

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUE

UMR 7140, Chimie de la Matière Complexe

THÈSE présentée par :

Jaison CASAS

soutenue le : 4 octobre 2024

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université de Strasbourg**

Discipline/Spécialité: Chimie

**MOFs élaborés à partir de dérivés d'alloxazine :
Illustration de l'activité Redox**

THÈSE dirigée par :

Pr. FERLAY Sylvie

Professeure, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Dr. DEMESSENCE Aude

Chargée de Recherches CNRS-HDR,
UMR 5256 - IRCE - Université de Lyon 1

Dr. DEVIC Thomas

Directeur de Recherches CNRS,
UMR 6502 - IMN - Université de Nantes

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Dr. AVARVARI Narcis

Directeur de Recherches CNRS,
UMR 6200 - Moltech - Université d'Anjou

Dr. CROGUENNEC Laurence

Directrice de Recherches CNRS,
UMR 5026 - ICMCB - Université de Bordeaux

Dr. LE VOT Steven

Maître de Conférences - HDR,
ICGM - UMR 5253 - Université de Montpellier

Table des Matières

TABLE DES MATIERES	1
REMERCIEMENTS	6
ABREVIATIONS.....	10
CHAPITRE I : INTRODUCTION GENERALE	13
I – GENERALITES SUR LES METAL ORGANIC FRAMEWORKS (MOFs)	14
I.1. Principes de construction des MOFs	14
I.1.1. Origines.....	14
I.1.2. Principes de la chimie réticulaire et synthèse de MOFs	16
I.2. Propriétés des MOFs	17
I.2.1. Porosité, présence de canaux	17
I.2.2. Grandeur caractéristique : Surface Spécifique.....	19
I.2.3. Conductivité ionique dans les MOFs	19
I.3. Quelques applications des MOFs	20
II – MOFs REDOX-ACTIFS	21
II.1. Principes de l'activité redox dans les MOFs.....	21
II.2. Transferts électroniques dans les MOFs	21
II.2.1. Au travers des liaisons	22
II.2.2. Composés Bidimensionnels.....	22
II.2.3. Composés tridimensionnels	22
II.3. Les composants redox-actifs utilisés dans les MOFs	22
II.3.1. Ligands Redox-actifs répertoriés	23
II.3.2. Centres métalliques utilisés	24
II.3.3. Guest redox-actifs.....	25
II.4. Applications des MOFs redox-actifs dans les systèmes de stockage d'énergie électrochimique	26
II.4.1. Utilisation des MOFs pour les Supercapaciteurs.....	26
II.4.2. Utilisation des MOFs pour les batteries Lithium-soufre, LSBs	27
II.4.3. Utilisation des MOFs pour les batteries Lithium-air, LABs.....	27
II.4.4. Utilisation des MOFs pour les batteries Sodium-ion, NIBs	27
II.5. Plus particulièrement, applications des MOFs redox-actifs dans les systèmes de batterie Lithium-Ion (LIBs)	28
II.5.1. LIBs : introduction.....	28
II.5.2. MOFs et LIBs	29
II.5.3. MOFs dans la membrane séparatrice poreuse	30
II.5.4. MOFs comme électrolytes solides.....	30

II.5.5. MOFs comme matériaux d'électrode	30
a) En tant que matériaux de cathode	31
b) En tant que matériaux d'anode	32
III – UN CENTRE REDOX ORGANIQUE BIO-INSPIRE, L'ALLOXAZINE.....	33
III.1. Généralités sur l'alloxazine	33
III.1.1. Réactivité du motif alloxazine.....	34
III.1.2. Coordination du motif alloxazine.....	35
III.1.3. Formation de polymères de coordination à partir du motif alloxazine	36
III.1.4. Activité redox de l'alloxazine	36
III.2. Applications des alloxazines	38
III.2.1. En catalyse.....	38
III.2.2. Stockage de l'énergie	38
a) Dans les batteries à flux	38
b) Dans les batteries solides	39
IV – PROJET DE RECHERCHE PRESENTE	40
CHAPITRE II : SYNTHÈSE ET PROPRIÉTÉS	
ELECTROCHIMIQUES DE NOUVEAUX LIGANDS	
CONTENANT LE CŒUR ALLOXAZINE.....	43
I – SYNTHÈSE DE NOUVEAUX LIGANDS CONTENANT LE CŒUR ALLOXAZINE.....	44
I. 1. Design des ligands.....	45
I.2. Partie Synthétique	46
I.2.1. Synthèse du précurseur alloxazine dibromé	47
a) Synthèse du précurseur alloxazine dibromé en position 6,9.....	47
b) Synthèse du précurseur alloxazine dibromé en position 7,8.....	48
I.2.2. Fonctionnalisation des précurseurs de l'alloxazine en position 1 et 3 par des groupements solubilisants	49
I.2.3. Substitutions du cœur alloxazine par des groupements coordinants (positions 6 et 9).....	50
a) Fonctionnalisation par des groupements acide carboxyliques	51
b) Fonctionnalisation par des groupements hydroxyle.....	52
c) Fonctionnalisation par des sites de N-donneur.....	52
I.2.4. Substitutions du cœur alloxazine par des groupements coordinants (positions 7 et 8).....	53
I.2.5. Dégradation possible du motif alloxazine.....	54
I.3. Conclusion de partie.....	55
II. ÉTUDES DES PROPRIÉTÉS ELECTROCHIMIQUES DES NOUVEAUX LIGANDS	
CONTENANT LE CŒUR ALLOXAZINE	56
II.1. Propriétés électrochimiques des alloxazines.....	56
II.2. Études électrochimiques des nouveaux ligands.....	58
II.2.1. Ligands contenant des groupements acide carboxylique	58

II.2.2. Ligands contenant des groupements hydroxyles	60
II.2.3. Ligands contenant des groupements N-donneur	61
a) Études VC.....	61
b) Études VC/RPE	65
II.3. Conclusion de partie	67
III – CONCLUSION DU CHAPITRE	68
CHAPITRE III : FORMATION DE POLYMERES DE COORDINATION METTANT EN JEU UN LIGAND DERIVE D'ALLOXAZINES	69
I – GENERALITES SUR LA FORMATION DE POLYMERES DE COORDINATION A PARTIR DE LIGANDS DERIVES D'ALLOXAZINE.....	70
I.1. Les ligands utilisés et les différentes techniques d'analyse	70
I.2. Détermination des conditions de synthèse pour la formation de CPs	71
I.1.1. Choix de la méthode de synthèse	71
I.1.2. Choix des sels métalliques	72
I.1.3. Choix des solvants et des bases	72
a) Synthèse par voie solvothermale	72
b) Synthèse par diffusion lente.....	72
II – FORMATION DE POLYMERES DE COORDINATION MONO ET BIDIMENSIONNELS	73
II.1. Formation de CPs monodimensionnels.....	73
II.2. Formation de polymères de coordination bidimensionnels	76
II.3. Conclusion sur cette partie.....	78
III. FORMATION DE POLYMERES DE COORDINATION TRIDIMENSIONNELS	78
III.1. Synthèse par diffusion lente.....	78
III.2. Synthèse par voie solvothermale	81
III.3. Conclusion sur cette partie	84
IV – CONCLUSION DU CHAPITRE	85
CHAPITRE IV : SYNTHÈSE DE METAL ORGANIC FRAMEWORKS « PILIERS » A PARTIR DE LIGANDS DERIVES DE L'ALLOXAZINE	87
I – INTRODUCTION GENERALE SUR LES MOFs « PILIERS » & STRATEGIE DE SYNTHÈSE	88
I.1. Généralités sur les MOFs « piliers »	88
I.1.1. Principe de construction.....	88
I.1.2. Exemples de MOFs piliers.....	89

I.2. Stratégie de synthèse	91
I.2.1. Choix des ligands.....	91
I.2.2. Conditions de synthèse	92
I.2.3. Présentation des résultats	93
II – SYNTHÈSE DE MOFs PILIERS A PARTIR D'UN LIGAND DERIVÉ D'ALLOXAZINE	94
II.1. Obtention de MOFs piliers interpénétrés, à partir de L4-R, ligand N-donneur alloxazine, « pilier »	94
II.1.1. Combiné à BPDC	95
a) Avec L4-Me : MOF1 et MOF5	95
b) Avec L4-Et (MOF2), L4-C ₄ H ₉ (MOF3) et L4-Bn(MOF4).....	99
II.1.2. Combiné à NaphtDC : MOF6.....	103
II.1.3. Combiné à BAcDC : MOF7	104
II.1.4. L4-R combiné à AzoBDC et SBDC (R = Me ou Bn) (MOF8-10).....	105
a) Avec L4-Me : MOF8 (SBDC) et MOF9 (AzoBDC)	105
b) Avec L4-Bn: MOF10	107
II.1.5. Combiné à BTPTC : MOF11	108
II.2. Influence de la position des atomes d'azote sur le groupement pyridine sur la formation de MOFs « piliers ».....	110
II.2.1. Combiné à BPDC : MOF12.....	110
II.2.2. Combiné à NaphtDC : MOF13.....	111
II.3. À partir de L7, ligand N-donneur alloxazine, « pilier », combiné à BPDC MOF14	112
II.4. À partir de L1-Me, ligand dc-alloxazine, formant l'entité 2D MOF15.....	113
II.5. Conclusion de partie	114
III – SYNTHÈSE DE MOFs « PILIERS » A PARTIR DE DEUX LIGANDS DERIVÉS D'ALLOXAZINE	116
III.1. Combinaison de L1-Me et L4-Me : MOF16	116
III.2. Combinaison de L1-Bn et L4-Me : MOF17	117
IV – CONCLUSION DU CHAPITRE	117
CHAPITRE V : APPLICATIONS DES MOFS REDOX A PARTIR DE LIGANDS DERIVÉS D'ALLOXAZINE	121
I - ADSORPTION DE GAZ	122
I.1. Adsorption de N ₂ avec CP5.....	123
I.2. Adsorption de N ₂ avec les séries MOF1 et MOF4	125
I.3. Adsorption de N ₂ avec la série MOF6.....	126
I.4. Adsorption de N ₂ et CO ₂ avec la série MOF7	127
I.5. Adsorption de N ₂ et CO ₂ avec les séries MOF8 et MOF9.....	128
I.6. Conclusion de partie.....	129

II. COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE A L'ETAT SOLIDE.....	130
II.1. Voltampérométrie cyclique à l'état solide.....	130
II.1.1. Méthode d'analyse.....	130
II.1.2. Série MOF1	131
II.1.3. MOF6_Zn	133
II.2. Cyclage galvanostatique dans une cellule de type Swagelock.....	134
II.3. Électrode (cathode) élaborée à partir de CP4_Cu	134
II.4. Électrode (cathode ou anode) élaborée à partir de MOF1.....	135
II.5. Électrode (anode) élaborée à partir de MOF6_Zn	137
II.6. Conclusion de partie	137
III. ÉTUDES DU COMPORTEMENT DU MATERIAU ACTIF <i>OPERANDO</i>	138
III.1. Études par absorption des rayons X, résultats préliminaires	138
III.2. Études par spectroscopie RPE	139
IV. CONCLUSION DU CHAPITRE	141
CONCLUSION GENERALE & PERSPECTIVES.....	121
I – CONCLUSION GENERALE	144
II – PERSPECTIVES	148
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	151
PARTIE EXPERIMENTALE	167
MATERIELS ET METHODES.....	168
PARTIE I : SYNTHÈSE ET CARACTERISATIONS DES COMPOSES ORGANIQUES..	174
PARTIE II : SYNTHÈSES ET CARACTERISATIONS DES POLYMERES DE COORDINATION.....	202
TABLES CRISTALLOGRAPHIQUES	229

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier toutes les personnes que j'ai pu côtoyer dans ma vie et qui m'ont permis d'arriver là où j'en suis aujourd'hui. Cela n'aurait pas été possible sans vous tous. Les remerciements qui vont suivre sont des mentions spéciales aux gens qui ont été les plus présents lors de mon parcours de thèse. Malheureusement, je ne peux qu'exprimer qu'une petite partie de ce que je ressens pour chacun de vous dans ces quelques lignes, mais je ne vous remercierai jamais assez.

Je tiens à remercier les membres du jury, Aude DEMESSENCE, Thomas DEVIC, Narcis AVARVARI et Laurence CROGUENNEC, qui ont accepté de faire partie du jury de mes travaux de recherche.

Merci énormément, Sylvie, pour tout. Tu as été la meilleure directrice de thèse que j'aurais pu avoir. Tu as su me guider tout en me laissant évoluer à mon rythme tout au long de cette aventure. Tu as été présente dans les moments les plus difficiles de ma thèse, tu as fait preuve de compréhension face aux situations auxquelles j'ai dû faire face et tu ne m'as jamais abandonné. Jusqu'à la fin, tu as su me rassurer sur la rédaction, et notre duo a plutôt bien fonctionné au vu du travail accompli jusqu'ici. Tu es une très belle personne et j'ai adoré nos voyages à Grenoble, même si « l'aluminium foil » a eu raison de nous. Merci pour nos discussions scientifiques, pour l'opportunité que tu m'as donnée de travailler avec toi, et pour ton soutien. Merci pour tout, vraiment, car tout ceci, c'est grâce à toi.

Maman, je n'ai jamais été aussi fier d'être ton fils que ces trois dernières années. Ta combativité au quotidien m'a donné la force de traverser cette longue période de ma vie. Je suis fier de toi, si fier que tu aies continué à te battre contre ton cancer. Tu as été mon modèle et mon plus grand soutien pendant ces trois ans, et je te suis reconnaissant pour le temps que tu m'as accordé tout au long de ce périple. Il y a eu des moments difficiles, c'est vrai, mais aujourd'hui, je vais bien et c'est grâce à toi. Tu m'as donné les clés pour arriver jusqu'ici. Ne l'oublie jamais, tu feras toujours partie de ma vie, je serai toujours là pour toi. Merci, maman, je t'aime et je suis si fier d'être ton fils.

Ma vie, merci d'avoir été là durant cette dernière année. Tu m'as tellement soutenu et apporté en si peu de temps et je ne peux qu'être heureux de t'avoir dans ma vie. Tu es restée à mes côtés jusqu'au bout de l'écriture, et nos appels chaque soir m'ont fait un bien fou après toutes ces longues journées. Merci pour ton amour, pour tes attentions, pour tes conseils, et pour prendre soin de moi au quotidien (surtout les petits papiers, j'ai adoré les tirer chaque jour durant mon écriture). Je devrais peut-être t'écouter plus souvent et moins me moquer de ton illettrisme (spistache, quartier,...). En tout cas, je suis fier d'être ton homme et fier que tu sois ma femme. J'ai hâte de voir ce que l'avenir nous réserve. Merci d'être entrée dans ma vie, je ne pouvais rêver meilleure partenaire. Je t'aime.

Un grand merci également à ma famille qui a cru en moi pendant ces trois dernières années, même si j'ai pu vous ennuyer à plusieurs reprises avec mes recherches. Marraine, Parrain, Brigitte, Patrick et Raphaël, vous ne vous en êtes peut-être pas rendus compte, mais votre présence m'a fait me sentir aimé et soutenu. Merci du fond de mon cœur, vous avez été une très grande source de motivation.

Venons-en à la personne que j'ai dû le plus traumatiser durant ma thèse, Océane. Tu as été ma stagiaire (big up à toi pour **L8**, mais fais attention à la lampe UV et à l'argon), mais tu es devenue une de mes plus proches amies. Merci pour ta présence, pour ton rire, ta gentillesse

et ton énergie. Tu as toujours été à mon écoute, et nos discussions sur la vie et les sciences m'ont permis de prendre du recul et d'aller toujours plus loin dans mon travail. Tes encouragements et ton aide m'ont vraiment permis d'en arriver là aujourd'hui. Je suis fier de toi, tu es une belle personne qui a su faire face à tellement d'épreuves dans sa vie, et pour cela tu peux en être fière. J'en suis convaincu, tu iras très loin et tu le devras uniquement à toi-même. Merci pour tout, Océ, tu resteras à jamais une personne qui compte pour moi, et je serai toujours là pour t'épauler, car n'oublie pas : dans deux ans, c'est ton tour !

These will be my only words in English in this manuscript because you're too lazy to learn French.... Ivan, in benigging... You're one of my closest friends and I can't thank you enough. It was so much fun having you in the lab, you were there to complain about our shitty column, life, and other things. I'm so proud of you, despite everything that's happened in your life, you've managed to stay strong and keep on walking. You were my model during the writing process and it's thanks to you that I was able to take on this challenge. Just one last word: Спасибо тебе, мой братишка, я всегда буду здесь для тебя.

Cyrielle, merci pour tout, La Morale, merci d'avoir été là pour m'écouter me plaindre sans cesse. J'ai dû te casser les oreilles avec mes bêtises plus d'une fois. Cinq ans maintenant que l'on se connaît, et tu es une véritable sœur pour moi. Merci pour le soutien que tu m'as apporté pendant ces trois années. J'espère te garder toujours auprès de moi, avec Obi bien entendu !

D'un point de vue professionnel, merci beaucoup, David, pour toutes tes mesures d'électrochimie, ton expertise et nos discussions. Maintenant, d'un point de vue purement passionné, merci mec pour tous ces shinys. Je me demande comment tu fais pour en attraper autant. Merci d'être la personne que tu es. On a réussi à passer cette épreuve ensemble, et je suis fier de toi d'avoir réussi à tenir jusqu'au bout. Merci pour tous ces cafés où l'on papotait des alloxazines qui nous ont rendu fous, et merci pour ces longues heures à m'écouter me plaindre sur le banc, je ne l'oublierai jamais.

Décidément, je pense qu'on a fait plus de choses ensemble hors du labo qu'au labo, Aziz, ou devrais-je dire Azizounet !! Merci pour la fête des sciences de Lingolsheim et toutes les discussions scientifiques et sur la vie que l'on a pu avoir (et merci pour tes flatteries quotidiennes sur mon corps d'Apollon).

Steven et Sylvie, je tiens à vous remercier aussi spécifiquement pour nos collaborations ainsi que vos retours sur ce manuscrit. Je n'aurais pas pu rêver mieux comme expertise.

Pierre et Stéphane, tout cela a débuté grâce à vous, en me donnant l'opportunité de rejoindre le labo. Merci du fond du cœur, car trois ans plus tard, j'ai enfin pu réaliser mon rêve d'écrire une thèse. Je suis fier de vous avoir eus comme encadrants, vous êtes un exemple que je tiens à suivre pour la suite (et Stéphane, continue le stand-up s'il te plaît, c'est vraiment fou ce que tu fais).

Un grand merci à toutes les personnes du SFAM que j'ai pu croiser et qui m'ont aidé au quotidien dans mes recherches. Mention spéciale à Audrey, qui m'a permis de rester en vie en me rappelant un nombre incalculable de fois de faire attention à moi, Sanaa, merci pour les cafés et les premiers retours que tu avais faits sur mes oraux, cela m'a beaucoup aidé à m'améliorer tout au long de la thèse. Véronique, avec tes blagues, je ne me suis jamais ennuyé, et notre périple à Soleil était formidable (et merci d'avoir fait vivre mon projet de thèse au travers de tes master). Merci Clarisse pour les moments de discussion et les restaurants que nous avons faits concernant les UE sur lesquelles nous avons travaillé ensemble. Laurent, merci beaucoup pour les discussions inopinées dans le couloir. Michael, Pauline et DJ, merci à vous

Remerciements

pour votre gentillesse. Maintenant, je compte sur vous pour dynamiser le laboratoire. Merci à toi, Solène, pour les travaux que tu as réalisés durant ton stage.

Merci évidemment à Victoria (aka ma Twin), Caitlyn, Andrès, Elio et Patricia pour tous les verres, nos séances de commérages et de "bitchages" pendant ces trois ans. On l'a fait, les gars, on est arrivé à la fin malgré toutes les épreuves que l'on a traversées. Vous m'avez manqué pendant cette période de rédaction. Je vous aime, les copains.

Évidemment, je tiens à remercier aussi tous mes amis danseurs qui m'ont permis de me libérer l'esprit (pas qu'à coup de mètre de shot, je vous rassure) et de passer de super moments : Philippe, Clémence, Jeanne, Jade, Louise-Marie, Cécile, Mathilde, Eugénia, Florian, Joseph, Thomas et tous les autres ! Merci beaucoup, votre présence m'a énormément aidé.

Bien qu'arrivée tard dans cette aventure, je voulais aussi remercier ma belle-famille. Vous m'avez accueilli à bras ouverts et vous vous êtes inquiétés pour moi. Les moments que j'ai pu passer avec vous ont été une bouffée d'air frais durant l'écriture de ce manuscrit, donc merci.

Merci à toutes les personnes appartenant à l'institut Lebel, l'ED222 et l'UMR7140 que j'ai côtoyées et avec qui j'ai pu discuter de ma thèse. Cela a été très enrichissant.

Merci aux personnels de la faculté de chimie, j'ai passé d'excellents moments avec vous et votre professionnalisme m'a sauvé plus d'une fois. Mention spéciale à Maurice (le boss de la RMN), Bruno (et son coup droit fatal au badminton), Nathalie (pour le nombre incroyable de structures que nous avons pu résoudre et les nombreux cafés que nous avons pris ensemble), Thomas (tes appels à travers le campus me manqueront), Aurélie (je n'oublierai pas ce que tu m'as dit en salle de TP hehe) et Nicole (et les traumatismes que tu infliges à ces pauvres étudiants).

Je tiens à remercier aussi les étudiants ayant participé au concours MT180, ainsi qu'Elise et Emeline qui m'ont permis de découvrir une facette de moi que je ne connaissais pas. Nos conversations sur la thèse m'ont fait beaucoup de bien et encore bravo à tous pour votre participation à cette expérience folle.

Merci à mes amis de Master qui ne sont malheureusement plus à Strasbourg mais auxquels je tiens énormément : Lola, Axelle, Lucie et Maëva. Je pense fort à vous, vous êtes des personnes merveilleuses et je suis fier de votre parcours. Merci d'avoir été là durant ces trois années. Bien entendu, encore plus loin dans le temps, merci à Valentin, Nora et Audrey. C'est avec vous que cette aventure a réellement commencé et je suis tellement content de vous avoir encore dans ma vie. Merci pour tout, les amis. Merci à tous mes amis que j'ai pu rencontrer à Québec et que j'ai pu revoir à Lille, en Belgique ou encore en Irlande, vous êtes des personnes extraordinaires : Xavier, Rosalie, Alexandre, Sabrina, Charles-Emile, Samuel, Matthieu, Merry, je pense fort à vous.

Je n'allais pas oublier les personnes avec qui j'ai passé de nombreuses soirées à jouer et à rigoler : Poire, Lucky, merci pour ces belles soirées. Et évidemment, Nathan (Sytorax, ce génie), merci d'avoir été mon frère durant ces années. Tu m'as tellement apporté avec ton amitié, et merci pour ton soutien pendant ces trois dernières années.

Je ne pouvais pas oublier la mascotte de ma vie : merci à mon chat, Sacha. Ce petit être que je considère comme mon fils m'a beaucoup aidé pendant ces trois ans en venant réclamer ses croquettes et en griffant mes murs, mais il m'a aussi apporté beaucoup d'amour et de fou rire.

Et merci à vous qui êtes sur le point de lire ce manuscrit.

Abréviations

Composés.

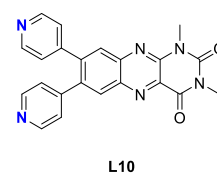
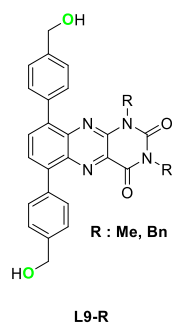
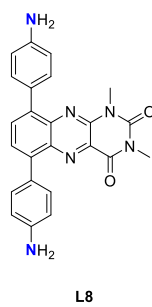
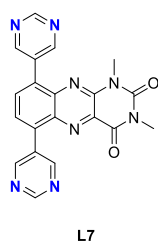
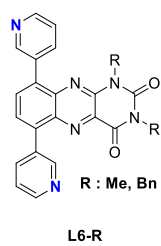
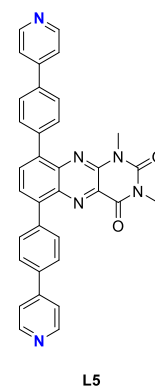
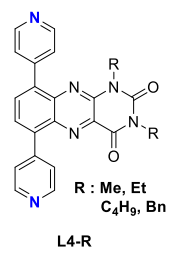
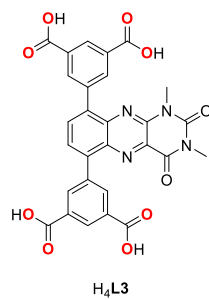
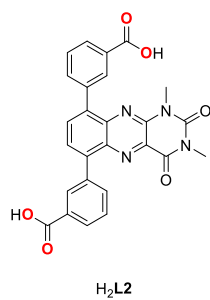
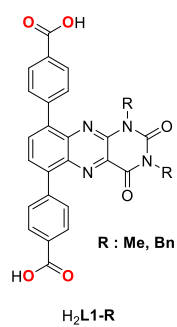
ADP: Adénosine DiPhosphate
ATP: Adénosine TriPhosphate
FAD: Flavine Adénine Dinucléotide
HKUST: Hong-Kong University of Science and Technology
IRMOF: IsoReticular Metal-Organic Framework
MIL: Matériaux de l'Institut Lavoisier
NDI: Naphtalène DiImide
NU: Northwestern University
SNNU: ShaaNxi Normal University
TCNQ: 7,7,8,8-TétraCyaNo-*p*-Quinodiméthane
TPA: TriPhénylAmine
TTF: TétraThiaFulvalène
ZIF: Zeolitic Imidazolate Framework

Ligands.

H₂AzoBDC: acide AzoBenzeneDiCarboxylique
H₂BAcrDC: acide BenzodiAcrylique
H₂BDC: acide 1,4-benzodicarboxylique
H₂BPDC: acide 4,4'-BiPhénylDiCarboxylique
H₃BTBTC: acide 1,3,5-BenzoTriPhénylTriCarboxylique
EtBpyr: 4,4'-ÉthylèneBipyridine
H₂NaphtDC: acide 2,6-NaphtalèneDiCarboxylique
H₂SBDC: acide 4,4'-StillBeneDiCarboxylique
H₂TPDC: acide 4,4'-TerPhénylDiCarboxylique

Termes Techniques.

ATG: Analyse ThermoGravimétrique
BET: Brunauer-Emmett-Teller
CP: Polymère de Coordination
DFT: Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
DRX: Diffraction des Rayons X sur monocristal
DRXP: Diffraction des Rayons X sur Poudre
EA: Analyse Élémentaire
IR: InfraRouge
LAB: Batterie Lithium-Air
LIB: Batterie Lithium-Ion
LSB: Batterie Lithium-Soufre
MOF: Metal Organic Framework
MS: Spectrométrie de Masse
NIB: Batterie Sodium-Ion
OM: Orbitale Moléculaire
RFB: Batterie Redox à Flux
RMN: Résonnance Magnétique du Noyau
RPE: Résonnance Paramagnétique Électronique
SA: Surface Spécifique
TA: Température Ambiante
T_{eb}: Température d'ébullition
UV: Ultra-Violet
VC: Voltampérométrie Cyclique



Chapitre I : Introduction Générale

I – Généralités sur les Metal Organic Frameworks (MOFs)

Les matériaux microporeux (taille de pore inférieure à 2nm) possèdent des propriétés physico-chimiques et des stabilités inédites et trouvent des applications dans de nombreux domaines comme la catalyse hétérogène, l'échange d'ions ou l'adsorption spécifique d'espèces chimiques. Pour cette raison, les recherches sur cette classe de matériau n'ont cessé d'évoluer durant ces dernières années. Les premiers matériaux tridimensionnels poreux répertoriés dans la littérature ont été les zéolithes,¹ il s'agit de composés entièrement inorganiques cristallins à base d'aluminosilicates présentant une grande stabilité thermique et chimique. Néanmoins, cette classe de matériau possède une diversité structurale restreinte et les conditions de synthèse sont quelquefois difficilement reproductibles à échelle industrielle.

Pour ces raisons, il a été nécessaire de faire émerger de nouveaux composés dont la voie de synthèse serait plus accessible et permettrait d'accéder à un très grand nombre de structures modulables. Ainsi, en utilisant les concepts de la chimie de coordination, l'idée de combiner des briques organiques (ligands) avec des cations métalliques, afin d'obtenir des structures cristallines et poreuses, a été émise, ouvrant ainsi le champ à un grand nombre de composés moléculaires.

I.1. Principes de construction des MOFs

I.1.1. Origines

En 1964, le groupe du Prof. J. Bailar Jr a répertorié pour la première fois la formation de « polymères de coordination » impliquant des ligands organiques et des centres métalliques, présentant donc des liaisons de coordination, et dont les structures ont été déterminées par diffraction des rayons X.² De nombreuses revues^{3,4} ont ensuite démontré la formation d'architectures infinies, de dimensionalités variées basées sur des interactions iono-covalentes ($= 50 \text{ kJ.mol}^{-1}$) entre ligands organiques (base de Lewis) et cations métalliques (acide de Lewis) : des liaisons de coordination. L'introduction de ligands dont la nature des sites coordinants, leur topicité ainsi que leur géométrie contrôlées peuvent permettre d'accéder au schéma de coordination que peut présenter un polymère de coordination et, avec beaucoup de difficultés, à la prédiction des structures formées.⁵ Ainsi au milieu des années 90, plusieurs familles de structures ont émergé dans la littérature,^{6,7,8} décrites notamment par Robson, Yaghi et Lee, reposant sur l'autoassemblage iono-covalent de cations métalliques 3d de basse valence (Cu^{I} et Ag^{I}) avec des ligands organiques neutres tels que les polypyridyles ou les polynitriles (Figure 1).

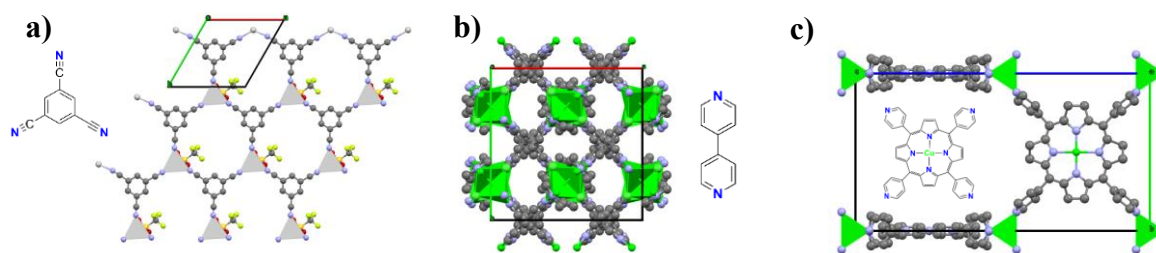


Figure 1 : Structure par diffraction aux rayons X de a) $\text{Ag}(\text{TCB})(\text{CF}_3\text{SO}_3)$ (TCB = 1,3,5-tricyanobenzene)⁶ b) $\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})\text{Cl}$ (bpy = 4,4'-bipyridine)⁷ c) $[\text{Cu}(\text{II})(\text{tpp})\text{Cu}(\text{I})_n]^{n+}$ (tpp = 5,10,15,20-tetra(4-pyridyl)-21H,23H-porphine)⁸

Cependant ces composés présentent une certaine fragilité structurale lors de la désorption de molécules de solvant localisées dans les pores. Ces fragilités et instabilités n'autorisent malheureusement pas d'applications comme celles que peuvent trouver les composés zéolithes analogues. De nombreux travaux de recherches se sont ainsi portés sur la formation de polymères de coordination, par l'implication de liaisons iono-covalentes plus fortes et présentant une structure cristalline avec des canaux accessibles et plus stables face à la désorption des molécules de solvants.

Ainsi en 1995, le groupe du Prof. O. M. Yaghi, pionnier dans le domaine des MOFs, a mis en évidence, par diffraction des rayons X, la formation d'un matériau moléculaire cristallin bidimensionnel, capable d'adsorber de manière sélective et réversible de petites molécules aromatiques,⁹ révolutionnant ainsi le domaine des matériaux moléculaires microporeux. Cette découverte a été très vite explorée et approfondie et c'est au cours de la même année que le terme de Metal-Organic Frameworks a été introduit,¹⁰ une classe de polymères de coordination,¹¹ par la combinaison d'acide trimésique et de nitrate de cobalt donnant le nom à ce nouveau matériau de *MOF-1*. Ce n'est qu'en 1999 que les premières structures de polymères de coordination tridimensionnels fonctionnels ont été répertoriées notamment par la combinaison d'acide téréphthalique, ligand acide dicarboxylique ditopique linéaire, et de nitrate de zinc formant *MOF-5*¹² (ou *IRMOF-1*) mais aussi par la combinaison de l'acide trimésique, ligand triacide carboxylique tritopique non linéaire, avec du nitrate de cuivre formant *HKUST-1*¹³ (**Figure 2**).

