g de TBABr (8 mmol) dissous dans 5 mL d'eau a été ajouté. Après 5 min d'agitation, le composé est filtré et rincé 2 fois avec de l'éthanol et de l'éther. 1,300 g d'une poudre blanche ont ainsi été obtenus (0,604 mmol). Rendement 60%.

IR (ATR) ; ν (cm^{-1}) : 2959 (m), 2943 (m), 2873 (m), 1475 (m, br), 1459 (w), 1396 (w), 1380 (m), 1165 (w), 1153 (sw), 1109 (m), 1069 (m), 1029 (w), 950 (m), 921 (s), 910 (s), 902 (s), 850 (m), 793 (s, br), 658 (s, br), 559 (m, br), 501 (m, br).

Synthèse de chlorure de 1-(3-formyl-2-hydroxy-5-nitrobenzyl) pyridinium

Les synthèses du cation photochrome **SPPyCl** et de son précurseur sont adaptées du mode opératoire proposé par S. Aldoshin et al.¹³. 0,32 mL (4 mmol) de pyridine et 0,86 g (4 mmol) de 3-(chlorométhyl)-2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde ont été dissous dans 8 mL d'acétonitrile sous agitation. Le mélange est agité pendant 3 jours à température ambiante. Le précipité, qui s'est formé dès les premières minutes de la réaction, a ensuite été filtré, lavé avec du tétrahydrofurane et de l'éther diéthylique. Une poudre jaune est ainsi obtenue ($m = 0,520$ g, $n = 1,765$ mmol). Rendement : 82%

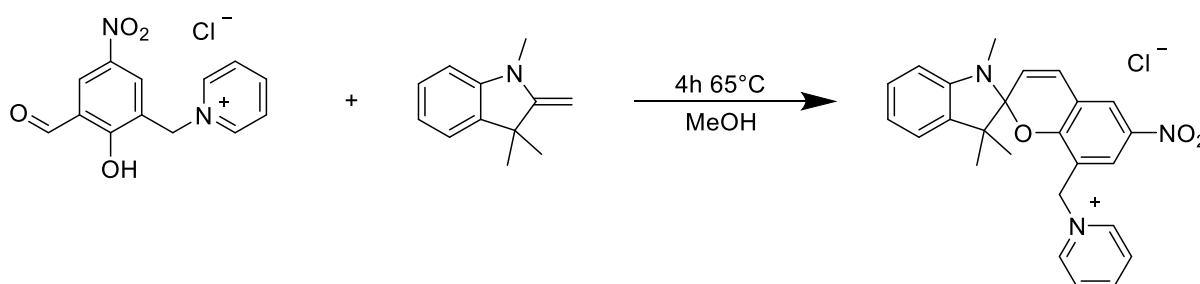


Synthèse du cation 3-Chlorométhyl-2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde

RMN ^1H (DMSO- d_6 , 200MHz) δ (ppm) : 10,19 (s, 1H), 9,20 (d, $J = 5.5$ Hz, 2H), 8,66 (d, $J = 3.1$ Hz, 1H), 8,61-8,56 (tt, 1H), 8,47 (d, $J = 3.1$ Hz, 1H), 8,13 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 5,81 (s, 1H).

Synthèse du 1-[(1',3',3'-Triméthyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,20-indoline]-8-yl)méthyl] pyridinium chlorure (SPPyCl)

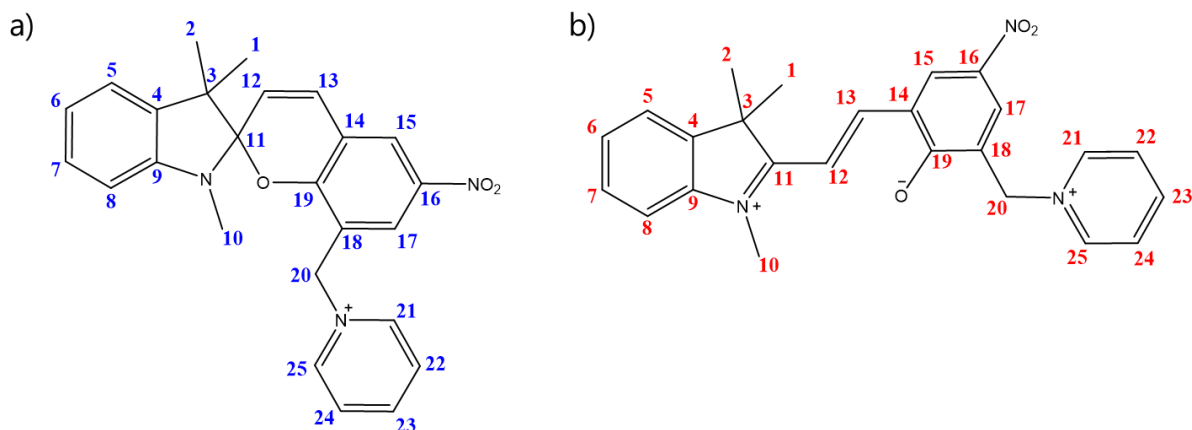
0,59 g (2 mmol) de chlorure de 1-(3-formyl-2-hydroxy-5-nitrobenzyl) pyridinium ont été dissous dans 14 mL de méthanol et la solution est portée à reflux pendant 30 minutes. Une seconde solution, contenant 0,35 g (2 mmol) de 1,3,3-triméthyl-2-méthylèneindoline dans 2 mL de méthanol a ensuite été ajoutée. La suspension a été maintenue à reflux 4 heures supplémentaires. Après avoir évaporé le solvant, le résidu solide a été recristallisé dans le propan-2-ol, permettant d'obtenir une poudre violette ($m = 0,534$ g, $n = 1,19$ mmol). Rendement : 59%



Synthèse du cation **SPPy⁺Cl⁻**

RMN ^1H Forme SP (a) (DMSO- d^6 , 200MHz) $\delta(\text{ppm})$: 0,95 (3H, s, **1**); 1,05 (3H, s, **2**); 2,33 (3H, s, **10**); 5,66 (2H, s, **20**); 5,98 (1H, d, $J = 10.4$ Hz, **12**); 6,53 (1H, d, $J = 7.7$ Hz, **5**); 6,94 (1H, t, $J = 7.3$ Hz, **6**); 7,12 (1H, d, $J = 7.1$ Hz, **8**); 7,25 (2H, m, **7&13**); 7,70 (2H, t, $J = 6.0$ Hz, **22&24**); 8,37 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, **15**); 8,48 (1H, m, **23**); 8,53 (2H, d, $J = 6.1$ Hz, **21&25**); 8,59 (1H, d, $J = 2.8$ Hz, **17**).

RMN ^1H Forme MC (b) (DMSO- d^6 , 200MHz) $\delta(\text{ppm})$: 1,72 (6H, s, **1&2**); 3,88 (3H, s, **10**); 5,67 (2H, s, **20**); 7,48(1H, t, $J = 7.3$ Hz, **6**); 7,54 (1H, t, $J = 6.4$ Hz, **7**); 7,76 (1H, t, $J = 7.8$ Hz, **8&5**); 8,12 (2H, t, $J = 6.4$ Hz, **22&24**); 8,36 (2H, m, **12&13**); 8,47 (1H, m, **17**); 8,56 (1H, s, **23**); 8,81 (1H, d, $J = 3.2$ Hz, **15**); 9,25 (2H, d, $J = 5.6$ Hz, **21&25**).



Attribution des signaux RMN de la forme spiro a) et méro b)

IR (ATR) ; ν (cm^{-1}) : 1655 (w), 1633 (w), 1609 (m), 1588 (w), 1534 (s), 1501 (w), 1481 (s), 1456 (s), 1424 (w), 1392 (m), 1379 (w), 1360 (w), 1334 (s), 1280 (s), 1248 (w), 1217 (w), 1186 (m), 1159 (m), 1121 (w), 1091 (s), 1054 (w), 1020 (m), 978 (m), 921 (s), 907 (s), 813 (m), 759 (s), 744 (s), 679 (s), 641 (w), 583 (m), 549 (m), 499 (m).

Synthèse du POM hybride (SPPy) $_2$ [W $_6$ O $_{19}$].2CH $_3$ CN

100 mg ($5,3 \cdot 10^{-5}$ mol) de TBA $_2$ [W $_6$ O $_{19}$] ont été dissous dans 3,3 mL d'acétonitrile et ajoutés à une seconde solution contenant 72 mg ($15,9 \cdot 10^{-5}$ mol) de **SPPyCl** dissous dans 10 mL d'acétonitrile. La solution a ensuite été chauffée sous agitation à 50°C pendant 2 h avant d'être ramenée à température ambiante. L'assemblage visé est obtenu en faisant diffuser du tert-butyl-methylether dans la solution ainsi obtenue. Les cristaux sont obtenus après 3 jours de diffusion et sont ensuite lavés avec du diethyl ether et séchés ($m = 77$ mg, $n = 3,22 \cdot 10^{-5}$ mol.). Rendement : 61%.

IR (ATR) ; ν (cm^{-1}) : 1651 (w), 1633 (m), 1609 (m), 1588 (w), 1517 (m), 1498 (w), 1481 (m), 1454 (m), 1392 (w), 1362 (w), 1330 (s), 1295 (w), 1276 (s), 1209 (w), 1185 (m), 1159 (m), 1091 (m), 1058 (w), 1020 (m), 970 (s), 938 (m), 914 (m, br), 798 (s, br), 756 (w), 742 (m), 678 (m), 639 (w), 585 (s), 549 (w), 499 (m), 439 (s).

Analyse élémentaire (%) calculé : C : 27,98 ; H : 2,35 ; N : 4,83 ; trouvé : C : 29,83 ; H : 2,32 ; N : 4,81).

Synthèse du POM hybride (SPPy)₃[PW₁₂O₄₀]

100 mg de (TBA)₃[PW₁₂O₄₀] ($2,47 \cdot 10^{-5}$ mol) ont été dissous dans 6 mL d'acétonitrile et ajouté lentement à une seconde solution contenant 50 mg ($11,1 \cdot 10^{-5}$ mol) de **SPPyCl** dissous dans 14 mL d'acétonitrile. La solution a ensuite été chauffée sous agitation à 50°C pendant 2 h avant d'être ramenée à température ambiante. L'assemblage est obtenu en faisant diffuser du tert-butyl methyl ether dans la solution ainsi obtenue pendant 3 jours. La poudre est ensuite lavée avec du diethyl ether. (m = 77 mg, n = $1,83 \cdot 10^{-5}$ mol) Rendement : 74%.

IR (ATR) ; ν (cm⁻¹) : 1652 (w), 1630 (m), 1605 (m), 1589 (w), 1584 (m), 1520 (m), 1484 (m), 1456 (m), 1390 (w), 1335 (s), 1278 (m), 1211 (w), 1185 (m), 1160 (w), 1096 (w), 1077 (s), 1022 (m), 974 (s), 890 (s), 804 (s, br), 756 (w), 740 (w), 678 (m), 594 (w), 506 (s), 383 (s).

Analyse élémentaire (%) calculé : C :21,86, H :1,76, N :3,06 ; % trouvés : C :19,91, H :1,66, N :2,79

Synthèse du POM hybride (SPPy)₂(H)₂[Mo₈O₂₆].CH₃CN

100 mg de (TBA)₄[Mo₈O₂₆] ($4,64 \cdot 10^{-5}$ mol) ont été dissous dans 10 mL d'acétonitrile et ajoutés à une seconde solution contenant 74 mg ($23,27 \cdot 10^{-5}$ mol) de **SPPyCl** dissous dans 15 mL d'acétonitrile soit ajoutée au goutte à goutte entraînant la formation rapide d'un précipité. La suspension a ensuite été chauffée sous agitation à 50°C pendant 2 h avant d'être ramenée à température ambiante. Une poudre violette sombre est alors filtrée puis lavée avec du diethyl ether. (m = 83mg, n = $3,88 \cdot 10^{-5}$ mol) Rendement : 84%.

IR (ATR) ; ν (cm⁻¹) : 1653 (m), 1630 (m), 1608 (m), 1585 (m), 1523 (m), 1484 (s), 1455 (s), 1386 (w), 1331 (s), 1279 (s), 1213 (w), 1187 (m), 1158 (w), 1107 (w), 1092 (m), 1068 (w), 1050 (m), 1022 (m), 940 (s), 909 (s), 897 (s), 843 (s), 795 (w), 783 (w), 758 (w), 745 (s), 733 (w), 707 (w), 692 (w), 677 (s), 572 (w), 551 (m), 518 (m), 494 (m).

Analyse élémentaire (%) calculé : C : 30,38 ; H : 2,60 ; N : 4,77 ; trouvé : C : 31,58 ; H : 2,84 ; N : 4,67

Synthèse du POM hybride (SPPy)₄[Mo₈O₂₆].CH₃CN

100 mg de (TBA)₄[Mo₈O₂₆] ($4,64 \cdot 10^{-5}$ mol) ont été dissous dans 20 mL d'acétonitrile à 0°C et ajoutés goutte à goutte à une seconde solution contenant 92 mg ($20,42 \cdot 10^{-5}$ mol) de **SPPyCl** dissous dans 20 mL d'acétonitrile à 0°C. La suspension a ensuite été maintenue à cette température sous agitation pendant 2h avant d'être ramenée à température ambiante. Une poudre jaune pâle précipite au cours de la réaction, cette dernière est ensuite filtrée puis lavée avec du diethyl ether. (m = 113 mg, n = $3,75 \cdot 10^{-5}$ mol). Rendement : 81%.

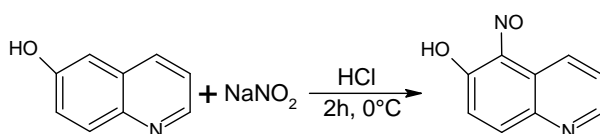
IR (ATR) ; ν (cm⁻¹) : 1654 (w), 1631 (m), 1600 (m, br), 1548 (m), 1512 (m, br), 1483 (m), 1459 (m), 1409 (m), 1383 (w), 1364 (w), 1334 (m), 1287 (s, br), 1228 (s), 1199 (m), 1172 (w), 1161 (w), 1120 (w), 1098 (s), 1044 (m), 1018 (m), 980 (w), 940 (s), 897 (s), 842 (s), 797 (w), 784 (w), 757 (w), 745 (w), 733 (w), 714 (m, br), 667 (s, br), 550 (m), 519 (m), 402 (m).

Analyse élémentaire (%) calculé : C : 30,38 ; H : 2,60 ; N : 4,77 ; trouvé : C : 31,58 ; H : 2,84 ; N : 4,67.

Synthèses du Chapitre IV

Synthèse du 5-nitroso-6-hydroxyquinoline

La nitrosation de la 6-hydroxyquinoline (composé commercial) a été réalisée suivant le mode opératoire décrit par A.N. Kost¹⁴. 2 g de 6-hydroxyquinoline (13,8 mmol) ont été placés dans 5 mL d'eau et 1,16 mL d'acide chlorhydrique à 37% (13,9 mmol). La solution a été placée dans la glace avant d'ajouter au goutte à goutte une solution de nitrite de sodium NaNO₂ (960 mg, 13,9 mmol) dans 2,9 mL d'eau. La solution est agitée pendant 2h puis filtrée sur fritté. Le solide est lavé avec de l'eau puis séché à l'air, permettant d'obtenir 2,23 g (n = 12,8 mmol) de composé sous la forme d'une poudre verte. Rendement : 93%.



Synthèse du 5-nitroso-6-hydroxyquinoline

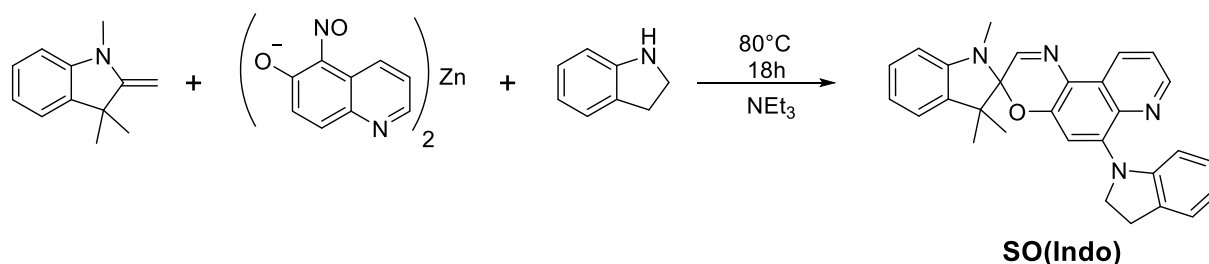
RMN ¹H (DMSO-d₆, 200MHz) δ(ppm) : 9,02 (br, 1H), 8,67 (dd, 1H), 7,70 (d, 1H), 7,56-7,50 (dd, 1H), 7,68-7,60 (d, 1H).

Synthèse du Bis(5-nitroso-6-hydroxyquinolate) de zinc

La synthèse de ce complexe de zinc est inspiré de l'article de W. Sirisaksoontorn¹⁵. 0,870 g de 1-nitroso-2-naphtol (5 mmol) sont dissous dans 28 mL d'un mélange eau : tétrahydrofurane 1:1 qui est ensuite chauffé à 100°C. A cette solution est ajoutée une solution de chlorure de zinc ZnCl₂ (0,272 g, 2 mmol). Après 2 heures d'agitation, le composé est ramené à température ambiante, filtré et lavé avec de l'eau froide avant d'être séché sous vide pour 24 heures. 650 mg de composé (n = 1,6 mmol) sont obtenus. Rendement : 79%

Synthèse du SO(indo)

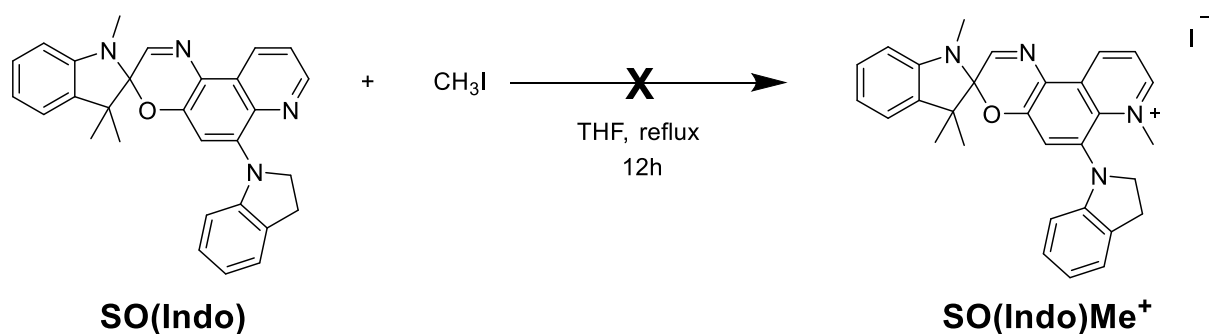
Afin de former le composé ciblé, nous utilisons le mode opératoire décrit par l'équipe de H. L. Anderson¹⁶. A une suspension de 0,411 g de bis(5-nitroso-6-hydroxyquinolate) de zinc (1 mmol) dans 20 mL d'éthanol absolu, est ajouté 0,31 mL d'indoline (2,8 mmol). La suspension est agitée 3 h à reflux aboutissant à une solution rouge foncé. Après avoir placé le système sous atmosphère inerte, une solution de 1,3,3-triméthyl-2-méthylèneindoline (0,32 mL, 1,8 mmol) dans 20 mL d'éthanol absolu est ajoutée lentement à la solution précédente. La solution est maintenue sous agitation à reflux pendant 18h. Après évaporation du solvant, le résidu est purifié par colonne chromatographique sur gel de silice en utilisant comme éluant un co-solvant pentane/ acétate d'éthyle (85/15). 140 mg (0,31 mmol) de produit final sont isolés sous la forme d'une poudre jaune. Rendement 17%.



