

Thèse sur Contrat Doctoral Ordinaire – 2022-2025
« MOFs luminescents comme capteurs chimiques »

Les Metal-Organic-Frameworks (MOFs) sont des polymères de coordination contenant des ligands organiques et des cations métalliques ou des centres polynucléaires avec des vides potentiels. Ces matériaux ont été largement étudiés au cours des vingt dernières années en raison de la variété de leurs structures cristallines, de leur porosité et donc de leurs applications pour le stockage de molécules, comme les gaz à effet de serre ou le H₂, pour la purification, la séparation, la catalyse et même la libération contrôlée de principes actifs (~5000 articles/an)¹. Les MOFs sont des matériaux cristallins qui possèdent une grande modularité de leur architecture et porosité en fonction du choix des unités constitutives, les ligands organiques et les polyèdres métalliques. Les MOFs luminescents (LMOFs) ont déjà été étudiés pour leurs applications potentielles comme capteurs chimiques². Grâce à leur porosité permanente et leur luminescence, ils peuvent remplir les deux fonctions requises de récepteur (reconnaissance des molécules) et de transmetteur (production d'un signal). En raison de la nature hybride intrinsèque des MOF, il est possible de moduler la luminescence du matériau en jouant sur les unités de construction organiques et inorganiques (voir Figure). La versatilité structurale des MOFs leur permet de stocker et de sélectionner des molécules invitées et en fait de bons candidats comme capteurs chimiques d'une grande variété d'analytes (cations, anions, gaz) pour des applications dans la gestion des process industriels, la détection chimique, la surveillance environnementale, etc.

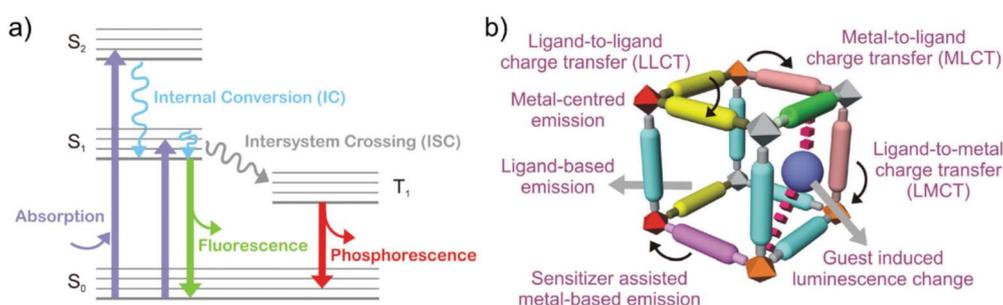


Schéma des procédés photophysiques et représentation schématique des différents phénomènes contribuant à l'émission des MOFs (source : *Chem. Soc. Rev.* 2017, 46, 3242-3285)

L'Equipe Chimie du Solide et Matériaux (CSM) de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes (ISCR) développe depuis une vingtaine d'année des activités sur les matériaux de coordination, en particulier luminescents ou poreux. Il apparait maintenant pertinent de réfléchir au sein de l'équipe à des matériaux multi-fonctionnels associant ces deux propriétés. Ainsi le projet portera sur des LMOFs pour des applications en tant que capteurs chimiques. La luminescence sera utilisée afin de réduire les délais de réponse. Les centres métalliques sélectionnés seront des ions terres rares car peu sensibles au champ cristallin et générant ainsi des bandes d'émissions fines et riches. Les ions Eu³⁺ (émission dans le rouge) et Tb³⁺ (émission dans le vert) seront retenus préférentiellement pour une réponse directe à l'œil nu. Les ligands sélectionnés seront des carboxylates et azolates commerciaux connus pour coordonner facilement les cations métalliques (principe HSAB). Le haut degré de coordination des terres rares, de 8 à 12, et l'oxophilicité favorisent la stabilité des réseaux hybrides générés. Egalement, la sphère de coordination des terres rares est très souvent complétée par des molécules de solvants qui peuvent être retirées (par lyophilisation) sans modification de la structure du réseau en libérant ainsi un site métallique dit ouvert, capable alors de coordonner une molécule cible invitée.