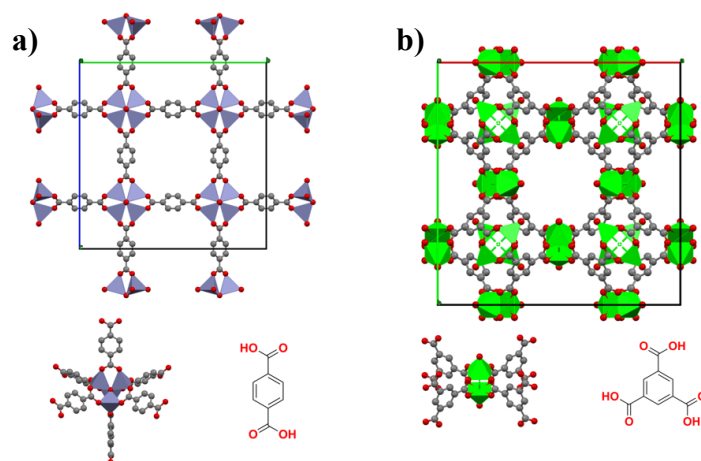


Figure 2 : Études par diffraction des rayons X sur monocristal des MOFs **a)** MOF-5¹² et **b)** HKUST-1¹³

La chimie moléculaire, en autorisant la synthèse à l’infini de ligands différents, permet d’alimenter une très grande quantité de combinaisons possibles métal/ligand et par conséquent de rendre infini le nombre de structures différentes de matériaux fonctionnels qui peuvent être mises en évidence.¹⁴ La formation de ces matériaux moléculaires fonctionnels repose sur le concept et principes de *chimie réticulaire*, qui sera explicité ci-dessous.

I.1.2. Principes de la chimie réticulaire et synthèse de MOFs

La chimie réticulaire repose sur l’assemblage de briques élémentaires rigides (ligands et clusters métalliques) au travers de liaisons fortes (coordination) permettant d’accéder à des structures cristallines, multi-dimensionnelles et poreuses. Elle peut être comparée à l’empilement de briques de *Lego* chacun possédant un nombre de coordination différent et des formes variées pour accéder à une structure complexe et stable. La synthèse réticulaire est caractérisée par une approche rationnelle topologique, permettant de corrélérer la nature et la géométrie des précurseurs d’un matériau avec sa structure finale. Ainsi la géométrie des briques élémentaires, appelées communément **SBU** (Secondary Building Units), peut être aisément définie par des polygones et polyèdres simples et leurs arrangements peuvent être considérés par le biais de liaisons reliant leurs sommets. Ainsi, dans les MOFs, de nombreux **SBU** formés par les centres métalliques représentent des nœuds métalliques caractéristiques (**Figure 3**).

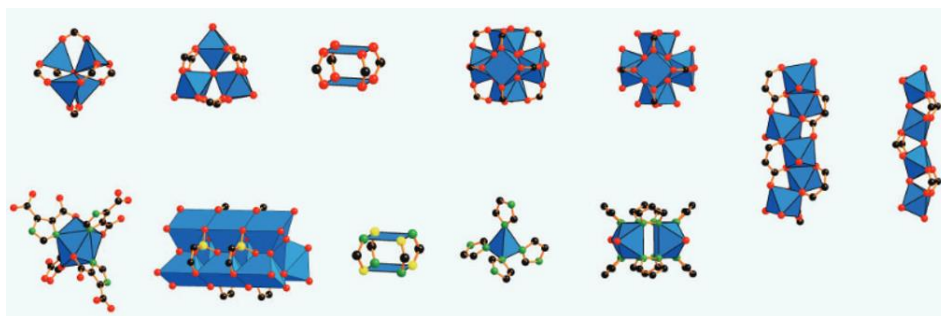


Figure 3 : Schéma simplifié par des polygones ou polyèdres simples des différents nœuds métalliques répertoriés dans la littérature¹⁴

La chimie réticulaire est ainsi régie par deux facteurs, (i) des briques élémentaires rigides et (ii) des liaisons fortes mais réversibles. Il s'agit de prérequis essentiels permettant un auto-assemblage progressif¹⁵ et favorisant la stabilité et la cristallinité du matériau final. Plusieurs facteurs peuvent alors influencer la formation de telles architectures dont notamment les conditions de synthèse.

Au cours de ces dernières décennies, le nombre de méthodes de synthèse de MOFs n'a cessé d'évoluer. Plusieurs techniques ont été développées pour la formation de monocristaux de qualité suffisante permettant l'analyse structurale sans ambiguïté, comme (i) la diffusion lente, (ii) la diffusion de vapeur, (iii) la mécano-chimie, (iv) la synthèse par micro-onde, (v) l'électrodéposition ou (vi) la sonochimie. Cependant la très grande majorité des synthèses s'effectue par stratégie solvothermale/hydrothermale.^{16,17} Cette méthode permet de modifier le solvant, la base impliquée (pH) et par conséquent la cinétique de réaction favorisant ainsi la formation de monocristaux de qualité suffisante pour des études structurales par montée de température et par refroidissement lent. Les différentes conditions de synthèse peuvent orienter la structure obtenue ainsi que la taille des cristallites formées.

I.2. Propriétés des MOFs

La porosité est une propriété intrinsèque aux MOFs, de par leur construction. Mais, selon la nature des **SBU**s choisis, d'autres propriétés peuvent émerger, qui vont permettre l'utilisation des MOFs comme matériaux moléculaires (multi)fonctionnels.

I.2.1. Porosité, présence de canaux

La porosité de MOFs peut être illustrée par de nombreux exemples et trouve de nombreuses applications dont certaines seront discutées ci-dessous. Il existe des exemples de MOFs dans le domaine des composés microporeux (ϕ canaux < 2 nm) voire mésoporeux (ϕ canaux 2 nm – 50 nm).

La présence de canaux dans les MOFs peut être modulée par la nature des briques organiques impliquées dans la structure, en faisant varier la longueur des espaceurs dans les ligands employés (chaînes carbonées entre deux sites de coordination), par exemple.¹⁸ En effet, une extension du diamètre des canaux de *MOF-5* (à base de BDC, $\phi = 3.8\text{\AA}$) est observée par utilisation d'un ligand plus long (TPDC) conduisant à *IRMOF-16* présentant des canaux de diamètre égal à $19.1\text{\AA}$,¹⁹ (**Figure 4**) autorisant ainsi l'adsorption de plus grande quantité de petites ou plus grosses molécules.

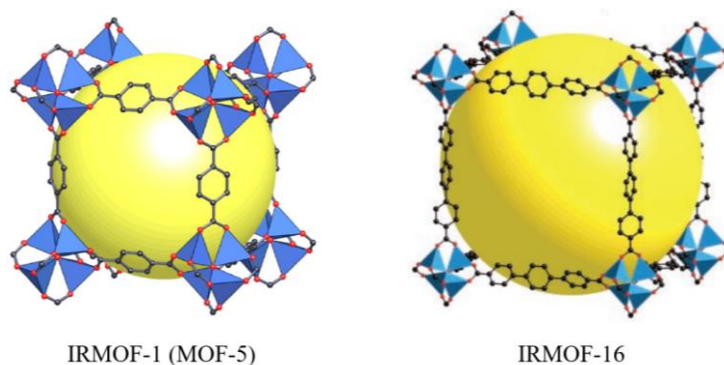


Figure 4 : Structures par diffraction des rayons X des MOFs *IRMOF-1* et *IRMOF-16* visant à comparer la largeur des canaux vis-à-vis du ligand impliqué dans la synthèse de cette structure¹⁹

Cependant, dans de nombreux cas, la présence de canaux de très grande taille conduit à une augmentation du degré d'interpénétration au sein de la structure, c'est-à-dire la formation d'au moins deux réseaux au sein de la même structure cristalline. Ce phénomène induit irrémédiablement une baisse de la largeur des canaux accessibles mais aussi une hausse de la robustesse du matériau. Ainsi de nombreux travaux ont été décrits dans la littérature permettant de contrôler ce degré d'interpénétration dans de telles architectures.²⁰

Certains MOFs, de par leurs composants, possèdent une certaine flexibilité en raison de la nature des ligands impliqués, ce qui permet une légère modification de la topologie de réseau lors du retrait des molécules de solvants présentes dans les pores, et ceci de manière réversible. De nombreux exemples sont répertoriés dans la littérature, notamment *MIL-47*²¹, *MIL-53*²² et *MIL-88*²³ qui présentent la particularité de se déformer lors de la désorption de molécules d'eau et, par mémoire de forme, de retrouver leur topologie d'origine lors de la réinsertion de plus petites molécules (**Figure 5**).

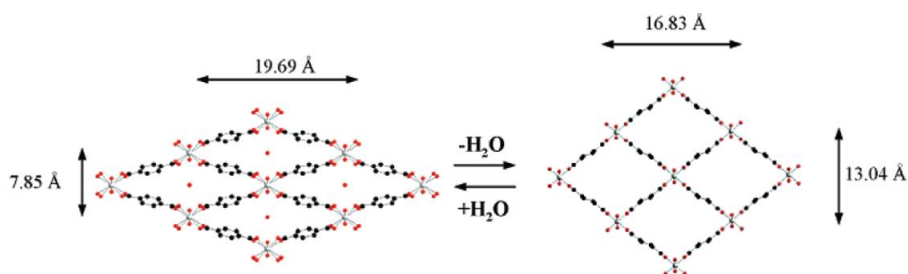


Figure 5 : Structures obtenues par diffraction des rayons X de MIL-53 présentant un changement de topologie réversible lors de l'adsorption et de la désorption de molécules d'eau²²

I.2.2. Grandeur caractéristique : Surface Spécifique

Il est possible de « quantifier » la porosité des MOFs en mesurant leur surface spécifique (SA). Ces valeurs doivent aussi être reliées à la nature de la surface et l'affinité que peuvent présenter les molécules invitées avec cette surface. Par exemple CO_2 , qui est polaire, diffusera plus lentement sur des surfaces polaires par rapport à CH_4 , qui lui, est apolaire.

Cette surface spécifique est notamment calculée par la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) via isotherme d'adsorption de N_2 à 77K.²⁴ Des MOFs possédant des surfaces spécifiques assez élevées notamment *MOF-177*²⁵ et *MOF-200*²⁶ présentent des surfaces spécifiques de 4500 et 4530 cm^2/g respectivement et sont composés à 83 et 90% de vide (Calcul par *Platon*²⁷). Il est possible d'augmenter cette surface spécifique en augmentant la longueur des ligands tritopiques impliqués comme il a été montré pour le composé *NU-110* atteignant une surface spécifique record de 7140 m^2/g .²⁸

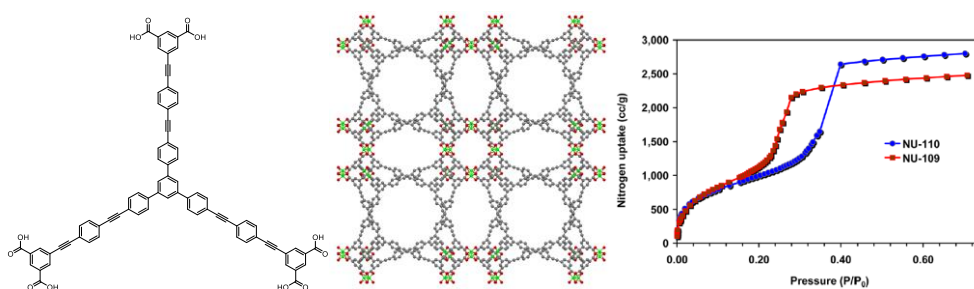


Figure 6 : Schéma du ligand impliqué dans la structure du MOF NU-110 et leur propriété d'adsorption de N_2 à 77K²⁸

I.2.3. Conductivité ionique dans les MOFs

Une autre propriété des MOFs est la possibilité de conduction ionique, c'est-à-dire le déplacement de molécules chargées au travers des canaux de la structure.²⁹ Cette propriété permet aux MOFs d'être, en tant qu'architecture conductrice, impliqués dans des systèmes de stockage d'énergie par insertion guidée d'ions alcalins ou de protons dans le cas des piles à combustibles.³⁰

Cette conductivité peut être induite par trois différentes spécificités structurales : (i) par une architecture chargée, (ii) des sites fonctionnels acides ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2, \dots$) sur le squelette organique et (iii) l'introduction d'espèces neutres ou chargées au sein du MOF. Concernant la conduction de protons, le premier MOF répertorié montrant cette propriété est un composé ayant pour formule $(\text{NH}_4)_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. La présence de molécules d'eau dans sa structure permet de jouer le rôle à la fois d'acide et de base.³¹ Il présente alors une excellente conductivité protonique allant jusqu'à $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ comparable à ce qui est observé pour certains polymères organiques. Concernant la conductivité d'autres molécules chargées comme les sels de lithium, les architectures présentent souvent des charges opposées à celui-ci (chargé positivement). C'est notamment le cas de *MOF-688* présentant une structure anionique dont la charge est compensée par deux ions ammoniums.³² Ce design permet d'atteindre une conductivité de $3.4 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à température ambiante. L'insertion de contre ions comme des carbonates de lithium (éthylène carbonate, diéthyl carbonate,...), qui forment aussi les électrolytes utilisés dans ce travail (comme LP30), peut aussi permettre la bonne conductivité de ces espèces comme c'est le cas pour MOF $\text{Mg}(\text{dobdc})$ (dobdc^{4-} =1,4-dioxido-2,5-benzenedicarboxylate) ont été introduites dans les pores des molécules invitées (l'éthylène carbonate et diéthyl carbonate), permettant de présenter une conductivité d'espèces lithiées comprise entre 10^{-6} et $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$.³³

I.3. Quelques applications des MOFs

Les MOFs ont été employés dans de très nombreux domaines et très largement documentés, comme notamment, et pour ne citer que certains d'entre eux : la séparation/adsorption de gaz, la catalyse, la délivrance de médicament.³⁴ Ces différentes utilisations ne seront que très brièvement illustrées ci-dessous.

Par exemple, il est possible de piéger sélectivement des espèces dans les pores formés, en vue de les stocker temporairement, les séparer ou les transformer. De façon statique et de manière durable, par confinement de molécules *guest* (molécules, polymères ou nanoparticules) au sein de la structure. Dans le cadre de cette thèse, la porosité des différents matériaux qui seront présentés servira exclusivement pour la diffusion d'espèces chargées ou non lors de processus de conversion chimique ou d'adsorption de gaz.

Cependant, comme déjà mentionné, les espèces diffusant dans la structure sont susceptibles de présenter des interactions plus ou moins fortes avec celle-ci, expliquant les applications premières de stockage et séparation de gaz.³⁵ Il est également à noter que grâce

aux affinités de certaines molécules dans les cavités, ces composés peuvent être utilisés pour le transport et la délivrance sélective de molécules.³⁶ De nombreux exemples dans la littérature ont aussi montré que les MOFs sont de bons candidats, par leur caractère base de Lewis ainsi que l'effet de confinement qu'ils procurent, pour de nombreuses réactions de catalyse hétérogène.³⁷

Les MOFs peuvent cependant être aussi employés dans des applications électrochimiques comme la conduction ionique, protonique, et le stockage d'énergie, ce qui possède un certain intérêt particulier dans ce travail, qui seront discutées dans la partie ci-dessous.

II – MOFs redox-actifs

Le concept de MOFs redox-actifs va être détaillé ci-dessous, et s'attache à décrire les réactions d'oxydoréduction au sein des MOFs, qui peuvent être attribuées aux centres métalliques impliqués, aux ligands organiques ou aux « invités » présents dans la structure. Les aspects fondamentaux de transfert de charge qui peuvent intervenir dans ces structures vont être d'abord présentés.

II.1. Principes de l'activité redox dans les MOFs

Ainsi deux phénomènes d'activité redox peuvent être considérés dans les MOFs : le transport d'électrons par saut (*hopping transport*) et le transport de bande (*band transport*), comme dans le cas des matériaux oxydés.³⁸ Dans le cas du transport par saut, les porteurs de charges (électrons et/ou trous) sont localisés sur des sites spécifiques avec un niveau d'énergie discret permettant de faire des sauts entre sites voisins *via* un stimulus extérieur (thermique ou électrique). Ce mécanisme est reporté majoritairement dans le cadre des études sur les transports de charge dans les MOFs impliquant à chaque fois le centre redox centré sur les ligands et sur les nœuds métalliques. Dans le cas du transport par bande, les porteurs de charge sont délocalisés au sein du matériau. Ainsi tous les MOFs peuvent conduire des charges si le potentiel appliqué est suffisant, bien évidemment l'application d'un potentiel élevé peut également conduire à la dégradation du composé.

II.2. Transferts électroniques dans les MOFs

La synthèse réticulaire de MOFs permet d'anticiper, dans une certaine mesure, les différentes voies de connexion entre les centres redox et ainsi favoriser l'un des deux transports précédemment décrits. Trois types de communication électronique existent alors dans les

MOFs : au travers des liaisons, au travers du plan ou au travers de l'espace. Chaque voie sera brièvement illustrée dans cette partie du manuscrit.³⁹

II.2.1. Au travers des liaisons

Cette méthode de communication permet de promouvoir le transport de charge *via* un recouvrement des orbitales *d* des centres métalliques avec les OM des ligands. Ainsi, cette stratégie se concentre exclusivement sur les liaisons entre **SBU** et ligands organiques permettant de former des trajets continus multidimensionnels.

II.2.2. Composés Bidimensionnels

La communication électronique repose sur le recouvrement orbitalaire entre les OM des ligands et les orbitales *d* des centres métalliques de basse valence. Généralement, les MOFs bidimensionnels conducteurs trouvent leurs applications dans les supercondensateurs.⁴⁰ Cette combinaison métal/ligand conduit à des réseaux très souvent bidimensionnels avec une forte conductivité au travers du plan. Cela permet alors d'agrandir la disponibilité des pores et de rapprocher les plans entre eux par des interactions d'empilement π souvent présentes dans ce type d'architecture, donnant lieu à des analogues du graphène (composés lamellaires). Ce rapprochement dans l'espace permet ainsi souvent d'accéder à d'autres voies de délocalisation notamment par recouvrement orbitalaire au travers de l'espace.

II.2.3. Composés tridimensionnels

Contrairement aux deux voies de communication électronique mentionnées précédemment, l'approche au travers de l'espace se concentre uniquement sur les interactions intermoléculaires (empilement π , liaisons halogènes, liaisons hydrogènes,..) des ligands organiques au lieu des liaisons covalentes métal-ligand. Celle-ci est uniquement possible *via* des interactions non covalentes (empilement π) entre fragments électroactifs à l'état solide, interaction devenant propice dans le cadre des MOFs.

II.3. Les composants redox-actifs utilisés dans les MOFs

Comme mentionné précédemment, lors de la construction de MOFs, les centres redox peuvent être localisés sur trois emplacements précis³⁸ (représentés sur la **Figure 7**) : (i) le ligand organique ; (ii) le cation métallique/**SBU** et (iii) sur un guest introduit à l'intérieur de la structure par interactions supramoléculaires si la porosité du matériau le permet.

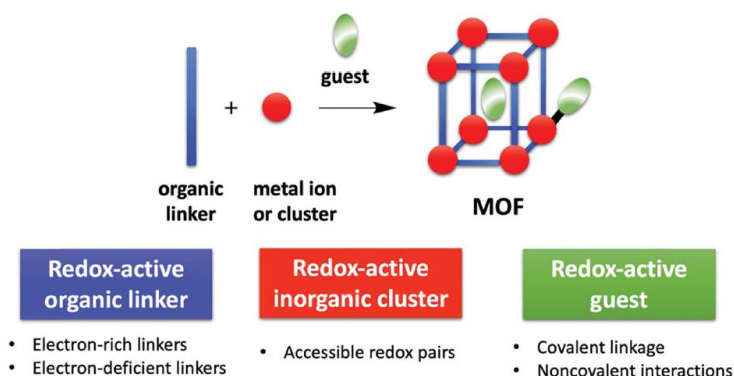


Figure 7 : Schéma des centres redox possibles au sein d'un MOF³⁸

Au cours de ces dernières années, bons nombres de revues ont pu rationaliser et rassembler les données décrites dans la littérature pour permettre d'ériger une liste non-exhaustives d'entité redox utilisées dans les MOFs redox. Dans le cadre de cette thèse certains exemples de la littérature et les différents centres redox répertoriés seront énumérés.

II.3.1. Ligands Redox-actifs répertoriés

Les exemples de ligands redox-actifs contenus dans les MOFs sont nombreux.^{38,41} On y retrouve notamment les complexes métalliques dérivés de dithiolènes, de salènes, de diimines et de cathécoks. D'autres exemples de ligands purement organiques cette fois-ci, tels que les dérivés de tetrathiafulvalènes (TTF), de porphyrines, de systèmes quinoïdes, de triphénylaminés (TPA) ou encore de naphthalènes diimides (NDIs) ont aussi été mentionnés et certains sont représentés **Figure 8**.

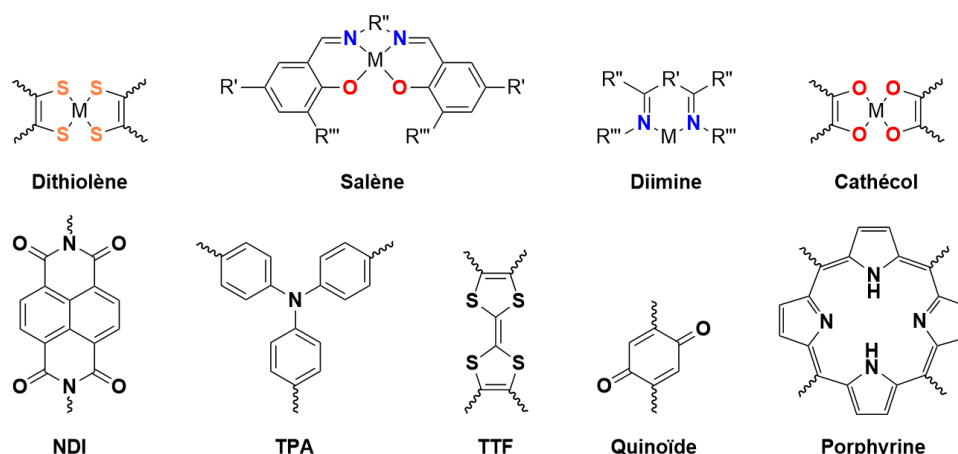


Figure 8 : Complexes redox-actifs et ligands redox-actifs incorporés dans des CPs ou MOFs

Incorporées dans l'architecture organique des MOFs, ces briques moléculaires permettent à la structure de posséder une activité rédox accessible et souvent réversible comme notamment l'exemple d'un MOF triplement interpénétré de zinc(II) contenant un complexe de

nickel dithiolène dans son architecture qui présente une activité redox centrée sur le ligand à un potentiel de $E = -0.51$ V.⁴² Par la suite, il peut être cité l'exemple d'un complexe de Mn(II) avec un ligand métallorganique de salène dont l'activité redox, toujours centrée sur le ligand, a pu être utilisée en catalyse énantiosélective d'époxydation d'oléfine.⁴³ Un MOF de Zn(II) avec des TTF comme ligand redox-actif purement organique a aussi montré des potentiels de réduction par voltampérométrie cyclique, caractéristiques du motif TTF et trouve son application dans l'adsorption de gaz (**Figure 9a**).⁴⁴ Enfin il peut aussi être cité des MOFs à base de NDI dont notamment un exemple démontrant d'un échange électronique réversible par spectroscopie RPE, après irradiation sous UV (**Figure 9b**).⁴⁵

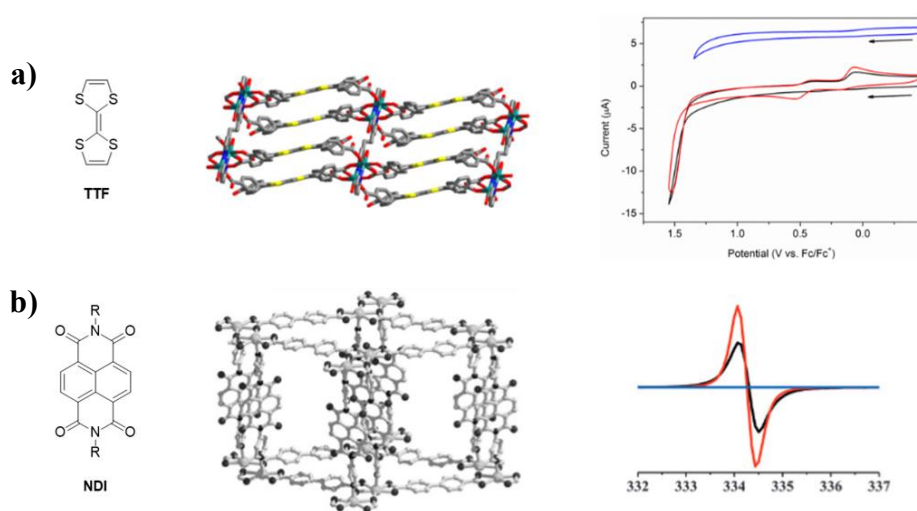


Figure 9 ; Exemples tirés de la littérature de MOFs présentant une activité redox centrée sur le ligand organique à base de a) TTF avec avec un voltammogramme à l'état solide centré sur la génération de l'espèce TTF radicalaire⁴⁴ et b) NDI avec un spectre RPE sur la génération de l'espèce radicalaire du NDI⁴⁵

II.3.2. Centres métalliques utilisés

Dans le cas des MOFs dont l'activité redox est centrée sur le centre métallique, celui-ci doit être capable de changer de valence lors de réactions électrochimiques. Cependant dans ce cas-ci, le potentiel à atteindre est difficilement accessible comparativement à des ligands organiques/métallorganique présentés précédemment. Les nombreux exemples tirés de la littérature montrent une liste non-exhaustive de métaux, notamment de basse valence (II, III), qui sont utilisés³⁸ dont le titane, le vanadium, le manganèse, le chrome, le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre et le cérium ;

II.3.3. Guest redox-actifs

Il existe de nombreux invités redox-actifs qui ont pu être introduits dans les MOFs au cours de ces deux dernières décennies.⁴¹ Ils peuvent être séparés en quatre sous-catégories : (i) les invités purement inorganiques avec les nanoparticules (de Fer, Platine, Argent..), des clusters métalliques, des sels métalliques, des oxydes métalliques, des Nanodots de carbone, des polyoxometalates, des acides inorganiques ou encore des fullerènes ; (ii) les invités purement organiques avec les composés aromatiques polycycliques, les colorants organiques, les hétérocycles, les acides organiques, le tétracyanoquinodiméthane (TCNQ), les dérivés d'azobenzène ou encore des NDI ; (iii) les invités metalloorganiques avec notamment le ferrocène, les metalloporphyrines, les phthalocyanine métallique, les complexes de salène ou encore des cages metalloorganiques ; (iv) des biomacromolécules, comme les enzymes.⁴⁶

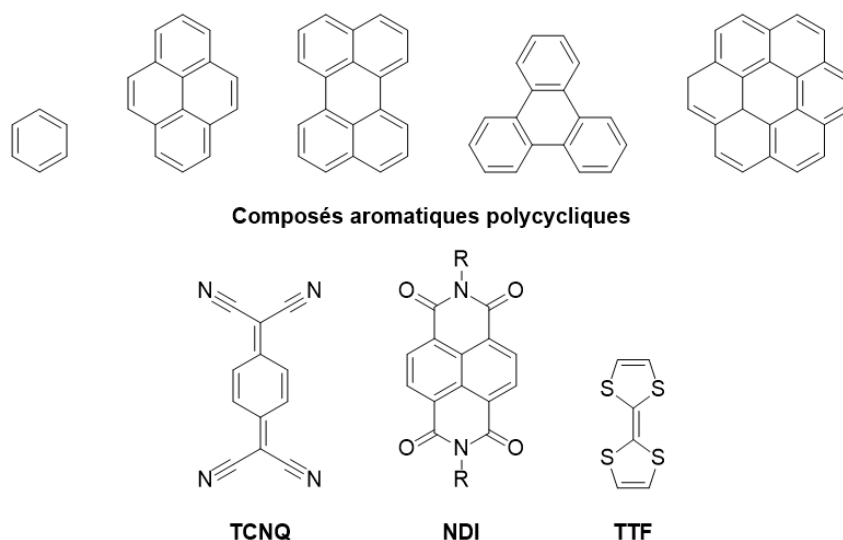


Figure 10 : Exemples de molécules purement organiques redox actives pouvant être insérées dans les MOFs

Plusieurs exemples de la littérature ont montré leur activité dans la catalyse et plus particulièrement dans l'oxydation d'alcool avec l'insertion de nanoparticules de platine dans *MIL-101*.⁴⁷ Mais aussi en tant que luminophore par transfert de charge provoqué par insertion de molécules organiques aromatiques polycycliques.⁴⁸ Enfin, l'introduction de complexes de fer ou de ruthénium impliquant un ligand non-innocent dérivé du phthalocyanine dans *MIL-101*, a montré une activité redox permettant de catalyser de manière sélective l'oxydation de tetraline.⁴⁹

II.4. Applications des MOFs redox-actifs dans les systèmes de stockage d'énergie électrochimique

Bien qu'utilisés dans divers domaines d'application comme la catalyse, la détection de molécule encore le stockage de gaz, les MOFs redox actifs sont aussi largement impliqués dans le stockage d'énergie électrique.^{50,51,52,53,54} Dans le cadre de cette thèse, seront cités brièvement quelques exemples d'applications dans des systèmes de stockage d'énergie puis une section entière sera dédiée exclusivement aux batteries solides de type Lithium-Ion.

Il sera bon de noter pour la suite des explications que plusieurs propriétés des batteries seront considérées et mentionnées par la suite. Une définition de chacune de ces propriétés sera proposée ci-dessous pour améliorer la compréhension des différentes enjeux : (i) *la densité de courant/capacité de la batterie*, il s'agit de la quantité d'énergie qu'une batterie peut stocker (en mAh.g⁻¹/F.g⁻¹) ; (ii) *nombre de cycles de charge/décharge*, il s'agit du nombre de cycles que peut effectuer la batterie avant une perte de capacité et (iii) *l'efficacité coulombique*, il s'agit du ratio du nombre d'électrons délivrés sur le nombre d'électrons stockés.

II.4.1. Utilisation des MOFs pour les Supercapaciteurs

Les supercapaciteurs sont des systèmes de stockage d'énergie réputés pour leur grande densité de puissance et d'énergie. Ils sont d'une extrême sureté en terme d'utilisation, de hautes performances avec une longue durée de vie. Les MOFs comme matériau de cathode ont présenté un intérêt certain pour ce type de système. En effet, c'est notamment le cas d'un MOF issu de la combinaison de nickel et d'acide téréphtalique⁵⁵ qui présente d'excellentes performances de densité de courant s'élevant jusqu'à 840 F.g⁻¹ (**Figure 11**).