Synthèse de la Spirooxazine **SO(Indo)** obtenu à partir d'un dérivé quinoline et fonctionnalisée par une indoline
 RMN ^1H (CDCl_3 , 300MHz) δ (ppm) : 8,96 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 8,83 (d, 1H), 7,66 (s, 1H), 7,53 (dd, $J = 4.2, 8.5$ Hz, 1H), 7,26-7,18 (m, 3H), 7,09 (dd, $J = 1.3, 7.3$ Hz, 1H), 6,99 (td, $J = 1.3, 7.7$ Hz, 1H), 6,91 (td, $J = 1.0, 7.4$ Hz, 1H), 6,78 (td, $J = 1.0, 7.4$ Hz, 1H), 6,65 (dd, $J = 7.8, 17.8$ Hz, 2H), 4,23 (m, 2H), 3,23 (t, 2H), 2,80 (s, 3H), 1,38 (s, 3H), 1,37 (s, 3H).

Synthèse du **SO(indo)Me⁺**

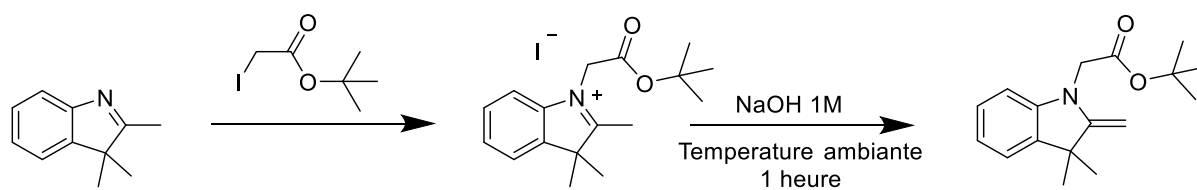
140 mg du composé **SO(indo)** (0,31 mmol) sont placés dans 2,5 mL de THF à 40°C. 22 μL de CH_3I ($n = 0,35\text{mmol}$) sont ajoutés et le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 16 heures. Une poudre jaune est obtenue mais l'analyse RMN ^1H montre que la méthylation n'a pas eu lieu



*Tentative de synthèse du composé **SO(indo)Me⁺***

Synthèse du tert-butyl 2-(3,3-dimethyl-2-methyleneindolin-1-yl) acétate

La synthèse de ce composé est adapté de la méthode décrite par S. Ladame¹⁷. 0,643 g de 2,3,3-triméthylindolenine (4,04 mmol) ainsi que 1,112 g de iodoéthanoate de tert-butyle (4,6 mmol) ont été portés à 80°C pendant 6 h sous agitation. Après retour à température ambiante, le solide est filtré et lavé à l'éther. Ce composé rouge sombre et visqueux est ensuite placé dans 22 mL de dichlorométhane et 16,4 mL d'une solution de NaOH à 1 mol.L⁻¹. Le milieu biphasique est agité pendant 1h et la phase aqueuse est placée dans une ampoule à extraction. L'extraction du produit est opérée 3 fois à l'aide de 3x15mL de dichlorométhane. Les phases organiques sont alors rassemblées, séchées sur Na₂SO₄, filtrées, et le solvant est évaporé. Une huile rouge est obtenue puis purifiée par colonne chromatographique sur gel de silice en utilisant comme éluant un co-solvant Dichlorométhane/Acétate d'éthyle (95/5). Le produit final après évaporation des fractions représente 0,619 g ($n = 2,6$ mmol). Rendement 64%.



Synthèse du tert-butyl 2-(3,3-diméthyl-2-méthylèneindolin-1-yl)acetate

RMN ^1H (DMSO, 300MHz) δ (ppm) : 7,15 (m, 1H), 7,06 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 6,73 (td, $J = 1.0, 7.4$ Hz, 4H), 6,65 (d, $J = 7.8$ Hz, 4H), 3,84 ((dd, $J = 2.0, 17.0$ Hz, 2H), 1,38 (s, 9H), 1,29 (s, 6H).

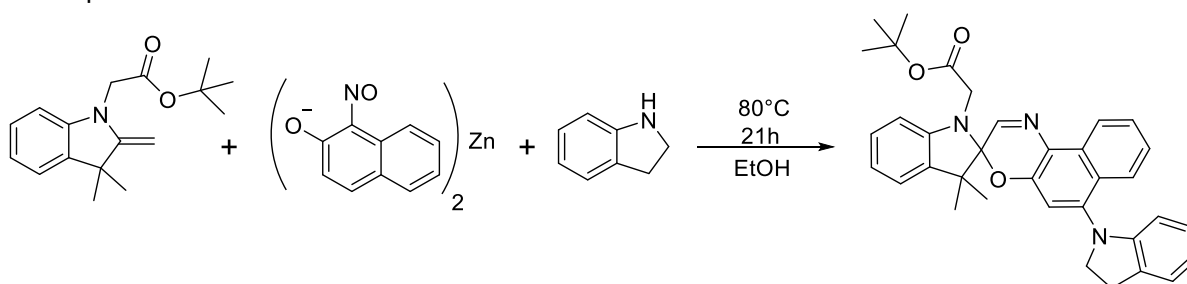
Synthèse du di-nitrosonaphtolate de zinc

La synthèse de ce complexe de zinc est effectué selon l'article de W. Sirisaksoontorn¹⁵. 1,99 g de 1-nitroso-2-naphthol (11,5 mmol) sont dissous dans 40 mL d'un mélange eau:tétrahydrofurane 1:1. A cette solution est ajoutée une solution de chlorure de zinc (0,68 g, 5 mmol). Après 20 min d'agitation, le composé est filtré et lavé avec de l'eau froide avant d'être séché sous vide pour 24 heures ($m = 1,5$ g, $n = 3,65$ mmol). Rendement : 73%

IR (ATR) ; ν (cm^{-1}) : 3065 (w), 1648 (w), 1615 (s), 1606 (w), 1586 (m), 1558 (m), 1517 (s, br), 1477 (w), 1450 (m), 1405 (s, br), 1331 (s), 1323 (s), 1256 (s), 1215 (s), 1159 (m), 1144 (m), 1099 (w), 1066 (s, br), 1031 (m), 999 (w), 959 (s, br), 887 (w), 850 (s, br), 785 (s), 755 (s), 718 (m), 691 (m), 650 (m), 535 (m), 526 (m), 493 (s).

Synthèse de SN(indo)(COOtBu)

La synthèse du composé et son hydrolyse sont adaptés de l'article de H. L. Anderson¹⁶. 515 mg de di-nitrosonaphtolate de zinc (1,26 mmol) et 0,394 mL d'indoline (3,52 mmol) sont dissous dans 25mL d'éthanol absolu. La solution est portée à reflux pendant 3 heures. La solution est ensuite placée sous atmosphère inerte. Une solution contenant 0,619 g de tert-butyl 2-(3,3-diméthyl-2-méthylèneindolin-1-yl)acetate (2,6 mmol) ainsi que 800 mg de Na_2SO_4 sont ensuite ajoutés. Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 21 heures avant que le mélange ne soit filtré et le solvant évaporé. Le produit est purifié par chromatographie sur colonne à gel de silice en utilisant comme éluant un cosolvant Dichlorométhane/Acétate d'éthyle (95/5). Après évaporation des fractions contenant le produit, on obtient 400 mg ($n = 0,733$ mmol) d'une poudre verte. Rendement 32%.



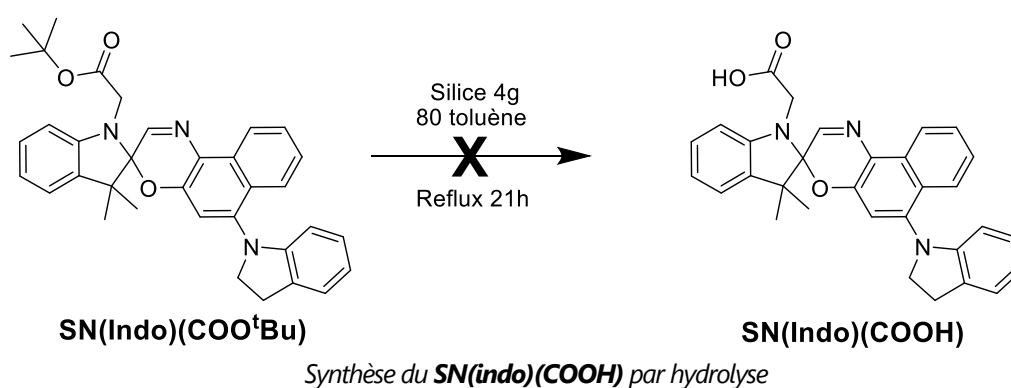
SN(Indo)(COO^tBu)

Synthèse du dérivé SN(indo)(COO^tBu)

RMN ^1H (CDCl_3 , 300MHz) $\delta(\text{ppm})$: 8,69 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H), 8,03 (d, $J = 8.5$ Hz, 1H), 7,85 (s, 1H), 7,67 (td, $J = 1.3, 7.6$ Hz, 1H), 7,41 (td, $J = 1.3, 7.4$ Hz, 1H), 7,25 (m, 2H), 7,15 (d, $J = 7.3$ Hz, 1H), 7,02-6,93 (m, 3H), 6,81 (td, $J = 1.0, 7.3$ Hz, 1H), 6,53 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 6,37 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 4,07-3,78 (m, 4H), 3,24 (s, 2H), 2,09 (s, 1H), 1,50 (m, 15H).

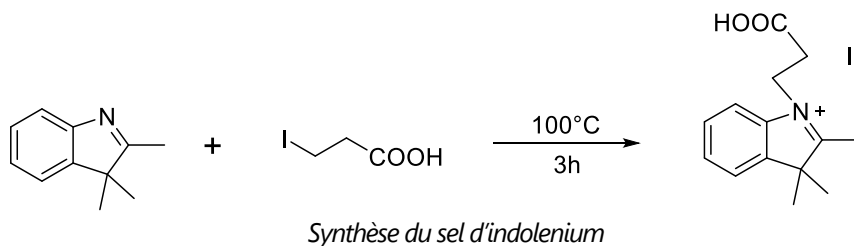
Hydrolyse de SN(indo)(COOtBu)

400 mg de l'ester **SN(indo)(COOtBu)** ($n = 0,73$ mmol) et 4 g de silice ont été mélangés dans un mortier puis 80 mL de toluène sec ont été ajoutés. La suspension a été mise à reflux pendant 21h puis filtrée. Le filtrat a été évaporé, permettant d'obtenir seulement 26 mg d'un solide qui après analyse RMN révèle une dégradation du composé.



Synthèse du (1-(2-Carboxyethyl)-2,3,3-triméthyl-3H-indolium iodide)

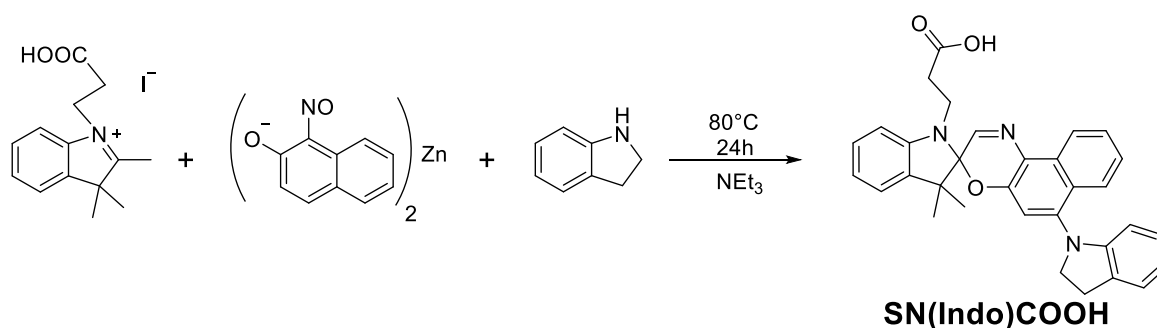
Le composé a été synthétisé selon le mode opératoire proposé par F.Ciardelli et ses collaborateurs¹⁸. 6,084 g (30,4 mmol) d'acide 3-iodopropionique ont été dissous dans 4,9 mL (30,4 mmol) de 2,3,3-triméthylindolénine. La solution résultante a ensuite été portée à 100°C pendant 3 h sous agitation. Le milieu réactionnel prend en masse après quelques minutes. Après retour à température ambiante, le solide obtenu a été dissous dans de l'eau. La solution aqueuse est ensuite lavée avec 3X 45 mL de chloroforme. La phase aqueuse a été évaporée, permettant d'obtenir 6,5 g ($n = 18$ mmol) du sel d'indolénium. Rendement 61%.



RMN ^1H (DMSO, 300MHz) $\delta(\text{ppm})$: 12,70 (br, 1H), 7,98 (m, 1H), 7,83 (m, 1H), 7,61 (m, 2H), 4,64 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 2,97 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H), 2,85 (s, 3H), 1,51 (s, 6H).

Synthèse du 2-(6'-(indolin-1-yl)-3,3-dimethylspiro[indoline-2,3'-naphtho[2,1-b][1,4]oxazin]-1-yl)acetic acid (SN(indo)COOH)

Le complexe dinitrosonaphtholate de zinc (1,5 g, 3,66 mmol) et 1,44 mL d'indoline (12,81 mmol) ont été dissous dans 75 mL d'éthanol absolu. Le mélange a ensuite été porté à reflux pendant 6 heures avant d'être placé sous atmosphère inerte. D'autre part, 2,1g d'indolénium (5,85 mmol) ainsi que de 0,81 mL de triméthylamine (5,85 mmol) ont été placés dans 75 mL d'éthanol absolu et agités à température ambiante pendant 1 heure. Cette solution a ensuite été ajoutée à la solution précédente avec 5,1 g de Na₂SO₄ et la suspension résultante a été agitée sous atmosphère inerte pendant 24 h à reflux. Après retour à température ambiante, le précipité a été filtré et le filtrat évaporé. Le résidu a été purifié par chromatographie sur gel de silice (gradient Dichlorométhane : Méthanol) pour obtenir le produit sous la forme d'une poudre verte (m = 0,180 g, n = 0,358 mmol). Rendement 11%.



Synthèse de l'acide **SN(indo)COOH**

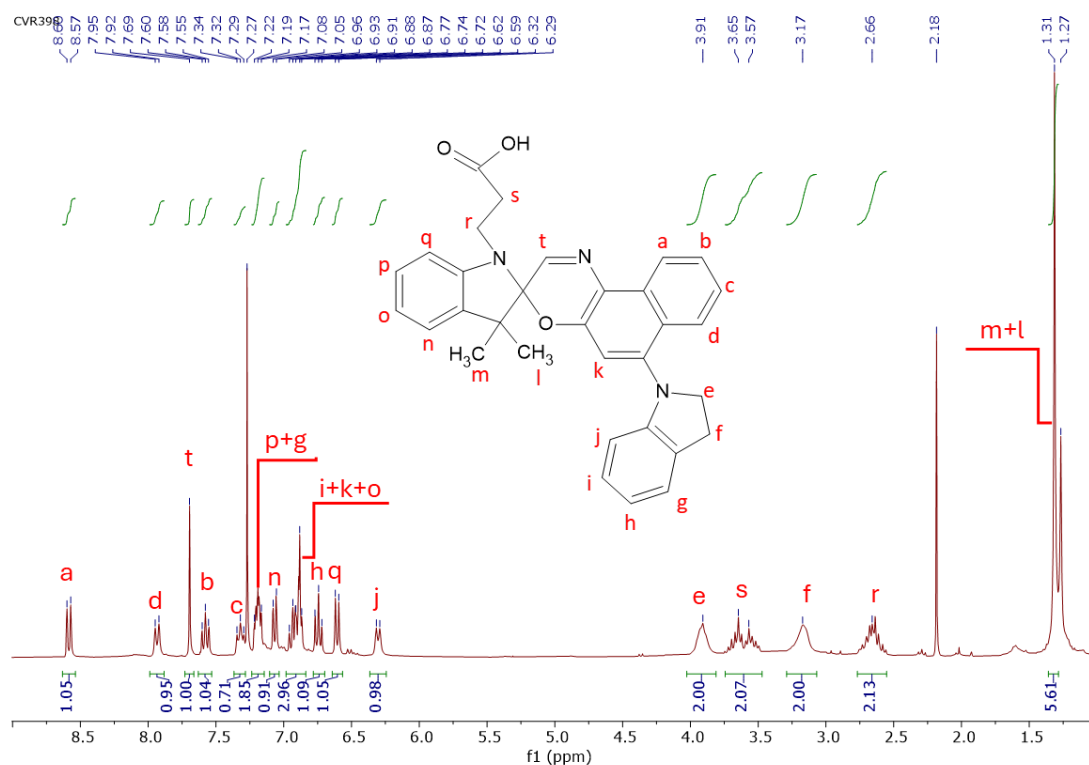
RMN ¹H (CDCl₃, 300MHz) δ(ppm) : 8,59 (1H, d, J = 8.2 Hz, **Ha**), 7,94 (1H, d, J = 8.7 Hz, **Hd**), 7,69 (1H, s, **Ht**), 7,58 (1H, m, **Hb**), 7,32 (1H, m, **Hc**), 7,22-7,17 (2H, m, **Hp+Hg**), 7,07 (1H, m, **Hn**), 6,87-6,93 (3H, m, **Hi+Hk+Ho**), 6,74 (1H, m, **Hh**), 6,61 (1H, dd, J = 1.1, 8.4 Hz, **Hq**), 6,31 (1H, d, J = 7.9 Hz, **Hj**), 3,91 (2H, br, **He**), 3,51-3,73 (2H, m, **Hs**), 3,17 (2H, br, **Hf**), 2,66 (2H, m, **Hr**), 1,31 (6H, s, **Hm+Hl**).

RMN ¹³C (CD₃CN, 75 MHz) δ(ppm) : = 150,0; 146,2; 144,2; 135,7; 130,9; 128,0; 127,5; 127,0; 125,3; 124,6; 123,6; 122,0; 121,8; 120,5; 120,0; 119,13; 108,7; 106,9; 99,4; 52,50; 39,7; 33,0; 31,0; 29,8; 29,9; 25,3; 20,8.

IR (ATR) ; ν (cm⁻¹) : 2955 (m), 2922 (m), 2851 (m), 1712 (m, br), 1603 (m, br), 1582 (m, br), 1566 (m, br), 1508 (w), 1479 (s), 1453 (m), 1407 (w), 1360 (w), 1285 (w), 1251 (m, br), 1202 (w), 1159 (m), 1136 (w), 1097 (m), 1077 (w), 1024 (m, br), 999 (m), 965 (m), 877 (m), 841 (m), 741 (s).

ES/MS (CH₃CN, mode positif): 504,23 (SN(indo)COOH + H⁺), (M_{SN(indo)COOH} = 503,60 g.mol⁻¹).

Analyse élémentaire (%) calculé : C : 76,32 ; H : 5,80 ; N : 8,34 ; trouvé : C : 74,36 ; H : 5,51 ; N : 8,04).