La thèse consistera en la synthèse de MOFs fluorescents à base de terres rares et de ligands carboxylate et azolate commerciaux. Les voies de synthèse seront les voies solvothermales (la plus utilisée dans le domaine des MOFs), micro-onde (rapide) et mécanochimique (verte). Egalement un réacteur de Büchi avec contrôle de pression et température, couplé à un fluorimètre d'émission, pourra être mis à profit pour le suivi *in situ* des synthèses hydrothermales et donc l'optimisation des conditions. Une attention particulière sera portée à la stabilité des LMOFs en milieu aqueux et sur une gamme de pH la plus large possible. La réactivité et la stabilité thermique des MOFs seront vérifiées à partir d'analyses thermiques afin de contrôler les conditions d'application des capteurs. Les structures et microstructures cristallines des MOFs et des guest@MOFs (MOFs chargés de molécules invitées) seront étudiées à partir de la diffraction des rayons X sur monocristal et/ou sur poudre, y compris *in situ/operando* en utilisant les équipements dédiés de l'équipe. Une partie prépondérante du travail consistera en l'étude des propriétés de luminescence des MOFs par des études spectroscopiques (mesures des spectres d'excitation/émission, rendement quantique, durées de vie et luminance pour évaluer l'efficacité des matériaux) pour les MOFs hôtes et les guest@MOFs. Plusieurs phénomènes pourront entrer en jeu (voir Figure) : une luminescence induite par des analytes insérés au sein des pores, par les terres rares ou par les ligands avec toutes les possibilités de transferts de charges entre entités. Les phénomènes mis en jeu suivant les systèmes (coordination de l'analyte sur la terre rare ou le ligand) peuvent conduire à une activation (*turn on*) ou une désactivation (*turn off*, par *quenching*) de la fluorescence. Le cas échéant, des calculs quantiques, en collaboration avec l'équipe Chimie Théorique Inorganique de ISCR, permettront de confirmer les phénomènes. Les analytes étudiés seront dans un premier temps des cations de métaux lourds (Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}) ou des anions (halogène, CN^- , NO_3^- , ClO_4^-) et des petites molécules organiques (xylènes) en solution pour des facilités de mise en œuvre (LMOF dans une solution d'analyte de concentration connue) éventuellement jusqu'à des quantités cibles de l'ordre du ppm avec une attention particulière sur la sélectivité des molécules dans un mélange d'analytes, une réponse quantifiée et une recyclabilité. Les vapeurs (CO_2 , H_2 , O_2 , NH_3 , H_2O , COV) seront quant à elles étudiées dans un second temps suivant l'avancée du projet.

Parmi la librairie de MOFs existants à base de terres rares les premiers systèmes étudiés seront ceux bien connus de l'équipe : $\text{Ln}(\text{ATP})(\text{HATPT}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La-Eu}$, $\text{ATPT} = \text{amino terephthalate}$)³ avec une activation attendue de la fluorescence par coordination d'un cation métallique sur le groupe amino annihilant ainsi le transfert d'électron du ligand sur le métal (mécanisme PET) et donc le *quenching*, ou $\text{HoK}(\text{ox})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{ErK}(\text{ox})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{ox} = \text{oxalate}$)⁴. D'autres LMOFs à base de ligands carboxylates⁵ pourront ensuite être investigués.

Financement : contrat doctoral ordinaire de 3 ans : de 1593 € (2022) à 1781 € net mensuel (2024-25).

Lieu : ISCR, Equipe CSM, INSA Rennes.

Compétences requises du(de la) candidat(e) :

Formation Master ou Ecole d'Ingénieurs, Mention/Spécialité Chimie du Solide ou Matériaux ; compétences requises en synthèse, caractérisations structurales (DRX) et physico-chimiques (IR, UV-visible) ; des connaissances en spectroscopies seraient un atout.

Direction : Nathalie Audebrand.

Participation à l'encadrement : Olivier Guillou, Carole Daiguebonne, Yan Suffren, Guillaume Calvez.

Contact : nathalie.audebrand@univ-rennes1.fr ; 02 23 23 57 14 ; <https://iscr-csm.insa-rennes.fr/>

¹ *Chem. Soc. Rev.* 2014, Special issue, vol. 16.

² *Coord. Chem. Rev.* 2020, 406, 213145, 1-46 ; *Chem. Soc. Rev.* 2020, 49, 6364-6401.

³ *Inorg. Chim. Acta*, 2011, 368, 170-178

⁴ *Solid State Sciences*, 2004, 6, 579-591 ; *C.R. Chimie*, 2003, 6, 405-415 ; *Chem. Mater.*, 2009, 21, 5406-5412.

⁵ *Inorg. Chem.*, 2006, 45, 8838-8840 ; *Inorg. Chem.*, 1998, 37, 3407-3410 ; *J. Mater. Chem.*, 2002, 12, 3053-3057 ; *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 1651-1657.