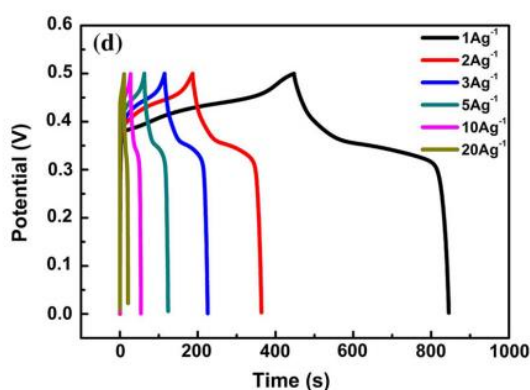


Figure 11 : Courbes de cycles galvanostatiques d'un supercapaciteur incorporant un MOF de nickel comme matériau de cathode⁵⁵

II.4.2. Utilisation des MOFs pour les batteries Lithium-soufre, LSBs

Les batteries lithium-soufre sont connues pour avoir une grande capacité spécifique et densité d'énergie. Par ailleurs elles sont plus faciles à fabriquer que d'autres systèmes de stockage dû à la grande abondance du soufre dans la nature. Néanmoins, le fossé entre l'aspect théorique et pratique de ces batteries ne font pas d'elles les plus utilisées. De manière générale, dans les LSBs, les MOFs sont utilisés comme matrice de formation de composés capables d'encapsuler et d'adsorber les polysulfides contenus dans la batterie. C'est notamment le cas de *ZIF-67-Ni* qui a montré être une plateforme de formation de nanoparticules permettant une bonne capacité d'encapsulation des composés soufrés en tant qu'anode dans une LSB. Une telle application permet à la batterie de présenter une densité de courant s'élevant à $1083.4 \text{ mA.h.g}^{-1}$ (Figure 12) avec un temps de vie de 300 cycles.⁵⁶

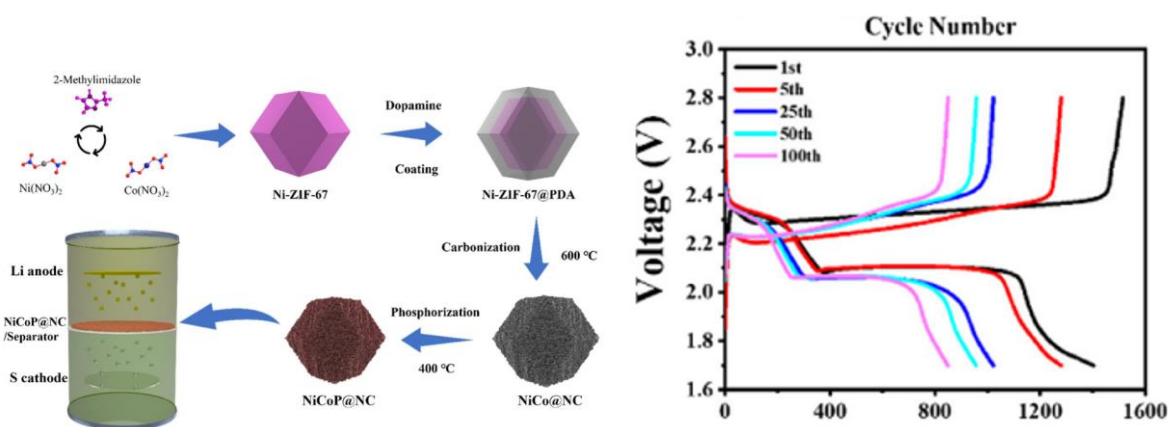


Figure 12 : Exemple d'application de MOFs comme matrice de formation d'un matériau d'anode pour les LSBs⁵⁶

II.4.3. Utilisation des MOFs pour les batteries Lithium-air, LABs

Les LABs sont des batteries composées d'une anode de lithium et d'une cathode comprenant une grande quantité d'oxygène. Elles présentent de grandes densités d'énergie et utilisent notamment les MOFs comme matrice de formation de matériaux de cathode à base de nanofibres de carbone dopées à l'oxygène. C'est le cas notamment de *ZIF-9* qui sert de plateforme pour former des matériaux de cathodes pouvant augmenter les performances de la LAB avec une densité de courant de 760 mA.h.g^{-1} .⁵⁷

II.4.4. Utilisation des MOFs pour les batteries Sodium-ion, NIBs

Très similaire au LIBs qui seront présentées ci-dessous, les NIBs présentent la particularité d'échanger des ions sodium au lieu de lithium dans la batterie. Ainsi des MOFs possédant une plus grande taille de pore que ceux utilisés pour les LIBs doivent être utilisés.

Un exemple de MOF possédant la taille de pore nécessaire est un MOF à base de Ca(II), combiné avec du téréphtalate, utilisé comme matériau d'électrode, qui a permis de présenter une capacité spécifique s'élevant à 235.2 mA.h.g⁻¹ (**Figure 13**).⁵⁸

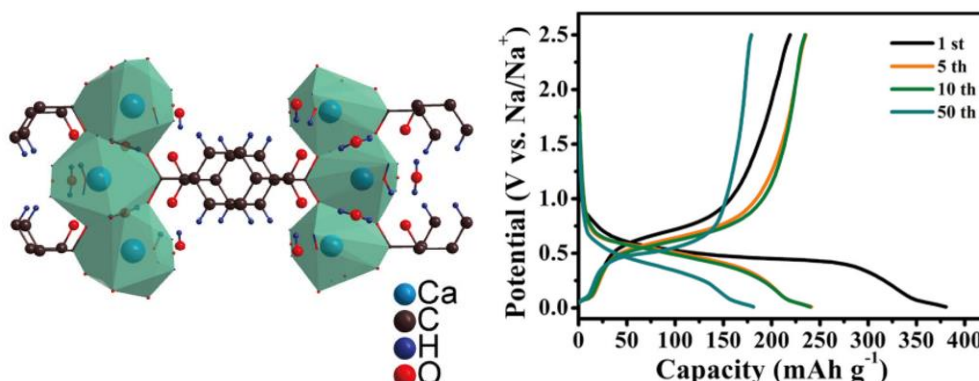


Figure 13 : Structure par DRX d'un MOF de calcium et cyclage galvanostatique d'une NIB avec ce MOF comme matériau d'électrode⁵⁸

II.5. Plus particulièrement, applications des MOFs redox-actifs dans les systèmes de batterie Lithium-Ion (LIBs)

Après avoir vu l'importance des MOFs dans le stockage de l'énergie électrochimique, nous allons nous concentrer sur l'utilisation des MOFs dans les LIBs, batteries aux ions lithium.

II.5.1. LIBs : Introduction

Néanmoins, parmi tous ces dispositifs, les batteries ioniques au lithium (LIBs) présentent les meilleures propriétés pour une utilisation quotidienne aisée et pour les dispositifs portables par exemple ou les véhicules légers.

Leur développement peut être retracé à partir des années 1970 où Wittingham proposa un prototype de LIB utilisant des sulfure métallique Ti^{IV}S₂ et du lithium métallique comme électrodes.⁵⁹ Cependant la formation de dendrites de lithium lors des cycles de charge et de décharge a rendu risqué les applications de ce dispositif à un usage régulier.⁶⁰ Le groupe du Pr. D. Goodenough s'est alors inspiré de ce modèle pour proposer cette fois-ci un dispositif se basant sur l'utilisation d'oxide métallique de lithium avec la présence de LiCoO₂ à la place de sulfure métallique⁶¹ qui ont pu promouvoir une meilleure tension mais aussi une meilleure stabilité du matériau situé sur l'électrode positive, décrivant ainsi le premier modèle de LIB viable.

Les LIBs présentent des avantages indéniables comparativement à leurs analogues et présentent une haute tension d'application, une grande énergie spécifique, un très long temps de vie, des réactions de charge et décharge rapides et une stabilité dans le temps. Utilisées dans

de nombreux domaines comme l'aéronautique, l'aérospatial, l'automobile, dans du matériel militaire ou encore comme batterie portative pour des dispositifs électroniques, les LIBs ont quatre composants majeurs : deux électrodes, une anode (négative) et une cathode (positive), une membrane séparatrice poreuse et un électrolyte (solide ou liquide). Le fonctionnement des LIBs, bien connu aujourd'hui, se présente comme suit : lors de la charge, les ions lithium vont se déplacer vers l'anode, et lors de la décharge, les ions lithium vont se déplacer vers la cathode (Figure 14).

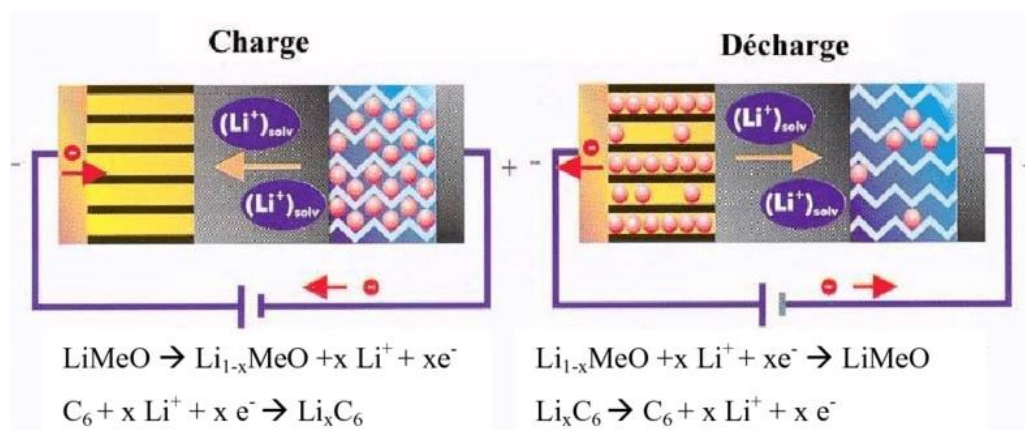


Figure 14 : Schéma des compartiments présents dans une LIB et équations mises en jeu lors de la charge et de la décharge du système dans un montage traditionnel sans MOFs⁶²

De nombreuses études ont été menées afin d'améliorer des performances des LIBs au cours du temps et différents matériaux ont pu être répertoriés comme candidats potentiels dans l'élaboration de tels systèmes. Pour l'anode, jouant un rôle clé dans les performances des LIBs, des matériaux à base de carbone (graphite), de silicium, d'alliage ou encore de composés métalliques ont été utilisés.⁶³ Cependant chacun possède des inconvénients faisant d'eux des matériaux à améliorer avec par exemple une trop faible densité de courant (372 mAh.g^{-1} pour les matériaux à base de carbone), des modifications de volume lors de l'utilisation augmentant les risques d'utilisation (matériau à base de silicone et d'alliage), une faible conductivité ou encore une instabilité de performance au cours du temps (alliage). Concernant la cathode, permettant de modifier la densité d'énergie et le coût de la batterie, des matériaux à base d'olivine, de spinelles ou encore de feuillets d'oxydes métalliques contenant Li^+ ($LiCoO_2$) sont utilisés.^{64,65}

II.5.2. MOFs et LIBs

Cependant, comparativement à d'autres matériaux, le coût des électrodes (cathode et anode) reste assez élevé et de nombreuses alternatives ont alors émergé comme notamment l'introduction de matériaux type MOFs qui se sont montrés être de bons candidats comme

matériaux fonctionnels de batterie, et plus particulièrement comme matériaux d'électrode comme en témoignent les nombreuses revues récentes dans ce domaine.^{66,67,68,69,70,71}

En effet, ces structures poreuses présentent généralement une grande surface spécifique, une porosité et une grande stabilité thermique qui permettent de guider plus efficacement les ions Li^+ dans le système (conduction ionique), de stocker plus de lithium (capacitance/densité de courant) et d'observer des cycles de charge/décharge plus rapides et efficaces avec une excellente stabilité au cours du temps.

Il sera discuté dans un premier temps dans quels composants des LIBs les MOFs ont déjà été utilisés.

II.5.3. Les MOFs dans la membrane séparatrice poreuse

La membrane, comme montré **Figure 14**, doit permettre d'éviter un contact direct entre les deux électrodes dans les LIBs, et joue un rôle extrêmement important dans la conduction ionique et prévient des courts-circuits. Peu d'exemples sont décrits quant à l'utilisation des MOFs en tant que séparateur dans les LIBs⁷², cependant *ZIF-67* a été l'un des composés utilisés en tant que séparateur, permettant d'adsorber plus efficacement l'électrolyte mais aussi d'augmenter la conductivité ionique avec une meilleure stabilité thermique rendant envisageable l'utilisation de tels matériaux comme séparateur poreux au sein de LIBs.⁷³

II.5.4. Les MOFs comme électrolytes solides

De récentes recherches ont permis de mettre en lumière l'utilisation de MOFs comme électrolyte solide dans les LIBs. En effet, à l'aide de leur diversité structurale, la conductivité ionique au sein des MOFs peut être modulée et les MOFs peuvent servir d'électrolyte au sein de système de stockage d'énergie.⁷⁴ Plusieurs mécanismes pour obtenir des résultats probants peuvent être utilisés comme notamment l'ouverture de site métallique où des anions peuvent se fixer par coordination à des sites électrophiles et permettent de promouvoir la diffusion de cations comme Li^+ au sein du matériau. Cela a notamment été le cas avec la combinaison d'isopropoxide de lithium et d'un MOF au magnésium décrite par le groupe du Pr. J. R. Long.³³

II.5.5. Les MOFs comme matériaux d'électrode

La bibliographie relative aux MOFs comme matériau d'électrode dans les LIBs est dense et importante et a été rationalisée et rassemblée au travers de nombreuses revues.⁶⁶⁻⁶⁹ Dans les prochaines sections, un point de vue historique et une présentation des matériaux présentant les meilleures performances vont être proposés.

a) En tant que matériaux de cathode

Dans ce rôle, le MOF a un rôle redox (cation métallique ou ligand ou invité) et participe simultanément à l'insertion/désinsertion des cations Li^+ .

Le premier exemple de MOF comme matériau de cathode dans les LIBs a été décrit par le groupe du Pr. G. Ferey en 2007.⁷⁵ Ainsi, *Fe-MIL-53* a démontré des propriétés redox centrées sur le métal qui permet le stockage d'énergie réversibles, avec une densité de courant s'élevant à 75 mA.h.g^{-1} et une faible stabilité au cours des cyclages. Ces problèmes sont liés à des processus redox peu réversibles d'oxydation de Fe^{II} en Fe^{III} , amenant donc à une perte d'efficacité au cours du temps. Par la suite, toujours par le même groupe, il a été montré que *MIL-68-Fe*, combinaison de $\text{Fe}(\text{III})$ et d'acide téréphtalique, présente une capacité de cyclage de batterie avec des processus redox eux aussi situés sur le centre métallique.⁷⁶ Malgré des temps de vie supérieurs à ceux observés pour *MIL-53*, *MIL-68* ne présente qu'une faible capacité spécifique de 40 mA.h.g^{-1} ne permettant pas d'entrer en compétition avec les procédés commerciaux présents sur le marché.

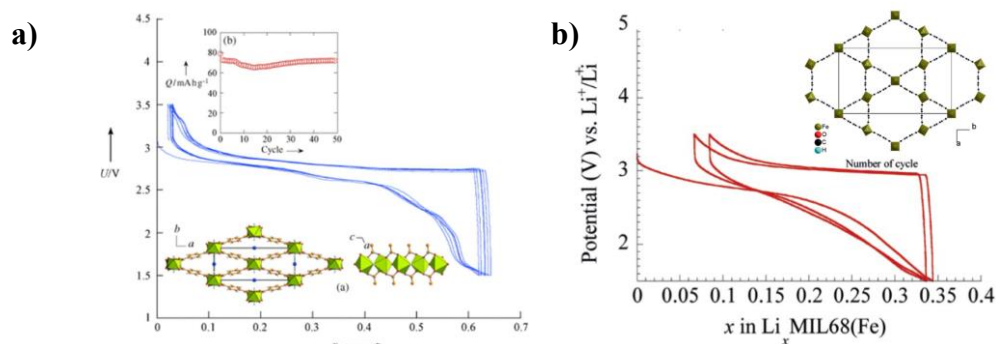


Figure 15 : Structures RX et cyclage galvanostatique de LIBs avec comme matériau de cathode a) *MIL-53-Fe*⁷⁵ et b) *MIL-68-Fe*⁷⁶

Par la suite, en 2014, un MOF de cuivre à base de dérivé d'anthraquinone a démontré être un excellent candidat comme matériau de cathode dans les LIBs.⁷⁷ Il a été décrit qu'au cours des cyclages deux processus redox étaient mis en jeu, un localisé sur le nœud métallique de cuivre en forme de paddle-wheel et l'autre sur l'anthraquinone montrant ainsi que les deux processus de réduction, indépendants l'un de l'autre, jouaient un rôle dans l'insertion d'ions alcalins dans l'électrode. La combinaison de ces deux processus permet de présenter une capacité spécifique de 147 mAh.g^{-1} qui décroît rapidement jusqu'à se stabiliser à 105 mAh.g^{-1} au bout de 50 cycles (**Figure 16**).

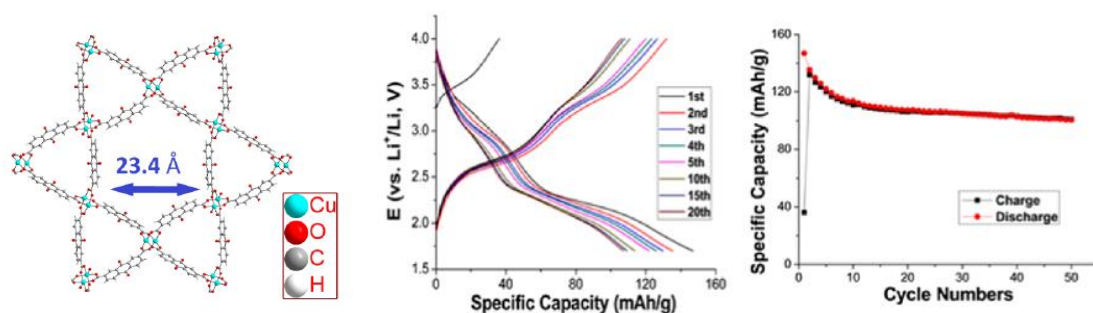


Figure 16 : Structure RX et courbes des cyclages galvanostatiques et de la capacité spécifique de LIB contenant un MOF à base de Cu(II) au cours des cycles de charges et de décharges

Il peut être notamment cité le composé *SNU-73*, à base d'acide benzenetricarboxylique combiné avec Co(II), qui permet d'atteindre une densité de courant de $155.6 \text{ mA.h.g}^{-1}$ et démontre d'une grande stabilité sur le temps avec une efficacité coulombique de 100%.⁷⁸ Des exemples plus récents reportent aussi l'utilisation d'architectures bidimensionnelles comme matériau de cathode comme l'a montré récemment le groupe du Dr. T. Devic avec la superposition de couches de carboxythiolate de Fe^{III} .⁷⁹

Il est bon de noter que dans chacun des cas précédemment cités, il est difficile de savoir où vont interagir les cations Li^+ dans la structure. De nombreuses hypothèses émises ont établi que Li^+ interagissait soit avec des sites acide de Lewis sur le cœur organique ou bien sur les sites de coordinations carboxylate des ligands impliqués dans la construction du MOF.

b) En tant que matériaux d'anode

Dans ce rôle, l'activité électrochimique du MOF est liée à un mécanisme de conversion du métal, et conduisant généralement à la formation de M(s) . Dans la littérature, le nombre de MOFs décrits comme matériau d'anode⁶⁷ est conséquent, montrant ainsi que de très nombreux composés peuvent être utilisés. Cependant, il est généralement montré que de nombreux composés perdent en capacité très rapidement au cours des différents cycles.

On peut citer l'exemple de *MIL-88(Fe)* qui est, le premier MOF, à avoir été utilisé pour la première fois comme matériau d'anode. De nombreux exemples ont alors pu émerger pour améliorer les performances de ces matériaux, notamment des matériaux à base de zinc(II)⁸⁰ ou encore à base de polyoxometallates comme *NNU-11*⁸¹ qui a démontré des performances exceptionnelles quant à son utilisation dans les LIBs comme matériau d'anode.

Dans le cadre de ces travaux de thèse, l'attention sera portée uniquement sur le centre redox pouvant être présent sur l'architecture organique du MOF. Pour cette raison, il sera

reporté en dernière partie de cette introduction, la brique organique souhaitée et des raisons qui ont poussé à ce choix.

III – Un centre redox organique bio-inspiré, l'alloxazine

Comme il a été mentionné dans cette introduction (II.3.1.), de nombreux centres redox purement organiques ont été impliqués dans la synthèse de MOFs.^{38,41} Cependant, si l'on s'attarde sur l'étude des molécules organiques montrant une activité redox intéressante tant au point de vue de l'accessibilité de processus redox, *i.e.* l'application d'une tension accessible, que du point de vue de la réversibilité de celui-ci, la famille des flavinoïdes apparaît comme être un candidat de choix.

Les cofacteurs contenant notamment le motif biologique de la flavine, FAD ou encore riboflavine (vitamine B2) (**Figure 17**) jouent un rôle essentiel dans le vivant.^{82,83} Dans le cas de la FAD, impliquée dans la production d'énergie dans les cellules, les processus redox intrinsèques à ce motif permettent des réactions de phosphorylation et la transformation de l'Adénine DiPhosphate (ADP) en Adénine TriPhosphate (ATP). Ce motif moléculaire est aussi présent notamment dans la respiration cellulaire, mais il ne sera pas traité ici.

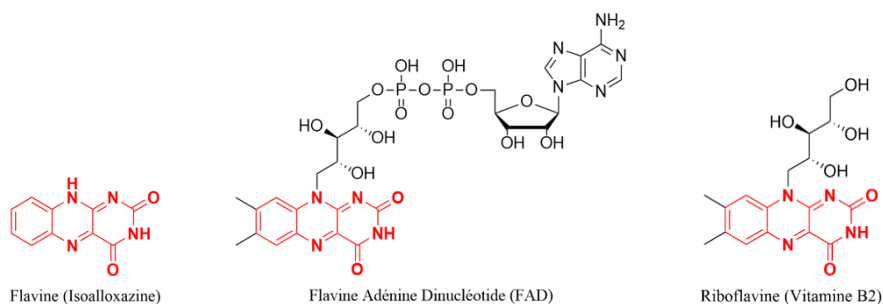


Figure 17 : Schéma moléculaire des molécules biologiques contenant le motif isoalloxazine (en rouge)

III.1. Généralités sur l'alloxazine

Le motif moléculaire de la flavine (Isoalloxazine) a la capacité de s'isomériser en motif alloxazine (**Figure 18**). La seule différence notable entre ces deux entités réside dans l'isomérisation *trans* en *cis* de la fonction azabutadiène et du déplacement du proton de l'atome d'azote en position 10 à celui en position 1. Il est à noter que malgré la différence structurale de ces motifs, ces deux composés présentent des comportements électrochimiques similaires ainsi l'alloxazine sera souvent comparée au motif de la flavine pour les études électrochimiques.

Dans le cadre de cette thèse, l'intérêt sera surtout porté sur le motif alloxazine présentant des facilités d'usage, qui seront introduites en dernière partie de ce chapitre.

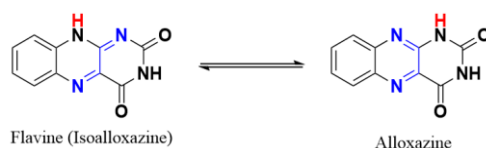


Figure 18 : Schéma de la tautomérisation qui a lieu entre l'Isoalloxazine et l'alloxazine (en bleu le motif azabutadiène cis et trans, en rouge le proton échangé lors de l'isomérisation)

Ces motifs présentent de nombreuses propriétés structurales avantageuses qui seront utilisées tout le long de ces travaux : (i) 6 sites disponibles à la fonctionnalisation, (ii) une structure planaire hautement π conjuguée qui favorise les interactions π -stacking à l'état solide^{84,85} La présence de telles conjugaisons induit une planéarité à la structure et autorise celle-ci à s'insérer entre des systèmes conjugués. (iii) deux sites accepteurs et deux sites donneurs d'atomes d'hydrogène qui favorisent les interactions supramoléculaires intermoléculaires,^{86,87} (iv) la présence de trois sites de coordination « chélatant », localisés sur les positions N1,N10 ; N6,O5 et N1,O2, (v) enfin la présence d'un motif redox-actif « pteridine » en rouge sur la **Figure 19**. Chacun de ces points seront discutés successivement dans cette section.

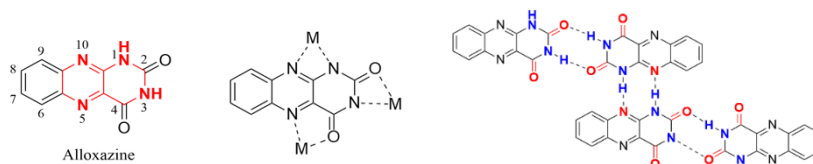


Figure 19 : Schéma des interactions pouvant subvenir sur le cœur alloxazine

III.1.1. Réactivité du motif alloxazine

La nomenclature du site alloxazine est explicitée en **Figure 19**. Les positions 1, 3, 6, 7, 8 et 9 peuvent être fonctionnalisées par différents groupements. Il a été montré récemment, notamment par le groupe du Pr. M. Desage-ElMurr (UMR 7177, CNRS-Université de Strasbourg) que les atomes d'azote en position 1 et 3 sont souvent fonctionnalisés par des groupements alkylés plus ou moins encombrés.^{88,89,90} Dans certains cas, ces groupements peuvent aussi réagir avec l'atome d'azote en position 10 permettant de former un iminium.⁸⁶ La fonctionnalisation de ces positions permet de bloquer l'isomérisation sur le motif alloxazine en flavine mais aussi d'influencer la solubilité de ces composés. Ces positions sont facilement fonctionnalisables puisque le pKa des fonctions imides est assez faible (environ 8,5), il est ainsi

possible de procéder à leur déprotonation *via* des bases organiques tels que Et_3N ou des bases inorganiques comme K_2CO_3 , sans nécessité de chauffer la réaction.

L'introduction de différents substituants est possible en utilisant différentes briques organiques substituées sur la diamine impliquée dans l'étape de condensation, étape cruciale permettant de former le cœur alloxazine. Ainsi des groupements chélatants tels que la phénanthroline⁸⁷ ou encore catéchol^{88,90} ont pu être introduits. Des substituants acides carboxyliques ou encore aldéhydes ont aussi pu être ajoutés sur ces positions *via* notamment des couplages au palladium impliquant des précurseurs alloxazines bromés.⁸⁹ Ces différentes méthodes de substitutions font que ce centre redox organique est très fonctionnalisable.

Dans le cadre du projet de thèse visant à former des polymères de coordination à partir de dérivés d'alloxazine, la coordination de ce groupement sera dans un premier temps étudiée.

III.1.2. Coordination du motif alloxazine

Il a été montré dans la littérature de nombreux exemples de complexes discrets incorporant le motif isoalloxazine et alloxazine.^{91,92} Ces exemples ont permis de mettre en lumière la présence de points d'ancrage de cations métalliques sur les sites N,O et N,N du cœur alloxazine. Les premiers exemples dans la littérature de complexes présentent ce motif comme ligand organique non innocent.^{93,94,95} Par exemple, des complexes avec des métaux rares ont été synthétisés, tels que des complexes à base d'iridium(III) sous forme d'hexamère métallique⁹⁶ ou encore par la formation de complexe de ruthénium(II) photoactifs.⁹⁷ Dans peu de cas, la coordination au site N,O en position 1 et 2 (**Figure 19**) est aussi possible avec notamment avec le complexe d'iridium vu précédemment.

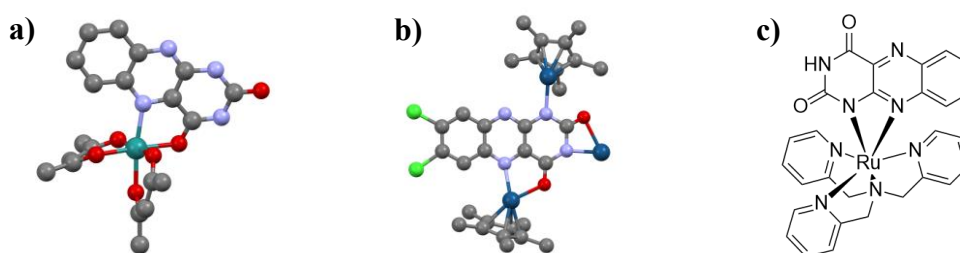


Figure 20 : Représentation des complexes métalliques décrits dans la littérature contenant le cœur alloxazine a) $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{acac})_2(\text{allo})(\text{allo} = \text{alloxazine})$ ⁹⁸ b) $\text{Ir}^{\text{III}}_6(\text{alloCl}_2)_3$ ($\text{alloCl}_2 = 7,8\text{-dichloroalloxazine}$)⁹⁶ c) $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{Hallo})(\text{TPA})]\text{ClO}_4$ ($\text{H}_2\text{allo} = \text{alloxazine}$; $\text{TPA} = \text{tris}(2\text{-pyridylmethyl)amine}$)⁹⁷

Plus récemment encore, un trimère métallique de Nickel a été décrit, montrant la coordination du cation métallique sur les sites N5,O4 du motif alloxazine fonctionnalisé avec

un groupement chélate sur les positions 7 et 8, impliqué lui aussi dans la coordination, le cathécol.⁹⁰

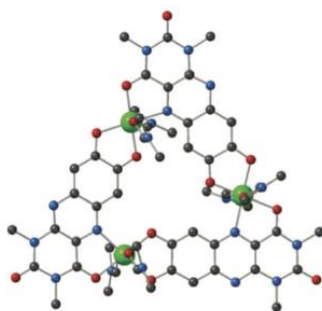


Figure 21 : Structure RX du complexe $(Ni(DMF)_2(L))_3$ ($L = 1,3$ -dimethylalloxazine-7,8-cathecolate)⁸⁸

III.1.3. Formation de polymères de coordination à partir du motif alloxazine

La formation de deux polymères de coordination monodimensionnels à base de dérivé d'isoalloxazine, et ayant pour formule : $Ag^I Flc$ ($Flc = 10$ -propyl-flavin-7-carboxylic acid)⁹⁹ et $Ag^I(PF)(PF = 10$ -propylisoalloxazine)¹⁰⁰ a été mise en lumière très récemment en 2022. Ceci indique la possibilité de formation de Polymères de Coordination d' $Ag(I)$ grâce aux sites d'interactions accessibles du motif isoalloxazine, à savoir N5,O4 et N1,N10 (**Figure 22**).

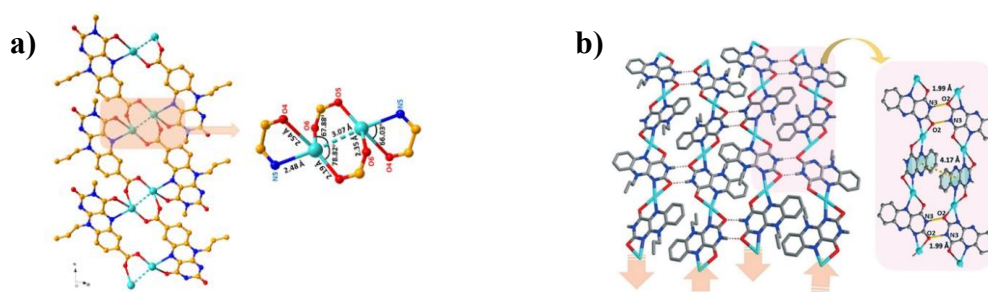


Figure 22 : Structures RX des deux polymères de coordinations d' $Ag(I)$ à base d'isoalloxazine reportés à ce jour dans la littérature a) $Ag^I Flc$ ($Flc = 10$ -propyl-flavin-7-carboxylic acid)⁹⁹ et b) $Ag^I(PF)(PF = 10$ -propylisoalloxazine)¹⁰⁰

À ce jour aucune publication n'a reporté l'implication du motif alloxazine dans la formation de CPs, c'est pour cette raison que ce motif a été choisi comme sujet d'étude pour la formation de MOFs dans le cadre de ces travaux, son activité redox et son application dans des systèmes de stockage seront alors discutés pour justifier le choix de telles études.

III.1.4. Activité redox de l'alloxazine

Enfin, le motif alloxazine/isoalloxazine présente une activité redox réversible par la présence de la fonction ptéridine dans son motif. Cette fonction permet d'accéder à deux

processus de réduction dont un intermédiaire radicalaire et un état complètement réduit. Chaque échange mono-électronique peut être accompagné d'une protonation/méallation stabilisant la charge anionique des atomes d'azote en position 5 et 10 (**Figure 23**).

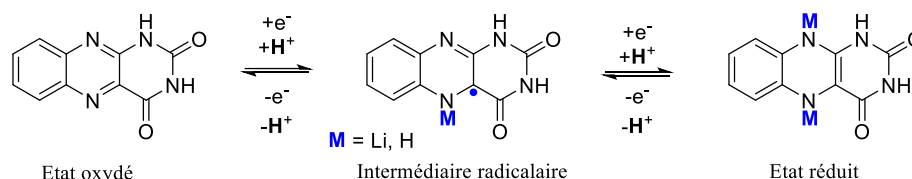


Figure 23 : Schéma des trois états redox que peut adopter le motif alloxazine, suivi de protonation/méallation

Contrairement au motif de la lumazine, très similaire à celui de l'alloxazine sans les atomes C6, C7, C8 et C9, ne présentant pas de processus redox réversible, le motif de l'alloxazine présente deux processus de réduction réversibles à des potentiels accessibles proches de -0.82 V et -1.47 V et compatibles pour être utilisées dans des batteries metal-ion. Les potentiels de réduction peuvent être modifiés de manière drastique $I > 500$ mV selon les substituants ou bien la coordination que présente le cœur (**Figure 24**).¹⁰¹

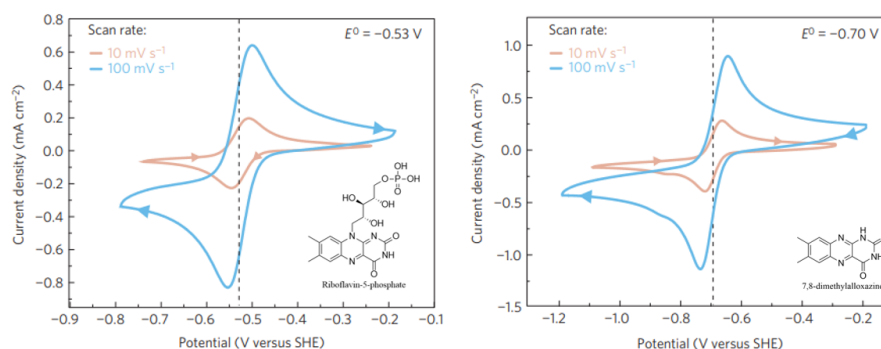


Figure 24 : Voltammogrammes de la riboflavine monophosphate (à gauche) et de la 7,8-diméthylalloxazine (à droite) centrés sur le premier processus de réduction réversible¹⁰²

Les études électrochimiques de cette famille seront détaillées un peu plus tard dans le manuscrit dans le **δIII.1. du Chapitre II**.