Spectre RMN ^1H (CDCl_3) de **SN(indo)COOH**

Synthèse de $\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_6[\text{AlMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Le POM de type Anderson de formule $\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_6[\text{AlMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est obtenu suivant le mode opératoire décrit dans la littérature¹⁹. 1,5 g de chlorure d'aluminium (III) hexahydraté $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6,21 mmol) sont dissous dans 25 mL d'eau distillée et 10 mL d'acide acétique glacial sont versés dans la solution. 3,5 g de molybdate de sodium dihydraté $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (14,46 mmol) sont ensuite ajoutés et la solution est laissée sous agitation jusqu'à que tout le solide ait été dissous. Le pH est ajusté à 1,8 à l'aide de HCl concentré. La solution est laissée à évaporer sous la hotte. 1,7 g ($n = 1,41$ mmol) de cristaux sont ainsi obtenus. Rendement 23%.

IR (ATR) ; ν (cm^{-1}): 3357-2869 (m, br), 1612 (m), 940 (w), 898 (s), 621 (s), 560 (s).

Synthèse de $[\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4]_3[\text{AlMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_3 - \{(\text{OCH}_2)_3\text{CNH}_2\}] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ($\text{AlMo}_6(\text{TRIS})$)

La synthèse du POM $\text{AlMo}_6(\text{TRIS})$ s'effectue selon la synthèse rapportée par L. Wu et son équipe²⁰. 2,3 g de $\text{Na}_3(\text{H}_2\text{O})_6[\text{AlMo}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2,17 mmol) sont dissous dans 15 mL d'eau et la solution est portée à reflux. 461 mg de tris(hydroxyméthyl)aminométhane (TRIS) (3,81 mmol) sont ensuite ajoutés et la solution est laissée 3 heures à reflux. 2,46 g de TBABr (7,63 mmol) sont ensuite versés dans la solution et celle-ci est ramenée à température ambiante, filtrée, et le filtrat est laissé à évaporer, permettant d'obtenir 1,5 g (0,839 mmol) de composé sous une forme de poudre blanche. Rendement 39 %.

IR (ATR) ; ν (cm^{-1}): 2961 (m), 2932 (w), 2870 (m), 1477 (m), 1380 (w), 1147 (w), 1070 (m), 937 (s), 915 (s), 898 (s), 797 (w), 658 (s, br), 575 (w), 438 (w).

Synthèse de $(TBA)_3[AlMo_6O_{18}(OH)_3\{(OCH_2)_3CNHC(O)C_{31}H_{28}N_3O\}]$ ($AlMo_6$ -SN(Indo))

150 mg ($1,04 \cdot 10^{-4}$ mol) de $(TBA)_3[AlMo_6O_{18}(OH)_3\{(OCH_2)_3CNH_2\}] \cdot 7H_2O$ et 59 mg de **SN(indo)COOH** (0,16 mmol) ainsi que 34 mg de *N*-Ethoxycarbonyl-2-ethoxy-1,2-dihydroquinoline (EEDQ, 0,14 mmol) ont été dissous dans 5 mL d'acétonitrile. La solution a été agitée à 50°C pendant au minimum 18 h (des tentatives à 36 et 96 heures ayant été également effectuées sans impact notable sur le rendement). Le solvant a été évaporé et le résidu a été redissous dans un minimum d'acétonitrile. La solution a ensuite été ajoutée à un large volume d'éther diéthylique. Le précipité ainsi formé a été filtré, redissout dans de l'acétonitrile et reprécipité par addition goutte à goutte dans de l'éther diéthylique (ce processus de dissolution/précipitation a été répété 3 fois). Finalement, 160 mg ($n = 0,07$ mmol) d'une poudre verte ont été obtenus, représentant un rendement de 68%

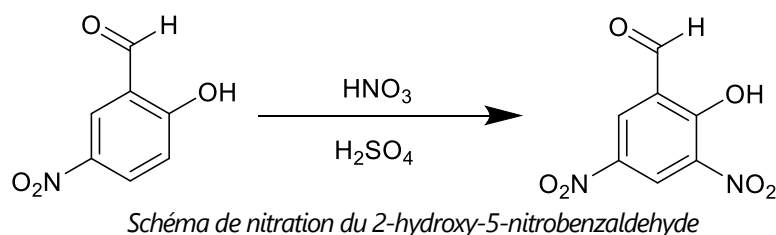
RMN 1H (CD_3CN , 300MHz) δ (ppm) : 8,63 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7,90 (d, $J = 8.4$ Hz, 1H), 7,73 (m, 1H), 7,63 (m, 1H), 7,38 (m, 1H), 7,22-7,08 (m, 3H), 6,90 (m, 2H), 6,72 (m, 2H), 6,17 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 5,83 (s, 1H), 4,77 (s, 6H), 3,94 (t, $J = 8.2$ Hz, 2H), 3,12 (m, 24H, TBA), 1,63 (m, 24H, TBA), 1,39 (m, 24H, TBA), 0,97 (m, 36H, TBA).

IR (ATR) ; ν (cm^{-1}): 3408 (m, br), 2958 (m), 2932 (w), 2873 (m), 1657 (w, br), 1605 (w), 1585 (w), 1482 (s), 1460 (s), 1410 (s), 1379 (m), 1305 (w), 1285 (w), 1257 (w), 1155 (w), 1132 (w), 1099(w), 1065 (w), 1027 (w), 939 (s), 917 (s), 898 (s), 745 (m), 650 (s, br), 574 (s), 440 (s).

ES/MS ($CH_3CN+0,1\%$ HCOOH, mode négatif) : 893,89 ($[POM+TBA]^{2-}$), 1788,79 ($[POM+H+TBA]^-$), 1547,33 ($[POM+2H]^-$), 755,65 ($[M^*]^{2-}$), 1512,31 ($[M^*+H]^-$). ($M^* = AlMo^V Mo^VI_5 C_{36} H_{36} N_4 O_{24}$).

Nitration du 2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde (synthèse du 3,5-dinitrosalicylaldehyde)

La nitration du 2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde par HNO_3/H_2SO_4 a été effectuée suivant le mode opératoire rapporté par C. J. Roxburgh²¹. 25 mL d'acide sulfurique H_2SO_4 (96%) sont refroidis dans un bain de glace pendant 20 minutes. 126 μL d'acide nitrique ($n = 3,02$ mmol) sont ensuite lentement ajoutés sous agitation. Après quelques minutes supplémentaires, 500 mg du 2-hydroxy-5-nitrobenzaldehyde ($n = 3$ mmol) sont ajoutés sous forme solide et la solution est laissée sous agitation à froid. Le milieu réactionnel est ramené à température ambiante et l'agitation est maintenue pendant 3h supplémentaires. Le produit est extrait avec du dichlorométhane et les phases organiques sont rassemblées et séchées sur Na_2SO_4 . Après filtration et évaporation du solvant, 458 mg ($n = 2,16$ mmol) d'un solide jaune orangé sont obtenus. Rendement 72%.



RMN 1H ($CDCl_3$, 300MHz) δ (ppm) : 11,97 (s, 1H), 10,47 (s, 1H), 9,25 (s, 1H), 8,98 (s, 1H).

Synthèse de $SP(NO_2)_2COOH$

718 mg d'indolénium (2 mmol) sont dissous dans un mélange contenant 6 mL de butanone et 200 μ L de pipéridine (2 mmol). Après 10 minutes d'agitation, 428 mg (2,00 mmol) de 3,5-dinitrosalicylaldéhyde sont ajoutés et la solution est portée à 85°C pendant 4h. La solution est ensuite évaporée à sec et lavée avec de l'acétonitrile. Une poudre rouge sombre de masse $m = 152$ mg ($n = 0,357$ mmol) est isolé. Rendement 18%.

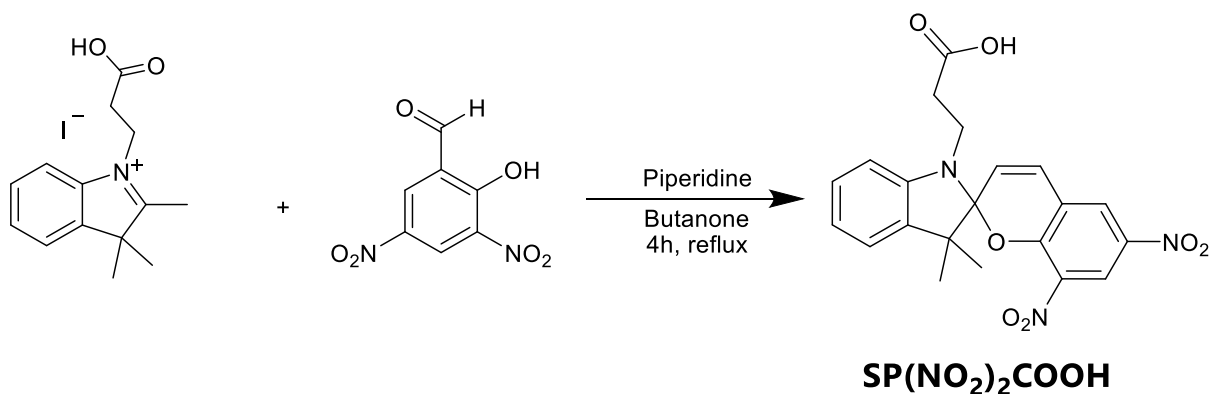


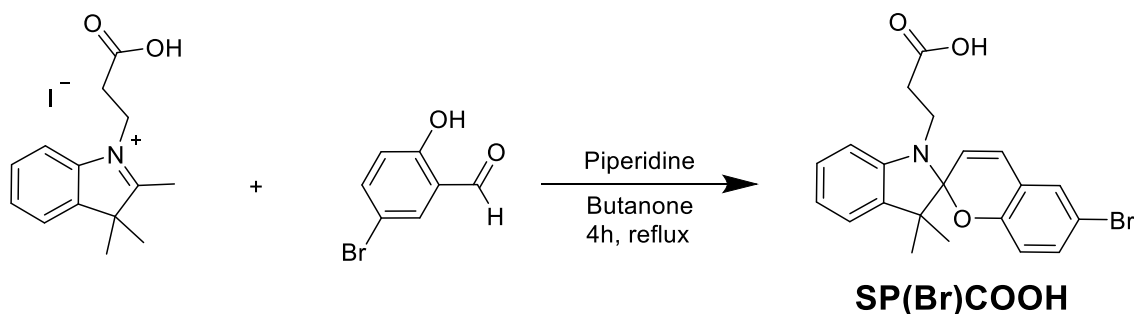
Schéma de synthèse du composé $SP(NO_2)_2COOH$

RMN 1H (DMSO- d_6 , 300MHz) δ (ppm) : 12,70-12,93 (s, 1H), 8,92 (s, 1H), 8,49-8,58 (m, 3H), 7,85 (m, 2H), 7,56 (s, 2H), 4,68 (s, 2H), 2,93 (s, 2H), 1,77 (s, 6H).

IR (ATR) ; ν (cm^{-1}): 1704 (s), 1648 (w), 1606 (m), 1483 (s), 1474 (s), 1456 (s), 1404 (w), 1381 (w), 1362 (m), 1323 (m), 1295 (m), 1252 (s), 1202 (w), 1160 (s), 1141 (w), 1121 (m), 1106 (m), 1073 (w), 1052 (w), 1025 (m), 990 (w), 946 (s), 931 (s), 874 (s), 846 (s), 812 (s), 776 (w), 740 (s), 709 (m), 675 (w), 627 (m), 584 (w), 546 (w), 535 (w), 515 (w), 494 (w).

Synthèse de $SP(Br)COOH$

1 g d'indolénium (2,79 mmol) sont dissous dans un mélange contenant 8,4 mL de butanone et 278 μ L de pipéridine (2,79 mmol). Après 10 minutes d'agitation, 565 mg (2,81 mmol) de 5-bromosalicylaldéhyde sont ajoutés et la solution est portée à 85°C pendant 4h. La solution est ensuite évaporée à sec et le résidu est lavé dans 2 mL de CH_3CN puis séché à l'air. 694 mg ($n = 1,57$ mmol) d'une poudre jaune claire est obtenue et utilisée sans purification supplémentaire. Rendement 56%.



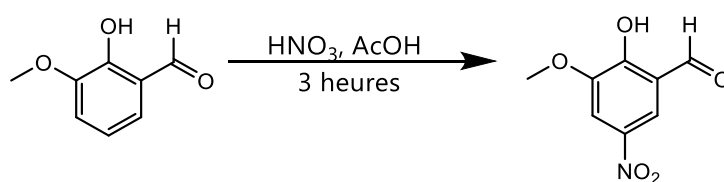
Synthèse de $SP(Br)COOH$

RMN ¹H (DMSO-d⁶, 300 MHz) δ(ppm) : 7,40 (d, J = 2.5 Hz, 1H), 7,23 (dd, J = 2.5, 8.6 Hz, 1H), 7,09 (m, 2H), 7,00 (d, J = 10.3 Hz, 1H), 6,76 (t, J = 7.4 Hz, 1H), 6,61 (m, 2H), 5,84 (d, J = 10.3 Hz, 1H), 1,17 (s, 3H), 1,04 (s, 3H).

IR (ATR) ; ν (cm⁻¹): 1704 (s), 1648 (w), 1606 (m), 1483 (s), 1474 (s), 1456 (s), 1404 (w), 1381 (w), 1362 (m), 1323 (m), 1295 (m), 1252 (s), 1202 (w), 1160 (s), 1141 (w), 1121 (m), 1106 (m), 1073 (w), 1052 (w), 1025 (m), 990 (w), 946 (s), 931 (s), 874 (s), 846 (s), 812 (s), 776 (w), 740 (s), 709 (m), 675 (w), 627 (m), 584 (w), 546 (w), 535 (w), 515 (w), 494 (w).

Nitration de l'orthovaniline

La nitration de l'ortho-vanilline est réalisée selon le mode opératoire décrit par J. Zheng et ses collaborateurs²². 3g d'orthovaniline (n = 19,7 mmol) sont dissous dans 1 mL d'eau et 15 mL d'acide acétique glacial. La solution est amenée à 0°C et agitée pendant 15 minutes. Une seconde solution, formée de 1,51 mL d'acide nitrique et 15 mL d'acide acétique glacial est ajoutée au goutte à goutte à la solution contenant l'orthovaniline. Après addition, le milieu réactionnel est ramené à température ambiante et agité pendant 3 heures supplémentaires. Le précipité est filtré et lavé 3 fois à l'eau. 1,647 g (n = 8,35 mmol) sont obtenu sous la forme d'une poudre jaune. Rendement 42%.

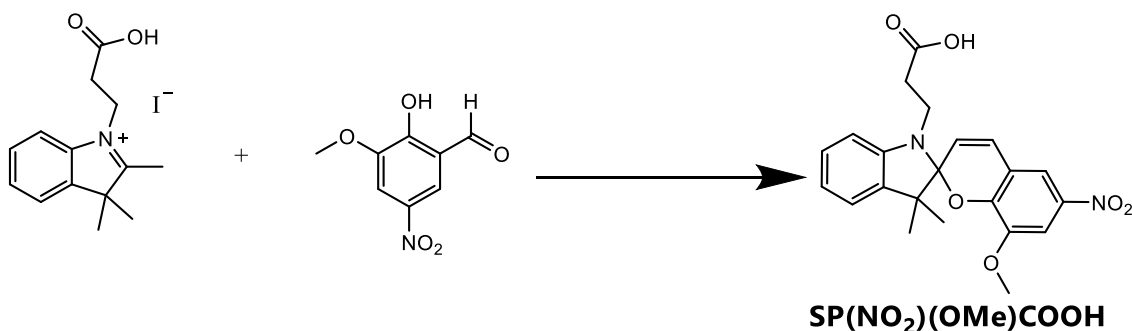


Réaction de nitration de l'orthovanilline

RMN ¹H (DMSO-d⁶, 300MHz) δ(ppm) : 11,75 (s, 1H), 10,04 (s, 1H), 8,26 (s, 1H), 7,98 (d, 1H), 3,21 (s, 3H).

Synthèse de SP(NO₂)(OMe)COOH

541mg d'indolénium (1,51mmol) sont dissous dans un mélange contenant 4,5 mL de butanone et 150 µL de pipéridine (1,51mmol). Après 10 minutes d'agitation, 297 mg (1,51mmol) de 3-methoxy-5-nitrosalicylaldehyde sont ajoutés et la solution est portée à 85°C pendant 4h. La solution est ensuite évaporée à sec et le résidu purifié par colonne chromatographique sur gel de silice (gradient Dichlorométhane : Méthanol 95 : 5). Les fractions ainsi rassemblées sont évaporées, permettant d'obtenir 143 mg (n = 0,512 mmol) d'une poudre noire. Rendement 33%.



*Synthèse de **SP(NO₂)(OMe)COOH***

RMN ¹H (CDCl₃, 300MHz) δ(ppm) : 7,71 (dd, J = 2.6, 29.8 Hz, 1H), 7,20 (td, J = 1.3, 7.6 Hz, 1H), 7,08 (dd, J = 1.3, 7.5 Hz, 1H), 6,89 (m, 2H), 6,61 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 5,84 (d, J = 10.3 Hz, 1H), 3,75 (s, 3H), 3,51 (m, 2H), 2,75 (m, 2H), 1,27 (s, 3H, -CCH₃), 1,15 (s, 3H, -CCH₃).

IR (ATR); ν (cm⁻¹): 2942 (w, br), 1606 (w), 1581 (m), 1515 (m), 1480 (m), 1452 (m), 1390 (w), 1360 (w), 1333 (m), 1280 (s), 1266 (s), 1232 (s), 1164 (w), 1160 (s), 1110 (m), 1090 (s), 1020 (m), 975 (s), 908 (s), 854 (w), 779 (m), 742 (s), 655 (w), 550 (w), 468 (w).

Synthèse du (TBA)₃[AlMo₆O₁₈(OH)₃(OCH₂)₃CNHCO(C₂₀H₁₉NOBr)] (AlMo₆-SPBr)

200mg de (TBA)₃[AlMo₆(TRIS)] (n = 0,104 mmol) et 65 mg de SPBrCOOH (n = 0,157 mmol) en présence de 45 mg d'EEDQ (n = 0,182 mmol), sont solubilisés dans 7mL d'acétonitrile. La solution est laissée 3 jours à 50°C avant d'être ramenée à température ambiante. Le milieu réactionnel est concentré et le produit précipite après ajout dans 100 mL d'éther diéthylique. Le solide obtenu est repris dans un minimum d'acétonitrile et le processus de re-précipitation est effectué deux nouvelles fois (le dernier filtrat est incolore). 150 mg (n = 69 mmol) d'une poudre claire sont obtenus. Rendement 66%.

RMN ¹H (CD₃CN, 300MHz) δ(ppm) : 7,30 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 7,21 (dd, J = 2.5, 8.6 Hz, 1H), 7,11 (m, 2H), 7,00 (d, J = 10.3 Hz, 1H), 6,80 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 6,61 (d, J = 7.8 Hz, 1H), 6,52 (d, J = 8.6 Hz, 1H), 5,82 (d, J = 10.3 Hz, 1H), 5,61 (s, 1H) 4,74 (m, 6H), 3,14 (m, 24H, TBA), 1,63 (m, 24H, TBA), 1,40 (m, 24H, TBA), 1,22 (s, 3H), 1,01 (m, 36H, TBA).

