«SYNTHÈSE DE NOUVEAUX SOLIDES HYBRIDES POREUX À BASE DE TÉTRAZINES» PAR PAUL ROUSCHMEYER

Présentée par : Paul Rouschmeyer Discipline : chimie Laboratoire : ILV

Résumé :
La détection de faibles quantités de petites molécules volatiles, qu'elles soient polluantes, utilisées comme armes chimiques ou encore explosives présente un intérêt sociétal certain. Les polymères de coordination poreux (PCPs) ou 'Metal-Organic Frameworks' (MOFs) sont des solides poreux qui peuvent être décrits par l'association de ligands organiques et de briques inorganiques interagissant par liaisons fortes et définissant une structure cristalline avec des pores de différentes tailles et formes.
La large gamme d'application de ces solides (séparation, stockage, biomédecine...) repose sur leurs diversités chimique et structurale. Par exemple, il est possible de synthétiser des MOFs luminescents en utilisant un ligand organique lui-même luminescent. Le cœur tétrazine et ses dérivés sont des bons candidats pour cet objectif, puisqu'ils présentent des propriétés de fluorescence remarquables : émission dans le visible (?em~560 nm), bon rendement quantique. De plus, cette fluorescence peut être modifiée par la présence de molécules riches en électrons, ce qui laisse envisager son utilisation comme capteur moléculaire. Nos travaux se sont de plus focalisés sur des métaux à haut degré d'oxydation (Al(III), Zr(IV)) susceptibles de conférer aux solides une

stabilité en milieu aqueux adéquate pour les applications envisagées
Deux acides carboxyliques à base de tétrazine, adaptés à la préparation de MOFs, ont tout d'abord été synthétisés.
Le premier a été utilisé pour préparer un MOF à base de zirconium. La structure du solide, et entre autres son caractère flexible, ainsi que ses propriétés optiques ont été étudiés. Particulièrement, ses performances en tant que capteur d'amines aromatiques et de phénol ont été évaluées.
La réactivité du second ligand avec les ions lanthanides a aussi été explorée et plusieurs solides ont été isolés, leurs structures, caractérisées. Leurs propriétés optiques ont été évaluées, afin d'établir des relations entre la structure du MOF et la fluorescence de la tétrazine.
Ensuite, avec ce même ligand, une stratégie de synthèse à ligand mixte a été adoptée pour incorporer la tétrazine dans des MOFs. Il s'agit de partir d'une structure aux propriétés avantageuses (stabilité, porosité) et de substituer une partie de ses ligands organiques ‘inactifs’ par des tétrazines. Ceci peut s'effectuer pendant la synthèse ou via un traitement post-synthétique.
Les propriétés optiques des solides obtenus ont été enfin étudiées et leurs efficacités en tant que capteur évaluées.

Abstract :
Detection of low concentrations of small organic molecules, which can be hazardous, polluting or used as chemical weapons, represents a societal problem worth addressing. Metal-Organic Frameworks (MOFs) are a class of porous crystalline materials that can be described as an association of inorganic subunits and organic ligands defining an ordered structure with accessible cavities of various size and shape.
The wide range of potential applications for these materials (biomedicine, gas separation, catalysis...) relies on their chemical and structural diversity, which allows combining porosity with additional properties. For example, it is possible to synthesize luminescent MOFs through the use of a luminescent organic ligand. The tetrazine core and its derivatives appear as good candidates for such a purpose, as they have a fluorescent emission in the visible spectrum (?em~560 nm) with a good quantum yield. In addition, this fluorescence can be affected by the presence of electron rich molecules, making their use possible as sensors for ions or organic molecules. Our work focused mainly on the design of MOFs based on tetrazine and cations of high charge density (Al(III), Zr(IV)) in order to ensure their stability in water, which is desirable in this field.
Two different tetrazine dicarboxylic acids suitable for the preparation of MOFs were first synthesized.
The first one was used to prepare a new MOF based on zirconium. The structure of this

solid, together with its flexible character and its optical properties were investigated. Especially, its use for the sensing of aromatic amines and phenol was evaluated.
The reactivity of the second ligand with lanthanide ions was then investigated and few solids were isolated and structurally characterized. Their optical properties have been studied, in order to establish some relationship between their structure and their fluorescence.
Then, with the same ligand, a mixed-ligand strategy has been developed in order to incorporate the tetrazine into MOFs. This involves starting from a non-fluorescent MOF with interesting properties (stability, porosity) and substituting some of the 'inactive' ligands with these tetrazines. This was performed either during the synthesis or as a post-synthetic treatment. The spectroscopic properties of these solids were finally investigated and their efficiencies as sensors evaluated.

INFORMATIONS COMPLÉMENTAIRES

Stéphane BAUDRON, Chargé de Recherche, Habilité à Diriger des Recherches, à l' Université de Strasbourg/Laboratoire de Tectonique Moléculaire - UMR 7140 CNRS - Strasbourg - Rapporteur
Olivier GUILLOU, Professeur des Universités, à l'INSA de Rennes/Institut des Sciences Chimiques de Rennes - UMR CNRS 6226 - Rennes - Rapporteur
Thomas DEVIC, Chargé de Recherche, Habilité à Diriger des Recherches, à l' Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines/Laboratoire Institut Lavoisier de Versailles (ILV) - Versailles - Directeur de thèse
Christian SERRE, Directeur de Recherche, à l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines/Laboratoire Institut Lavoisier de Versailles (ILV) - Versailles - Co-Directeur de thèse
Clémence ALLAIN, Chargée de Recherche, à l'ENS Cachan/Laboratoire Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires (PPSM) - UMR 8531 CNRS - Cachan - Co-Encadrante de thèse
Stéphane JOBIC, Directeur de Recherche, à l'Université de Nantes/Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN) - UMR_C 6502 - Nantes - Examinateur
Eric LAFONTAINE, Responsable adjoint du domaine Matériaux, chimie et énergies, à la Direction Générale de l'Armement - Bagneux - Examinateur
Pierre MIALANE, Professeur des Universités, à l'Université de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines/Laboratoire Institut Lavoisier de Versailles (ILV) - Versailles - Examinateur
Gilles CLAVIER, Chargé de Recherche CNRS, à l'ENS Cachan/Laboratoire Photophysique et Photochimie Supramoléculaires et Macromoléculaires (PPSM) - UMR

8531 CNRS - Cachan - Invité

Contact : dredval service FED : theses@uvsq.fr