Cette activité redox accessible réversible fait du motif alloxazine un candidat de choix dans diverses applications comme la catalyse mono ou multiélectronique redox ou encore le stockage d'énergie.

III.2. Applications des alloxazines

III.2.1. En catalyse

De nombreux exemples dans la littérature ont décrit l'utilisation des alloxazines dans des systèmes catalytiques.^{103,104,105} En effet, les différents motifs flavinoides complètement réduits ont pu être impliqués dans la catalyse d'oxydation d'amines tertiaires en amines N-oxide ou encore d'amines et de sulfides. Des architectures organiques hybrides d'alloxazine et de cyclodextrines peuvent être aussi utilisées pour la catalyse de sulfoxydation énantiosélectives.¹⁰⁶ Enfin, de récentes études ont montré l'utilisation de l'alloxazine comme ligand non-innocent dans des complexes de nickel(II) impliqués dans la catalyse homogène d'hydrosilylation d'alcènes.⁸⁸

III.2.2. Stockage de l'énergie

Dans le domaine du stockage d'énergie le motif alloxazine a lui aussi été impliqué dans deux systèmes, les batteries redox à flux (RFB) et les batteries à l'état solide.

a) Dans les batteries à flux

Les systèmes de batteries à flux sont composés de deux électrolytes liquides, une positive (la posolyte) et une négative, (la négolyte) (**Figure 25**).¹⁰⁷ Il est possible de solubiliser une large quantité de dérivés d'alloxazine dans l'eau ou autres solvants organiques à différents pH et de les utiliser comme négolyte au sein de ces dispositifs de stockage d'énergie à l'état liquide, comme le montrent les différents exemples.^{102,108,109,110,111}

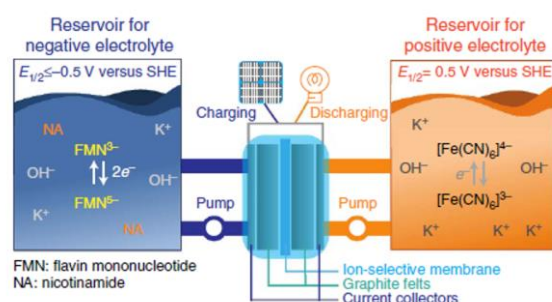


Figure 25 : Schéma de la construction d'une RFB avec la flavine mononucléotide comme négolyte et du Ferricyanure comme posolyte¹⁰⁸

Ces dispositifs présentent des performances intéressantes dans ce domaine avec une efficacité coulombique très stable au cours des différents cycles de charges et de décharges et présentent des capacités spécifiques comprises entre 50 et 80 mA.cm⁻².¹¹⁰ Cette valeur similaire à des systèmes quinoïdes est bien plus élevée que celles observées pour des systèmes incorporant d'autres molécules organiques redox actives.¹¹² D'autres dispositifs RFB ont été

utilisés avec différents posolytes démontrant aussi des performances intéressantes cependant, dans le cadre des travaux de cette thèse, cette partie ne sera pas plus développée.

b) Dans les batteries solides

Durant la dernière décennie des études ont montré l'utilité du motif alloxazine et flavine dans les batteries ioniques alcalines avec notamment les NIBs et les LIBs.^{113,114,115} Ces entités ont été utilisées en tant que matériau d'électrode positive (cathode) et ont démontré d'excellentes performances pour des composés purement organique allant jusqu'à une capacité spécifique de 181 mAh.g⁻¹ à 211 mAh.g⁻¹ lorsque celle-ci est à haute température.¹¹⁶ Plusieurs facteurs ont démontré leur utilité en tant que matériau, (i) comme mentionné précédemment l'empilement π qui peut être induit par l'alloxazine permet un meilleur transfert de charge entre les différents centres redox et une meilleure conductivité au sein d'un matériau organisé ; (ii) lors de la réduction du motif ptéridine, les ions Li⁺, de manière analogue à ce qui a été décrit précédemment avec des protons, se coordinent au motif, permettant de stabiliser la charge de l'intermédiaire radicalaire et de l'état complètement réduit.

Il a été montré, par calcul DFT, que lors de la première réduction la position du cation alcalin est en effet stabilisée sur les positions O4 et N5 de l'alloxazine. Dans le cas de la seconde insertion de lithium, lors du deuxième processus de réduction, les calculs DFT ont cette fois-ci montré que la flavine présenterait le complexe le plus stable par coordination du lithium sur les positions N1 et O2. Ces deux phénomènes s'expliquent très bien au regard des interactions des OM avec celles de l'ion lithium. L'orbitale HOMO, présente sur le cœur alloxazine, est bien plus accessible que celle de la flavine expliquant la stabilité de ce complexe, par la suite la proximité de l'atome d'oxygène en position 2 de la flavine va permettre une meilleure hybridation que l'atome d'azote en position 1 du cœur alloxazine expliquant pourquoi cela forme le complexe le plus stable lors de la deuxième lithiation (**Figure 26**).¹¹⁶

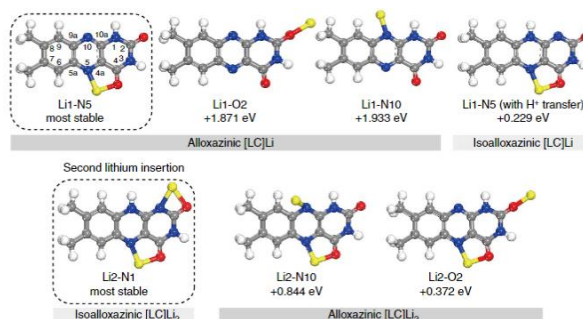


Figure 26 : Calculs DFT représentant les sites préférentiels de coordination du lithium au motif alloxazine ou flavine lors de la première et seconde réduction¹¹⁶

Comme mentionné ci-dessus, le motif alloxazine peut être fonctionnalisé et décoré par des substituants plus ou moins électroattracteurs sur diverses positions. Différentes études ont montré alors la possibilité d'influencer le potentiel redox des composés flavinoides par substitutions des positions 7 et 8 et concernant les substitutions pouvant se produire sur les atomes d'azote en position 1/10 et 3, cela permettrait d'augmenter la capacité gravimétrique et la stabilité du composé.¹¹⁷

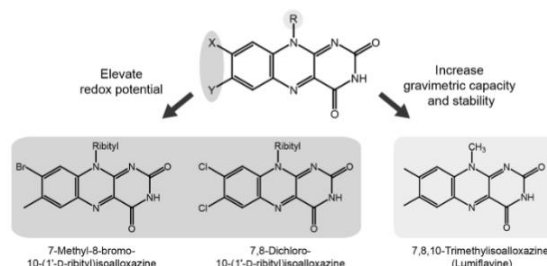


Figure 27 : Schéma représentant les sites fonctionnels de l'alloxazine permettant de modifier ses propriétés redox comme matériau d'électrode dans les batteries ioniques¹¹⁷

Il a été aussi montré dans la littérature que ce composé constitue une brique moléculaire d'intérêt dans le stockage d'énergie.

IV – Projet de recherche présenté

Tous ces concepts étant maintenant introduits et l'état de l'art effectué concernant les dérivés alloxazine, le projet de thèse peut maintenant être discuté. Au vu des propriétés électrochimiques de l'alloxazine et des applications potentielles dans le stockage de l'énergie, l'idée **d'utiliser l'alloxazine comme matériau d'électrode à l'état solide dans des MOFs** a émergé (notamment dans le cadre du projet ANR *Battallox* ANR-20-CE05-0005, **Figure 28**).

En tenant compte de l'état de l'art sur les matériaux prometteurs comme matériaux d'électrode solides au sein de LIBs, les MOFs sont des candidats de choix et peuvent incorporer dans leur architecture organique le motif redox-actif de l'alloxazine. L'activité redox des MOFs sera localisée dans la partie organique de leur structure. Comme déjà mentionné, aucun matériau tridimensionnel robuste et stable comportant l'alloxazine comme motif n'a été reporté dans la littérature jusqu'à présent.

Le projet développé dans ce travail consiste à proposer la formation de MOFs à partir de ligands dérivés d'alloxazine et d'en étudier les propriétés structurales, physico-chimiques et de les appliquer au stockage d'énergie et également à d'autres domaines, comme l'adsorption de gaz.

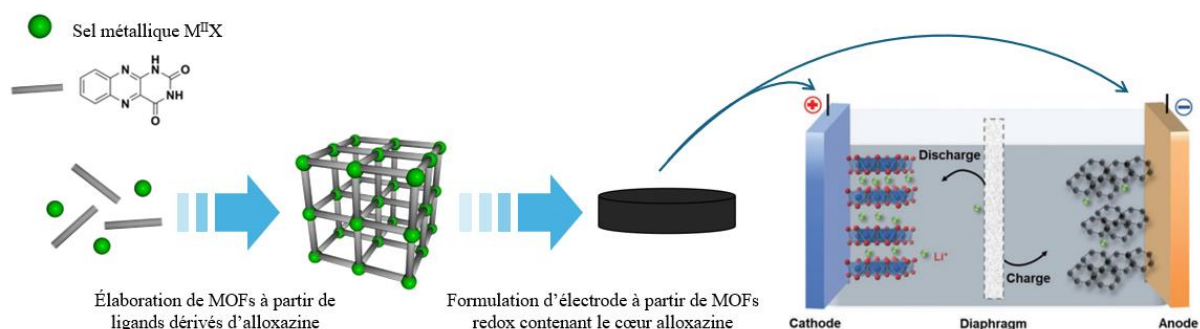


Figure 28 : Schéma des différentes étapes clés du projet ANR Battalox

Ainsi le manuscrit, *MOFs élaborés à partir de dérivés d'alloxazine : Illustration de l'activité redox*, est découpé en quatre chapitres en plus de l'introduction : (i) La synthèse de ligands originaux dérivés d'alloxazine favorisant la formation de MOFs tridimensionnels robustes sera discutée et leurs propriétés électrochimiques seront étudiées pour sélectionner les meilleurs candidats pour la synthèse de Polymères de Coordination. (ii) Dans un deuxième temps il sera présenté la formation de Polymères de Coordination à base d'un seul ligand organique dérivé d'alloxazine ainsi que leur étude structurale. (iii) Par soucis de robustesse et désirant élargir le nombre de composés accessibles, une série de MOFs dits « piliers » incorporant au moins un ligand dérivé d'alloxazine seront par la suite introduits. (iv) Enfin, pour illustrer les propriétés redox des différents matériaux obtenus, une étude des propriétés électrochimiques de ces composés sera proposée et des études pour l'adsorption de gaz seront menées. Une conclusion générale clôturera ce manuscrit, ainsi qu'une partie expérimentale.

Chapitre II : Synthèse et propriétés électrochimiques de nouveaux ligands contenant le cœur alloxazine

I – Synthèse de nouveaux ligands contenant le cœur alloxazine

Comme mentionné en introduction, le squelette de ligand organique choisi pour la construction de MOFs redox-actifs comporte le cœur alloxazine. Son utilisation est justifiée par de multiples raisons :

- Son inspiration biologique puisqu'il s'agit du tautomère de la flavine biologique (**Figure 29**), présente dans les cellules de tout être vivant ;

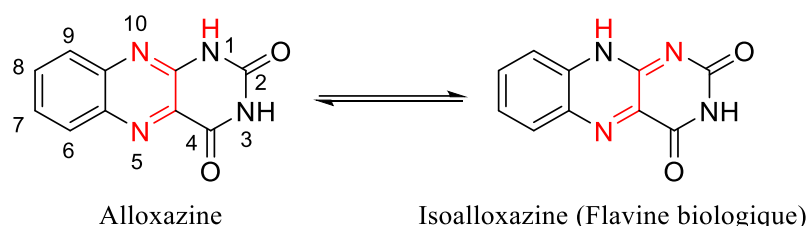


Figure 29 : Schéma de l'alloxazine et de la flavine biologique (isoalloxazine)

- Sa planéarité qui lui confère des propriétés de conduction électronique (et protonique) ;
- L'observation de trois états redox stables, en raison de la présence du cœur « ptéridine », avec un intermédiaire radicalaire anionique et un état dianionique totalement réduit, chacun pouvant être suivi par une protonation ou une métallation sur les atomes d'azote en position 5 puis 10 (**Figure 30**) ;
- Sa synthèse rapide et sa multiple fonctionnalisation par différents groupements chimiques possible sur les atomes en position 1, 3, 6, 7, 8 et 9 du cycle ;
- La disponibilité de deux sites de coordination déjà présents sur le cœur redox (en rouge sur la **Figure 30**), cependant ils ne seront pas utilisés pour la coordination à des cations métalliques puisque l'angle de coordination ne favorise pas l'expansion de polymère de coordination mais plutôt la formation de complexes discrets^{88,90,94,96,99,118,119,120,121,}
- Les performances qu'ont pu montrer les systèmes de stockage d'énergie électrochimiques dans lesquels le motif alloxazine a été engagé en tant que matériau de cathode¹²² (à l'état solide) et d'électrolyte¹⁰² (en solution).

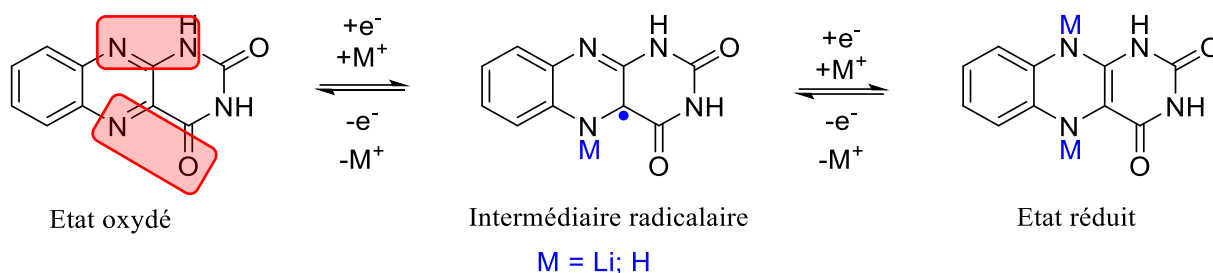


Figure 30 : Schéma des trois états redox accessibles du motif alloxazine, avec en rouge les sites de coordinations accessibles et en bleu le site de protonation/méallation observé lors du processus de réduction

I. 1. Design des ligands

Le choix des substituants du cœur alloxazine est très important et le design a été fait en vue de favoriser la formation de polymères de coordination poreux. Tout d'abord, les atomes d'azote en position 1 et 3 (**Figure 29**) sont fonctionnalisés par des chaînes alkyles. En effet, cela a pour but de bloquer les sites de coordination N,N (en rouge sur la **Figure 30**) déjà présents sur le motif alloxazine par répulsion stérique et d'augmenter la solubilité de ces espèces, ce qui est important pour la maîtrise de la synthèse d'architectures métalliques infinies. Cependant, la chaîne alkyle à introduire devra posséder un caractère lipophile permettant la solubilité des composés dans des solvants organiques, sans pour autant être une gêne stérique lors de la formation de matériaux métallo-organiques. La place et le volume que ces substituants occupent dans l'espace peut s'avérer aussi être une gêne quant à la porosité intrinsèque du MOF en recouvrant celle-ci et en bloquant l'entrée de petites molécules à l'intérieur des pores de la structure (H_2 , CO_2 , CH_4 , ...). Ainsi, des substituants flexibles tels que des groupements méthyles, éthyles, isobutyles et benzyles ont été choisis.

Par la suite, des sites de coordination devront être introduits sur les positions 6,9 et 7,8 du cœur alloxazine. Ils ont été choisis par inspiration de ce qui est décrit dans la littérature liée aux polymères de coordination. Deux positions seront substituées en même temps pour accéder à un ligand au minimum ditopique (**Figure 31**) et le plus linéaire possible pour avoir la possibilité de former des espèces infinies par itération des liaisons de coordination dans les trois directions de l'espace (ou deux au minimum). Ces groupements coordinants devront aussi former des liaisons de coordination fortes vis-à-vis des métaux de transition 3d (explicité dans le **Chapitre III** de ce manuscrit), ainsi des sites de coordination tels que les groupements carboxylates, pyridines, pyrimidines et hydroxyles ont été choisis.

Enfin la longueur des espaceurs (**Figure 31**), partie de molécule séparant les deux sites de coordination, a été choisie pour former des structures similaires à celles observées dans la littérature et augmenter les chances d'obtention de structure tridimensionnelle poreuse contenant le cœur alloxazine.

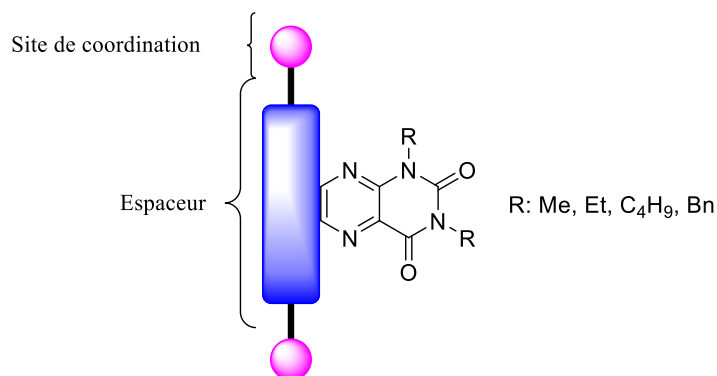


Figure 31 : Schéma des différentes parties des ligands dérivés de l'alloxazine avec l'insertion de différents groupements coordinants (représentés par les boules roses)

I.2. Partie Synthétique

Plusieurs ligands cibles ont été dessinés (**Figure 32**) et la stratégie de synthèse, afin de les obtenir, est discutée ci-dessous. Un schéma rétrosynthétique (**Figure 33**) est présenté mettant en avant la formation des ligands contenant le cœur alloxazine désiré *via* un intermédiaire dibromé en position (6 et 9 ou 7 et 8) à partir de précurseurs commerciaux 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole et 4,5-dibromobenzo-1,2-diamine respectivement.

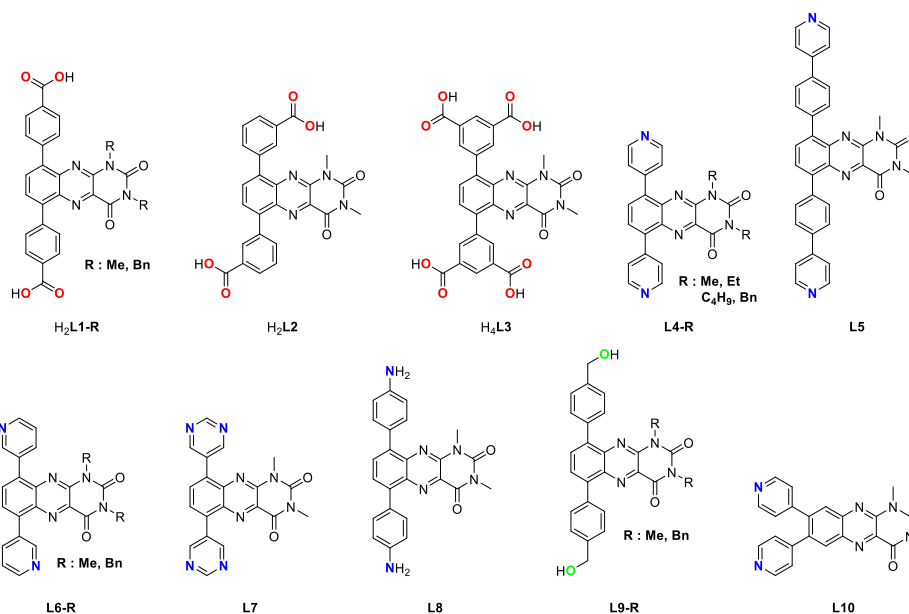


Figure 32 : Résumé des nouveaux ligands « cibles » ditopiques et tétratopiques contenant le cœur alloxazine.

Les ligands mentionnés ci-dessus ont été synthétisés et entièrement caractérisés en solution (par spectroscopie RMN du proton (^1H) et du carbone (^{13}C) et spectrométrie de masse) et à l'état solide (spectroscopie infrarouge et microanalyse). Des études structurales ont aussi été effectuées pour certains ligands et intermédiaires réactionnels (**3**, **L4-Me** et **L10**) afin de confirmer la formation du motif alloxazine (et non du motif iso-alloxazine, par exemple).

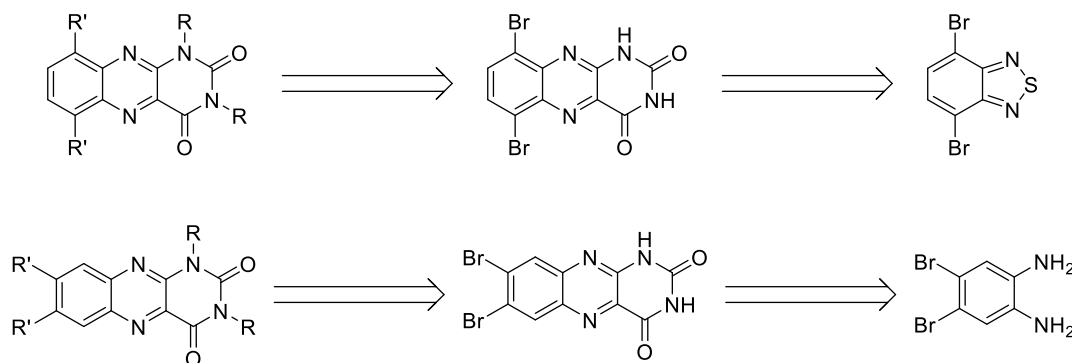


Figure 33 : Schéma rétrosynthétique des ligands contenant le cœur alloxazine

La synthèse va être discutée ci-dessous en commençant par les intermédiaires dibromés présentés en **Figure 33**.

I.2.1. Synthèse du précurseur alloxazine dibromé

Afin de pouvoir substituer les positions désirées du cœur alloxazine par des groupements coordinants, la synthèse du cœur alloxazine dibromé a été effectuée de deux manières possibles, selon les positions ciblées (6,9 ou 7,8, visible sur la **Figure 34**).

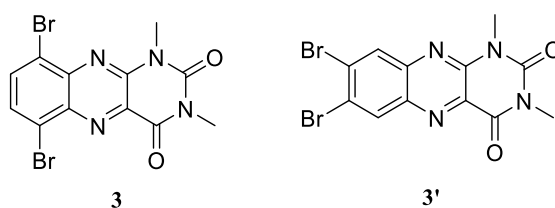


Figure 34 : Schéma des intermédiaires dibromés dérivés de l'alloxazine **3** et **3'**

a) Synthèse du précurseur alloxazine dibromé en position 6,9

Pour la synthèse de cet intermédiaire, deux étapes ont été nécessaires. La première étape est une réduction du 4,7-dibromo-2,1,3-benzothiadiazole commercial par du borohydrure de sodium (NaBH_4) dans l'éthanol. Cette réaction de réduction est très souvent employée pour la synthèse de ligand diamine chélatant dibromé et a été décrite la première fois dans la littérature en 1963.¹²³ L'intermédiaire réactionnel diamine obtenu, synthétisé avec des rendements de l'ordre de 97%, a été ensuite engagé dans une réaction de condensation en condition acide avec

l'alloxane monohydrate dans une solution d'acide acétique glacial pour former le motif alloxazine désiré. De l'acide borique a alors été introduit dans le système en tant qu'acide de Brönsted pour activer les liaisons C=O de l'alloxane. Une simple filtration suivie d'un lavage à l'éther diéthylique ont permis d'accéder au motif alloxazine dibromé en position 6,9 avec des rendements allant jusqu'à 98% (**voir partie expérimentale p.174**). L'étape de condensation¹²⁴ entre une diamine et un dicétone, a été très souvent utilisée pour les réactions de synthèse du motif alloxazine.^{88,89,90}

L'obtention du dérivé dibromé peut être mise en évidence par spectroscopie ^1H RMN grâce à l'émergence de deux signaux à des déplacements chimiques différents (8.18 et 8.03 ppm dans le d_6 -DMSO à température ambiante, **Figure 35**) due à la perte de symétrie de la molécule. Ces signaux sont des doublets avec un « effet de toit » caractéristique de la proximité des protons localisés en position 7 et 8 du cœur alloxazine. Ces signaux caractéristiques de l'alloxazine substituée en position 6 et 9 vont permettre de confirmer la présence de ce motif dans chacune des synthèses qui vont suivre.

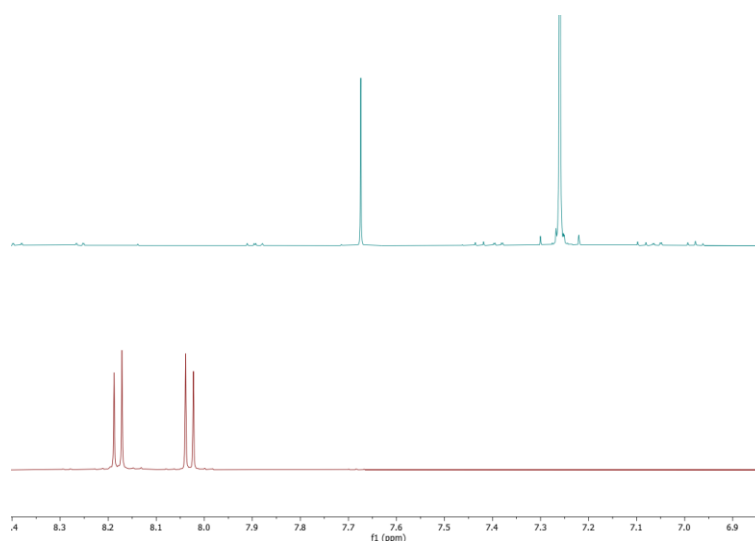


Figure 35 : Spectres ^1H RMN des composés 4,5-dibromobenzo-1,2-diamine (en bleu, CDCl_3) et 6,9-dibromoalloxazine (en rouge, d_6 -DMSO) à température ambiante

b) Synthèse du précurseur alloxazine dibromé en position 7,8

Contrairement au composé précédemment décrit, une seule étape de synthèse est nécessaire pour obtenir ce composé (**Figure 32**). En reprenant les mêmes conditions de la condensation décrites ci-dessus^{88,89,90}, 4,5-dibromo-1,2-diamine commerciale a été engagée avec de l'alloxane monohydraté et de l'acide borique, dans une solution d'acide acétique glacial (**voir partie expérimentale p.175**). Les rendements de cette réaction se sont révélés être très élevés, allant jusqu'à 86%.

I.2.2. Fonctionnalisation des précurseurs de l'alloxazine en position 1 et 3 par des groupements solubilisants

Comme mentionné précédemment, le précurseur alloxazine dibromé a été fonctionnalisé sur les atomes d'azote en position 1 et 3 par différents groupements. La fonctionnalisation de ces positions sur le cycle alloxazine a déjà été décrite dans la littérature pour les groupements méthylés,⁸⁸ éthylés⁸⁹ et benzylés.⁹⁰ Les protocoles de synthèse ont cependant été optimisés, permettant d'accéder à de meilleurs rendements (**voir partie expérimentale p.176-178**), pour la fonctionnalisation par des groupements méthyles, éthyles et benzyles.

La fonctionnalisation du cœur alloxazine s'effectue avant le couplage et ce pour plusieurs raisons : l'introduction de chaînes alkyles va permettre de bloquer le processus d'isomérisation du motif alloxazine en isoalloxazine durant la réaction de couplage et d'augmenter la solubilité du composé. La purification du précurseur alloxazine alkylé sur colonne chromatographique sera ainsi facilitée.

Pour s'assurer de l'obtention de l'isomère alloxazine (et non isoalloxazine), des cristaux orange du précurseur alloxazine dibromé diméthylé ont été obtenus par évaporation lente dans du dichlorométhane. La structure cristalline de l'intermédiaire **3** (**Figure 34**), 6,9-dibromo-1,3-diméthylalloxazine, révèle la présence du composé attendu à l'état solide (voir **Tables cristallographiques p.229**). Le composé cristallise dans un groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$ et possède la formule suivante : $C_{12}H_8N_4O_2Br_2$, montrant la présence d'un composé neutre sans molécules de solvant dans la maille. Les distances C-N du groupement pyrazine¹²⁵ adjacente à la partie alloxazine, 1.317 Å attestent du fait qu'il s'agit bien de l'alloxazine (et non de l'isoalloxazine, **Tableau 3**). Dans le cristal, la présence d'interaction π -halogène est mise en évidence (**Figure 36**) avec une distance entre le groupement aromatique appauvri en électron et le brome de 3.421 Å.

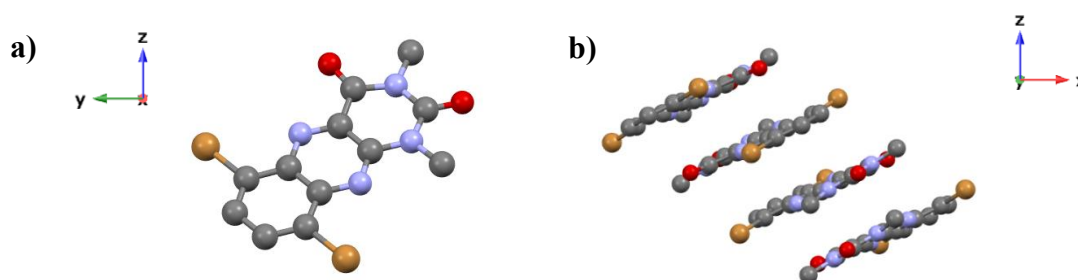


Figure 36 : a) Structure RX de l'intermédiaire **3** (vue dans le plan yOz) b) Mise en évidence de l'interaction π -halogène

I.2.3. Substitutions du cœur alloxazine par des groupements coordinants (positions 6 et 9)

À partir de l'intermédiaire dibromé en position 6 et 9, des substrats possédant au moins un site de coordination ont été greffés. L'insertion de groupements coordinants avec des espaceurs volumineux permet d'éviter toute chélation avec des métaux sur le site N,O du cœur alloxazine (*cf.* § III.1.1.). La réaction se fait *via* un couplage pallado catalysé de Suzuki-Miyaura. Après de multiples essais au début du travail de thèse, seulement quelques traces de produit désiré disubstitué étaient perceptibles et une grande majorité de produit mono-substitué était présente, avec une favorisation pour la substitution d'une des deux positions au vu de l'asymétrie du cœur alloxazine.

Ainsi pour permettre la substitution des deux positions au cours de la même réaction, plusieurs paramètres de réaction ont été étudiés (résumé dans le **Tableau 1**) :

- La nature du solvant (DMF, 1,4-dioxane ou encore un mélange DMF/H₂O), afin de favoriser la solubilisation de l'intermédiaire dibromé ;
- La nature de la base (bases faibles organiques comme la triéthylamine (Et₃N) ou bien bases faibles inorganiques comme le carbonate de potassium (K₂CO₃) ou le carbonate de sodium (Na₂CO₃) et l'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO₃) qui auront pour effet de favoriser l'étape de transmétallation du cycle catalytique) ;
- La température (fluctuant entre 80 et 100°C, permettant de favoriser la solubilité de l'intermédiaire dibromé sans le dégrader) ;
- La durée de réaction (de 12 heures jusqu'à 3 jours de chauffage sous agitation pour permettre de favoriser au maximum la formation du produit disubstitué) ;

Des catalyseurs de palladium de degré d'oxydation II (chlorure de Palladium ou le bis(triphenylphosphine)chlorure de palladium) mais aussi des catalyseurs de Palladium au degré d'oxydation 0 (tetrakis(tritert-butylphosphine) palladium ou tetrakis(triphenylphosphine)Palladium) ont été étudiés afin d'affecter l'encombrement stérique du catalyseur et sa stabilité au cours de la réaction.