IR (ATR) ; ν (cm⁻¹): 2958 (w), 2873 (w), 1670 (w), 1606 (w), 1562 (w), 1474 (m), 1458 (m), 1377 (w), 1301 (w), 1256 (w), 1154 (w), 1129 (w), 1079 (w), 1023 (w), 937 (s), 917 (s), 895 (s), 830 (w), 739 (w), 649 (s), 574 (m).

ES/MS (CH₃CN+0,1% HCOOH, mode négatif) : 1458,10 ([POM+2H]⁻), 1699,56 ([POM+H+TBA]⁻), 711,15 ([M*]²⁻), 1423,01 ([M*+H]⁻), 1664,54 ([M*+TBA]⁻). (M* = AlMo^VMo^{VI}₅C₂₅H₂₇N₂O₂₄Br).

Analyse élémentaire (%) calculé : C : 41,64 ; H : 6,61 ; N : 3,28 ; trouvé : C : 41,64 ; H : 6,95 ; N : 3,23.

Synthèse du (TBA)₃[AlMo₆O₁₈(OH)₃{(OCH₂)₃CNHCO(C₂₁H₂₁N₂O₄)}] (AlMo₆-SP(NO₂)(OMe))

Le couplage du SP(NO₂)(OMe)COOH est effectué en utilisant 200mg de (TBA)₃{AlMo₆(TRIS)} (n = 0,104 mmol) et 73 mg de SP(NO₂)(OMe)COOH (n = 0,182mmol) en présence de 53 mg d'EEDQ (n = 0,214mmol), le tout est solubilisé dans 7mL d'acétonitrile. La solution est laissée 3 jours à 50°C avant d'être ramené à température ambiante et concentré puis reprecipité dans 100mL d'éther. Le solide obtenu est repris dans un minimum d'acétonitrile et le processus de précipitation est effectué deux fois supplémentaire avant d'obtenir 200mg (n = 0,0916 mmol) d'une poudre claire. Rendement 88%.

RMN ¹H (CD₃CN, 300 MHz) δ(ppm): 7.71 (dd, J = 2.6, 29.7 Hz, 1H), 7,10 (m, 3H), 6.84 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 6.65 (d, J = 7.9 Hz, 1H), 5.93 (d, J = 10.4 Hz, 1H), 5,66 (s, 1H), 4,76 (m, 6H), 3,78 (s, 3H), 3,13 (m, 24H, TBA), 1,63 (m, 24H, TBA), 1,32 (m, 24H, TBA), 1,21 (s, 3H), 1,11 (s, 3H), 0,99 (m, 36H, TBA).

IR (ATR) ; ν (cm⁻¹): 2958 (m), 2932 (m), 2873 (m), 1650 (w), 1606 (w), 1517 (m), 1481 (m), 1460 (m), 1379 (w), 1333 (m), 1277 (m), 1235 (m), 1200 (w), 1160 (w), 1131 (w), 1025 (w), 980 (w), 938 (s), 919 (s), 895 (s), 747 (m), 645 (s, br), 571 (s), 542 (s).

ES/MS (CH₃CN+0,1% HCOOH, mode negatif) : 1454,22 ([POM+2H]⁻), 1695,69 ([POM+H+TBA]⁻), 709,10 ([M*]²⁻), 1419.20 ([M*+H]⁻). (M* = AlMo^VMo^{VI}₅C₂₆H₂₉N₃O₂₇)

Analyse élémentaire (%) calculé : C : 40,78 ; H : 6,43 ; N : 3,86 ; trouvé : C : 39,95 ; H : 5,90 ; N : 3,79).

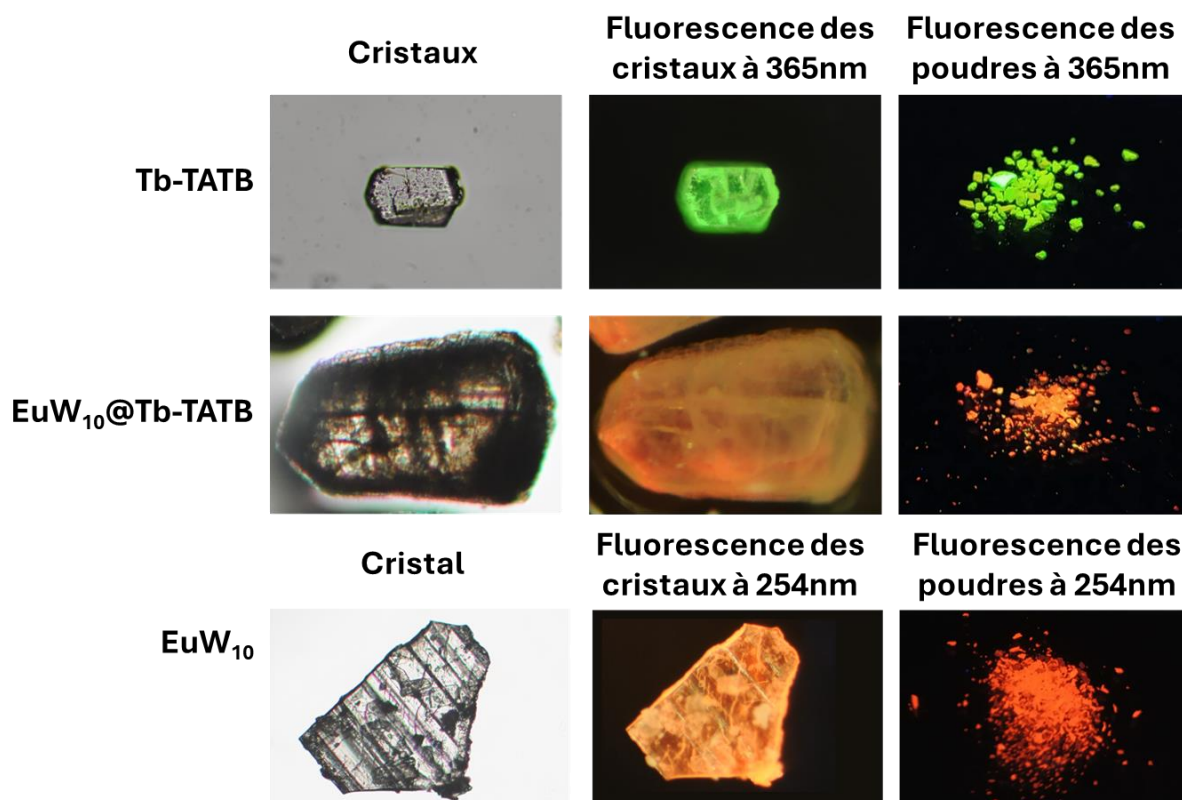
- (1) Sugeta, M.; Yamase, T. Crystal Structure and Luminescence Site of Na₉[EuW₁₀O₃₆]-32H₂O. *Bull Chem Soc Jpn* **1993**, *66* (2), 444–449. <https://doi.org/10.1246/bcsj.66.444>.
- (2) Park, Y. K.; Sang, B. C.; Kim, H.; Kim, K.; Won, B. H.; Choi, K.; Choi, J. S.; Ahn, W. S.; Won, N.; Kim, S.; Dong, H. J.; Choi, S. H.; Kim, G. H.; Cha, S. S.; Young, H. J.; Jin, K. Y.; Kim, J. Crystal Structure and Guest Uptake of a Mesoporous Metal-Organic Framework Containing Cages of 3.9 and 4.7 Nm in Diameter. *Angewandte Chemie - International Edition* **2007**, *46* (43), 8230–8233. <https://doi.org/10.1002/anie.200702324>.
- (3) Hu, T.; Wang, C.; Thomas, T.; Wen, Z.; Wang, C.; Song, Q.; Yang, M. *Temperature-Controlled Spectral Tuning of Full-Color Carbon Dots and Their Strongly Fluorescent Solid-State Polymer Composites for Light-Emitting Diodes*; 2019.
- (4) Tan, A.; Yang, G.; Wan, X. Ultra-High Quantum Yield Nitrogen-Doped Carbon Quantum Dots and Their Versatile Application in Fluorescence Sensing, Bioimaging and Anti-Counterfeiting. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* **2021**, *253*, 119583. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2021.119583>.
- (5) Ding, Y.; Lu, Y.; Yu, K.; Wang, S.; Zhao, D.; Chen, B. MOF-Nanocomposite Mixed-Matrix Membrane for Dual-Luminescence Ratiometric Temperature Sensing. *Adv Opt Mater* **2021**, *9* (19). <https://doi.org/10.1002/adom.202100945>.
- (6) Liu, X.-Y.; Xing, K.; Li, Y.; Tsung, C.-K.; Li, J. Three Models To Encapsulate Multicomponent Dyes into Nanocrystal Pores: A New Strategy for Generating High-Quality White Light. *J Am Chem Soc* **2019**, *141* (37), 14807–14813. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b07236>.
- (7) Liu, X.; Zhang, F.; Goh, T.; Li, Y.; Shao, Y.; Luo, L.; Huang, W.; Long, Y.; Chou, L.; Tsung, C. Using a Multi-Shelled Hollow Metal–Organic Framework as a Host to Switch the Guest-to-Host and Guest-to-Guest Interactions. *Angewandte Chemie* **2018**, *130* (8), 2132–2136. <https://doi.org/10.1002/ange.201711600>.
- (8) Chou, L.-Y.; Hu, P.; Zhuang, J.; Morabito, J. V.; Ng, K. C.; Kao, Y.-C.; Wang, S.-C.; Shieh, F.-K.; Kuo, C.-H.; Tsung, C.-K. Formation of Hollow and Mesoporous Structures in Single-Crystalline Microcrystals of Metal–Organic Frameworks via Double-Solvent Mediated Overgrowth. *Nanoscale* **2015**, *7* (46), 19408–19412. <https://doi.org/10.1039/C5NR06532A>.
- (9) Alvin P. Ginsberg (Editor-in-Chief). *INORGANIC SYNTHESSES*; Wiley, 1991; Vol. Volume 27.
- (10) Sanchez, C.; Livage, J.; Launay, J. P.; Fournier, M. The Crystal Structure Of. *Electron Transfer Reactions* **1983**, *105* (3), 36.
- (11) P. Souchay. *Ions Minéraux Condensés*, Masson et Cie.; Paris, 1969.
- (12) Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Fournier, M.; Franck, R.; Thouvenot, R. Vibrational Investigations of Polyoxometalates. 2. Evidence for Anion-Anion Interactions in Molybdenum(VI) and Tungsten(VI) Compounds Related to the Keggin Structure. *Inorg Chem* **1983**, *22* (2), 207–216. https://doi.org/10.1021/IC00144A006/SUPPL_FILE/IC00144A006_SI_001.PDF.
- (13) Aldoshin, S. M.; Sanina, N. A.; Minkin, V. I.; Voloshin, N. A.; Ikorskii, V. N.; Ovcharenko, V. I.; Smirnov, V. A.; Nagaeva, N. K. Molecular Photochromic Ferromagnetic Based on the Layered Polymeric Tris-Oxalate of Cr(III), Mn(II) and 1-[(1',3',3'-Trimethyl-6-Nitrospiro[2H-1-Benzopyran-2, 2'-Indoline]-8-Yl)Methyl]Pyridinium. *J Mol Struct* **2007**, *826* (2–3), 69–74. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2006.04.008>.
- (14) Kost, A. N.; Stankevichus, A. P.; Zhukauskaitė, L. N.; Shulyakene, I. I. Nitrosophenols and Their Rearrangement Products - IV. 6-Methyl-3-Cyano-2-Pyridylacrylic Acids. *Chem Heterocycl Compd (N Y)* **1971**, *7* (4), 474–479. <https://doi.org/10.1007/BF00471488/METRICS>.

- (15) Pattaweepaiboon, S.; Foytong, W.; Phiromphu, N.; Nanok, T.; Kaewchangwat, N.; Suttisintong, K.; Sirisaksoontorn, W. Spirooxazine-Based Dual-Sensing Probe for Colorimetric Detection of Cu²⁺ and Fe³⁺ and Its Application in Drinking Water and Rice Quality Monitoring. *ACS Omega* **2022**, *7* (22), 18671–18680. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c01353>.
- (16) Xiong, Y.; Vargas Jentzsch, A.; Osterrieth, J. W. M.; Sezgin, E.; Sazanovich, I. V.; Reglinski, K.; Galiani, S.; Parker, A. W.; Eggeling, C.; Anderson, H. L. Spiro-naphthoxazine Switchable Dyes for Biological Imaging. *Chem Sci* **2018**, *9* (11), 3029–3040. <https://doi.org/10.1039/C8SC00130H>.
- (17) Meguellati, K.; Koripelly, G.; Ladame, S. DNA-Templated Synthesis of Trimethine Cyanine Dyes: A Versatile Fluorogenic Reaction for Sensing G-Quadruplex Formation. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49* (15), 2738–2742. <https://doi.org/10.1002/ANIE.201000291>.
- (18) Fissi, A.; Pieroni, O.; Ruggeri, P. J.; Ciarde, F. *Photoresponsive Polymers. Photomodulation of the Macromolecular Structure in Poly(L-Lysine) Containing Spiropyran Units*; 1996; Vol. 28.
- (19) Shivaiah, V.; Das, S. K. Supramolecular Assembly Based on a Heteropolyanion: Synthesis and Crystal Structure of Na₃(H₂O)₆[Al(OH)₆Mo₆O₁₈]·2H₂O. *Journal of Chemical Sciences* **2005**, *117* (3), 227–233. <https://doi.org/10.1007/BF02709291/METRICS>.
- (20) Ai, H.; Wang, Y.; Li, B.; Wu, L. Synthesis and Characterization of Single-Side Organically Grafted Anderson-Type Polyoxometalates. *Eur J Inorg Chem* **2014**, *2014* (17), 2766–2772. <https://doi.org/10.1002/EJIC.201301596>.
- (21) Abdullah, A.; Nevell, T. G.; Sammes, P. G.; Roxburgh, C. J. Unusual Thermo(Photo)Chromic Properties of Some Mononitro- and Dinitro- Substituted 3'-Alkyl Indolospirobenzopyrans. *Dyes and Pigments* **2015**, *121*, 57–72. <https://doi.org/10.1016/J.DYEPIG.2015.04.027>.
- (22) Zhang, Y.; Ren, B.; Yang, F.; Cai, Y.; Chen, H.; Wang, T.; Feng, Z.; Tang, J.; Xu, J.; Zheng, J. Micellar-Incorporated Hydrogels with Highly Tough, Mechanoresponsive, and Self-Recovery Properties for Strain-Induced Color Sensors. *J Mater Chem C Mater* **2018**, *6* (43), 11536–11551. <https://doi.org/10.1039/C8TC03914C>.

Annexe II : Figures supplémentaires

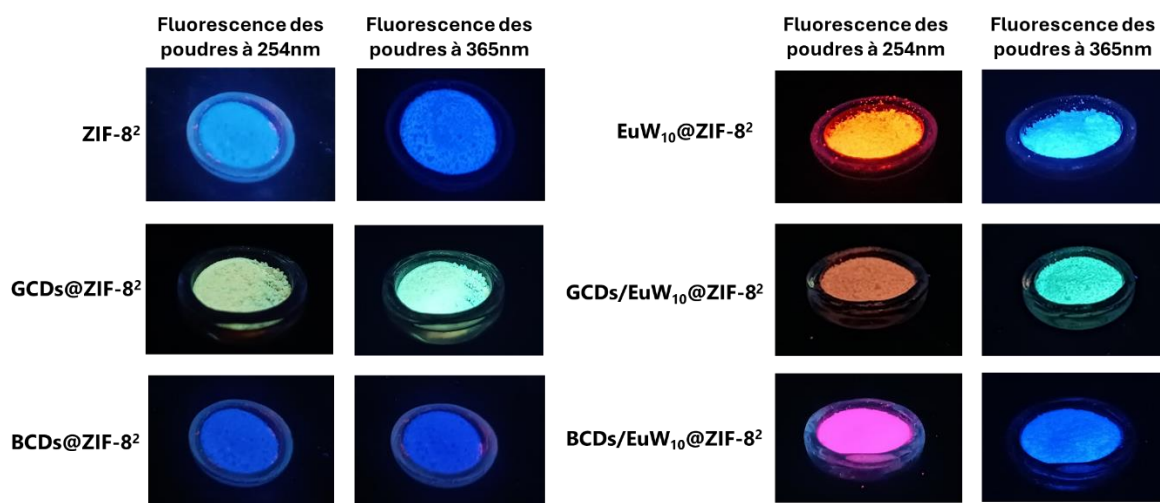
Figures supplémentaires du chapitre II

Figure 1 Photographies des composites Tb-TATB, EuW₁₀@TbTATB et EuW₁₀



Photographies de luminescences des divers cristaux et poudres

Figure 2 Photographies des composites Tb-TATB, EuW₁₀@TbTATB et EuW₁₀



Photographies de luminescences des composites sous formes de poudres

Figures supplémentaires du chapitre III

Figure 3 Photographies du SPPyCl à l'état solide et liquide

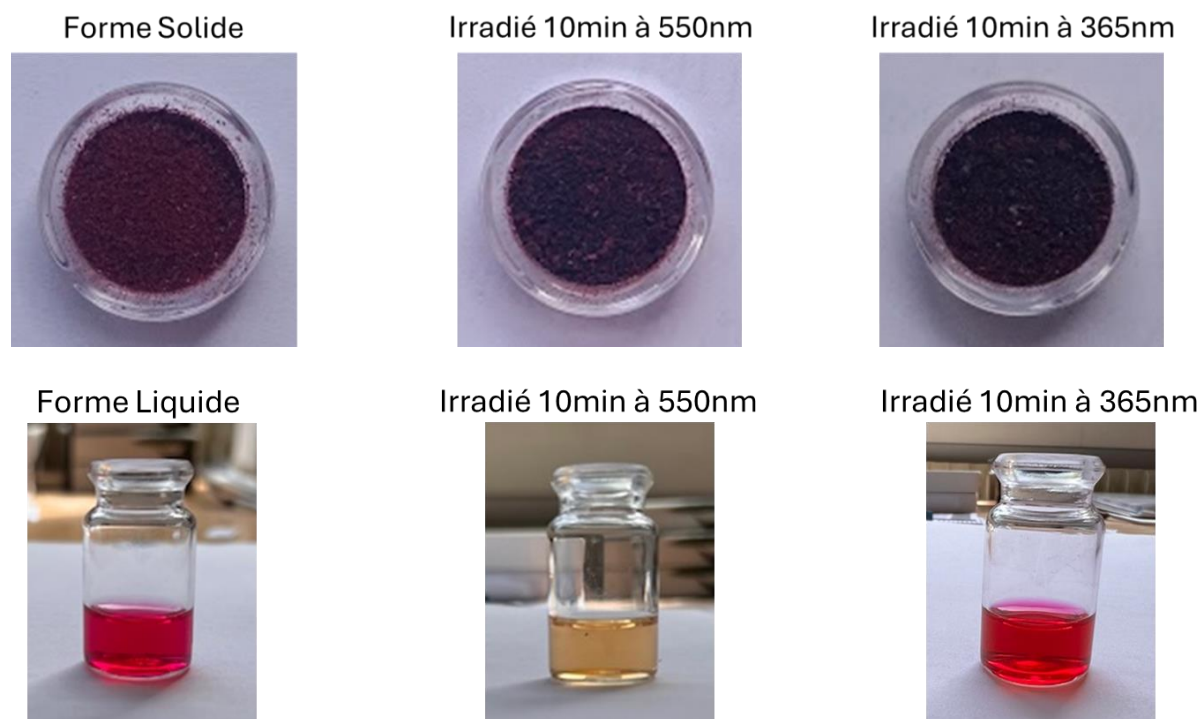


Figure 4 Photographies des hybrides

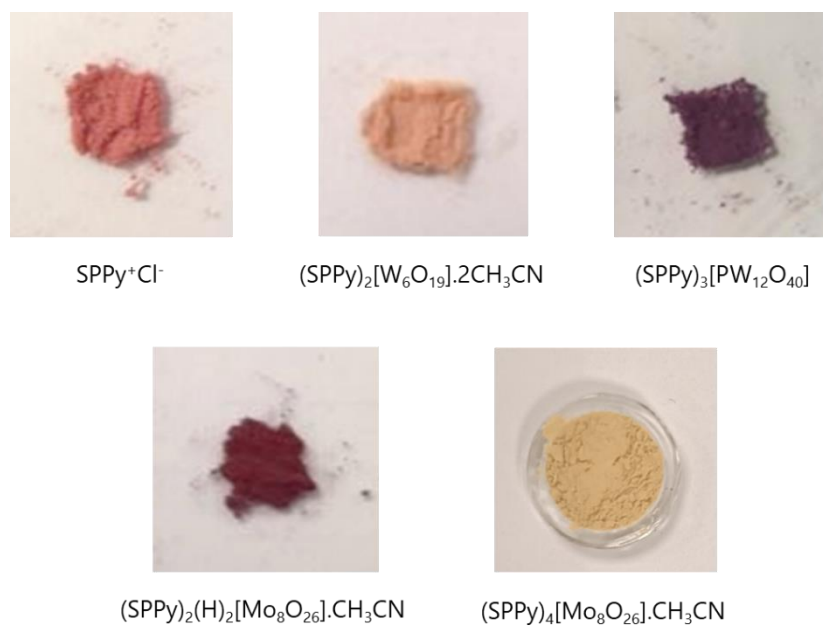
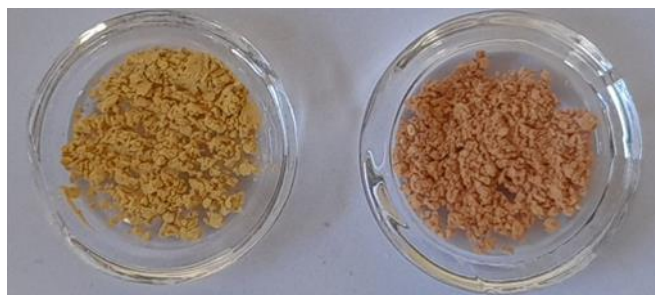