<i>Solvant</i>	<i>Base</i>	<i>Catalyseur</i>	<i>Durée</i>	<i>T (°C)</i>	<i>Rendement</i>
DMF	Na ₂ CO ₃	Pd ⁰ (PPh ₃) ₄	12h	80	0%
DMF	Na ₂ CO ₃	Pd ⁰ (PPh ₃) ₄	1d	80	0%
DMF	Na ₂ CO ₃	Pd ⁰ (PPh ₃) ₄	2d	100	Traces
DMF	Na ₂ CO ₃	Pd ⁰ (PPh ₃) ₄	3d	100	Traces
DMF	Na ₂ CO ₃	Pd ⁰ (P ^{<i>tert</i>} -butyl) ₃) ₄	3d	100	0%
DMF	Na ₂ CO ₃	Pd ^{II} Cl ₂ (PPh ₃) ₂	3d	100	Traces
DMF	Et ₃ N	Pd ⁰ (PPh ₃) ₄	3d	100	0%
DMF	NaHCO ₃	Pd ⁰ (PPh ₃) ₄	3d	100	0%
DMF	K ₂ CO ₃	Pd ⁰ (PPh ₃) ₄	3d	100	Traces
DMF/H ₂ O	K ₂ CO ₃	Pd ⁰ (PPh ₃) ₄	3d	100	0%
DMF/H ₂ O	Na ₂ CO ₃	Pd ⁰ (PPh ₃) ₄	3d	100	0%
1,4-dioxane	Na ₂ CO ₃	Pd ⁰ (PPh ₃) ₄	3d	100	Traces
1,4-dioxane	K ₂ CO ₃	Pd ⁰ (PPh ₃) ₄	3d	80	Traces
1,4-dioxane	K ₂ CO ₃	Pd ⁰ (PPh ₃) ₄	3d	100	4%

Tableau 1 : Les différentes conditions de synthèse utilisées pour le couplage pallado catalysé de Suzuki-Miyaura durant la synthèse de l'intermédiaire réactionnel **5a**

Ainsi les conditions les plus favorables à l'obtention du produit disubstitué sont : utilisation de K₂CO₃ comme base et de tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) comme catalyseur, dans une solution de 1,4-dioxane/H₂O (20 :1) chauffée à 100°C pendant 4 jours (**voir partie expérimentale p.179**). Ceci a permis de substituer à la fois les positions 6 et 9 de l'alloxazine avec des rendements élevés compris entre 25 et 90% (**Tableau 1**). La durée de la réaction plutôt longue (4 jours) peut s'expliquer par la faible densité électronique localisée sur le cœur benzénique de l'alloxazine qui augmente de manière drastique la barrière énergétique de l'état de transition de la deuxième substitution.

En utilisant ces conditions, une nouvelle série de ligands a ainsi pu être synthétisée et entièrement caractérisée en solution et quelquefois à l'état solide.

a) Fonctionnalisation par des groupements acide carboxylique

Ainsi, une première série de substitution des positions 6 et 9 par des substrats benzoester en position 3 (**4a**, **4b**) ou 4 (**5**) et benzo-diester en position 3, 5 (**6**) a été effectué pour former les intermédiaires **4a** (méthylé), **4b** (benzylé), **5** et **6** respectivement. Ces molécules ont été ensuite impliquées dans une saponification suivie d'une hydrolyse acide, conduisant à des ligands di ou tetratopiques H₂L1-R – H₄L3 (**Figure 32**) (**voir partie expérimentale p.180/182/184/186** et **Tableau 2** pour les rendements). La caractérisation en solution par ¹H RMN de ces composés s'est avérée difficile en raison de leur faible solubilité dans les solvants organiques, mais est possible sous forme de sels carboxylates de potassium dans D₂O avec une petite quantité de KOH.

b) Fonctionnalisation par des groupements hydroxyles

Des groupements hydroxyles ont été introduits sur le cœur alloxazine (ligand **L9-R**, **Figure 32**), permettant d'utiliser cette entité comme précurseur pour des réactions de Sandmeyer afin d'accéder à des groupements phosphonates coordinants, par exemple. La substitution des atomes de brome par ce substrat s'est faite avec des rendements s'élevant à 48% (voir partie expérimentale p.198-199 et **Tableau 2**).

c) Fonctionnalisation par des groupements N-donneur

Par la suite, une série de ligands possédant des sites de coordination N-donneurs a été synthétisée : 4,4'-bispyridile, 3,3'-bispyridile¹²⁶, 3,3',5,5'-bispyrimidine et dianiline comprenant respectivement les ligands **L4-R** – **L8** (**Figure 32**, voir **Partie expérimentale p. 188-196**). Les rendements pour ces ligands sont excellents puisqu'ils sont compris entre 52 et 92% hormis pour **L7** comprenant les fonctions pyrimidine où le rendement s'élève à 22% environ (**Tableau 2**). La taille des espaceurs a également été modifiée, notamment pour **L5** qui possède deux groupements phényle supplémentaires entre les sites de coordination et le cœur alloxazine. La taille de l'espaceur entre les deux sites de coordination est de 11.3 Å pour **L4-Me** et de 20.0 Å pour **L5** (**Figure 37**) permettant ainsi d'étudier l'influence de la longueur du ligand sur la formation et la structure du Polymère de Coordination formé lorsque le ligand est combiné à des métaux.

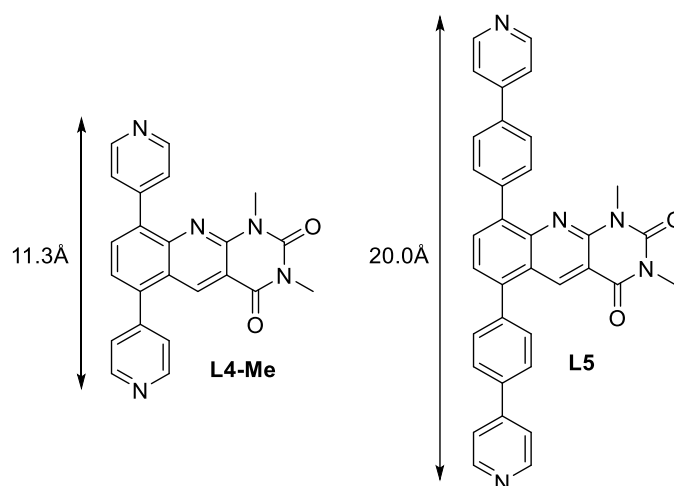


Figure 37 : Distances entre les sites de coordination des ligands **L4-Me** et **L5**

La structure cristalline du ligand **L4-Me** (voir **Tables cristallographiques p.229**) révèle la présence du ligand attendu. Le composé cristallise dans un groupe d'espace monoclinique $P2_1/n$ et possède la formule $C_{22}H_{16}N_6O_2$, sans solvants dans la maille. Les distances C-N de la pyrazine centrale,¹²⁵ 1.328 Å, attestent du fait que l'aromaticité sur ces positions ne diffèrent

pas de celle de l'alloxazine d'origine (**Tableau 3**). La présence d'interactions d'empilement π (**Figure 38**) avec une distance entre deux substituants aromatiques de 3.338 Å est observée.

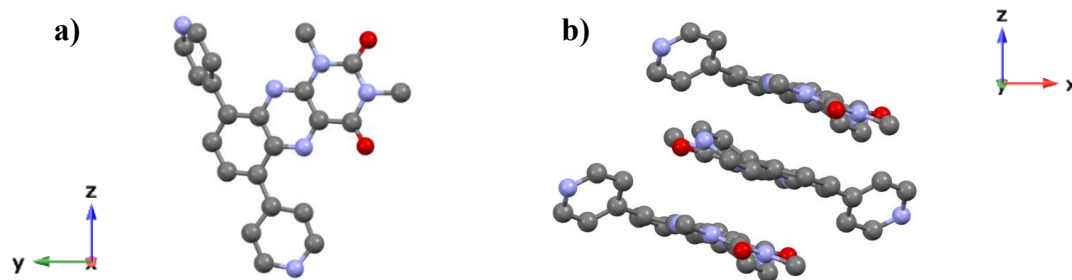


Figure 38 : *a) Structure RX du ligand L4-Me dans le plan yOz b) Mise en évidence des interactions d'empilement π entre les différentes briques organiques dans le plan xOz*

I.2.4. Substitutions du cœur alloxazine par des groupements coordinants (positions 7 et 8)

Pour le ligand synthétisé, en raison d'une gêne stérique importante des positions 7 et 8, les rendements du produit disubstitué sont très faibles (**Tableau 2**). Cependant, le composé **L10** (**Figure 32**) a été synthétisé¹²⁶ par substitution d'un acide boronique 4-pyridyl (voir **partie expérimentale p.200**). La formation du composé attendu a été mise en évidence en solution par ^1H RMN *via* l'apparition de signaux caractéristiques des groupements pyridines puis à l'état solide par diffraction aux rayons X.

La structure cristalline de **L10** (voir **Tables cristallographiques p.229**) révèle la présence d'un ligand neutre de formule $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$ ne présentant pas de solvant dans la maille. Le composé cristallise dans un groupe d'espace monoclinique $C2/c$. Les distances C-N de la pyrazine centrale adjacente à la partie alloxazine, 1.313 Å, attestent du caractère alloxazine du ligand (**Tableau 3**). Les groupements pyridyles présentent des angles de torsion de 56.07° et 35.24° par rapport au plan moyen de l'alloxazine. La présence d'interactions d'empilement π est mise en évidence (**Figure 39**), avec une distance entre chaque substituant aromatique de 3.475 Å.

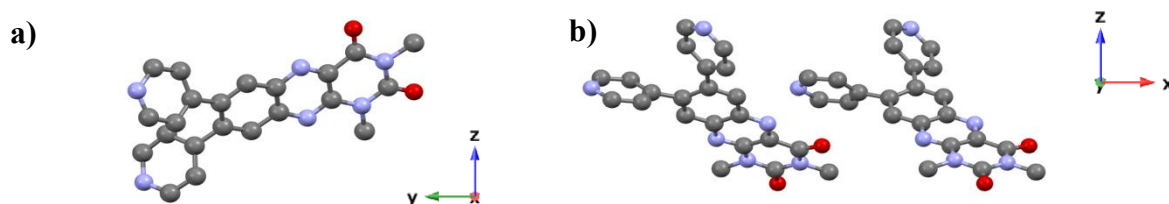


Figure 39 : *a) Structure RX du ligand L10 dans le plan yOz b) Mise en évidence de l'interaction d'empilement π entre les différentes briques moléculaires dans le plan xOz*

Produits Substitués	Rendements (%)	Produits substitués	Rendements (%)
4a	86	L5	90
4b	65	L6-Me	93
5	66	L6-Bn	73
6	87	L7	25
L4-Me	90	L8	92
L4-Et	75	L9-Me	48
L4-C₄H₉	77	L9-Bn	48
L4-Bn	69	L10	18

Tableau 2 : Rendements des différents couplages de Suzuki-Miyaura lors de la substitution des atomes de brome sur le précurseur alloxazine alkylé

Composés Cristallisés	Distance C-N (Å)	Distances intermoléculaire (Å)
3	1.317	3.385
L4-Me	1.328	3.283
L10	1.313	3.161

Tableau 3 : Distances C-N et des interactions présentes entre les molécules dérivés d'alloxazine à l'état solide

I.2.5. Dégradation possible du motif alloxazine

Une dégradation du composé est quelquefois observée lors du couplage Pallado-catalysé dans des conditions basiques ou lors d'une saponification. Le produit de décomposition a alors été cristallisé et sa structure RX a été obtenue. La structure cristalline du produit secondaire révèle la présence d'un composé moléculaire neutre de formule C₁₁H₈N₄OBr₂, ne présentant pas de solvant dans la maille. Le composé cristallise dans un groupe d'espace monoclinique *P2₁/m* (**Figure 40a**). La présence d'interactions d'empilement π d'une distance de 3.286 Å (**Figure 40b**) est observée entre les différents cœurs aromatiques. Le composé de dégradation formé appartient à la famille de l'imidazopyrazine, avec des bromes permettant la substitution par des groupements coordinants par exemple.

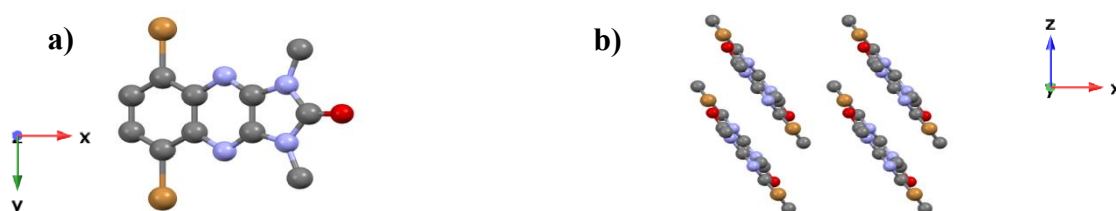


Figure 40 : a) Structure RX du composé de dégradation dibromé dans le plan xOy b) Mise en évidence des interactions d'empilement π entre chaque brique organique dans le plan xOz

La caractérisation de ce composé en solution par spectroscopie ¹H RMN est compatible avec la structure par Diffraction des Rayons X obtenue. En effet, une symétrisation du motif moléculaire a pu être attestée par la présence de deux signaux aux déplacements chimiques correspondant aux protons à gauche de la molécule et des méthyles respectivement si l'on

compare avec les spectres des précurseurs dibromés méthylés qui montrent la présence de quatre signaux, due à l'asymétrie de ce composé.

Un mécanisme de formation est décrit dans la littérature¹²⁷ pour un produit similaire à partir d'un dérivé d'isoalloxazine. Un mécanisme à partir de l'espèce alloxazine dibromée est proposé en **Figure 41**. La contraction de cycle de ce composé est amorcée par une ouverture de cycle par l'attaque d'un ion hydroxyde, suivie d'une élimination de CO₂ et terminée par une fermeture de cycle favorisée par la présence d'ions H⁺.

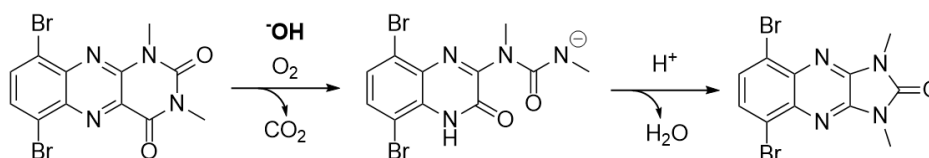


Figure 41 : Mécanisme de contraction de cycle, proposé à partir du dérivé d'alloxazine dibromé¹²⁷

I.3. Conclusion de partie

Ainsi, une famille de 16 nouveaux ligands (**Figure 32**) contenant le cœur alloxazine a pu être synthétisée. La solubilité dans CHCl₃ de ces composés a été étudiée de manière quantitative et une frise par solubilité croissante a été schématisée sur la **Figure 42**. Dans DMF et DMSO, ces composés sont tous très solubles permettant ainsi de les caractériser et les comparer par la suite. Ces ligands vont ensuite être utilisés pour la formation de Polymères de Coordination par combinaison avec différents sels métalliques.

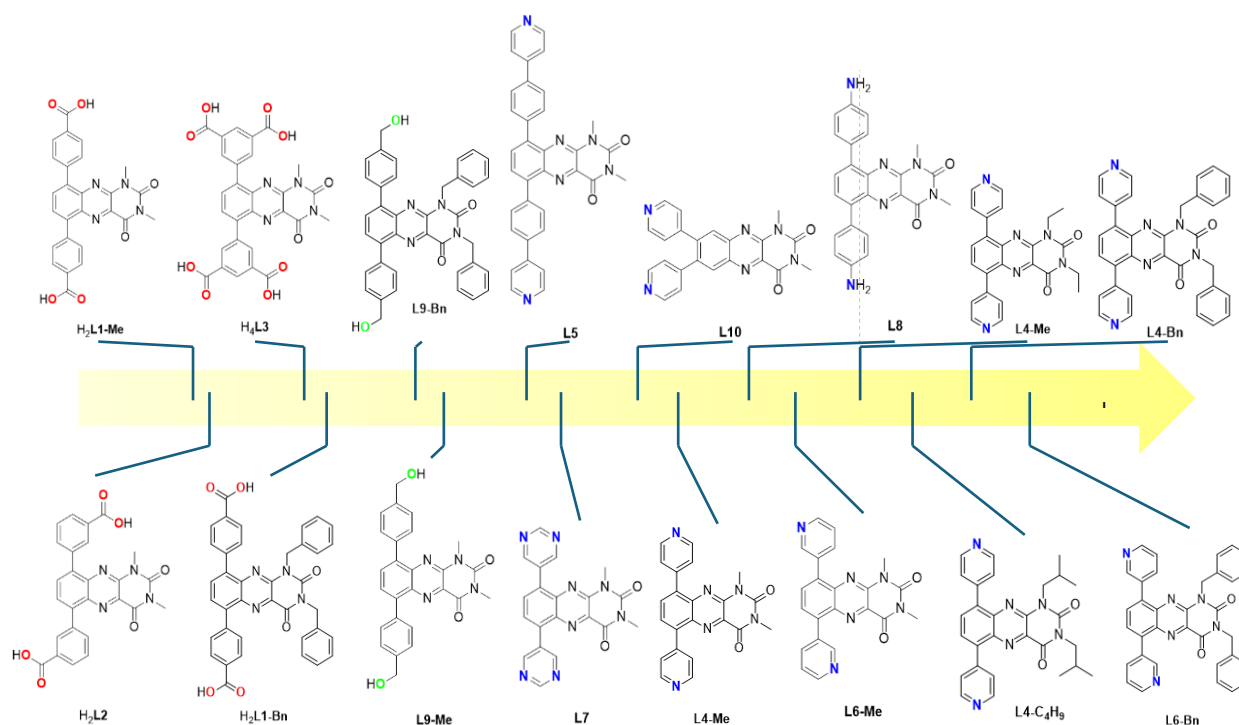


Figure 42 : Frise de solubilité dans CHCl_3 à température ambiante des nouveaux ligands selon les différentes fonctionnalisations (du moins soluble à gauche au plus soluble à droite)

Cependant, avant d'étudier les propriétés électrochimiques de ces polymères de coordination, il est important d'étudier au préalable les propriétés électrochimiques des ligands en solution par Voltampérométrie Cyclique (VC) et par spectroscopie RPE couplée à la VC.

II. Études des propriétés électrochimiques des nouveaux ligands contenant le cœur alloxazine

II.1. Propriétés électrochimiques des alloxazines

Les propriétés électrochimiques des dérivés d'alloxazines et flavinoïdes ont été largement étudiées dans la littérature, que cela soit par voltampérométrie cyclique^{101,128,129,130} (VC) dans différentes conditions acides et basiques,¹³¹ par des études de résonance paramagnétique électronique couplées à la voltampérométrie cyclique¹³² (VC/RPE) ou encore par spectroélectrochimie.¹³³ Comme mentionné en introduction, le motif alloxazine conduit à deux vagues successives de réduction (**Figure 43**) témoignant des échanges bi-électroniques. Ces processus de réduction peuvent chacun être suivis d'une protonation ou d'une lithiation (métallation) qui permettent de compenser la charge du radical anion ($-\bullet$) en simple radical organique ($\bullet$). Par études en VC¹³¹, des valeurs de potentiels de première réduction (génération de l'intermédiaire radicalaire, **Figure 30**) et de seconde réduction (génération de l'espèce

réduite, **Figure 30**) sont égales à -0.82V et -1.47V respectivement que cela soit pour le motif flavine ou bien alloxazine. Ces deux processus de réduction présentent deux processus à un électron dont un réversible et l'autre non réversible en milieu basique, montrant le comportement similaire de ces deux tautomères en électrochimie. Par la suite, des études RPE/VC¹³³ appliquées au motif alloxazine diméthylé, effectuées par le groupe du Pr. J. Fiedler en 1996, ont montré la génération d'une espèce radicalaire stable avec un spectre expérimental RPE à 8 raies (**Figure 44**) provenant de l'interaction hyperfine des noyaux d'azote en position 5 et 10 et du proton en position 6 (**Figure 19**).

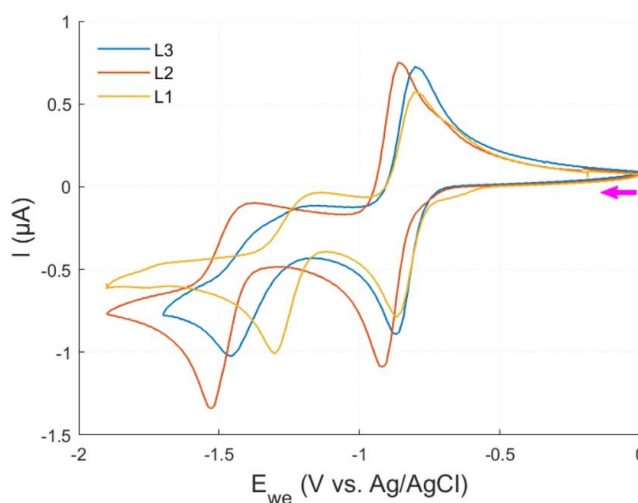


Figure 43 : Voltammogrammes de l'alloxazine fonctionnalisée (1 mM dans du DMF avec 0.1 M TBABF₄, électrode de travail = carbone vitreux, électrode de référence = Ag/AgCl sat., et contre-électrode = Platine)¹²⁶

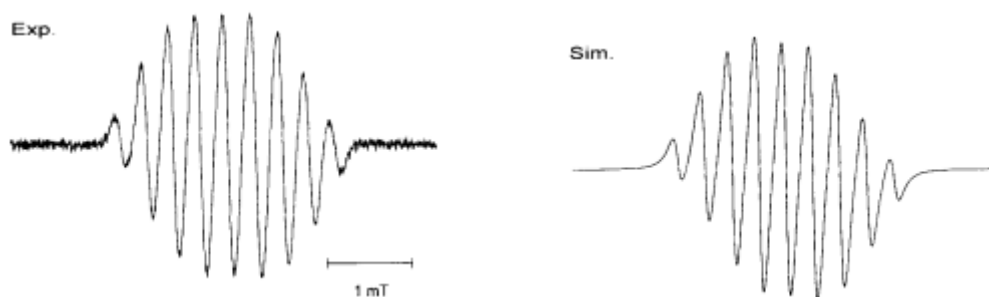


Figure 44 : Spectres RPE en solution expérimental et simulé du motif radical anion 1,3-diméthylalloxazine (DMA•)¹³²

II.2. Études électrochimiques des nouveaux ligands

Toutes les études électrochimiques en solution (VC et VC/RPE) ont été réalisées en collaboration avec David Pianca, doctorant dans le laboratoire POMAM (UMR 7177, Université de Strasbourg).

II.2.1. Ligands contenant des groupements acide carboxylique

La première série de ligands qui sera traitée est celle des ligands comprenant des acides carboxyliques, H_2L1-R ($R = Me, Bn$), H_2L2 et H_4L3 (**Figure 45**).

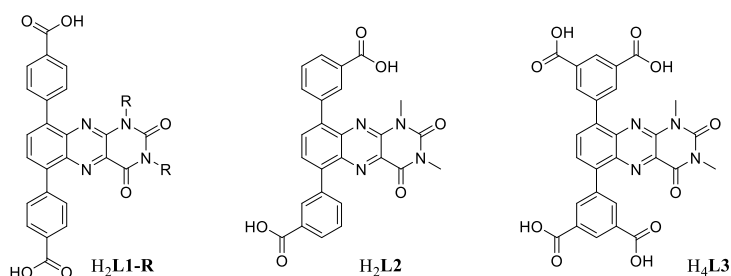


Figure 45 : Ligands H_2L1-R – H_4L3 ($R = Me, Bn$)

Les voltammogrammes, issus de mesures faites dans les conditions expérimentales explicitées en annexe p.171, sont très différents de ceux présentés par *diméthylalloxazine* décrits dans la littérature.¹³¹ L'allure des voltammogrammes (**Figure 46**) est similaire pour chacun de ces ligands avec la présence d'un premier processus de réduction irréversible, la génération de l'espèce réduite radicalaire, suivi d'un deuxième processus de réduction irréversible lui aussi, la génération de l'espèce complètement réduite, et seulement d'une vague d'oxydation. Ces signaux sont stables au cours du temps après la mise en évidence d'une intensité de signal constante, après plusieurs cycles successifs : cela démontre la bonne régénération de l'espèce chimique initiale (motif alloxazine) après réoxydation de celle-ci. Les potentiels de réduction se trouvent entre -0.89 V et -1.45 V pour la première vague de réduction et entre -1.47 V et -1.81 V pour la seconde de vague de réduction (toutes les valeurs des potentiels de première et seconde réduction sont répertoriées dans le **Tableau 4 p.59**).

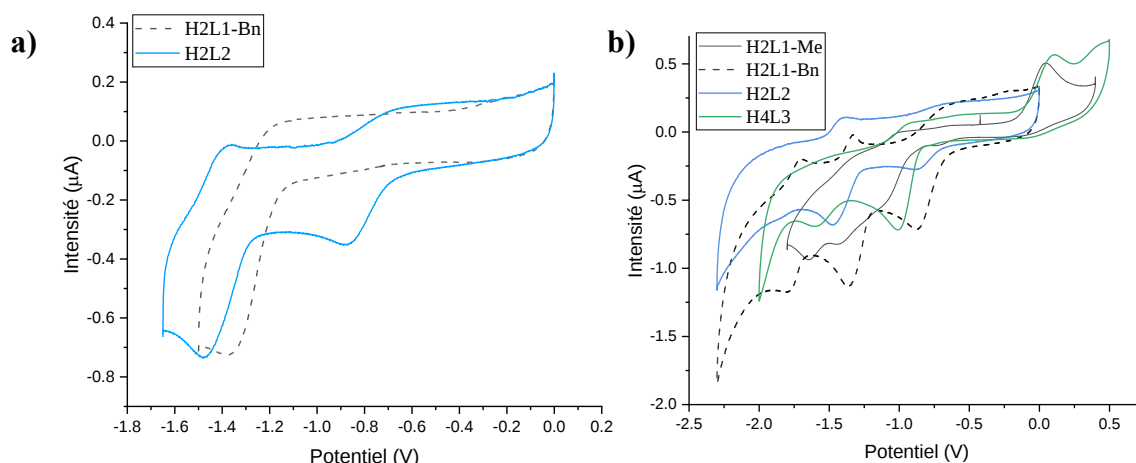


Figure 46 : Voltammogrammes cycliques **a)** centrés sur le premier potentiel de réduction **b)** centrés sur les deux processus de réduction de $H_2L1-R - H_4L3$, $R = Me, Bn$ (1 mM dans du DMF avec 0.1 M TBABF₄, électrode de travail = carbone vitreux, électrode de référence = Ag/AgCl sat., et contre-électrode = Platine. Vitesse de balayage : 100 mV.s⁻¹)

Cependant, l'irréversibilité du signal peut être reliée à une instabilité de l'espèce radicalaire due à un recouvrement électronique intermoléculaire très rapide par réaction de dismutation,¹³⁴ décrit **Figure 47** :

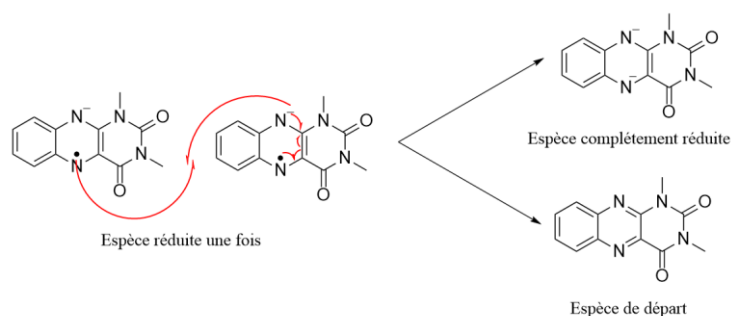


Figure 47 : Mécanisme de la réaction de dismutation pouvant subvenir entre deux espèces réduites une seule fois

Composés	E_{red1} (V)	E_{red2} (V)
H ₂ L1-Me	-1.45	-1.65
H ₂ L1-Bn	-1.37	-1.81
H ₂ L2	-0.89	-1.47
H ₄ L3	-1.01	-1.60

Tableau 4 : Potentiels de première (E_{red1}) et seconde (E_{red2}) réduction relevés au minimum de la vague de chaque processus de réduction des ligands $H_2L1-R - H_4L3$ ($R = Me, Bn$) mesurés par VC (conditions expérimentales précisées en annexe)

Par comparaison des différentes mesures effectuées, H₂L1-Me et H₂L1-Bn possèdent des potentiels de première réduction assez similaires mais des potentiels de seconde réduction éloignés (-1.65 V pour H₂L1-Me et -1.81 V pour H₂L1-Bn). De plus, la différence entre les minima des deux potentiels ($\Delta E_{red} = E_{red1} - E_{red2}$) est bien plus élevée dans le cas de H₂L1-Me

que dans le cas de H_2L1-Bn avec $\Delta E_{red}(H_2L1-Me) = 0.2 \text{ V}$ et $\Delta E_{red}(H_2L1-Bn) = 0.44 \text{ V}$. Par la suite, en comparant cette fois-ci H_2L1-Me et H_2L2 , les potentiels de première et seconde réduction sont très éloignés avec $-0.89/-1.47 \text{ V}$ pour H_2L2 et $-1.45/-1.65 \text{ V}$ pour H_2L1-Me . Le ΔE_{red} est plus élevé pour H_2L2 (0.58 V) en comparaison avec celui de H_2L1-Me (0.2 V).

Enfin en comparant cette fois-ci H_2L2 avec H_4L3 , les potentiels de première et seconde réduction de H_2L2 ($-0.89/-1.47 \text{ V}$) sont inférieurs à ceux de H_4L3 ($-1.01/-1.60 \text{ V}$).

La génération d'un radical peu stable n'a pas permis de poursuivre des études en VC/RPE. Ces ligands seront tout de même utilisés pour la formation de Polymères de Coordination au vu des propriétés de réduction qu'ils possèdent (**Chapitre III**).

II.2.2. Ligands contenant des groupements hydroxyles

Concernant les ligands comportant des groupements hydroxyles, **L9-Me** et **L9-Bn** (**Figure 48**), les voltammogrammes (**Figure 49a**) montrent un processus de première réduction quasi-réversible (génération de l'intermédiaire radicalaire) suivi d'un second processus de réduction irréversible (génération de l'espèce entièrement réduite). Cependant, sur le voltammogramme centré uniquement sur le premier processus de réduction (**Figure 49b**), deux vagues d'oxydation successives sont présentes. La deuxième vague d'oxydation quant à elle, est exacerbée lorsque le deuxième potentiel de réduction est atteint. Cette allure de voltammogramme du motif alloxazine substitué avec des groupements hydroxyles est assez différente des deux processus de réduction réversibles retrouvés dans la littérature pour le diméthylalloxazine.¹³¹ Néanmoins, comme observé en partie **II.2.1.**, l'intensité des vagues de réduction et d'oxydation sont stables dans le temps, confirmant ainsi la régénération de l'espèce moléculaire de départ après les deux processus redox.

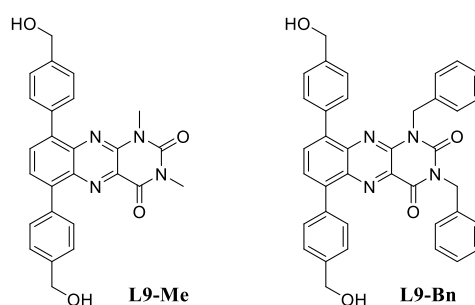


Figure 48 : Rappel des ligands de la série hydroxyle, **L9-R** ($R = Me, Bn$)

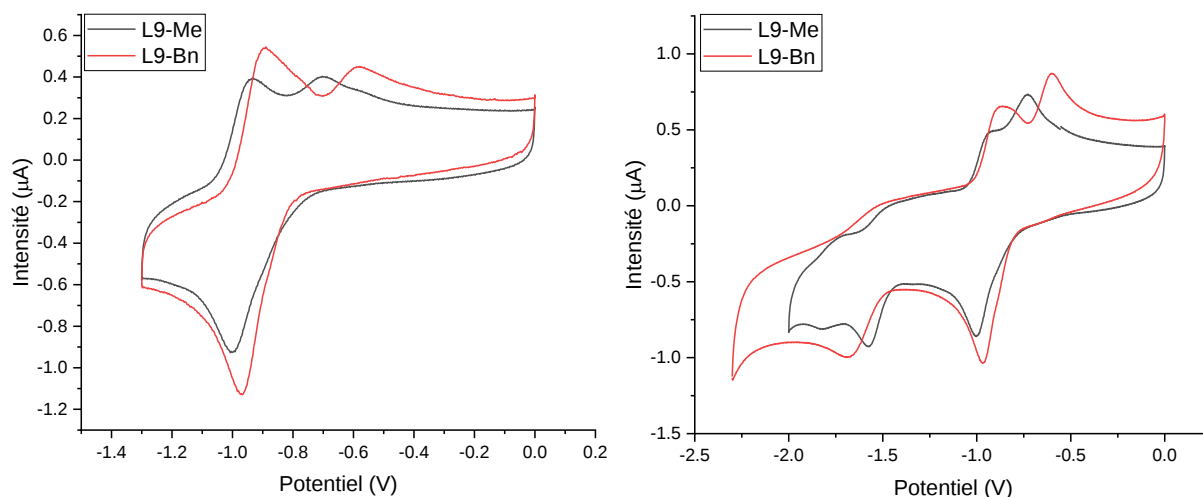


Figure 49 : Voltammogrammes cycliques **a)** centrés sur le premier potentiel de réduction **b)** centrés sur les deux processus de réduction de **L9-R**, R = Me, Bn (1 mM dans du DMF avec 0.1 M TBABF₄, électrode de travail = carbone vitreux, électrode de référence = Ag/AgCl sat., et contre-électrode = Platine. Vitesse de balayage : 100 mV.s⁻¹)

Les valeurs des potentiels de première réduction (E_{red1}) pour chaque molécule sont très similaires (**Tableau 5**), seule la valeur du potentiel de deuxième réduction (E_{red2}) varie en fonction de l'encombrement de la chaîne alkyle sur les positions 1 et 3 du cœur alloxazine. Comme vu **δII.2.1.**, les ligands contenant les groupements benzyles ont un E_{red2} plus élevé que les ligands fonctionnalisés avec des groupements méthyles dans ce cas : -1.57 V pour **L9-Me** contre -1.69 V pour **L9-Bn**.

Composés	E_{red1} (V)	E_{red2} (V)
L9-Me	-1.00	-1.57
L9-Bn	-0.97	-1.69

Tableau 5 : Potentiels de première (E_{red1}) et seconde (E_{red2}) réduction relevés au minimum de la vague de chaque processus de réduction des ligands **L9-R** (R = Me, Bn) mesurés par VC (conditions expérimentales précisées en annexe)

II.2.3. Ligands contenant des groupements N-donneur

a) Études VC

Les propriétés électrochimiques des composés possédant des groupements coordinants N-donneur, **L4-R – L8 & L10** (**Figure 50**), ont ici été étudiées en solution par VC dans les mêmes conditions que précédemment reportées (explicitées en **Annexe p.170** de ce manuscrit). Dans un premier temps, l'influence de la position et le nombre de groupements coordinants, la taille de l'espaceur et la nature du groupement substitué seront discutées, puis l'influence de la nature des substrats sur les atomes d'azote du cœur alloxazine des chaînes alkyles sur les propriétés électrochimiques de la molécule seront étudiées.

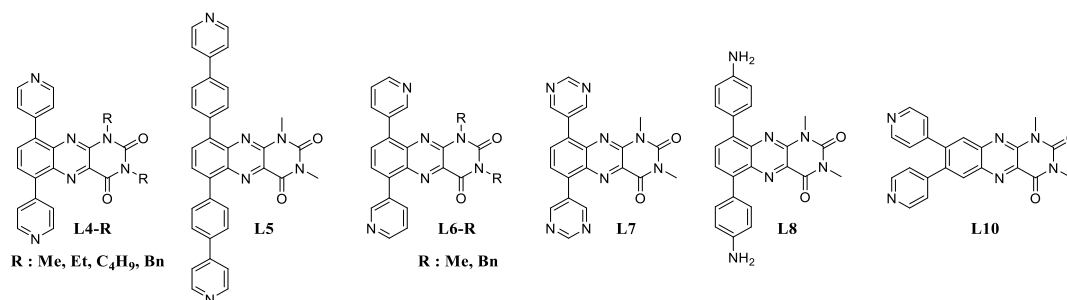


Figure 50 : Rappel des ligands de la série N-donneur, **L4-R – L8 & L10** ($R = \text{Me, Et, C}_4\text{H}_9, \text{Bn}$)

Les voltammogrammes (**Figure 51b**) mettent en évidence deux processus de réduction (génération de l'espèce radicalaire puis de l'espèce complètement réduite) suivis d'une seule vague d'oxydation avec un épaulement. Lorsque le balayage est centré sur le premier processus de réduction (**Figure 51a**), une totale réversibilité du système est observée montrant bien la régénération complète de l'espèce chimique de départ après la formation du radical. Cependant, lorsque le balayage atteint le potentiel de seconde réduction, le signal de celui-ci montre une irréversibilité hormis pour le composé **L7** où le signal montre une faible réversibilité. Cette irréversibilité est probablement due à la génération d'une espèce complètement réduite instable. Lors de l'application de plusieurs balayages successifs, aucune perte d'intensité n'est à noter montrant la totale régénération de l'espèce au cours des différents cycles mais aussi de l'absence d'adsorption sur l'électrode de carbone vitreux des composés étudiées contrairement à ce qui est décrit dans la littérature pour les composés flavinoïdes.¹²⁸ Concernant la valeur des potentiels, la première vague de réduction présente un potentiel (E_{red1}) compris entre -0.8 et -1.11 V, et la deuxième vague de réduction à un potentiel (E_{red2}) compris entre -1.21 et -1.75 V ; toutes les valeurs de potentiel de réduction sont présentées dans le **Tableau 6**.

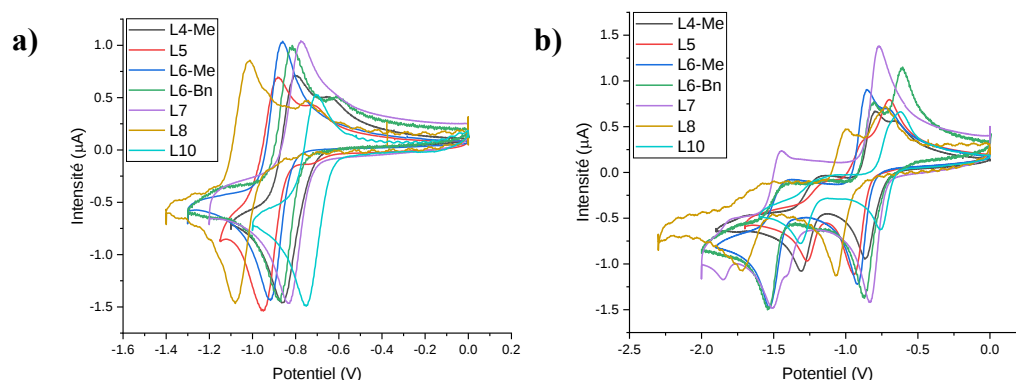


Figure 51 : Voltammogrammes cycliques a) centrés sur le premier potentiel de réduction b) centrés sur les deux processus de réduction de **L4-Me – L8 & L10** (1 mM dans du DMF avec 0.1 M TBABF₄, électrode de travail = carbone vitreux, électrode de référence = Ag/AgCl sat., et contre-électrode = Platine. Vitesse de balayage : 100 mV.s⁻¹)

Composés	E_{red1} (V)	E_{red2} (V)	Réversibilité 1	Réversibilité 2
L4-Me	-0.80	-1.21	Réversible	Irréversible
L5	-0.94	-1.28	Réversible	Irréversible
L6-Me	-0.86	-1.45	Réversible	Irréversible
L6-Bn	-0.87	-1.54	Réversible	Irréversible
L7	-1.11	-1.75	Réversible	Irréversible
L8	-1.06	-1.71	Réversible	Irréversible
L10	-0.81	-1.40	Réversible	Irréversible

Tableau 6 : Potentiels de première (E_{red1}) et seconde (E_{red2}) réduction relevés au minima de la vague de chaque processus de réduction des ligands **L4-Me** – **L8** & **L10** mesurés par VC (conditions expérimentales précisées en annexe)

Par comparaison des valeurs des **L4-Me** et **L5**, la longueur de l'espaceur influence la valeur des différents potentiels de réduction (E_{red}). En effet, E_{red1} et E_{red2} sont plus élevés pour **L5** (-0.94/-1.28V contre -0.80/-1.21V) que pour **L4-Me**. La différence entre les potentiels ΔE_{red} est légèrement différente avec des potentiels plus proches dans le cas de **L5** ($\Delta E_{red} = 0.34$ V) par rapport à **L4-Me** ($\Delta E_{red} = 0.41$ V). Par la suite, la position du site de coordination permet aussi de modifier la valeur des différents potentiels passant de -0.80/-1.21V pour une pyridine en position 4 sur le cycle aromatique (**L4-Me**) à -0.86/-1.45V pour une pyridine en position 3 (**L6-Me**) et le ΔE_{red} est plus élevé dans le cas de **L6-Me** ($\Delta E_{red} = 0.59$ V) que pour **L4-Me**. La longueur ou la position des sites de coordination sur le cœur alloxazine ne modifient pas la réversibilité du processus, ni la présence d'un épaulement.

Dans le cas où le nombre de site de coordination augmente au sein de la même molécule, des changements au niveau des valeurs de potentiels et de la réversibilité du système sont observés. En effet, par comparaison entre **L6-Me** et **L7**, les potentiels de réduction ont drastiquement augmenté lors du passage de deux sites de coordinations (**L6-Me**) à quatre sites de coordination (**L7**) passant de -0.86/-1.45V à -1.11/-1.75V. De plus, la réversibilité des processus de réduction du système a aussi été modifiée puisque les deux processus de réduction du composé **L7** témoignent d'une réversibilité totale comparativement à **L6-Me**, qui montre un premier processus de réduction quasi-réversible alors que le second processus est irréversible. Une disparition de l'épaulement durant le deuxième processus d'oxydation de l'espèce réduite de **L7** est aussi observée.

Par la suite, l'influence de la nature du site de coordination a aussi été étudiée avec **L8** ; possédant une valeur de potentiel de première réduction qui ne diffère pas de ce qui a été observé auparavant ($E_{red1} = -1.06$ V). Cependant la valeur de seconde réduction est similaire à celle observée pour le ligand **L7** (E_{red2} de -1.71V). Concernant la réversibilité de ce système, il

a tendance à suivre l'allure déjà observée précédemment, à savoir un premier processus de réduction quasi-réversible suivi d'un second processus de réduction irréversible et une vague de réoxydation possédant un épaulement.

Enfin, l'influence de l'emplacement des groupements coordinants sur le cœur alloxazine, a pu être étudiée par comparaison des résultats impliquant les ligands **L4-Me** (position 6 et 9) et **L10** (position 7 et 8). L'allure de la courbe reste similaire à ce qui a déjà été remarqué avec un premier processus de réduction totalement réversible suivi d'un second processus de réduction irréversible. Cette fois-ci, la vague d'oxydation de l'espèce réduite est bien plus large que précédemment observée. La valeur des potentiels de première et seconde réduction ne varie que très peu (-0.81/-1.40 V pour **L10** et -0.80/-1.21 V pour **L4-Me**).

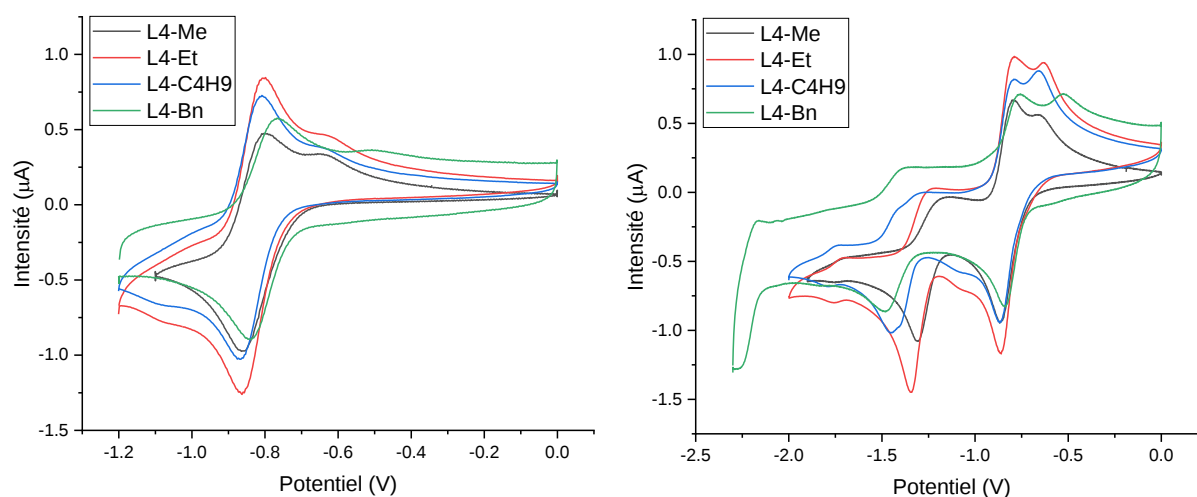


Figure 52 : Voltammogrammes cycliques **a)** centrés sur le premier potentiel de réduction **b)** centrés sur les deux processus de réduction de **L4-R** (1 mM dans du DMF avec 0.1 M TBABF₄, électrode de travail = carbone vitreux, électrode de référence = Ag/AgCl sat., et contre-électrode = Platine. Vitesse de balayage : 100 mV.s⁻¹)

Dans un second temps, l'influence de la nature des groupements solubilisant alkyles sur le cœur alloxazine a été étudiée avec les ligands de la série **L4-R** (R = Me ; Et ; C₄H₉ ; Bn, **Figure 50**).

Composés	E_{red1} (V)	E_{red2} (V)	Réversibilité 1	Réversibilité 2
L4-Me	-0.80	-1.21	Réversible	Irréversible
L4-Et	-0.86	-1.34	Réversible	Irréversible
L4-C₄H₉	-0.87	-1.45	Réversible	Irréversible
L4-Bn	-0.84	-1.48	Réversible	Irréversible

Tableau 7 : Potentiels de première (E_{red1}) et seconde (E_{red2}) réduction relevés au minima de la vague de chaque processus de réduction des ligands **L4-R** (R = Me, Et, C₄H₉, Bn) mesurés par VC (conditions expérimentales précisées en annexe)

L'allure des voltammogrammes (**Figure 52**) est très similaire pour les différents ligands. Un premier processus de réduction quasi-réversible (génération de l'intermédiaire radicalaire) suivi d'un second processus de réduction irréversible (génération de l'espèce complètement réduite) et d'un processus d'oxydation avec un épaulement. Il est observé que plus le substituant est encombrant, plus la différence du potentiel d'oxydation et de l'épaulement est importante avec respectivement $\Delta E_{ox} = 0.13/0.16/0.14/0.23$ V pour **L4-Me**, **L4-Et**, **L4-C₄H₉**, **L4-Bn**. Les quatre ligands étudiés présentent des valeurs de potentiel de première réduction (E_{red1}) similaires. Néanmoins la valeur du potentiel de seconde réduction augmente avec l'encombrement du substrat avec respectivement $E_{red2} = -1.21/-1.34/-1.45/-1.48$ V pour **L4-Me**, **L4-Et**, **L4-C₄H₉**, **L4-Bn**. Il est bon de noter que le même phénomène est observé plus haut concernant **L6-Me** et **L6-Bn**.

Les différences observées selon les différents ligands peuvent s'expliquer par une délocalisation radicalaire différente stabilisant ainsi le radical qui devient plus difficile à réduire et à réoxyder, révélant ainsi des potentiels de seconde réduction plus élevés pour des substituants plus encombrants.

b) Études VC/RPE

La série des ligands N-donneur ont démontré une excellente réversibilité sur le processus de première réduction : passage de l'alloxazine au radical anion. Des études RPE/VC, dont les conditions expérimentales ont été explicitées en annexe (**p.171**) de ce manuscrit, ont alors pu être effectuées sur les espèces radicalaires générées à partir des ligands **L4-Me**, **L6-Me** et **L10** qui possèdent le meilleur comportement électrochimique, dû au radical anion stable formé. Pour les autres ligands, les études n'ont pas été effectuées.

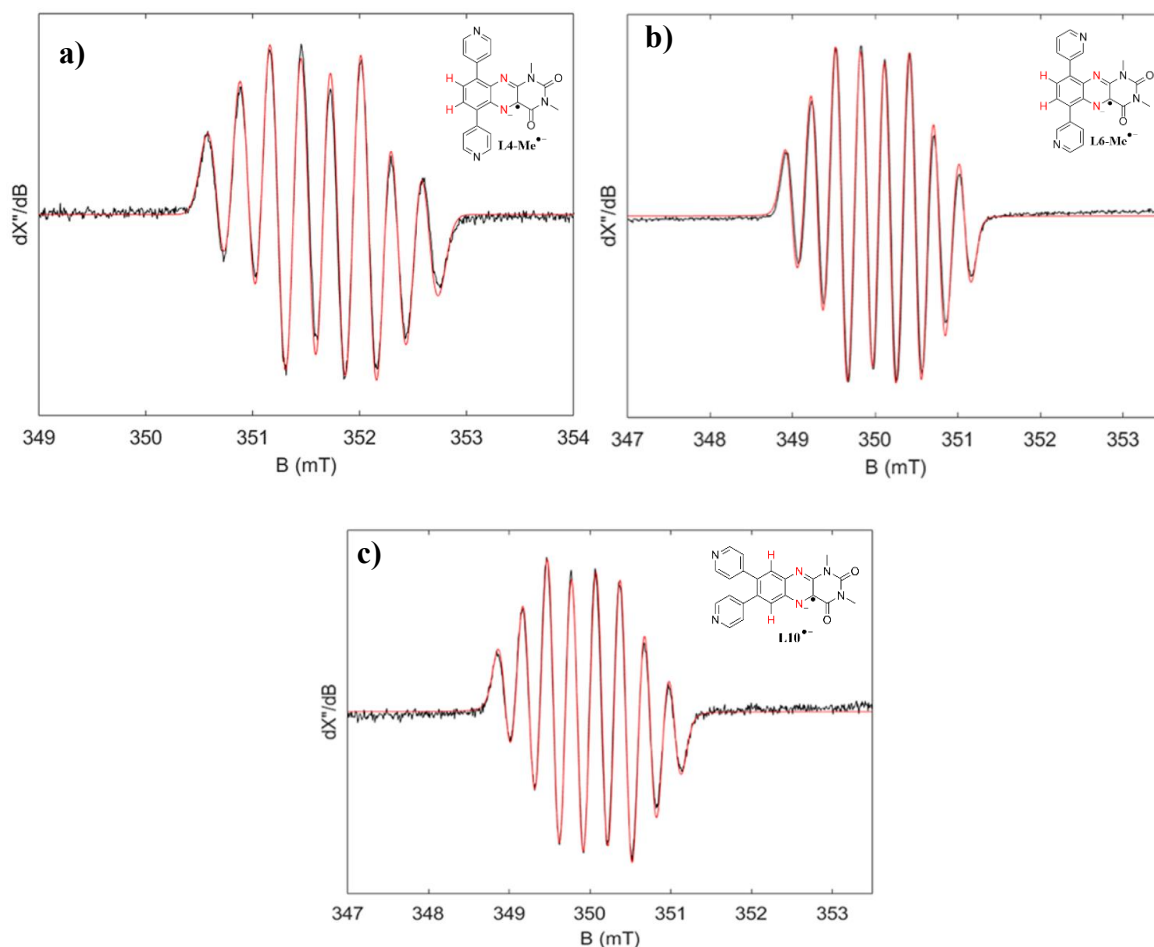


Figure 53 : Spectres RPE en onde continue des espèces radicalaires générées par électrolyse *in situ* à température ambiante, a) **L4-Me•**, b) **L6-Me•** & c) **L10•** mettant en évidence la formation de l'intermédiaire radicalaire (en rouge le spectre simulé, en noir le spectre expérimental)

L'électrolyse *in situ* des différents ligands (**Figure 53**) conduit à la formation d'un spectre à huit raies en accord avec ce qui est reporté dans la littérature.¹³²

Par simulation pour chaque composé, les différentes constantes de couplage hyperfin (hfc) ont été déterminées, montrant la délocalisation du radical sur le cœur alloxazine et ont été répertoriées dans le **Tableau 8**. Il a été observé que ces constantes de couplage hyperfin sont associées aux deux atomes d'azote en position 5 et 10 du cœur alloxazine et à un atome d'hydrogène en position 7 ou 8 du cœur alloxazine substitué en position 6 et 9 ou en position 6 ou 9 pour l'alloxazine substituée en position 7 et 8 (**Figure 29**). La position de l'hydrogène a été confirmée par calcul DFT et atteste que l'hydrogène en question est celui en position 8 du motif alloxazine substitué en position 6 et 9. Aucun calcul DFT n'a en revanche été réalisé pour connaître l'environnement préférentiel entre les deux hydrogènes de l'espèce réduite **L10•**.

Espèces réduites	A_{hyperfin} de ^{14}N (G)	A_{hyperfin} de ^{14}N (G)	A_{hyperfin} de ^1H (G)
L4-Me$^{\cdot-}$	2.77	5.59	3.01
L6-Me$^{\cdot-}$	2.91	5.90	3.29
L10$^{\cdot-}$	3.06	5.98	2.87

Tableau 8 : Valeurs des constantes de couplage hyperfin des différents atomes selon l'espèce réduite

II.3. Conclusion de partie

Dans cette partie, il a été observé que la substitution du cœur alloxazine, par différents groupements chimiques, modifiait les valeurs des potentiels de réduction et l'allure des différentes courbes VC de l'alloxazine vis-à-vis de la littérature.¹³¹ Plusieurs facteurs peuvent influencer les propriétés électrochimiques du cœur alloxazine. La nature des groupements introduits sur les positions 6 et 9 ou 7 et 8 du cœur alloxazine va influencer la réversibilité des processus de réduction notamment les alloxazines présentant des groupements acides carboxyliques montrent une irréversibilité sur les deux processus de réduction, contrairement aux ligands comprenant des groupements hydroxyles et N-donneur qui témoignent d'au moins un processus quasi-réversible. Par la suite la position des atomes d'azote en position 3 ou 4 sur le groupement pyridine aromatique pourra influencer la valeur potentiel de seconde réduction (*cf.* H₂L1-Me et H₂L2 ou L4-Me et L6-Me). La longueur de l'espaceur entre les fonctions coordinantes (*cf.* L5) va aussi permettre d'augmenter les valeurs de potentiels de réduction, expliqué par une délocalisation plus lointaine du radical sur la molécule vis-à-vis du centre redox actif. Enfin, le nombre de sites de coordination présents sur la molécule influence drastiquement la valeur des potentiels de réduction : plus le nombre de sites est élevé plus le potentiel de seconde réduction sera bas. L'instabilité de l'espèce complètement réduite dans chacun des cas étudiés, est expliquée par un recouvrement électronique intermoléculaire entre l'espèce de départ et l'espèce complètement réduite qui va former l'intermédiaire radicalaire, expliquant ainsi la totale réversibilité du processus de première réduction par dismutation (**Figure 47**).¹³⁴

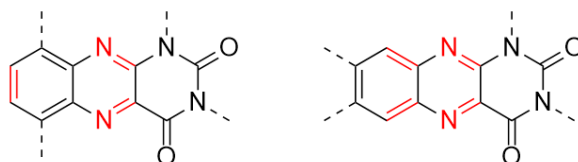


Figure 54 : Représentation de la délocalisation électronique présente sur le cœur alloxazine (*en rouge, les liaisons impliquées dans cette délocalisation*)

De plus, la génération d'un radical stable a été réalisée avec les espèces réduites générées *in situ* de la cavité RPE à partir des ligands **L4-Me**, **L6-Me** et **L10**. Les études RPE ont ainsi montré la délocalisation du radical dans l'environnement situé autour des azotes en position 5 et 10 du cœur alloxazine et sur l'hydrogène en position 8 pour les espèces réduites **L4-Me^{•-}** et **L6-Me^{•-}** et en position 6 ou 9 pour **L10^{•-}** en accord avec ce qui a été décrit dans la littérature.¹³²

III – Conclusion du Chapitre

Une famille de 16 nouveaux ligands contenant le cœur alloxazine a été synthétisée. Chacun a été caractérisé en solution par plusieurs techniques et certains par diffraction des rayons X, permettant de confirmer la présence de l'espèce alloxazine. Il a été montré que des produits de dégradation pouvaient survenir au cours des différentes étapes de synthèse. De plus, la synthèse de ces ligands, malgré le faible nombre d'étapes, reste chronophage, notamment dû à une étape de couplage de Suzuki-Miyaura difficile à maîtriser et qui n'assure pas des rendements très élevés dans certains cas.

Les propriétés électrochimiques de ces ligands en solution dans DMF ont été explorées par Voltampérométrie Cyclique et VC couplée à la Résonance Paramagnétique Électronique, permettant ainsi de mettre en évidence la formation d'espèces radicalaires lors de la première réduction. Comme reporté dans la littérature pour des composés parents, tous les ligands ont montré deux processus de réduction. Cependant ces processus connaissent différents degrés de réversibilité. Pour les processus irréversibles, cela est expliqué, entre autre, par une faible stabilité du composé réduit en solution et une recombinaison électronique intermoléculaire très rapide.

L'activité redox de ces composés étant prouvée, la formation de polymères de coordination redox actifs, réalisée avec succès uniquement à partir des ligands **H₂L1-R**, **L4-R**, **L5**, **L6-Me** et **L7** va être discutée dans le **Chapitre III** et **IV** de ce manuscrit.

Chapitre III : Formation de polymères de coordination mettant en jeu un ligand dérivé d'alloxazine

I – Généralités sur la formation de polymères de coordination à partir de ligands dérivés d'alloxazine

Comme mentionné au **Chapitre I**, aucun Polymère de Coordination contenant le cœur alloxazine n'a été décrit dans la littérature. Pour cette raison, dans ce chapitre, sera discuté la formation de Polymères de Coordination à partir des ligands dérivés d'alloxazine synthétisés au **Chapitre II**. Une brève introduction de la stratégie de synthèse sera discutée, puis les résultats obtenus par combinaison de certains des ligands vus précédemment avec des métaux de transition seront traités.

I.1. Les ligands utilisés et les différentes techniques d'analyse

Une partie des ligands dérivés d'alloxazine décrits dans le **Chapitre II** de ce manuscrit a été utilisée pour la formation de polymères de coordination¹³⁵ impliquant un seul ligand organique: **L1-Me**, **L3**, **L4-Me**, **L5**, **L6-Me** et **L7** (**Figure 55**). Pour chaque tentative, différentes conditions de synthèse ont été utilisées (solvants, températures, base utilisée et temps de réaction), l'idée étant de favoriser la formation de polymères de coordination tridimensionnels robustes,¹³⁶ qui pourraient être utilisés comme matériaux redox actifs.¹³⁷

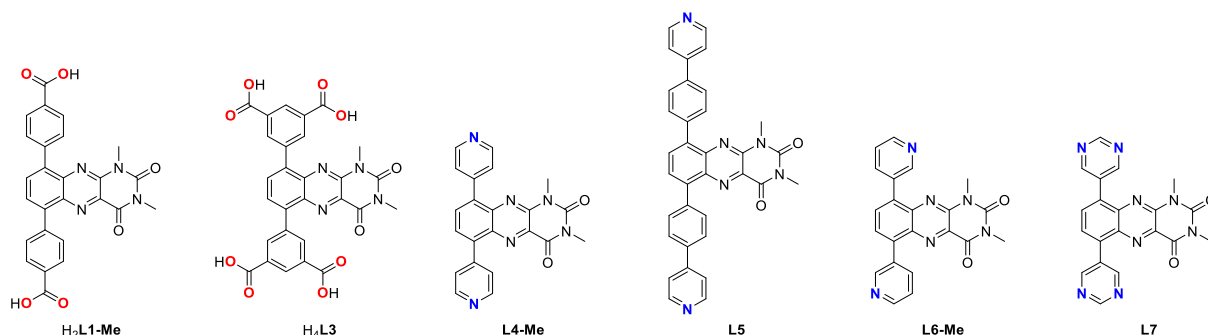


Figure 55 : Ligands à base d'alloxazine utilisés dans la formation de polymères de coordination

Dans ce chapitre, les polymères de coordination ainsi formés ont été caractérisés selon plusieurs méthodes :

- Analyse par diffraction des rayons X sur monocristal (DRX) lorsque cela est possible
- Analyse par diffraction des rayons X sur poudre microcristalline (DRXP)
- Analyse thermogravimétrique de poudre microcristalline (ATG)
- Analyse par spectroscopie Infrarouge de poudre microcristalline (IR)

Usuellement les polymères de coordination sont aussi analysés par isotherme d'adsorption de gaz (BET). Cependant, pour certains des composés présentés dans ce chapitre, les structures cristallines obtenues sont fragiles face à la désorption de molécules de solvants à l'air et ne permettent pas d'effectuer ce type d'analyse.

Les polymères présentés dans les parties suivantes sont ceux pour lesquels il a été possible de faire une analyse structurale non ambiguë par DRX et de confirmer la présence d'un polymère de coordination. Cependant, il est à noter que plusieurs de ces structures n'ont pu être entièrement résolues dû à un désordre très important sur le cœur alloxazine (entre autres). En effet, celui-ci connaît une libre rotation autour des liaisons carbone-carbone (en rouge sur la **Figure 56**) entre les substituants et le motif alloxazine, ce qui rend la détermination de sa position dans l'espace quelquefois impossible. Par conséquent, le facteur R de la résolution se trouve être élevé (**voir tables cristallographique p.229**).

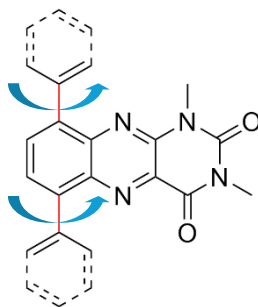


Figure 56 : Schéma de la rotation du cœur alloxazine dans l'espace par rapport aux liaisons C-C (en rouge)

I.2. Détermination des conditions de synthèse pour la formation de CPs

Dans le but de favoriser la formation de MOFs, il est nécessaire d'utiliser des conditions de synthèse optimales permettant un processus d'auto-assemblage qui conduira à l'obtention de monocristaux de qualité suffisante pour les analyses structurales par DRX. Le choix de ces conditions s'est basé sur les milieux réactionnels décrits dans l'abondante littérature dédiée aux MOFs.¹³⁸

I.1.1. Choix de la méthode de synthèse

Deux différentes techniques de synthèse bien connues pour la formation de polymères de coordination ont été utilisées :

- **La stratégie solvothermale**,¹³⁹ avec des conditions de réaction se déroulant à une température proche de la température d'ébullition (T_{eb}) du solvant utilisé, dans un pilulier scellé où une pression va se générer par évaporation partielle du solvant ;

- **La technique de diffusion lente**,¹³⁹ impliquant l'utilisation de deux solvants, miscibles ou non, de densités différentes et cela à température et pression ambiantes.

I.1.2. Choix des sels métalliques

Les sels métalliques choisis pour la formation de Polymères de Coordination sont les cations métalliques de la série 3d d'une valence de II. Ce choix repose sur la capacité de ces métaux à adopter une géométrie octaédrique (ou autre), favorisant la formation de structure à haute dimensionnalité et à former des monocristaux de qualité suffisante pour des analyses par DRX. Le choix du contre anion est quant à lui guidé par la solubilité du sel métallique, ainsi que la compétitivité de coordination anion/ligand. La nature des sels utilisés est répertoriée dans la **partie expérimentale p.202**.

I.1.3. Choix des solvants et des bases

a) Synthèse par voie solvothermale

Dans la littérature, pour la formation de MOFs en utilisant de la voie solvothermale, N,N-diméthylformamide (DMF), diéthylformamide (DEF) et diméthylsulfoxyde (DMSO)¹³⁹ sont généralement utilisés comme solvants, en raison de leur capacité à dissoudre les espèces organiques (ligands) et/ou inorganiques (sels métalliques), et de leurs températures d'ébullition élevées (153°C, 176°C et 189°C respectivement). DMF a été choisi comme solvant (voir **partie expérimentale p.202**) pour des raisons plus pratiques de traitement et de coût.

Lorsque des ligands comportant des groupements carboxyliques ($H_2L1 - H_4L3$) sont impliqués, il est nécessaire d'introduire une base dans le milieu réactionnel pour générer le groupement coordinant carboxylate et DMF possède la capacité à se dégrader à haute température, conduisant à la formation *in situ* de petites quantités de diméthylamine servant de base assez forte pour déprotoner les groupements carboxyliques en carboxylates.

b) Synthèse par diffusion lente

Pour cette technique de synthèse, le choix de solvants est dicté par la solubilité des composés impliqués dans le mélange réactionnel. Les associations de solvants les plus couramment rencontrées¹⁴⁰ sont DMF/alcool, DMSO/alcool, DEF/alcool et $CHCl_3(CH_2Cl_2)$ /alcool. En général, une petite quantité de base, triéthylamine ($pK_a = 10,75$) ou

KOH ($pK_a = 15,7$), est introduite dans la phase où le sel métallique est situé pour déprotoner les ligands possédant des groupements acide carboxylique.