Figure 5 Photographies du $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]/(\text{SPPy})_4$ à l'état solide

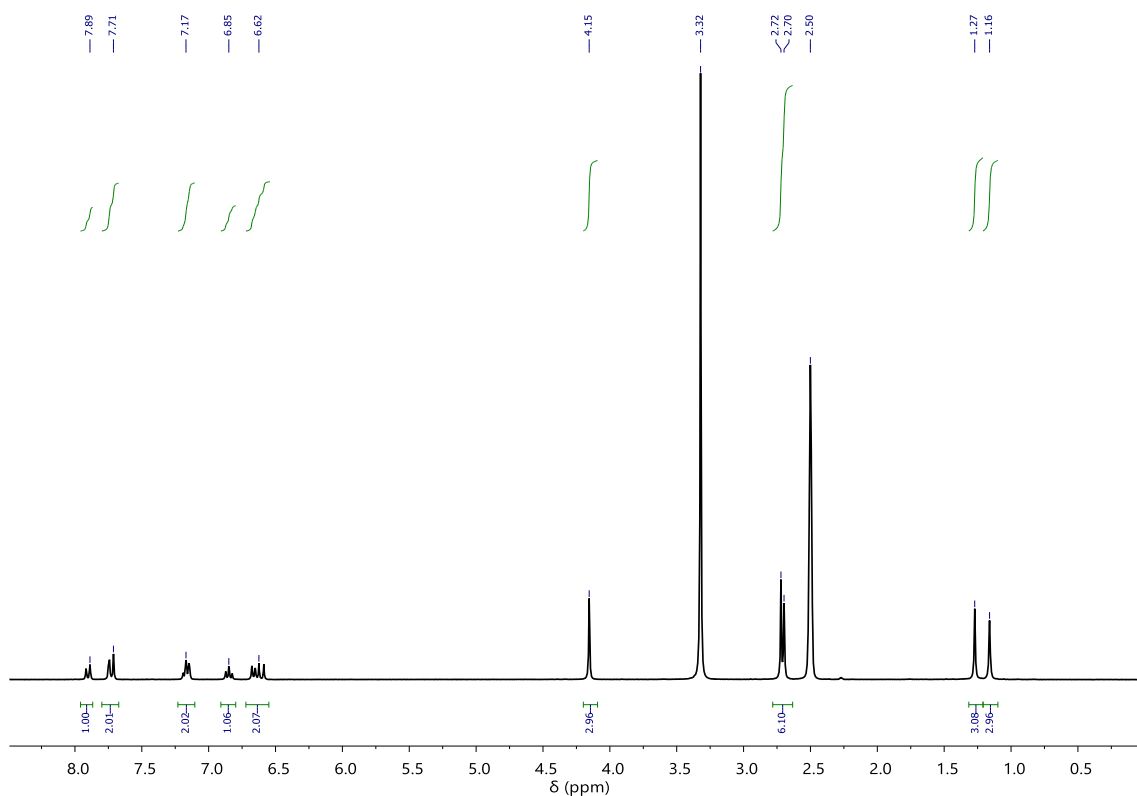


Photographies du $(\text{SPPy})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}].\text{CH}_3\text{CN}$ exposé à la lumière ambiante (gauche) et protégé de la lumière (droite)

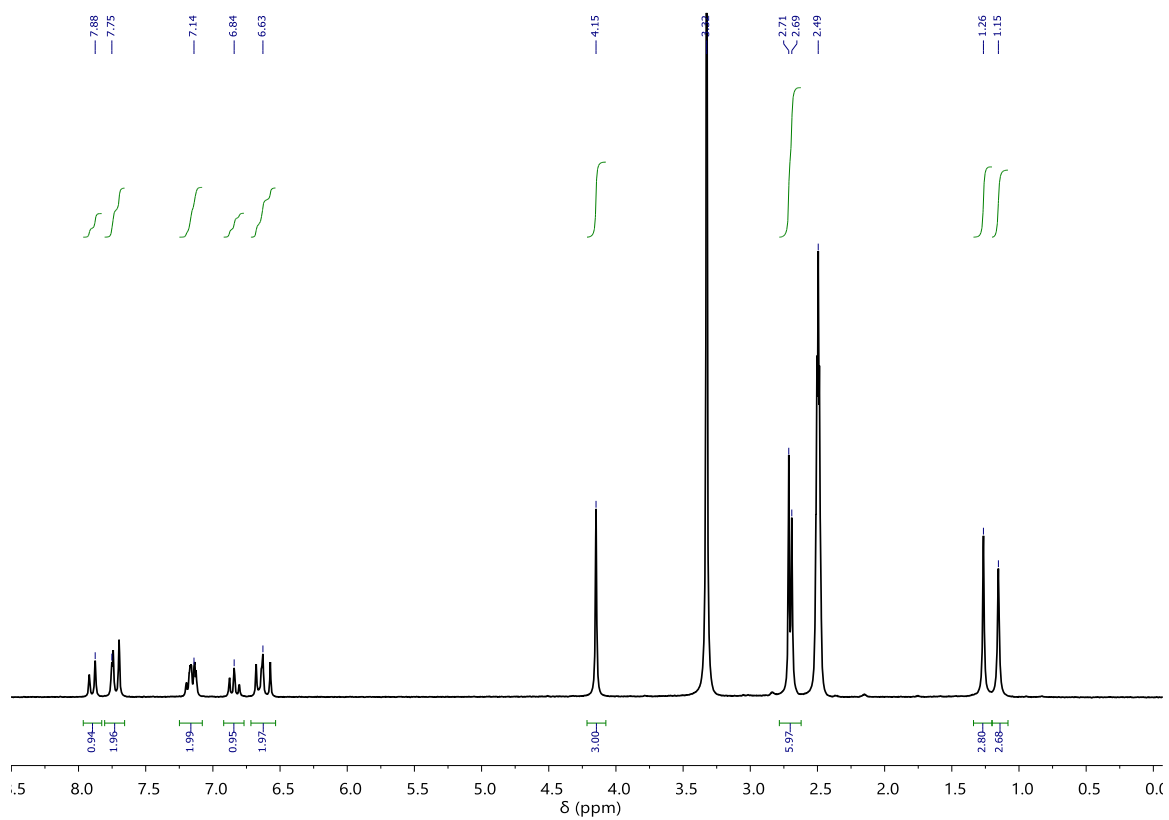


Photographies du $(\text{SPPy})_4[\text{Mo}_8\text{O}_{26}].\text{CH}_3\text{CN}$ à l'obscurité, irradié à 550nm et irradié à 365nm