II – Formation de polymères de coordination mono et bidimensionnels

Dans cette partie, les résultats des combinaisons d'un unique ligand dérivé d'alloxazine avec un sel métallique ayant conduit à des monocristaux, et dont la structure a pu être (entièrement ou partiellement) déterminée par DRX, seront présentés.

Chaque Polymère de Coordination a également été analysé par spectroscopie Infrarouge (IR), permettant de mettre en évidence la présence de bandes similaires à celle du ligand seul (visible en **partie expérimentale**), ce qui confirme la présence du ligand dérivé d'alloxazine dans le composé formé. Dû à de trop faibles quantités obtenues, des études par ATG n'ont pas pu être menées sur les composés synthétisés dans cette partie.

Ci-dessous, les différentes structures des CPs sont décrites dans l'ordre de leur dimensionnalité, de la plus faible (1D) à la plus élevée (3D).

II.1. Formation de CPs monodimensionnels

Dans cette première partie, deux polymères de coordination 1D, issus de deux combinaisons différentes, vont être décrits.

Dans un premier temps, la combinaison de **L4-Me** avec $\text{Co}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans un mélange de chloroforme/éthanol avec un ratio de 1 pour 1 (**voir partie expérimentale p.202**) a permis la formation de monocristaux verts en forme de plaquettes, de qualité suffisante pour des études par diffraction des rayons X. Le faible pouvoir diffractant des cristaux analysés a permis de résoudre partiellement la structure et le solvant à l'intérieur de celle-ci n'a pas pu être affiné. Le réseau cristallise ainsi dans un groupe d'espace $P2_1/c$ et il a été possible de mettre en évidence la formation d'un réseau monodimensionnel de formule brute $(\text{C}_{66}\text{H}_{48}\text{N}_{18}\text{O}_6)_3(\text{NO}_3)_4\text{Co}_2 \cdot n\text{S}$ ($(\text{L4-Me})_3(\text{NO}_3)_4\text{Co}_2 \cdot n\text{S}$ (S = solvants) qui sera nommé **CP1 (Figure 57a)** (Voir **Tables cristallographiques p.229**). Chaque centre métallique est coordonné à 3 ligands et chaque ligand à deux métaux, mettant en évidence un ratio métal/ligand = 2/3 au sein de la structure. Deux des ligands coordonnés au cation Co^{2+} permet l'itération du polymère dans une direction de l'espace formant ainsi une « chaîne » et le troisième ligand coordonné au centre métallique est pontant entre deux chaînes, conduisant ainsi à la formation d'un polymère de coordination monodimensionnel en forme d'échelle^{141,142,143,144} selon l'axe c (**Figure 57c**).

L'environnement du métal est ainsi composé de trois atomes d'azote appartenant aux ligands **L4-Me** et de deux anions nitrates chélatants, neutralisant ainsi la charge du métal ; les centres métalliques présentent une géométrie bipyramide pentagonale de type N_3O_4 (**Figure 57c**) et avec une forme en T, avec les ligands fonctionnels de leur sphère de coordination. Les longueurs de liaison entre les atomes d'azote des ligand **L4-Me** et le centre métallique sont égales à 2.129 Å pour le ligand pontant entre deux chaînes, et 2.118 Å et 2.140 Å pour les ligands participant à la formation d'une chaîne (*cf.* **Tableau 9** p.78). Comme souvent avec ce type de composés, la présence d'un désordre est observable sur **L4-Me** avec une distribution de $\frac{1}{2}$ dans l'espace pour chaque orientation des groupements alloxazine. Les différents réseaux 1D qui s'organisent selon l'axe *c* possèdent des interactions ion-dipôle intermoléculaires entre l'un des oxygènes du groupement nitrate et le cœur alloxazine avec une distance de 2.186 Å, guidant ainsi l'organisation de la structure cristalline dans le plan *xOz* avec un volume vide théorique (calculé par Platon²⁷) de 43%.

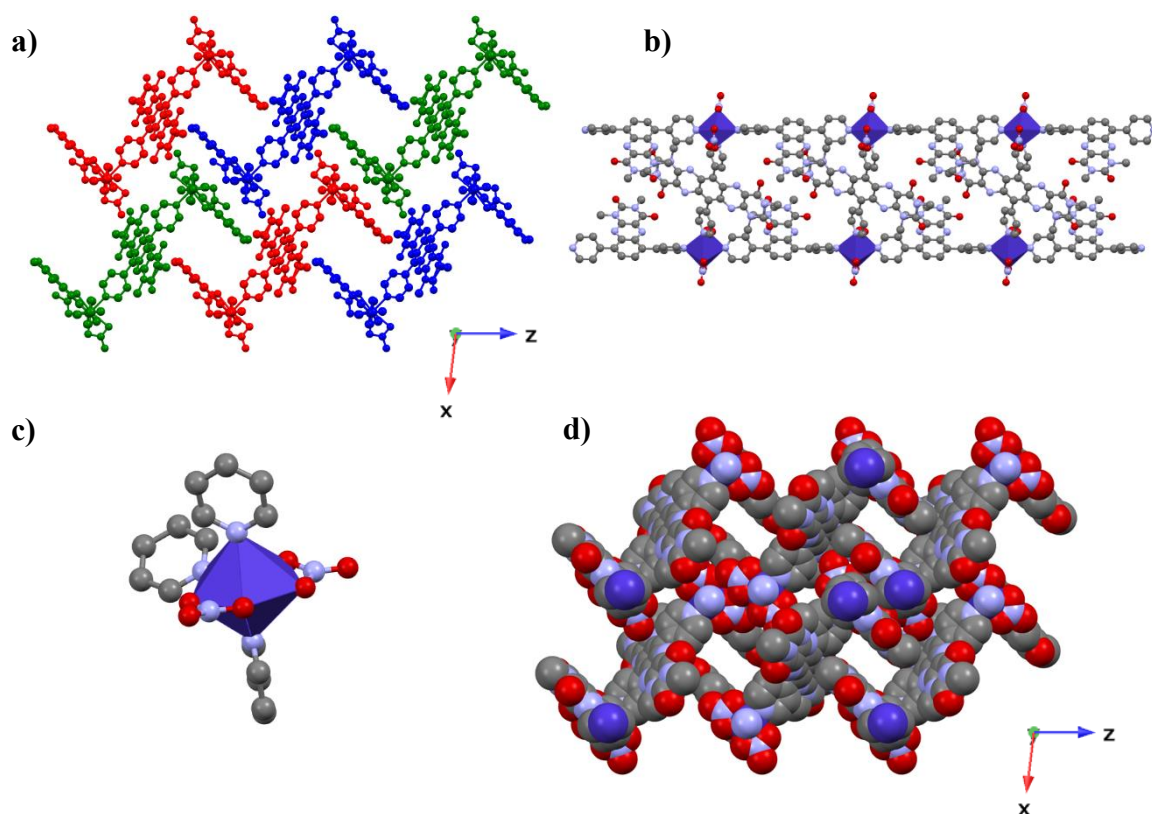


Figure 57 : Structures obtenues par DRX de **CP1** a) dans le plan *xOz* b) le réseau monodimensionnel montrant la morphologie « en échelle » selon l'axe *c* c) l'environnement du centre métallique d) représentation « spacefilling » dans le plan *xOy*

CP1 présente une faible porosité accessible apparente (**Figure 57d**), celle-ci devrait être confirmée par des mesures BET. Cependant, comme expliqué ci-dessus, lors du retrait des cristaux de la solution et après exposition à l'air, les molécules de solvant sont désorbées et un

élargissement des pics de diffraction est constaté par diffraction des rayons X sur poudre (DRXP), attestant de l'amorphisation du composé et donc de la perte potentielle de la porosité intrinsèque du matériau. D'autres solvants présentant de plus hautes températures d'ébullition (T_{eb}), ont été utilisés pour la formation de nouveaux monocristaux, sans succès jusqu'à présent.

L'ATG de ces composés n'a pas pu être effectuée à cause d'une trop faible quantité de composé comme mentionné au δ II de ce chapitre.

Enfin des études IR montrent des bandes vibrationnelles similaires à celles de **L4-Me** (voir **partie expérimentale p.202**) confirmant sa présence au sein de la structure.

Par la suite, la combinaison par diffusion lente du ligand **L5** avec $Zn^{II}(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ avec un ratio de 1 pour 1, dans un mélange de chloroforme/éthanol (voir **partie expérimentale p.203**) a permis d'obtenir des cristaux jaune en forme d'aiguille, de qualité suffisante pour des études par DRX. Le pouvoir diffractant des cristaux analysés est assez élevé : le solvant à l'intérieur de la structure cristalline a pu être affiné, cependant le facteur R est assez élevé dû à la présence d'un désordre sur les groupements nitrates. Un polymère de coordination monodimensionnel de formule brute $C_{34}H_{24}N_6O_2(NO_3)_2Zn \cdot CHCl_3$ (**L5**(NO_3)₂ $Zn \cdot CHCl_3$, **CP2**) a été observé (**Figure 58**) (Voir **Tables cristallographiques p.229**). Le réseau ainsi formé cristallise dans un groupe d'espace *Pbca* sous la forme de chaîne monodimensionnelle en forme de « zig-zag ». ^{141,145,146,147,148,149} Chaque atome de zinc est coordonné à deux ligands **L5** et chaque ligand est coordonné à deux atomes de zinc conduisant à un ratio métal/ligand = 1/1. La géométrie des atomes de Zinc est tétraédrique, ainsi le métal connecte deux ligands avec un angle de 109.22° (**Figure 58a**) conférant la forme de « zig-zag » à la chaîne obtenue. La sphère de coordination des atomes de zinc (de type $N_2(NO_3)_2$) est composée de deux atomes d'azote provenant des ligands **L5** et de deux ions nitrates, stabilisant la charge du métal (**Figure 58c**). Les distances Zn-N (ligand **L5**) sont égales à 2.006 Å et 2.014 Å (cf. **Tableau 9 p.79**). Chaque chaîne interagit avec deux autres chaînes par la présence d'interactions d'empilement π localisées entre les cœurs alloxazine ou bien entre les phényles des espaceurs du ligand, avec une distance de 3.800 Å et 3.830 Å respectivement (**Figure 58b**) entre chaque groupement aromatique.

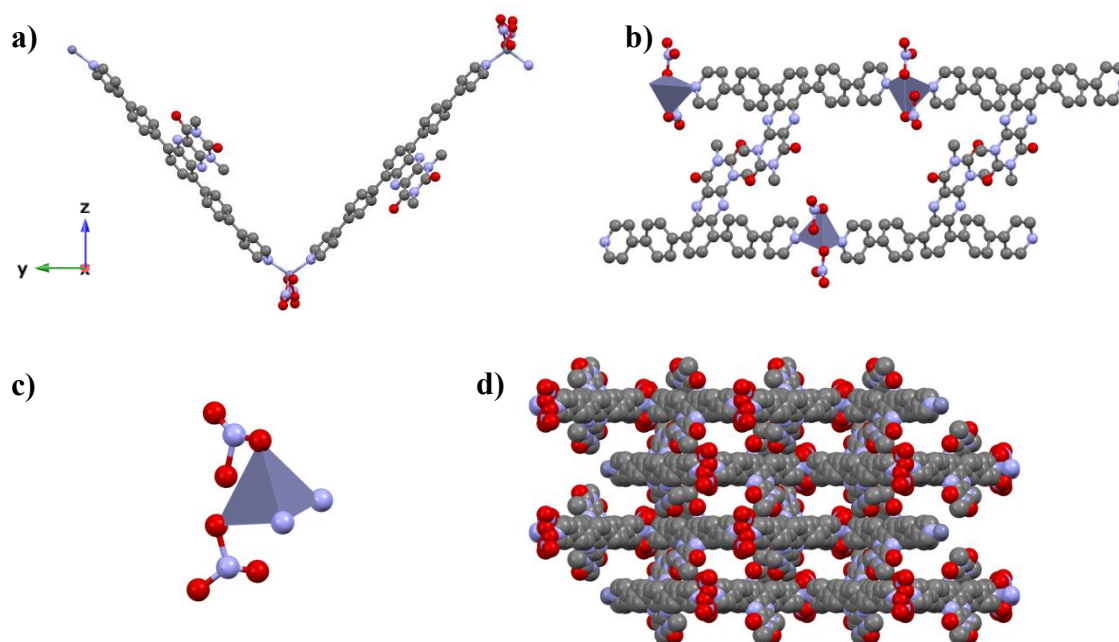


Figure 58 : Structures obtenues par DRX de **CP2** a) de trois réseaux monodimensionnel en « zig-zag » dans le plan yOz b) centré sur les interaction π stacking c) l'environnement du centre métallique d) en représentation « spacefiling » dans le plan xOz

La représentation en spacefiling (**Figure 58d**) indique une faible porosité apparente, qui devra être confirmée par des études d'adsorption de gaz qui n'ont pu être menées en raison d'une structure cristalline trop fragile, néanmoins il a été « calculé » théoriquement un vide de 17% au sein de la structure.²⁷ En effet, lors de l'exposition des monocristaux à l'air après retrait de la solution, un élargissement des pics est une nouvelle fois observée par DRXP (**partie expérimentale p.202**) expliqué par une désorganisation de la structure due à la désorption des molécules de solvants, provoquant le glissement des chaînes entre elles (par exemple).

Comme précédemment les études par ATG n'ont pas été effectuée, due à de trop faibles quantités de composés disponibles. Des études par infrarouge ont aussi été effectuées montrant des bandes vibrationnelles similaires (**voir partie expérimentale p.202**) à celles du ligand **L5** confirmant sa présence au sein du composé **CP2**.

II.2. Formation de polymères de coordination bidimensionnels

Cette partie a pour but d'explorer la formation de Polymères de Coordination en impliquant l'utilisation de sels métalliques possédant d'autres anions que les nitrates. Ainsi **L4-Me** et tetrakispyridine thiocyanate de cobalt(II) ($\text{Co}^{\text{II}}(\text{SCN})_2(\text{pyr})_4$), avec un ratio de 1 pour 1 respectivement, ont été combinés, en utilisant la technique de diffusion lente dans un mélange de $\text{CHCl}_3/\text{EtOH}$ (**voir partie expérimentale p.203**). Après quelques jours de diffusion, des monocristaux sous forme de plaquette orange, de qualité suffisante pour des études par

diffraction aux rayons X se sont formés. Malgré un assez bon pouvoir diffractant des cristaux analysés, le facteur R se révèle très élevé et seule une structure préliminaire a pu être déterminée sans affinement du solvant au sein de la structure, un « squeeze¹⁵⁰ » a donc été appliqué lors de la résolution. Le composé cristallise dans un groupe d'espace $C2/c$ et présente comme formule brute $C_{44}H_{32}N_{12}O_4(SCN)_2Co^{II}.nS$ (avec S = solvants) (**L4-Me**₂(SCN)₂Co^{II}. nS , **CP3**) (**Figure 59b**) (Voir **Tables cristallographiques p.229**). Dans le plan basal, chaque métal est coordonné à quatre ligands avec une distance Co-N de 2.180 Å et 2.161 Å (voir **Tableau 9**) et chaque ligand est lié à deux centres métalliques, conduisant à un ratio métal / ligand = 1/2. Par itération de la structure sur deux dimensions de l'espace, cela conduit à un polymère de coordination bidimensionnel en forme de « grille »^{141,151} (**Figure 59b**). La sphère de coordination du métal est constituée dans le plan basal de quatre atomes d'azote provenant des ligands **L4-Me** et en position axiale de deux atomes d'azote provenant de deux anions thiocyanates, venant neutraliser la charge du CP. Les atomes de cobalt adoptent une géométrie octaédrique légèrement déformée avec pour environnement N₆ (**Figure 59c**). La structure cristalline de ce composé se présente comme étant un empilement de couches bidimensionnelles décalées de 5.5 Å selon l'axe a , présentant des interactions de type dipôle-dipôle d'une distance de 3.170 Å entre le cœur aromatique de l'alloxazine et l'atome de soufre du thiocyanate permettant de guider l'assemblage organisé de cet empilement (**Figure 59a**) selon l'axe c .

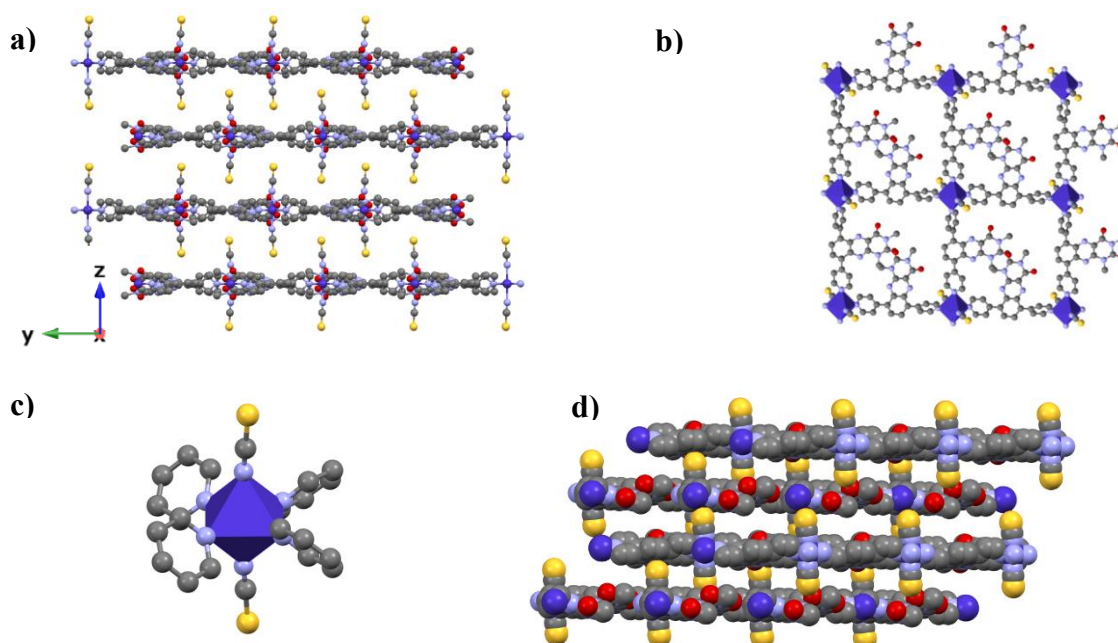


Figure 59 Structure obtenue par DRX de **CP4** a) quatre réseaux bidimensionnels superposés le long de l'axe a b) centré sur un réseau le long de l'axe c c) centré sur l'environnement du centre métallique d) en représentation « spacefilling »

Comme vu précédemment, lors de l'exposition à l'air de ce composé, un élargissement des pics est observé par DRXP (**partie expérimentale p.203**) expliqué par une désorganisation de la structure (glissement des plans entre eux, par exemple) à cause de la désorption du solvant présent entre les plans. Cette fragilité n'a pas permis d'effectuer les études d'adsorption de gaz.

Encore une fois, les trop faibles quantités de composé obtenues n'ont pas pu permettre d'analyser **CP3** par ATG.

Les études IR de ce composé présentent des bandes vibrationnelles similaires (**voir partie expérimentale p.203**) à celles du ligand **L4-Me** confirmant la présence du dérivé d'alloxazine au sein de la structure de **CP3**.

II.3. Conclusion sur cette partie

Il a été montré, dans cette partie, la formation de 3 polymères de coordination dont 2 monodimensionnels (**CP1-2**) et 1 bidimensionnel (**CP3**), en utilisant la méthode de synthèse de diffusion lente. Par DRX sur monocristaux, il a été possible d'analyser leur structure cristalline et de les résoudre sans affinement des molécules de solvant pour certaines (**CP1 & CP3**). Couplées avec des études IR, ces analyses ont permis d'attester la présence des ligands d'alloxazine et de prouver la bonne formation de polymères de coordination impliquant le cœur alloxazine comme unité fonctionnelle du CP. La fragilité de la structure cristalline de ces composés une fois exposée à l'air et le faible volume vide présent à l'intérieur de ces structures ne permettent pas d'explorer plus en profondeur leur propriété d'adsorption de gaz par analyse d'isotherme d'adsorption d'azote et par calcul BET.

Composés	Types de liaison	Distance de liaison (Å)
CP1	Co – L4-Me	2.118 / 2.140
CP2	Zn – L5	2.006 / 2.014
CP3	Co – L4-Me	2.180 / 2.161

Tableau 9 : Récapitulatif des longueurs de liaison métal ligand au sein du CP

III. Formation de polymères de coordination tridimensionnels

III.1. Synthèse par diffusion lente

Par combinaison de **L4-Me** avec un sel métallique $M^{II}(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ ($M = Cu$ ou Ni) avec un ratio de 1 pour 1 et à température ambiante, en utilisant la technique par diffusion lente, des monocristaux verts en forme de plaquette se sont formés (**voir partie expérimentale**

p.204). La structure a été résolue, pour $M = \text{Ni}$, alors que dans le cas de $M = \text{Cu}$, les cristaux présentent un très faible pouvoir diffractant ; seuls les paramètres de maille ont pu être affinés dans ce cas. Les analyses par DRX ont révélé la formation de deux composés isostructuraux (même groupe d'espace et paramètres de maille de même ordre de grandeur) cristallisant dans le groupe d'espace $C2/c$ et présentant comme formule brute $(\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2)_2\text{M}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{S}$ ($M = \text{Cu}$ ou Ni) ($(\text{L4-Me})_2\text{M}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{S}$ ($M = \text{Cu}$ ou Ni et $\text{S} = \text{solvants}$)) qui sera nommé **CP4_M**¹²⁶ (**Figure 60a**).

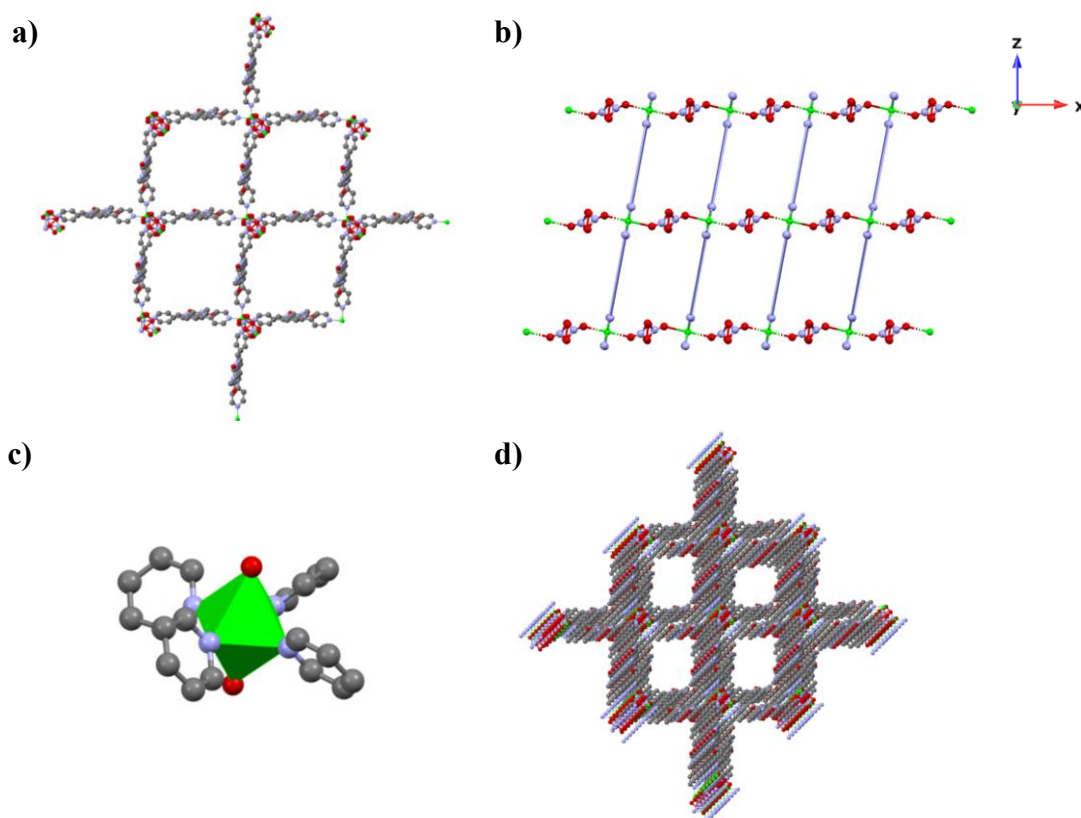


Figure 60 : Structure obtenue par DRX de **CP4_Ni** a) une grille 2D dans le plan yOz b) des ponts nitrates entre les différentes grilles c) l'environnement octaédrique de Ni(II) d) des canaux dans la structure¹²⁶

La structure est décrite pour $M = \text{Ni}$: un centre métallique coordonné à quatre ligands dans le même plan avec une distance Ni-N de 2.022 Å et 2.030 Å (voir **Tableau 10**) et chaque ligand est coordonné à deux centres métalliques, conduisant à un ratio métal/ligand = 1/2, formant ainsi des grilles bidimensionnelles dans le plan xOy (**Figure 60a**). Des groupements nitrates (NO_3^-) sont coordonnés en position axiale des atomes de nickel(II) permettant d'interconnecter les composés 2D (**Figure 60b**) et ainsi d'accéder à un polymère de coordination tridimensionnel.

Le centre métallique a ainsi pour environnement quatre atomes d'azote dans le plan basal provenant du ligand **L4-Me** et deux atomes d'oxygène en position axiale, provenant des groupements nitrates conduisant ainsi à un environnement de type N_4O_2 et une géométrie

octaédrique (**Figure 60c**). Il a été « calculé » aussi un volume vide de 53% à l'intérieur de la structure.²⁷

Des études RPE ont été effectuées sur **CP4_Cu** à l'état solide et confirment aussi la présence d'un centre métallique Cu^{2+} octaédrique paramagnétique (**Figure 61**) en accord avec la géométrie du métal observée par DRX du **CP4_Ni**, les composés étant isostructuraux.

Les différentes grilles ne sont pas superposées et interagissent entre elles par la présence d'interactions d'empilement π (**Figure 62**) entre les différents cœurs alloxazines avec une distance de 3.462 Å (**Tableau 11**) permettant une représentation de **CP4_Ni** en « double grille » (**Figure 62**). Cet agencement dans l'espace autorise la présence de canaux dont le diamètre est estimé à 10.8 Å.

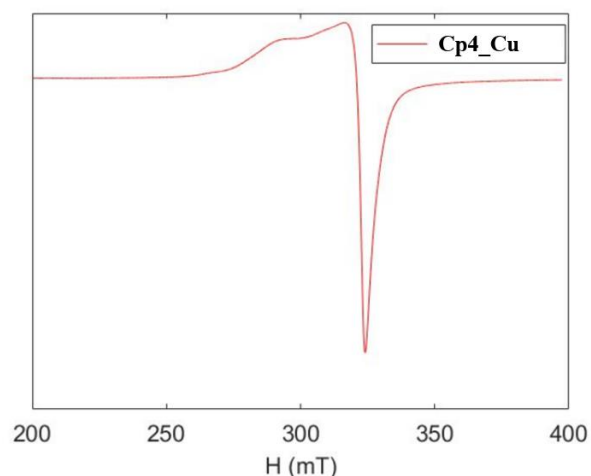


Figure 61 : Spectre RPE à l'état solide du composé **CP4_Cu** mesuré à 100K

Lorsque les cristaux sont exposés à l'air, et comme observé précédemment, la perte de solvants provoque probablement un glissement des plans cristallographique ce qui explique l'élargissement des pics observés en DRXP, conduisant à une amorphisation de ces composés (visible en **partie expérimentale p.205**). Ce glissement diminue la porosité intrinsèque du polymère de coordination ne permettant pas de mener des études sur les propriétés d'adsorption de gaz par isotherme d'adsorption d'azote.

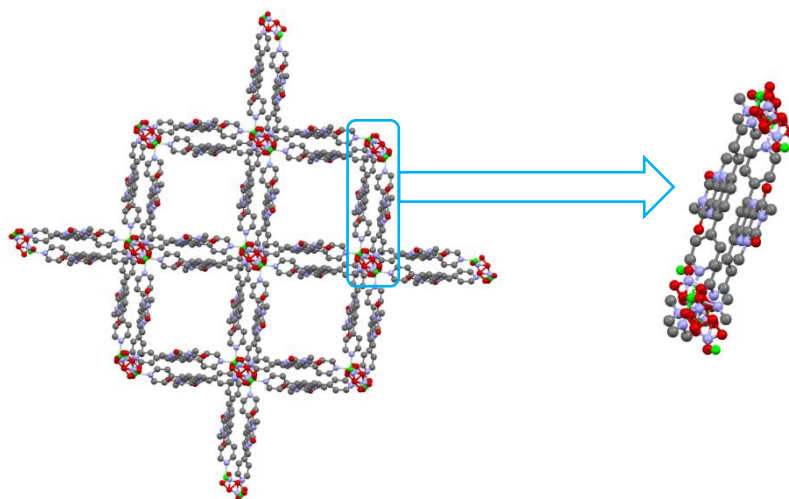


Figure 62 : Structure aux rayons X de **CP4_Ni** centré sur les interactions π - π stacking entre deux grilles bidimensionnelles

Des mesures en ATG ont permis de déterminer qu'il y avait une perte de masse de 12% à des températures comprises entre 30 et 160°C permettant d'en déduire la présence de molécules de CHCl_3 et de EtOH dans les pores de la structure. **CP4_M** présente aussi une température de dégradation de 325°C pour **CP4_Ni**. De plus, les études IR ont montré la présence de bandes vibrationnelles à des nombres d'onde semblables de ceux observés pour le ligand **L4-Me** (voir partie expérimentale p.205) permettant d'attester la présence du ligand dérivé d'alloxazine dans la structure.

III.2. Synthèse par voie solvothermale

Le ligand **L1-Me** (Figure 55) présente une longueur et linéarité analogue à celle utilisée pour former *IRMOF-16*¹⁹. Ainsi le précurseur alloxazine dicarboxylique méthylé (**H₂L1-Me**) a été combiné à $\text{Zn}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en utilisant un ratio de 1 pour 1, dans des conditions solvothermales (voir partie expérimentale p.206). Des monocristaux en forme d'aiguilles jaunes, de qualité suffisante pour des études aux rayons X ont été obtenues. Cependant, seule une résolution partielle et préliminaire de la structure a pu être effectuée : les cristaux possèdent un très faible pouvoir diffractant et un désordre au niveau des liaisons C-O et N-Me du cœur alloxazine et au niveau d'un des atomes de zinc ont pu être mis en évidence. Néanmoins, les résultats attestent de la formation d'un composé cristallisant dans un groupe d'espace P-3c1 et présentant comme formule brute $(\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_6)_2\text{Zn}^{\text{II}}_3\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot n\text{S}$ (**(L4-Me)₂Zn^{II}₃O(H₂O)₂·nS**, **CP3**) (Figure 64a) (voir Tables cristallographique p.229).

Chaque atome de zinc est coordonné à deux ligands avec une distance Zn-N = 1.885 Å ou 1.990 Å (cf. Tableau 10), à un atome d'oxygène (oxyde) pontant deux métaux et à une molécule

d'eau ; chaque ligand est quant à lui lié à trois métaux, ainsi le ratio métal/ligand = 3/2 et la structure observée est tridimensionnelle en forme de honeycomb.^{141,152} Cet assemblage peut être décrit comme la formation d'oxoclusters de zinc, composés de 9 métaux (dont trois présentant un désordre sur deux positions) et de trois oxygènes, interconnectés par 6 paires de ligands **Figure 64c & 10d**). Il est observé que l'environnement des trois atomes de zinc de la maille est constitué de 4 atomes d'oxygène, provenant d'une molécule d'eau, de deux ligands **L1-Me** et d'un oxygène pontant, permettant à tous les atomes de Zn de présenter une géométrie tétraédrique de type O₄. Les oxo clusters sont interconnectés par 6 paires de ligands possédant des interactions d'empilement π deux à deux avec une distance centre à centre (**Figure 63**) de 3.483 Å (**Tableau 11**). Le réseau formé est un réseau de type cubique très déformé où les nœuds sont constitués par les oxoclusters. Cet assemblage tridimensionnel présente deux types de canaux : un canal au centre de l'oxocluster de zinc d'un diamètre de 8.4 Å et un canal de très grande taille entre ces oxoclusters présentant un diamètre égal à 25.9 Å (**Figure 64b**).