Figure 6 Étude cinétique RMN ^1H du cation SP^+

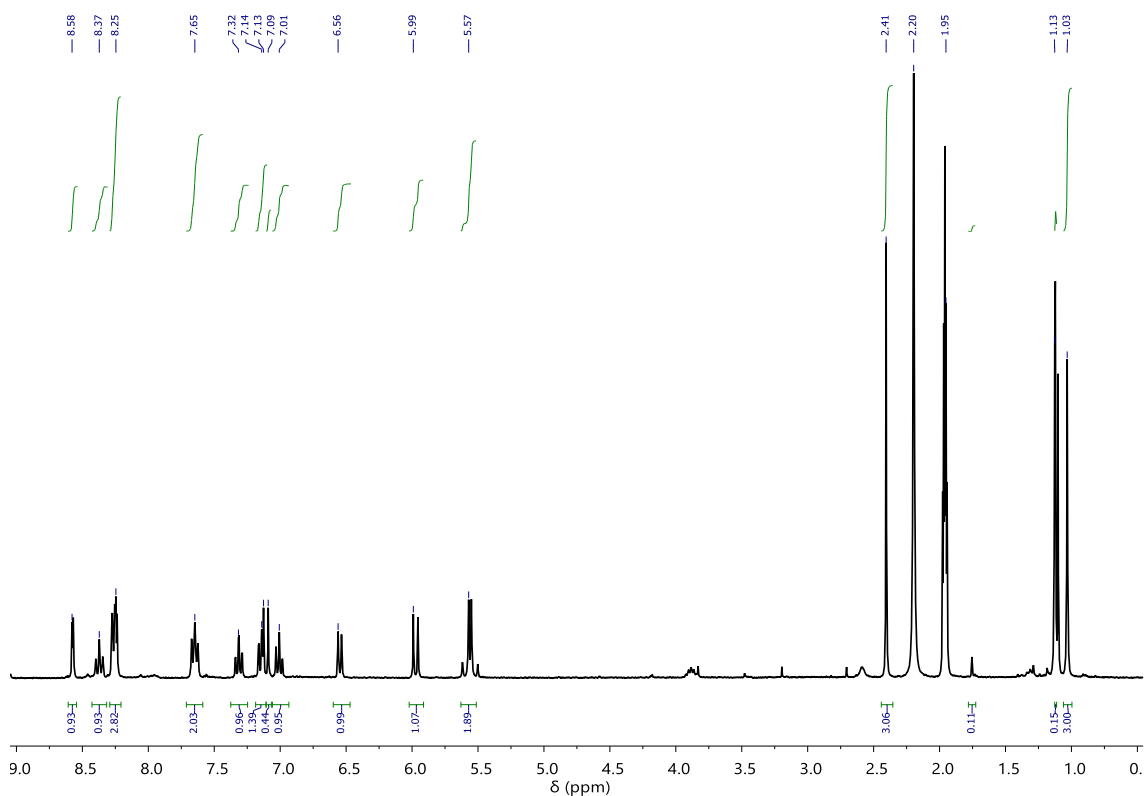


Spectre RMN ^1H à $t = 0\text{h}$ du cation spiropyrane SP^+ dans le DMSO

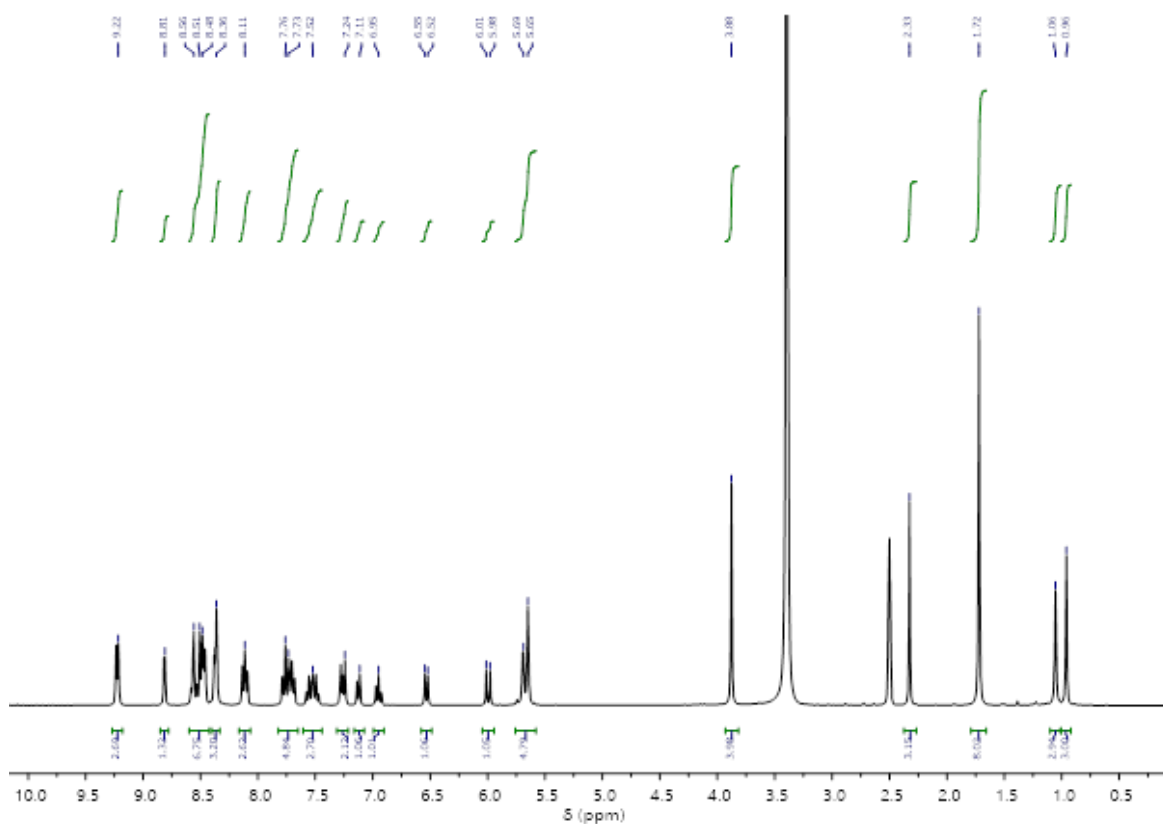


RMN à $t = 24\text{h}$ du cation spiropyrane SP^+ dans le DMSO

Figure 7 Étude cinétique RMN ¹H du cation SPPy⁺ dans le DMSO

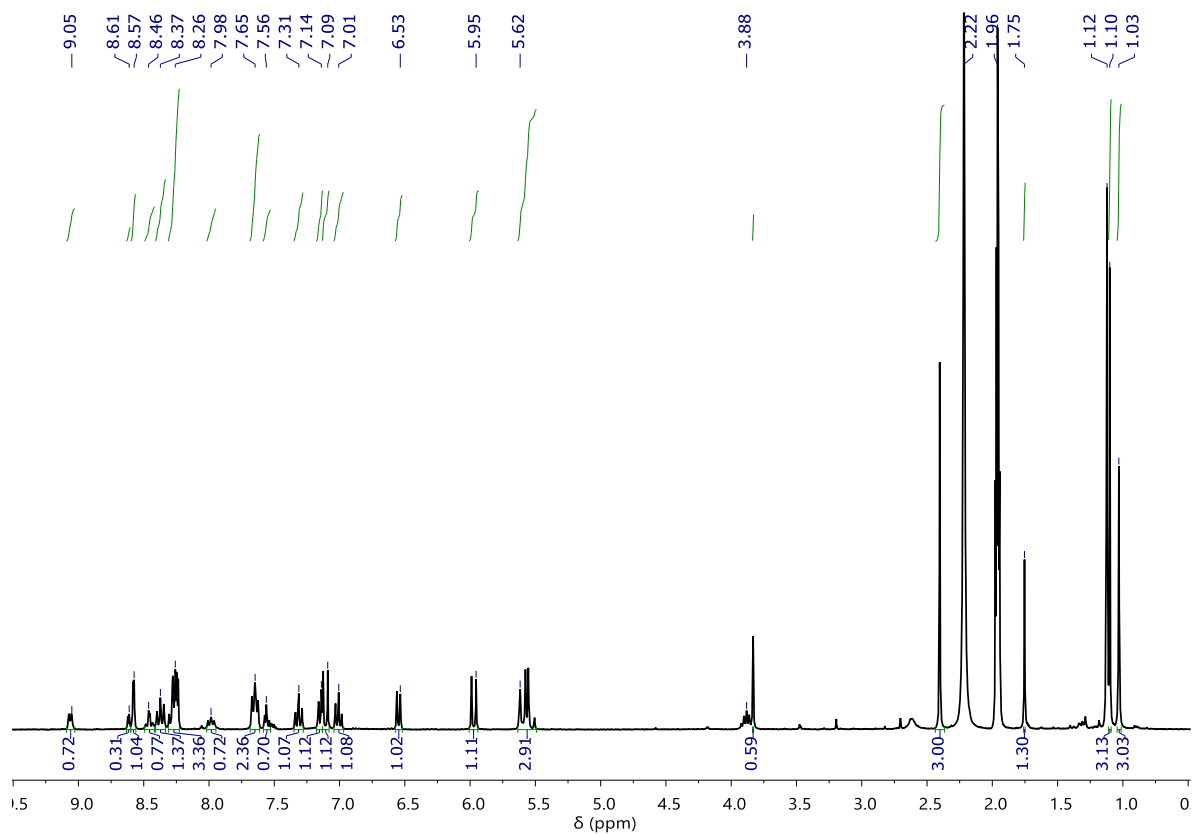


RMN à $t = 0h$ du cation spiropyrane **SPPy⁺** dans le DMSO

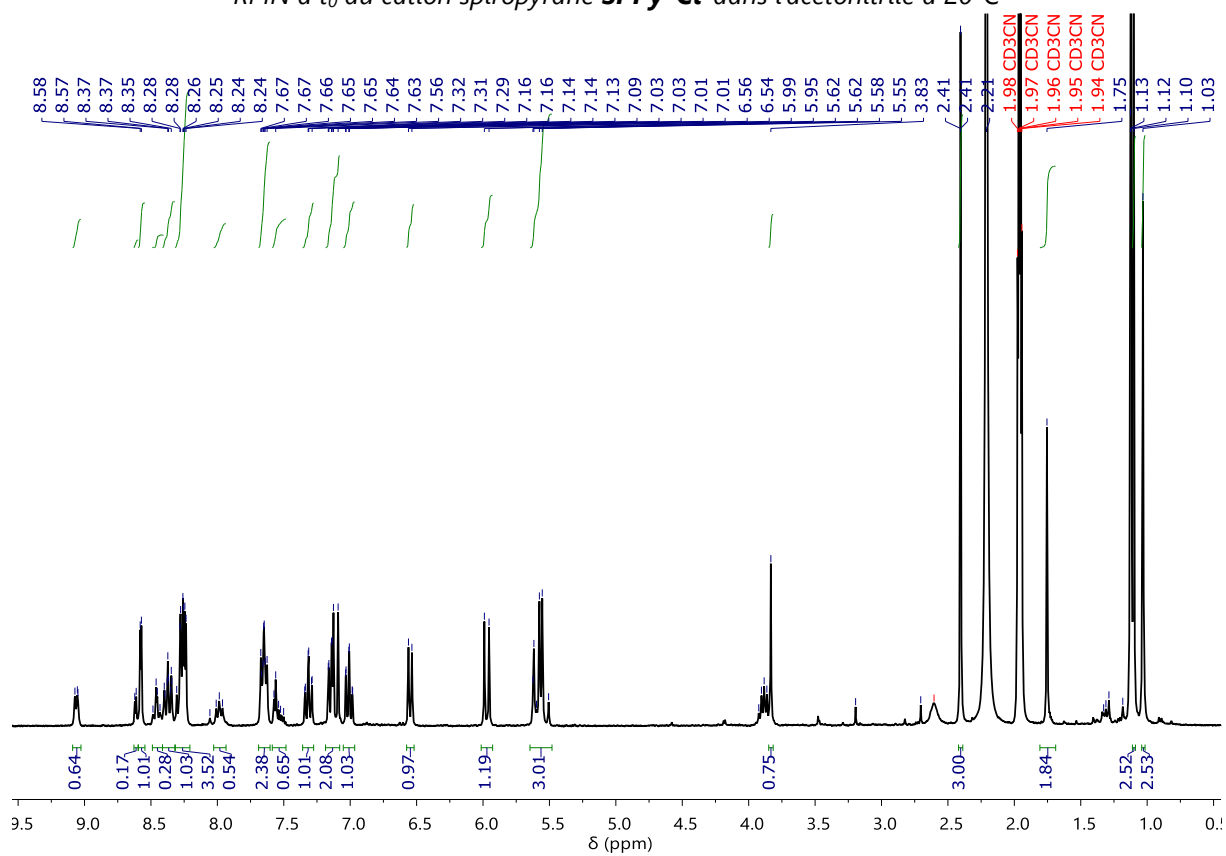


RMN à $t = 48h$ du cation spiropyrane **SPPy⁺** dans le DMSO

Annexe 4 Étude cinétique RMN ¹H du cation SPPy⁺Cl⁻ à 20°C

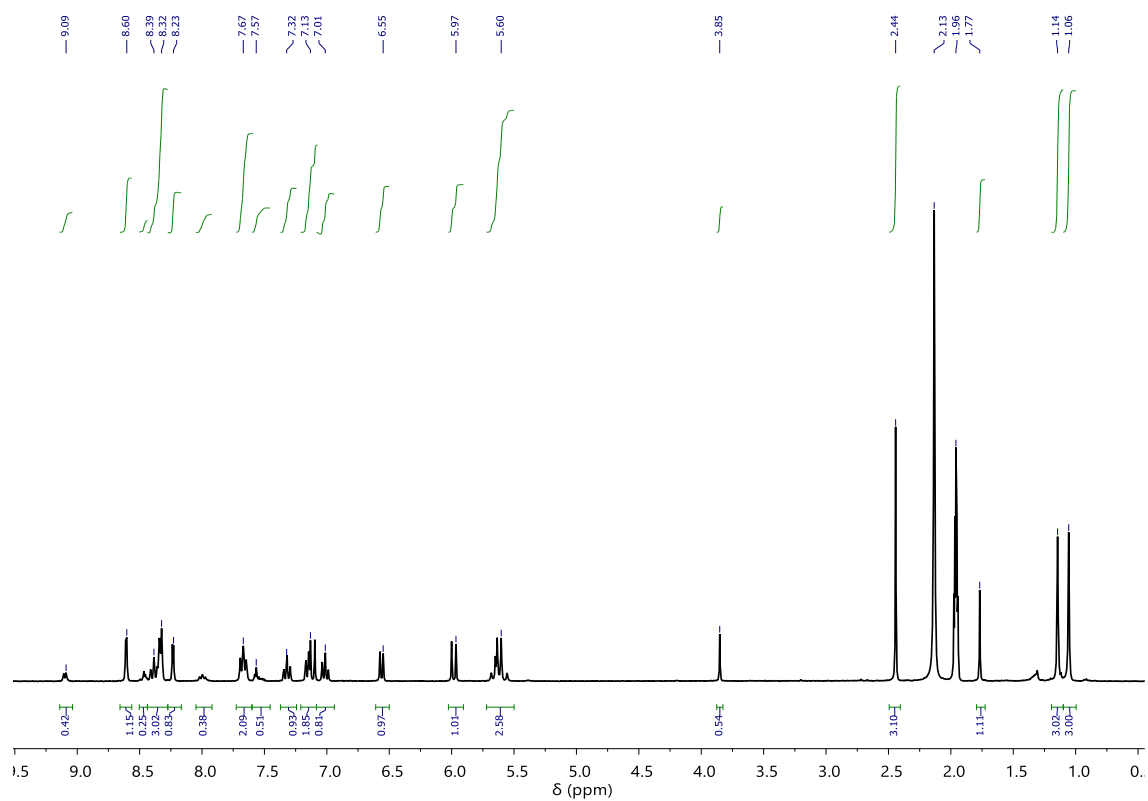


RMN à t_0 du cation spiropyrane **SPPy⁺Cl⁻** dans l'acétonitrile à 20°C

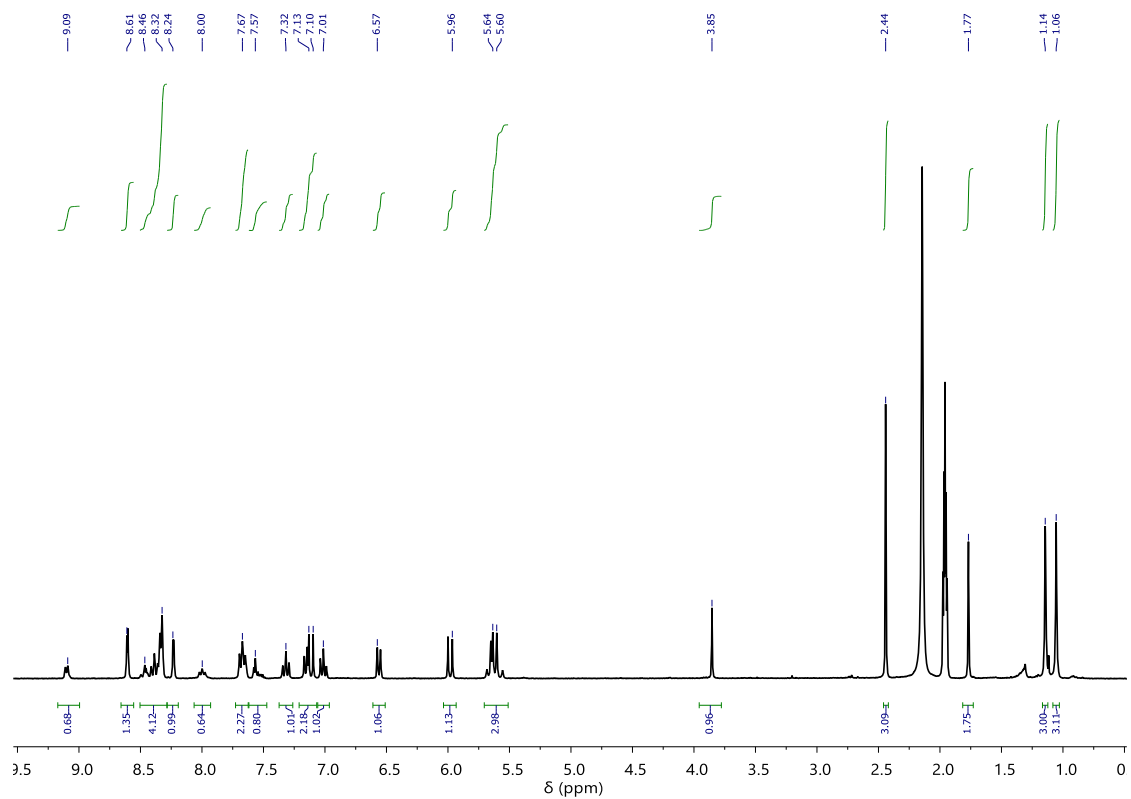


RMN à $t=48h$ du cation spiropyrane **SPPy⁺Cl⁻** dans l'acétonitrile à 20°C

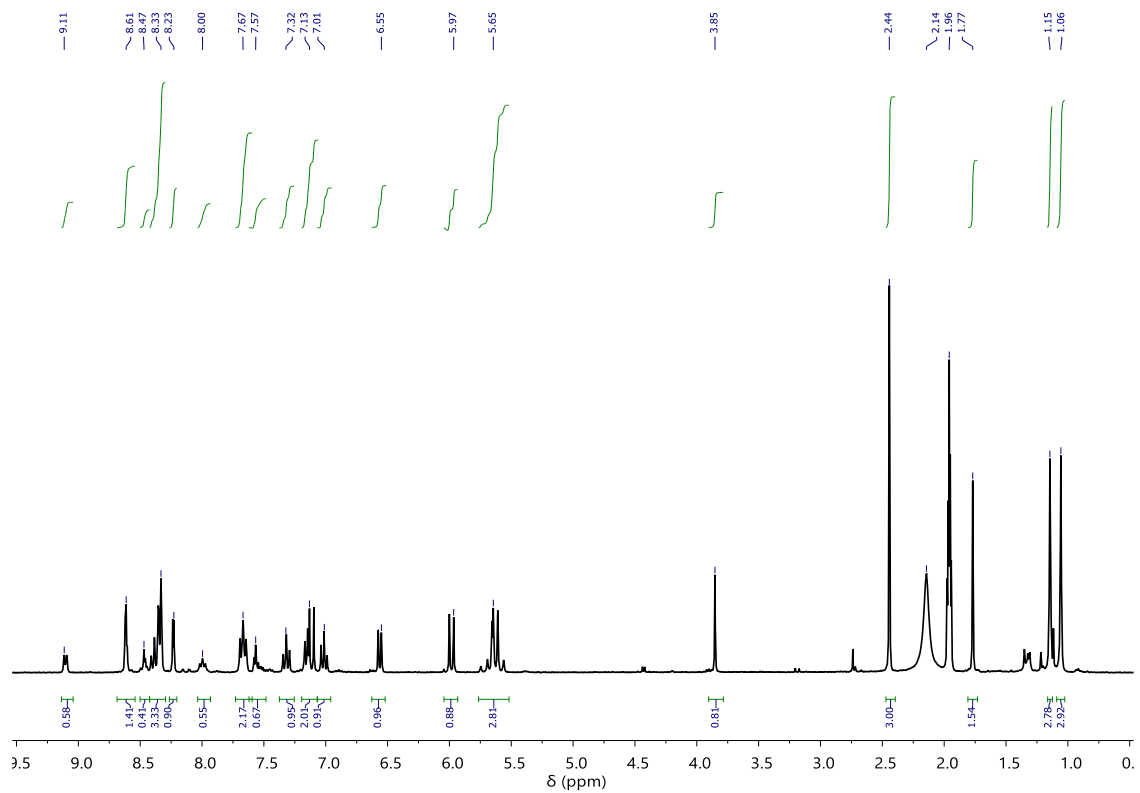
Figure 9 Étude cinétique RMN ^1H du cation SPPy^+ à 50°C



RMN à t_0 du cation spiropyrane SPPy^+ dans l'acétonitrile à 50°C

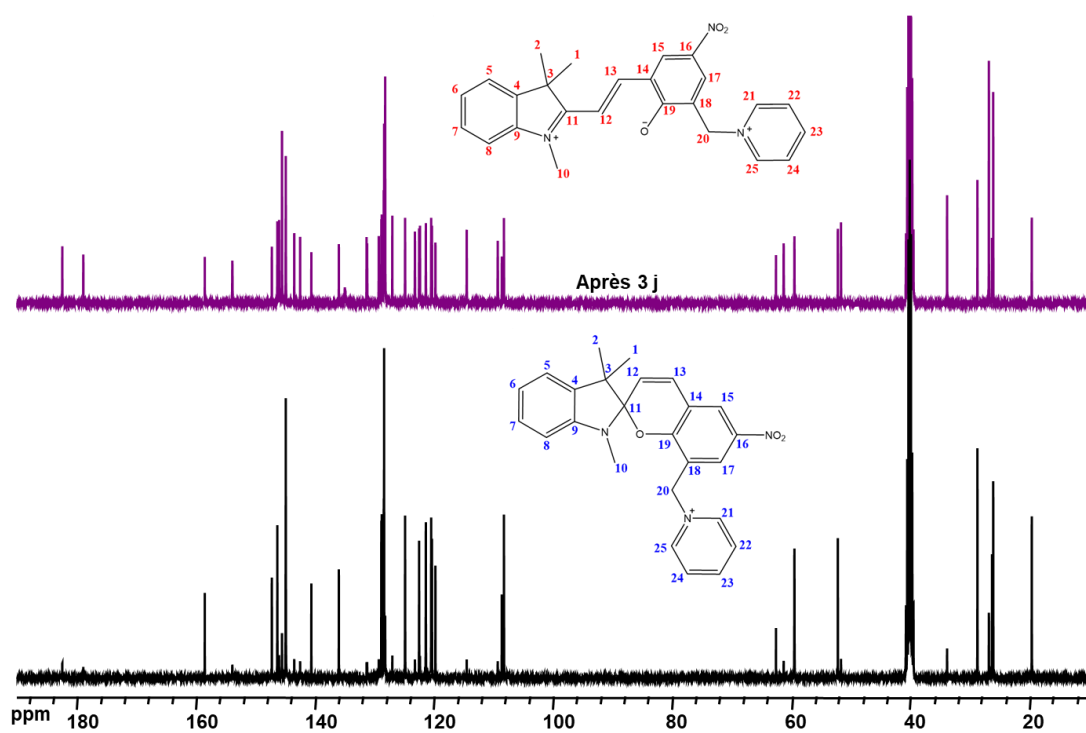


RMN à $t = 2\text{h}$ du cation spiropyrane SPPy^+ dans l'acétonitrile à 50°C

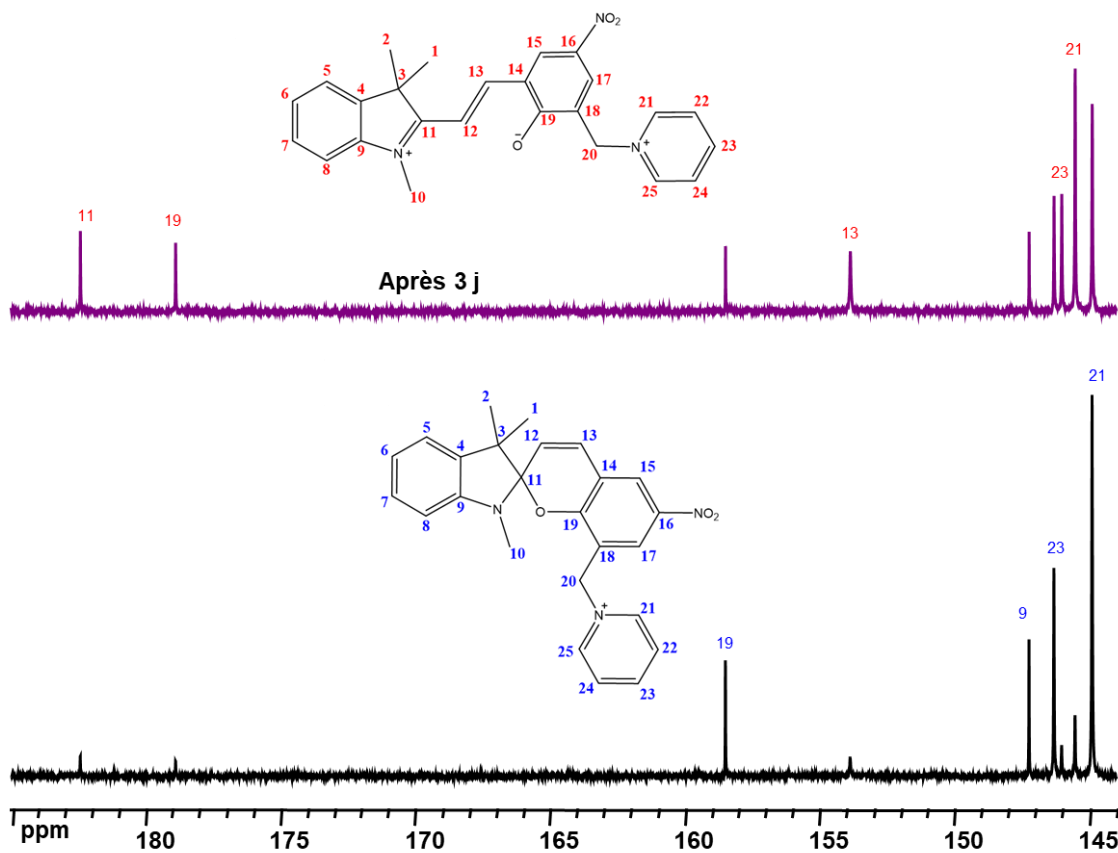


RMN à $t = 48h$ du cation spiropyrane **SPPy**⁺ dans l'acétonitrile à 50°C

Figure 10 RMN ^{13}C du cation spiropyrane SPPy^+

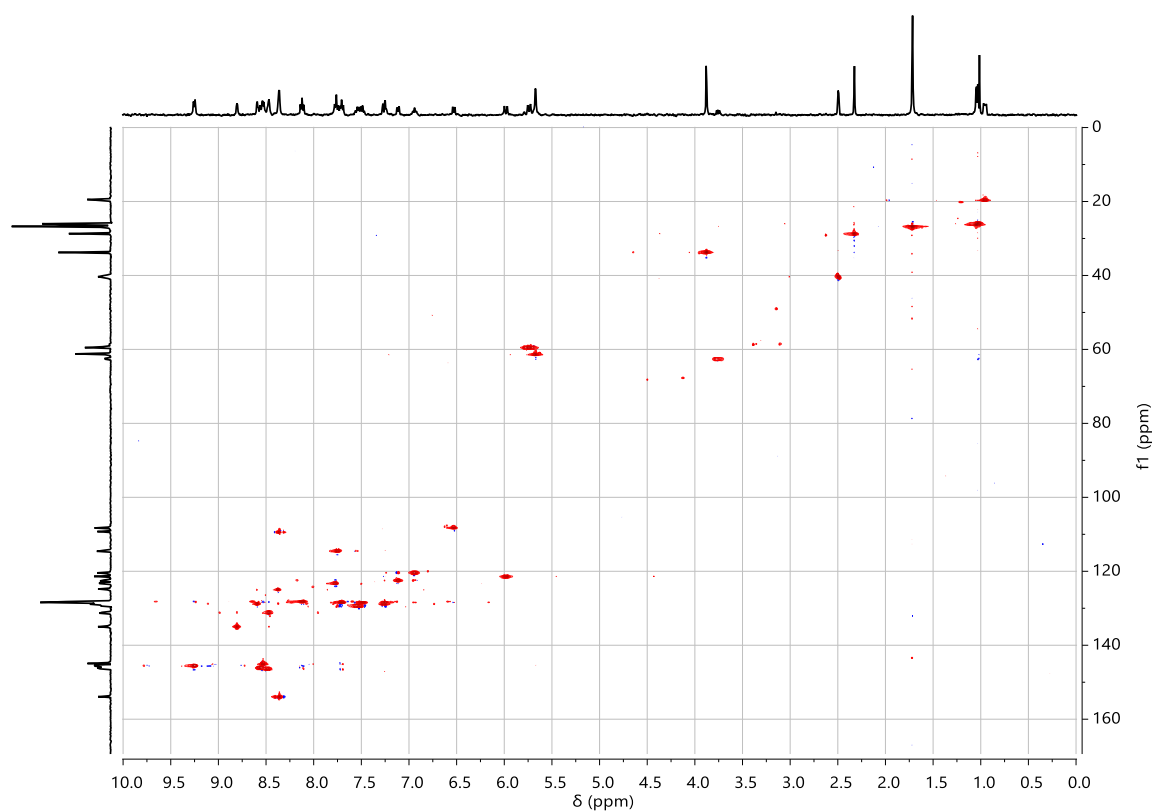


Spectres RMN ^{13}C à $t = 0$ (noir) et $t = 72\text{h}$ (violet) du cation SPPy^+ dans le DMSO

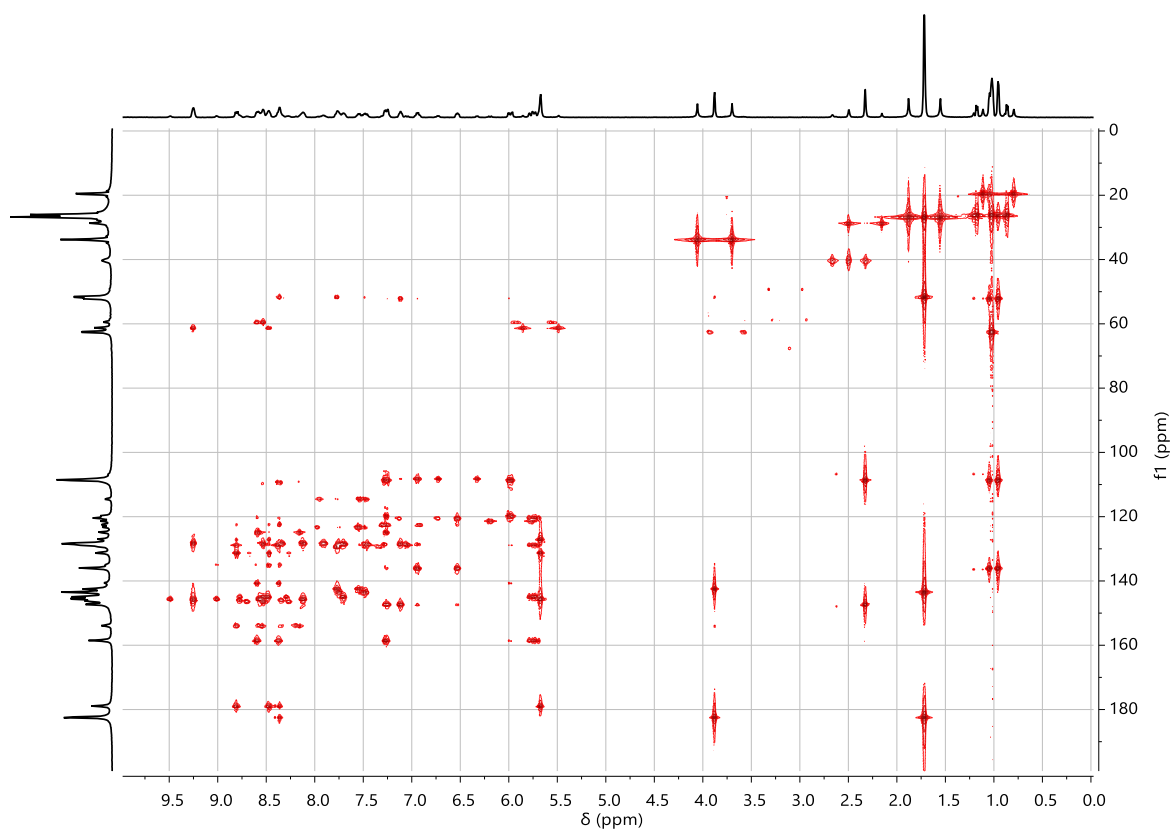


RMN ^{13}C à $t = 0$ et $t = 76\text{h}$ du cation spiropyrane SPPy^+ dans le DMSO, zoom sur la région 145-185ppm

Figure 11 Spectre HSQC et HMQC du cation **SPPy**⁺



Spectre HSQC du cation **SPPy**⁺ dans le DMSO



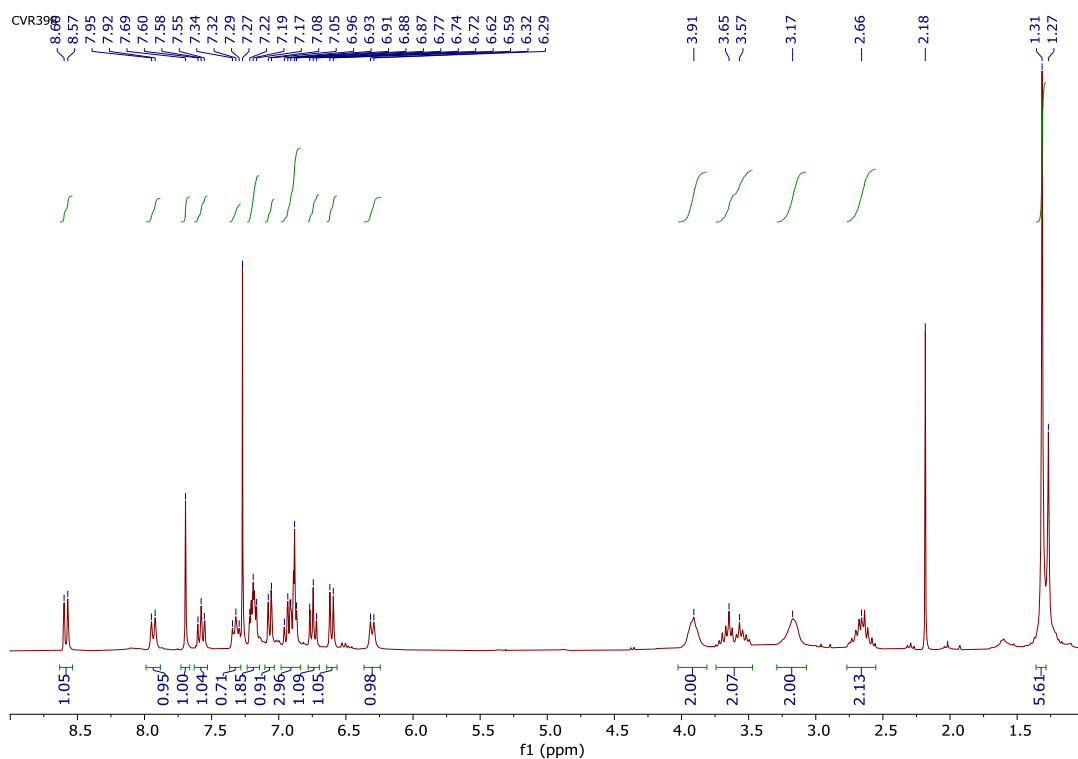
Spectre HMQC du cation **SPPy**⁺ dans le DMSO

Figure 12 Attribution des pics de RMN ¹³C des formes SP et M du cation SPPy⁺

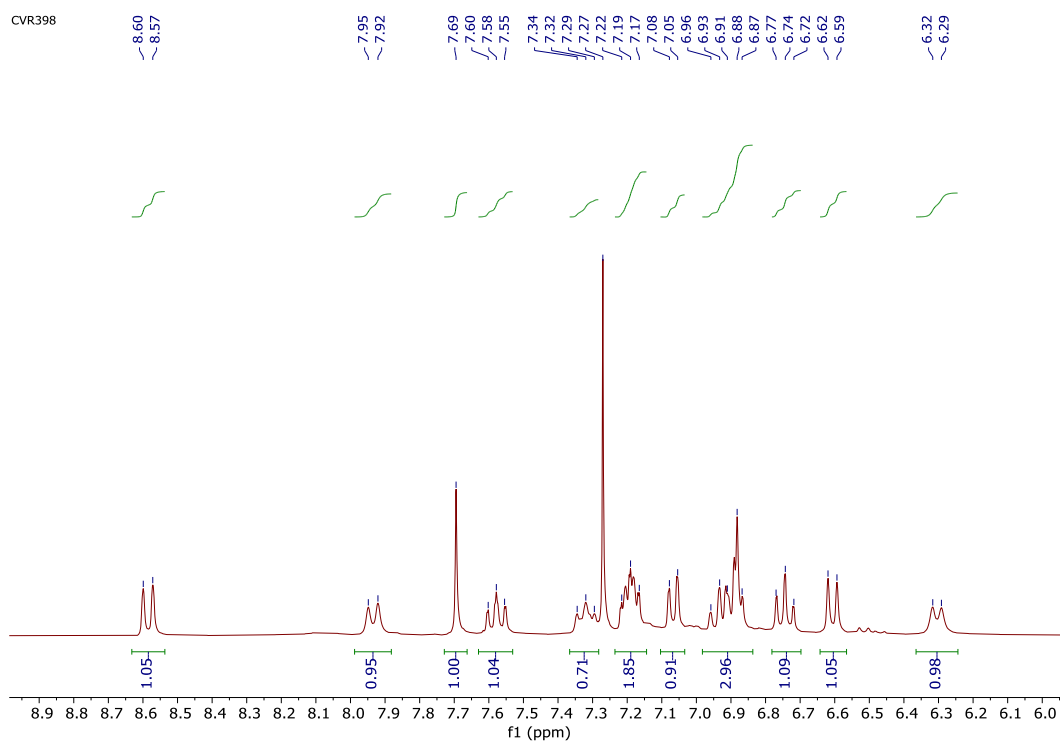
Carbon	Déplacement chimique sous la forme SP	Déplacement chimique sous la forme MC
1	19.56	26.76
2	26.23	26.76
3	52.14	51.60
4	135.99	143.48
5	108.25	114.50
6	120.47	128.43
7	128.85	129.28
8	122.50	123.20
9	147.24	142.49
10	28.69	33.78
11	108.61	182.45
12	121.37	109.29
13	128.43	153.88
14	119.76	131.23
15	124.85	134.95
16	140.61	122.35
17	128.77	131.33
18	120.33	127.00
19	158.51	178.92
20	59.44	61.24
21 & 25	144.90	145.54
22 & 24	128.38	128.20
23	146.32	146.03

Figures supplémentaires du chapitre IV

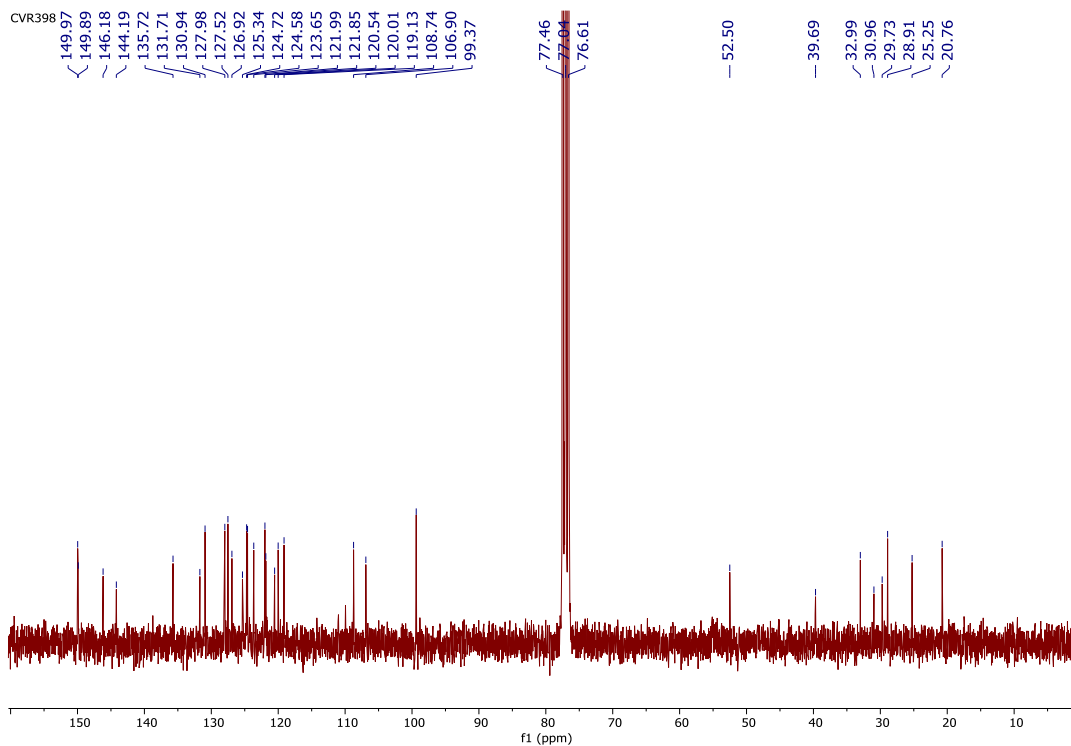
Figure 13 Analyse RMN du **SN(indo)COOH**



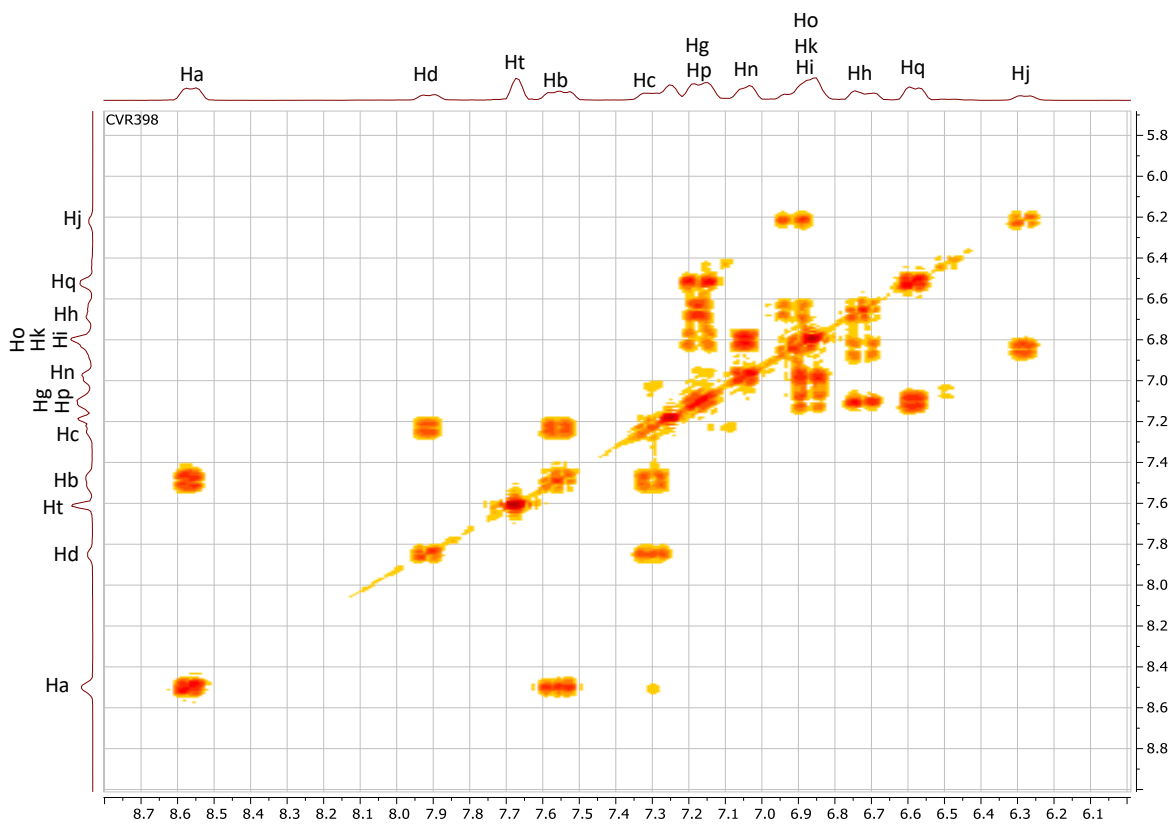
Spectre RMN ^1H (CDCl_3) du composé **SN(Indo)COOH**



Spectre RMN ^1H (CDCl_3) du composé **SN(Indo)COOH**, zoom dans la région 9-6 ppm

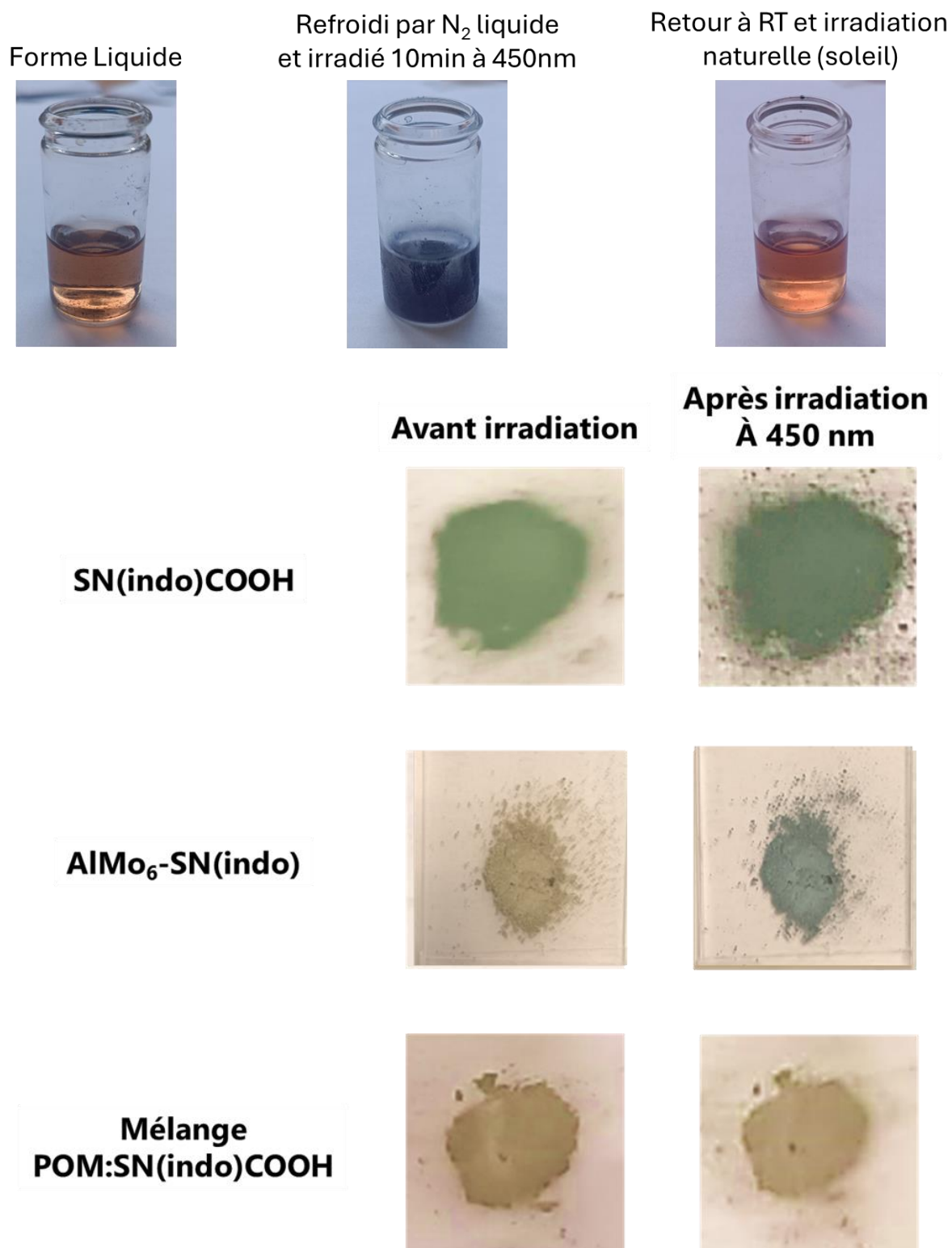


Spectre RMN ^{13}C (CDCl_3) du composé **SN(Indo)COOH**



Spectre ^1H - ^1H COSY (CDCl_3 , 300 MHz) de **SN(Indo)COOH**, zoom dans la région des protons aromatiques.

Figure 14 A) Photographies du SN(indo)COOH sous forme liquide B) Photographies des poudres du SN(indo)COOH, de son hybride $AlMo_6$ -SN(indo) et du mélange POM:SN(indo)COOH :



Photographies du **SN(indo)COOH**, du **$AlMo_6$ -SN(indo)** et d'un mélange POM:SN(indo)COOH avant et après irradiation à 450 nm.

Annexe III : Tables cristallographiques

	SPPyCl	(SPPy) ₂ [W ₆ O ₁₉].2CH ₃ CN
Formule Chimique	C ₁₀₀ H ₉₆ N ₁₂ Cl ₄ O ₁₂	W ₁₂ C ₁₀₈ H ₁₀₈ N ₁₆ O ₅₀
Masse Molaire [g.mol⁻¹]	1799.72	4636.17
Température [K]	200	200
Symétrie cristalline	Monoclinique	Monoclinique
Groupe d'espace	P2 ₁ /c (14)	P2 ₁ /c (14)
a [Å]	17.3919(25)	13.5058(7)
b [Å]	12.3511(18)	13.3764(7)
c [Å]	10.4958(14)	18.0370(10)
α [°]	90	90
β [°]	92.365(5)	106.712(2)
γ [°]	90	90
V [Å³]	2252.67	3120.91
Z	4	2
μ [mm⁻¹]	0.20	10.97
Données	5170	9155
Nombre de paramètres	302	425
R_{int}	0.156	0.042
Qualité de l'affinement GoF	1.04154	1.17878
R (>2σ(I))	0.084	0.042
wR₂	0.2662	0.1267

Annexe IV – Méthodes de caractérisation

Spectroscopie infrarouge

Les spectres FT-IR des composés obtenus dans ce manuscrit ont été enregistrés sur un spectromètre Nicolet FT-IR 3700. Les intensités relatives des spectres sont indiquées après la position de chaque pic comme : s, strong ; m, medium ; w, weak ; et br, broad.

Spectroscopie UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés sur un spectromètre Perkin Elmer Lambda-750 en utilisant des cuves en quartz de 1cm de longueur.

Fluorimétrie

Les spectres d'excitation et d'émission de fluorescence UV-vis ont été enregistrés sur un spectromètre Varian Cary Eclipse. Les cuves utilisées sont des cuves en quartz de 1 cm de longueur.

Spectroscopie RMN

Les spectres RMN ^1H ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AC-300 à 300 MHz. Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm) en utilisant le tétraméthylsilane (TMS) comme étalon. Les abréviations suivantes sont utilisées pour décrire la multiplicité du signal : s, singulet; d, doublet; t, triplet; q, quadruplé; quint, quintuplet; m, multiplet; dd, doublet of doublets; td, triplet of doublets; tt, triplet de triplets et br., broad signal.

Les spectres ^1H en température ont été enregistrés à l'aide d'une sonde BBFO, d'une console AV1 et d'un système de température BVT3300.

Les spectres RMN ^{13}C ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AC-300 à 75 MHz. Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm).

Les spectres RMN ^1H et ^{13}C en MAS (Magic Angle Spinning) à l'état solide ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker NEO NMR WB 11.7T. Pour chaque échantillon, une séquence 10kHz CPMAS (Cross Polarized Magic Angle Spinning) a été utilisée.

Spectroscopie de masse

Les spectres de masse ESI (Electro-Spray Ionisation) ont été enregistrés sur un instrument Xevo QToF. La calibration a été effectuée à l'aide d'une solution de clusters de formiate de sodium dans un mélange eau : acétonitrile (2:8).

Pour les composés **AlMo₆-SP(Br)**, **AlMo₆-SP(OMe)(NO₂)** et **AlMo₆-SN(Indo)**, les mesures sont effectuées en électro spray négatif. La température de désolvatation est fixée à 380°C. La tension capillaire est fixée à 2.5kV et celle du cône d'échantillonnage à 25V. La solution contenant l'échantillon est injecté à une vitesse de 10 μ L.min⁻¹ et Le flux de gaz est fixé à 800L.h⁻¹.

Pour le composé **SN(Indo)**, les mesures ont été effectuées en électro spray positif. La température de désolvatation est fixée à 500°C. La tension capillaire est fixée à 1kV et celle du cône d'échantillonnage à 30V. La solution contenant l'échantillon est injectée à une vitesse de 400 μ L.min⁻¹ et le flux de gaz est fixé à 1000L.h⁻¹.

Spectroscopie à plasma à couplage inductif (ICP-OES)

Les mesures ont été effectuées sur un Agilent 720. La calibration de l'appareil s'est effectuée par création d'une gamme étalon issue d'un étalon commercial pour chaque élément.

Diffraction des rayons X sur poudre

Les données de diffraction des rayons X sur poudre (PXRD) ont été obtenues grâce à un diffractomètre Bruker D5000 en géométrie Bragg-Brentano. Les rayons X proviennent d'une cathode en cuivre (rayonnement $\lambda_{Cu} = 1,54059 \text{ \AA}$).

Diffraction des rayons X de monocristaux

Les données de diffraction des rayons X sur monocristal ont été obtenues grâce à un diffractomètre Bruker D8 Venture « four-circle kappa-axis » équipé d'une micro-source rayon X au molybdène (rayonnement $\lambda_{Mo} = 0.7107 \text{ \AA}$) et un détecteur photon 100CMOS.

Analyses élémentaires

Les analyses élémentaires C, H et N des composés ont été effectuées par le "Service d'Analyses Chromato-Masse – Microanalyses" du laboratoire BioCIS à Orsay et le « Service de microanalyse CHNS du Centre Régional de Mesures Physiques de L'Ouest à Rennes.

Microscopie électronique à balayage et Mesures EDX

Les mesures EDS ont été effectuées sur un JEOL JSM 7001F équipé d'un système OXFORD Aztec EDS. Les analyses sont effectuées à une tension d'accélération de 10kV et une distance de travail de 10mm.

Analyses thermogravimétriques

Les Analyses ThermoGravimétrique (ATG) ont été effectuées sur un Mettler Toledo TGA DSC 3+ entre 20 et 700°C avec un gradient de chauffage de 5°C.min⁻¹ sous flux d'air à 70 mL.min⁻¹.

Mesures de porosité

Les mesures de porosité ont été effectuées sur un Micromeretics Tristar II Plus. L'activation des échantillons est faite par une première activation sous vide à T_{ambiante} pendant 6h et d'une seconde à 120°C pendant 18h.

Annexe V : Analyses computationnelles

Une analyse computationnelle des composés CarbonDots/EuW₁₀@ZIF-8² a été effectuée par Caroline Mellot-Draznieks (Collège de France) afin d'explorer les positions possibles des Guests vis-à-vis du MOF. Certaines simplifications se sont révélées nécessaires pour modéliser ce système. Tout d'abord, du fait de la très faible concentration en Carbons Dots ainsi que de leur complexité structurelle et compositionnelle, notre étude néglige ces composés et se concentre sur la simulation POM – MOF. Ensuite, la taille du POM étant supérieure à celle des pores et fenêtres du MOF, ce dernier ne peut se situer que dans des défauts du matériaux formés pendant la première étape de formation du ZIF-8.

Création de la surface de ZIF-8

La première étape de l'étude consistait à pouvoir simuler le MOF et sa surface. Cette dernière a été créée à partir du modèle DFT développé par Naseem Ramsahye de l'Institut Charles Gerhardt Montpellier dans ses précédentes études¹. Ces travaux sont basés sur deux méthodologies développées pour les zéolites² et les MOFs de type HKUST-1³. Tout d'abord, la maille cristallographique a été modélisée et optimisée par DFT. Deux indices de Miller (011) et (100) ont ensuite été identifiés par méthode BFDH⁴⁻⁶ (Bravais-Friedel-Donner-Harker), permettant d'identifier selon quel plan le matériau peut être coupé pour former une surface plausible (**Figure A**). Pour la suite de cette modélisation, la surface suivant le plan d'indice (011) a été retenue car plus stable.

Après coupure du MOF selon le plan (011), la surface résultante, que l'on peut assimiler à la surface du ZIF-8 « en formation » présente des atomes de zinc sous-coordonnés suite à l'élimination de ligands imidazoles pendant la coupure (**Figure B**). Ces ligands imidazoles manquants ont été remplacés par des ligands hydroxo et aqua (**Figure C**) que l'on peut retrouver dans le solvant de synthèse. Sholl et ses collaborateurs ont en effet montré que ces ligands sont thermodynamiquement favorisés lors de la présence de défauts dans le ZIF-8 en milieu aqueux^{7,8}. Enfin, ces ligands ajoutés ont vu leur position et géométrie optimisées à l'aide d'une approche d'optimisation par champ de forces universelles.

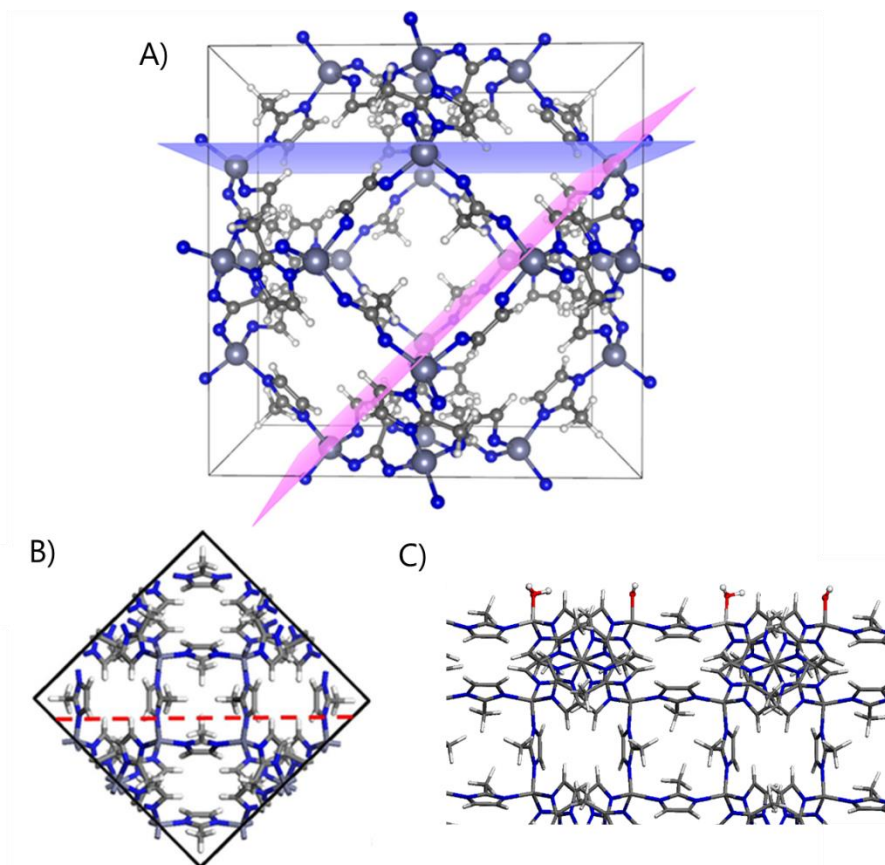


Figure A) Représentation des deux plans (100) (en bleu) et (011) (en rose) selon lesquels une coupure pouvait être envisagée. **B**) Représentation du plan de coupure du ZIF-8 retenu et formation de zinc sous-coordonnés. **C**) Modélisation de la nouvelle surface présentant des groupements H₂O et OH en remplacement des ligands imidazoles manquants.

Modélisation de la position du POM vis-à-vis du MOF

La modélisation du POM $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$ a été effectuée à partir de la structure du POM analogue $\text{Na}_9[\text{Dy}(\text{W}_5\text{O}_{18})_2] \cdot 35\text{H}_2\text{O}^9$. Le dysprosium a été remplacé par un atome d'euporium et la position de chaque atome a ensuite été optimisée par DFT. Enfin, une charge totale de -9 a été appliquée au POM et les charges ESP partielles ont pu être déterminées au sein du POM (**Figure D**).

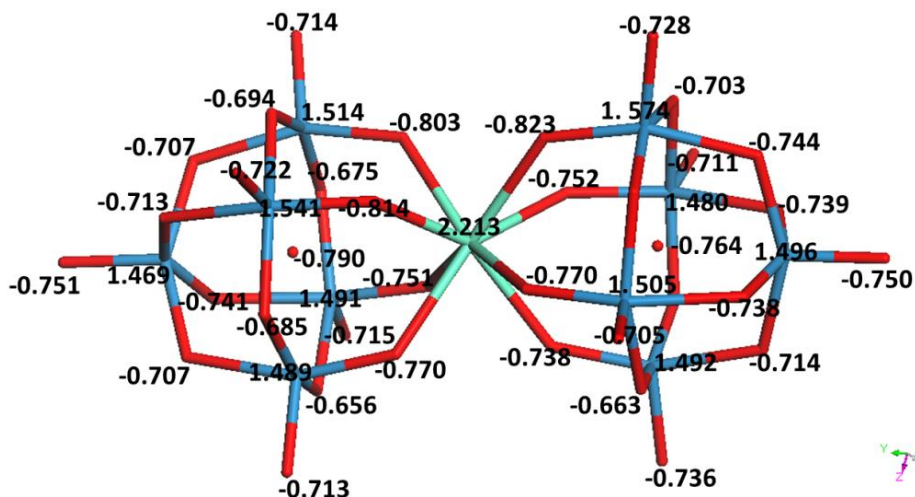


Figure D) Charges partielles ESP calculées pour les atomes du POM $[\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}]^{9-}$. Les atomes bleus représentent les tungstènes, les atomes rouges correspondent aux oxygènes et l'atome vert à l'euporium.

Le POM ainsi modélisé, il est alors possible de simuler le système POM-MOF afin de pouvoir mettre en évidence certaines positions préférentielles du POM à la surface du MOF. Dans les simulations suivantes, le POM est traité comme un solide rigide. La position des atomes en surface du ZIF-8 a également été fixée afin de se concentrer sur l'orientation et la position du POM à la surface. Le taux de POM dans le MOF a été fixé à 1 par maille. Les interactions entre POM et MOF ont été décrites à l'aide d'un champ de forces universelles UFF.

La modélisation du POM vis-à-vis du MOF a été effectuée par une méthode de recuit simulé, selon la méthode de Monte Carlo Metropolis¹⁰. Cette méthode a déjà été utilisée pour le composite $\text{EuW}_{10}@\text{Tb-TATB}^{11}$ ainsi que dans d'autres systèmes $\text{Guest}@\text{MOF}^{12}$ précédemment décrits par notre équipe. Chaque cycle du recuit consistait en 50000 simulations de Monte-Carlo par POM. La température initiale de la simulation a été fixée à 1000K puis a été refroidie jusqu'à 300K permettant ainsi d'identifier des positions préférentielles du POM.

Dans la configuration illustrée en **Figures E et F**, le POM est niché dans une demi-cage sodalite à la surface des plans (011) du MOF. Sa stabilisation est assurée au travers de liaisons

hydrogène entre les ligands hydroxo et aqua du MOF et les oxygènes terminaux du POM avec une longueur de liaison entre 2.3 et 3.4 Å (**Figure F**).

En conclusion, cette simulation permet de mettre en évidence l'existence probable de sites favorisant la fixation du POM sur le MOF durant la synthèse malgré sa taille trop importante pour rentrer dans les pores du MOF. Après cette fixation, ces derniers sont probablement recouverts par d'autres couches de ZIF-8 lors de la deuxième étape de synthèse, le POM favorisant alors la formation d'autres défauts.

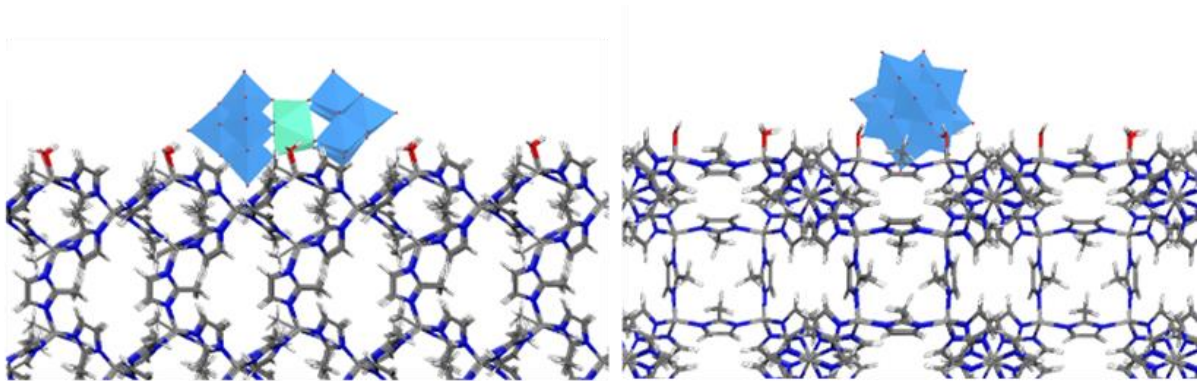


Figure E) Position calculée du POM {EuW₁₀} à la surface (011) du ZIF-8.

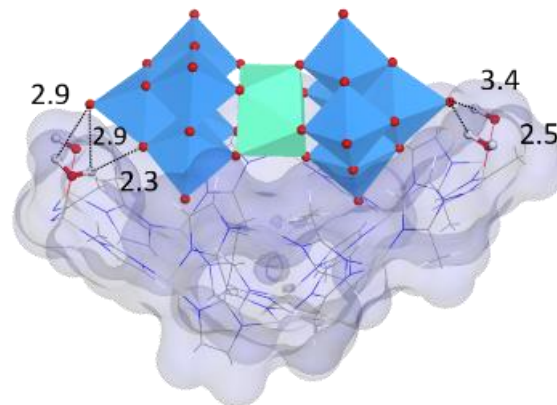


Figure F) Vue détaillée du POM dans la demi-cage sodalite du MOF. Les liaisons hydrogène entre les ligands et le POM sont représentées en pointillé avec leurs longueurs respectives.