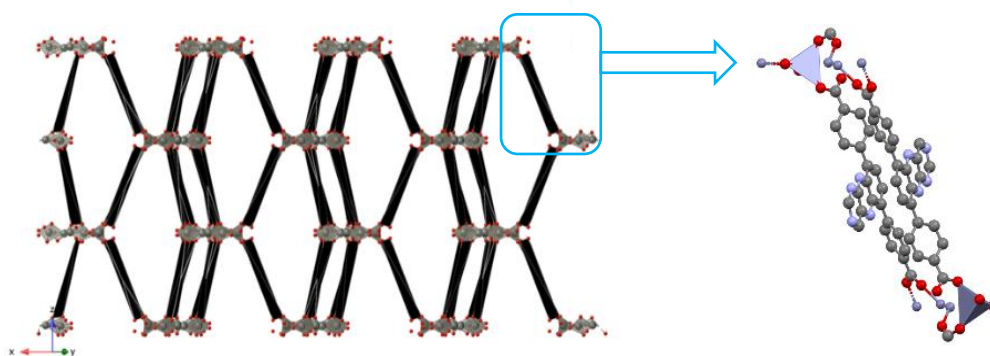


Figure 63 : Structures obtenues par DRX de **CP5** centrée sur la construction d'un des réseaux tridimensionnels dirigée par interaction π stacking

La présence de canaux de très grande dimension favorise la présence d'une triple interpénétration de trois réseaux tridimensionnels recouvrant complètement les plus grands canaux du réseau mais, n'impactant nullement le diamètre de la deuxième porosité observée sur l'oxocluster. Ainsi la structure triplement interpénétrée présente des canaux d'un diamètre de 8.4 Å résultant à un vide « calculé » de 26% au sein de la structure.²⁷

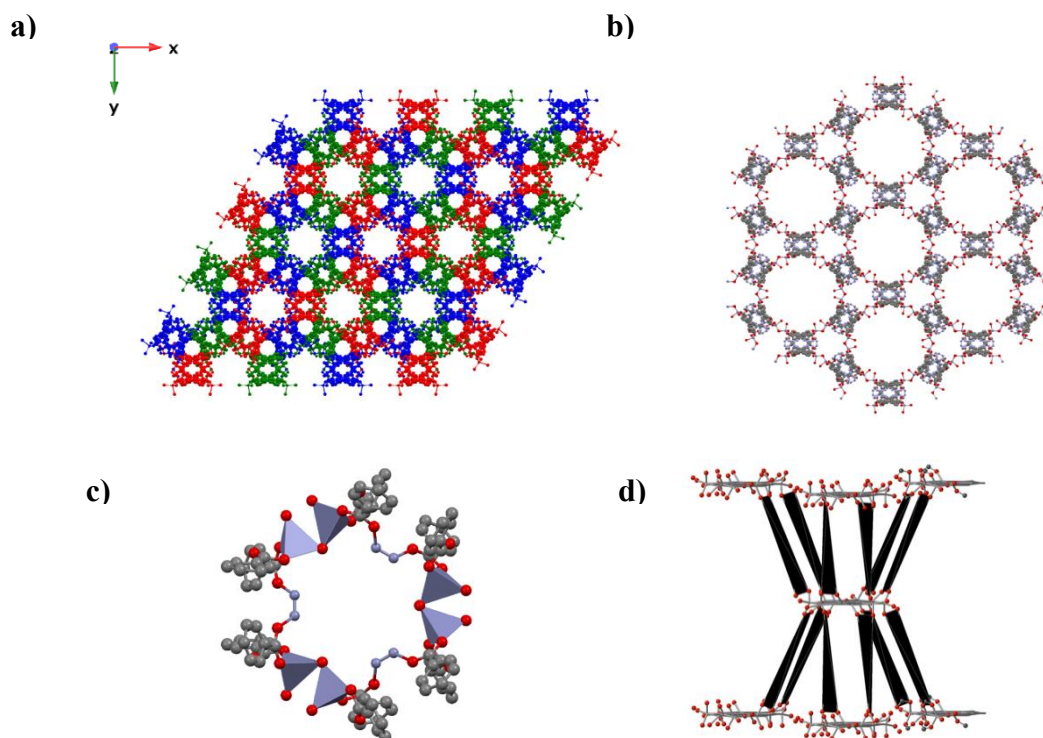


Figure 64 : Structure obtenue par DRX de **CP5** a) de trois réseaux interpénétrés dans le plan xOy b) d'un seul réseau tridimensionnel dans le plan xOy c) l'oxocluster de zinc d) l'interconnexion entre oxoclusters de zinc

Les études en DRXP ont montré un diagramme avec des pics de diffraction fins et intenses (**voir partie expérimentale p.206**) permettant de confirmer la robustesse de la structure après exposition des cristaux à l'air. Les études par spectroscopie IR de ce composé ont montré la présence du ligand **L4-M**, avec un léger déplacement des bandes vibrationnelles des liaisons C-O de 1680.8 cm^{-1} à 1657 cm^{-1} permettant de confirmer la coordination du ligand aux centre métalliques zinc. De plus des bandes vibrationnelles correspondant à des molécules d'eau attestent la présence de l'eau dans la structure (sans doute plusieurs types de molécules d'eau). Les mesures par ATG de ce composé nous a permis d'observer un matériau robuste jusqu'à 380°C . Une perte de solvant de 67% comprise entre 70°C et 160°C est observée attestant de la présence de molécules de DMF et d' H_2O , localisées dans les pores de la structures cristallines et coordonnées au centre métallique.

Après désorption des molécules de solvant, des études par DRXP ont montré un déplacement des pics de diffraction vers de plus petits angles de diffraction (**Figure 65**). Cette observation démontre que le composé garde sa cristallinité et qu'un changement drastique de la morphologie du composé ou une dégradation de celui-ci a pu se produire. Néanmoins des études structurales par DRX n'ont pas pu être menée à cause de cristaux de qualité très faible.

Des études par BET par isotherme d'adsorption de N₂ ont été menées et seront discutées dans le **Chapitre V** de ce manuscrit.

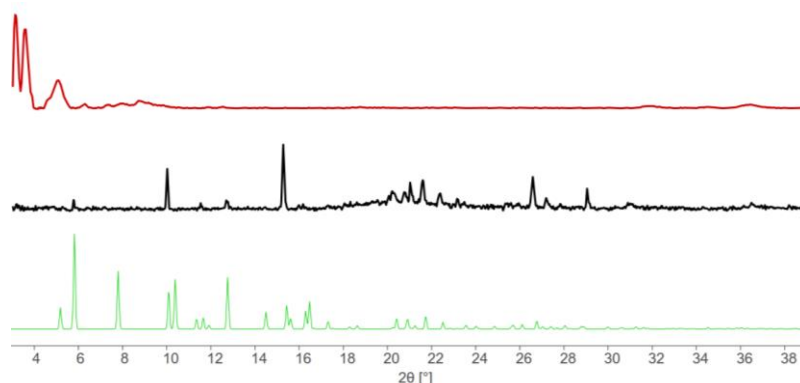


Figure 65 : Diagramme de DRXP du composé **CP5** simulé (en vert), avant désorption des molécules de solvant (en noir), après désorption des molécules de solvant (en rouge) avec 2θ compris entre 2° et 40° à température ambiante

III.3. Conclusion sur cette partie

Dans cette partie a été discutée la formation de trois MOFs tridimensionnels, dont deux isostructuraux, utilisant deux différentes techniques de synthèse : l'approche par diffusion lente (**CP4_M**, avec M = Ni ou Cu) et la stratégie solvothermale (**CP5**). La diffusion lente a permis la formation de deux structures isomorphes en utilisant Cu^{II} et Ni^{II} par combinaison avec le ligand dérivé d'alloxazine **L4-Me** et la stratégie solvothermale a permis la formation d'une structure triplement interpénétrée par combinaison du ligand **L1-Me** avec Zn^{II}. L'organisation de ces réseaux est guidée par de fortes interactions π -stacking entre les cœurs alloxazines. Chacun de ces composés présente une porosité intrinsèque, cependant la fragilité de la structure cristalline, mise en évidence par DRXP, ne permet pas d'approfondir les études par isotherme d'adsorption d'azote et calcul BET pour **CP4**, cependant des études sont toujours en cours sur **CP5**.

Composés	Types de liaison	Distance de liaison (Å)
CP4_Ni	Ni – L4-Me	2.022 / 2.030
CP5	Zn – L1-Me	1.885 / 1.990

Tableau 10: Récapitulatif des longueurs de liaison métal ligand au sein des MOFs formés

Composés	Distance entre cœur alloxazine (Å)
CP4_Ni	3.462
CP5	3.483

Tableau 11 : Récapitulatif des distances entre les différents cœur alloxazine dans les structures **CP4-Ni** et **CP5** mettant en évidence la présence d'interactions π -stacking

IV – Conclusion du chapitre

Dans ce chapitre a été montré la formation de 6 nouveaux polymères de coordination (résumés dans le **Tableau 12**) obtenus à partir d'un seul ligand organique dérivés d'alloxazine (**L1-Me**, **L4-Me** et **L5**) par différentes méthodes de synthèse, dont 5 structures différentes. 2 d'entre eux sont monodimensionnels (**CP1-2**), 1 est bidimensionnel (**CP3**) et 3 sont tridimensionnels (**CP4_M** et **CP5** avec $M = \text{Cu}^{\text{II}}$ et Ni^{II}). De plus, la caractérisation de ces composés par spectroscopie IR a permis de montrer la présence des ligands dérivés d'alloxazine dans la structure et permettent de prouver la formation de Polymères de Coordination originaux contenant l'unité fonctionnelle alloxazine. Il a été montré que la structure cristalline de ces composés reste extrêmement fragile lorsqu'ils sont exposés à l'air, désorganisant l'ensemble de l'assemblage moléculaire lors de la désorption de molécules de solvant présentes dans la structure ne permettant pas de les étudier par des mesures d'isotherme d'adsorption d'azote. Les mesures par ATG de ces composés ont montré une haute température de dégradation comprise entre 345°C et 380°C et attestant d'un très grand nombre de molécule de solvant au sein de la structure cristalline de **CP5**. Même si une désorganisation de la structure cristalline est présente par désorption de molécule de solvant, des études où **CP4_Cu** sera utilisé comme matériau d'électrode seront tout de même discutées dans le **Chapitre V** de ce manuscrit.

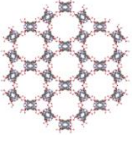
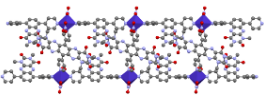
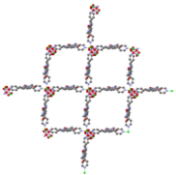
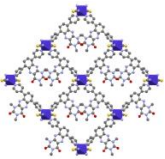
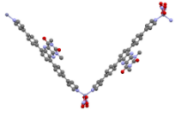
	$\text{Co}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2$	$\text{M}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2$ M : Cu, Ni	$\text{Zn}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Co}^{\text{II}}(\text{SCN})_2(\text{pyr})_4$
L1-Me			 CP5	
L4-Me	 CP1	 CP4_M		 CP3
L5			 CP2	

Tableau 12 : Résumé des polymères de coordination obtenus, par combinaison d'un ligand organique dérivé d'alloxazine avec un sel métallique, obtenus par diffusion lente (en vert) et par voie solvothermale (en bleu), cases rouges : échec de cristallisation (obtention de poudre non caractérisée)

Chapitre III

Dans la suite des travaux de thèse une autre stratégie sera utilisée pour la formation d'espèces tridimensionnelles robustes contenant au moins une famille de ligands dérivés de l'alloxazine.

**Chapitre IV : Synthèse de Metal
Organic Frameworks « piliers » à
partir de ligands dérivés de
l'alloxazine**

I – Introduction générale sur les MOFs « piliers » & Stratégie de synthèse

Comme il a été vu au **Chapitre III**, la formation de polymères de coordination tridimensionnels stables à partir de ligands dérivés d'alloxazine est délicate. Pour augmenter la robustesse de la structure cristalline, une stratégie de synthèse à trois composants a été envisagée, conduisant à des MOFs « piliers ». Dans un premier temps, un état de l'art des MOFs « piliers » sera brièvement effectué et de manière non exhaustive, puis les conditions de synthèse appliquées dans les travaux de ce manuscrit seront discutées. Enfin, pour plus de clarté, les résultats obtenus seront présentés systématiquement avec des tableaux récapitulatifs en fin de chapitre.

I.1. Généralités sur les MOFs « piliers »

Les Metal Organic Frameworks « piliers », ou MOFs « piliers », appartiennent à une famille de polymères de coordination dont la synthèse, la fonctionnalisation, le comportement et les propriétés physico-chimiques ont été largement décrits dans la littérature.^{153,154,155,156,157} Ce n'est qu'en 1996 que le groupe du Pr. Katada a introduit le terme de MOFs « piliers ».¹⁵⁸

I.1.1. Principe de construction

Les MOFs « piliers » appartiennent à une sous-catégorie des clathrates de Hoffmann,¹⁵⁹ et sont obtenus par combinaison de deux différentes familles de ligands et d'un sel métallique. Leur structure peut être décrite en deux étapes : dans un premier temps, la combinaison de la première famille de ligand (L_1), généralement des ligands (di)carboxylates, avec un sel métallique va permettre la formation d'un polymère de coordination sous forme de feuillet bidimensionnel. Ce feuillet, selon la nature du ligand (di)carboxylate utilisé (linéaire, non-linéaire, ditopique, tritopique, tétratopique, hexatopique ou octatopique) et le nœud métallique formé, dont seules les positions « dans le plan basal » sont utilisées (paddle-wheel,^{160,161,162} dimère ou trimère métallique, **Figure 66**) peut adopter différentes topologies (plus ou moins déformées) dont cinq principales ont été décrites (**Figure 67**), avec un réseau carré ou nid d'abeille pour les plus connues.

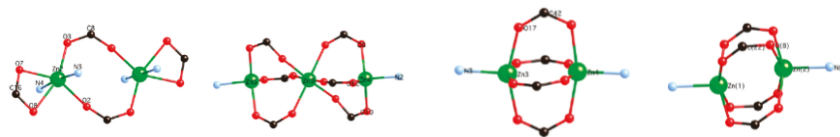


Figure 66 : Nœuds métalliques pouvant être observés pour la construction des différents feuillets bidimensionnels sql, kgm et hxl¹⁶³ : les positions axiales sont libres pour la connexion

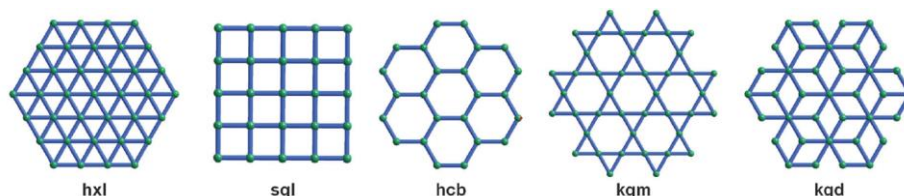


Figure 67 : Schéma simplifié des différentes couches bidimensionnelles formées par coordination à partir d'un ligand carboxylate ditopique linéaire et d'un centre métallique¹⁵³ (hxl : hexagonal, sql : carré/rhomboédrique, hcb nid d'abeille, kgm : kagomé et kgd : double kagomé)

Dans un deuxième temps, la deuxième famille de ligands « pilier » (L₂, ligands S-, O- ou encore N-donneurs) par coordination sur les positions axiales du nœud métallique permettent d'accéder à un réseau tridimensionnel (**Figure 68**).

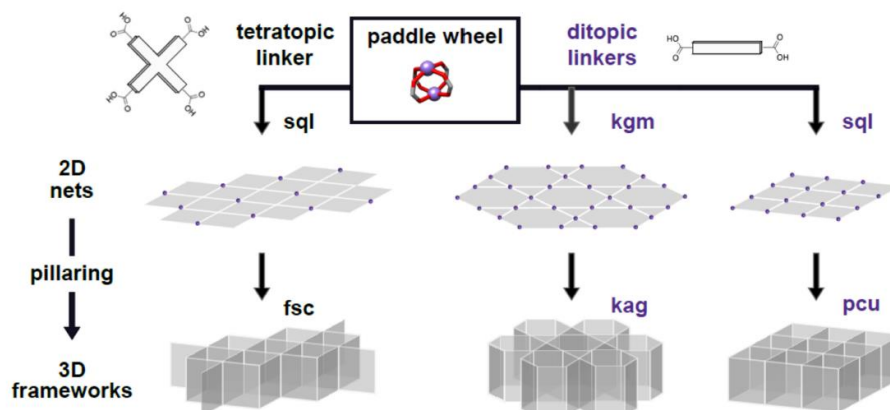


Figure 68 : Schéma simplifié de la formation de réseaux tridimensionnels poreux à partir de feuillets bidimensionnels de type « carré » ou de « Kagomé » connectés par des piliers¹⁶⁴

I.1.2. Exemples de MOFs piliers

Dans la littérature, il a été utilisé une vaste gamme de ligands pour la formation de MOFs « piliers ». ¹⁵⁴ Cependant dans le cadre des travaux de cette thèse, seules la synthèse et les propriétés de MOFs « piliers » impliquant des ligands dicarboxylates et des ligands N-donneur ditopiques linéaires seront discutées.

La géométrie des ligands impliqués dans la formation de feuillets bidimensionnels a une influence sur la taille des pores et sur la flexibilité des réseaux formés. ¹⁵⁴ Par exemple, lors de la construction des MOFs « piliers » nommés DUT-8, DUT-128 et DUT-131, il a été montré que

plus l'espaceur du ligand impliqué dans la formation du feuillet est long, plus la taille de pore du réseau 3D formé sera grande.¹⁶⁵ Plus l'espaceur du pilier est long, plus le vide intrinsèque de la structure est important. La présence de canaux à l'intérieur d'une structure 3D conduit souvent à la présence de réseaux interpénétrés (**Figure 69**). Cette interpénétration, réduit ainsi le vide au sein du réseau tridimensionnel, ce qui diminue les propriétés d'application comme dans le cas de la catalyse ou du largage de médicaments par exemple.

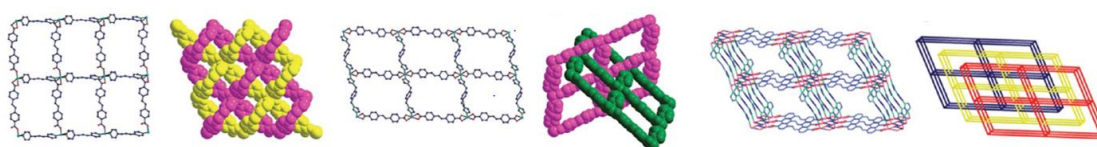


Figure 69 : Plusieurs exemples de système interpénétrés décrits dans la littérature¹⁵⁴

Néanmoins ce phénomène d'interpénétration permet aussi au MOF d'assurer une meilleure flexibilité, stabilité thermique et sélectivité d'adsorption de plus petites molécules.¹⁵⁴ Il est donc important de comprendre et de contrôler ce phénomène d'interpénétration pour former des MOFs possédant de nouvelles morphologies et des propriétés optimales pour diverses applications. Il a été ainsi décrit que cette interpénétration pouvait être contrôlée par la longueur de l'espaceur du pilier, l'encombrement présent sur ce même ligand, la rigidité de celui-ci et également par les conditions de synthèse.^{166,167}

Il a été mentionné à plusieurs reprises que les MOFs « piliers » possèdent une certaine flexibilité, autorisant le MOF à adapter sa morphologie aux molécules introduites dans sa structure par expansion ou rétrécissement (**Figure 70**). Cette propriété a notamment été largement décrite^{2,154,168,169} dans la littérature montrant que les MOFs piliers possèdent une mémoire de forme et un phénomène de « gate-opening ».

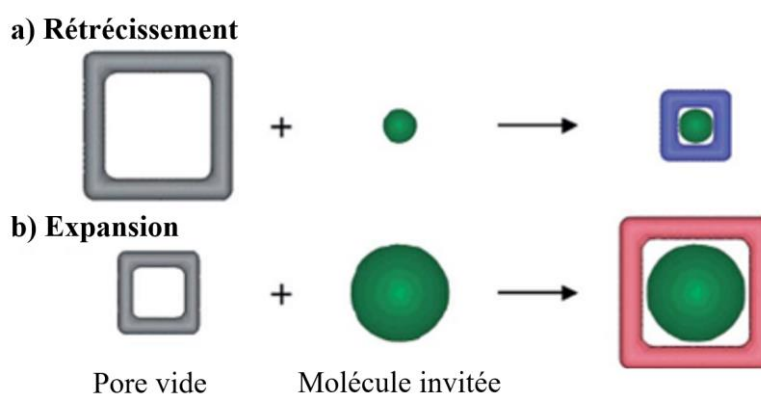


Figure 70 : Schéma de la flexibilité des pores de la structure selon la taille de la molécule invitée observée dans les MOFs piliers, phénomène de « gate opening »¹⁵⁴

La mémoire de forme a été mise en évidence à plusieurs reprises par étude structurale par DRX ou bien par DRXP démontrant un changement de morphologie de taille de pore au cours de la désorption (pore fermé) et de l'adsorption de petites molécules (pore ouvert) à

l'intérieur du réseau tridimensionnel (**Figure 71**). Ce phénomène réversible, similaire à une « respiration » donne le nom aux MOFs possédant cette propriété de MOFs « respirants ». ^{170,171,172,173} Une autre application du gate-opening est la sélectivité de petites molécules invitées ¹⁷⁴ au sein du matériau.

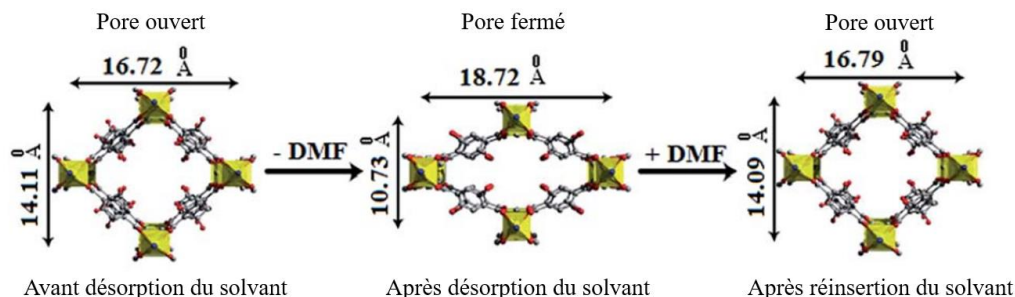


Figure 71 : Processus réversible de changement de taille de pores observée pour MIL-53 ¹⁷⁴

Par leurs structures, les MOFs piliers trouvent ainsi des applications dans de nombreux domaines : détection (sensing) ^{175,176,177,178,179}, délivrance de molécules thérapeutiques, ¹⁸⁰ catalyse, ¹⁸¹ adsorption sélective de gaz ^{182,183,184} et conduction. ¹⁸⁵

I.2. Stratégie de synthèse

Ainsi un compromis doit être trouvé pour la formation des MOFs piliers désirés. Le choix des ligands et des conditions de synthèses sont discutés au regard des nombreux exemples répertoriés dans la littérature. ¹⁵⁴

I.2.1. Choix des ligands

Pour les ligands (L_1) formant les feuillets bidimensionnels, ont été choisis des ligands di ou tritopiques carboxylates commerciaux (**Figure 72**) dont les distances entre les sites de coordination sont comprises entre 9.1 Å et 15.5 Å. Les ligands N-donneur (L_2) impliqués comme piliers (**Figure 72**), ont été choisis pour leur similarité (topologie et longueur de l'espaceur) avec les ligands N-donneur dérivés d'alloxazine (**L4-R**, **L6-Me**, **L7**).

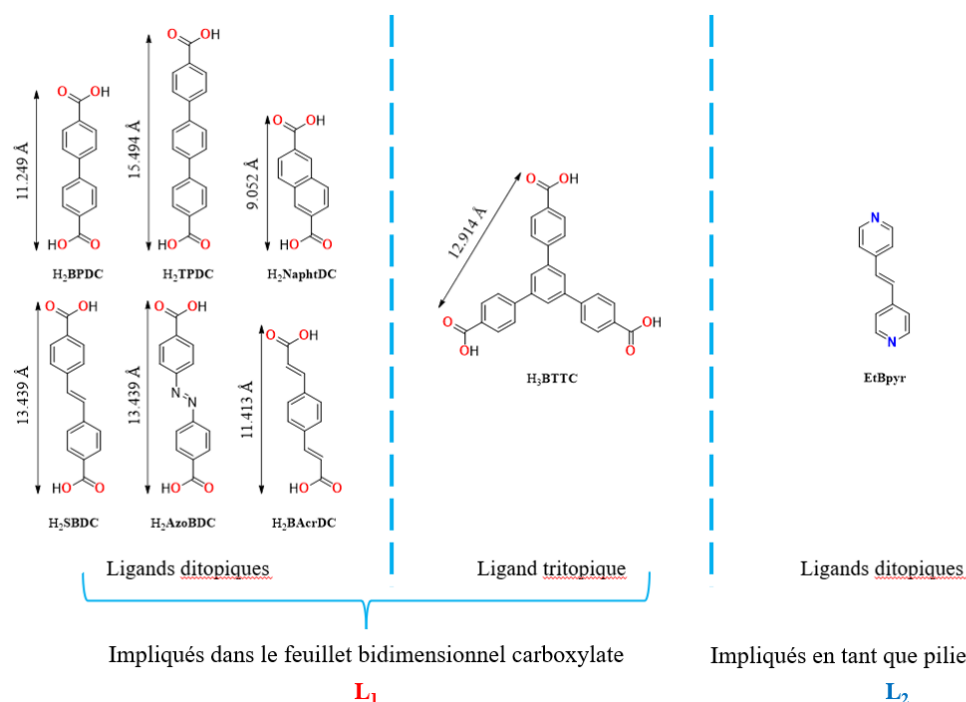


Figure 72 : Différents ligands impliqués dans la synthèse de MOFs piliers ne contenant pas le cœur alloxazine (**BPDC** : acide 4,4'-BiPhenylDiCarboxylique ; **TPDC** : acide 4,4'-TerPhenylDiCarboxylique ; **NaphtDC** : acide 2,6-NaphtalèneDiCarboxylique ; **SBDC** : acide 4,4'-StillBeneDiCarboxylique ; **AzoBDC** : acide AzoBenzeneDiCarboxylique ; **BAcrDC** : acide BenzodiAcrylique ; **BTPTC** : acide 1,3,5-BenzoTriPhenylTriCarboxylique ; **EtBpyr** : 4,4'-EthylèneBipyridine)

Le choix des sels métalliques repose sur la capacité du métal à adopter une sphère de coordination où la formation de nœud métallique permet l'itération du polymère de coordination dans les trois dimensions de l'espace. De plus, au regard de la littérature, des sels métalliques de nitrates seront généralement utilisés. Ce choix est justifié par leur grande solubilité dans les solvants organiques, du faible pouvoir coordinant de l'anion nitrate et de la propriété des structures contenant ces métaux à former des cristaux de qualité suffisante pour des études structurales.

I.2.2. Conditions de synthèse

Lors de la formation des feuillets 2D, la stœchiométrie $M/L_1/L_2$ de la réaction one-pot est très importante. En effet, une stœchiométrie non maîtrisée des réactifs de départ pourrait amener à la formation de poudres ou cristaux polyphasiques au sein du même échantillon. Par exemple, dans le cas de l'utilisation d'un sel de zinc(II), il est possible de synthétiser, par combinaison avec H_2BPDC , H_2TPDC , $H_2NaphtDC$, H_2SBDC , $H_2AzoBDC$ et $H_2BAcrDC$ (**Figure 72**) des composés secondaires avec un tétramère de zinc comme nœud métallique. Un ratio $M/L_1/L_2$ de 2/2/1 sera utilisé pour la formation de MOFs « piliers » impliquant des ligands

ditopiques linéaires. Cette stœchiométrie permettra de favoriser la formation de dimères métalliques en forme de paddle-wheel. Ce ratio sera parfois ajusté.

La formation de MOFs « piliers » a été effectuée *via* la stratégie solvothermale (expliquée § I.1.1. du **Chapitre III**). La vitesse de formation des MOFs « piliers » peut être accélérée par déprotonation des groupements acides carboxyliques (i) des ligands commerciaux (H_2BPDC , H_2TPDC , $H_2NaphtDC$, H_2SBDC , $H_2AzoBDC$, $H_2BAcrDC$, H_3BTTC , **Figure 72**) ou (ii) des dérivés de l'alloxazine possédant des groupements acides carboxyliques (H_2L1-Me & H_2L1-Bn , **Figure 73**) servant à la coordination de ces ligands sur les différents cations métalliques. Il peut être alors nécessaire d'introduire une base dans le milieu réactionnel. Cependant, cette méthode n'a pas été utilisée (formation spontanée d'une poudre amorphe) et, comme mentionné p.72, la génération d'une base *in situ* par dégradation du solvant (DMF ou DEF) conduisant à la formation de petites quantités de diméthylamine/diéthylamine, permettant d'initier la réaction de déprotonation et donc la formation des grilles bidimensionnelles, a été ainsi optée.

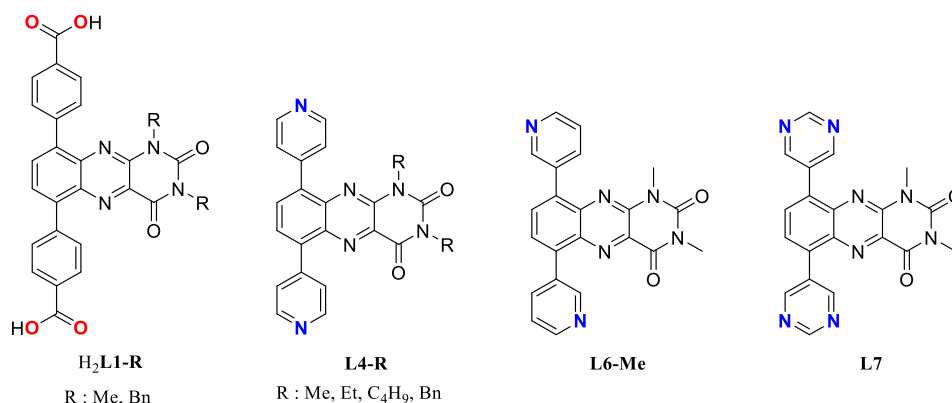


Figure 73 : Schéma des ligands dérivés d'alloxazine impliqués dans la synthèse de MOFs piliers

Lors de ces travaux de formation de MOFs « piliers », le solvant DMF a été utilisé, pour sa capacité à solubiliser tous les ligands dérivés de l'alloxazine impliqué dans la synthèse (H_2L1-R , $L4-R$, $L6-Me$, $L7$, **Figure 73**), en conditions solvothermales, entre 80 et 120 °C.

Au vu des résultats reportés dans la littérature: topicité et angle de coordinations des ligands carboxylates (L_1) choisis pour la formation du feuillet bidimensionnel,^{153,154,155,156,157} il est raisonnable de penser que la morphologie adoptée sera carrée/rhomboédrique¹⁸⁶ ou bien en nid d'abeille¹⁸⁷ avec une certaine flexibilité.

I.2.3. Présentation des résultats

La formation de trois types de MOFs piliers seront présentés ci-dessous :

- des ligands L_2 (qui connectent les entités 2D) qui contiennent des cœurs alloxazine ;
- des ligands L_1 (qui forment l'entité 2D) qui contiennent des cœurs alloxazine ;
- des ligands L_1 et L_2 qui contiennent des cœurs alloxazine.

Dans toutes les structures décrites, l'environnement du métal est identique hormis pour les structures ne comportant pas de nœud métallique en forme de paddle-wheel (**MOF11-14**). Chaque métal possède ainsi dans sa sphère de coordination quatre atomes d'oxygène provenant des ligands carboxylates (L_1) et d'un atome d'azote provenant du pilier (L_2) permettant d'accéder à une géométrie pyramidale à base carré de type NO_4 (**Figure 74**). Cette disposition dans l'espace et la formation de nœud en forme de paddle-wheel (**Figure 74**) a favorisé la formation d'une morphologie carré/rhomboédrique démontrant des différences d'empilement et de topologie selon la nature du ligand L_1 ou L_2 impliqué.

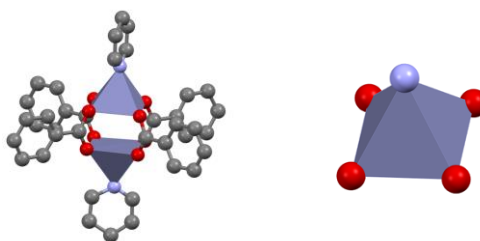


Figure 74 : Représentation du nœud métallique en forme paddle-wheel (roue à aube) et de l'environnement majoritaire du métal généralement observé dans les MOFs « piliers »

La description des structures sera simplifiée au maximum, et un tableau rassemblant des distances caractéristiques sera présenté à la fin au §II.5.

Pour tous les composés synthétisés, lorsque cela est possible l'analyse par diffraction des rayons X sera commentée, suivie des analyses classiques lorsque ceci est nécessaire, sinon se référer à la **partie expérimentale**. Concernant les études IR de ces composés, chacune d'elles confirme la présence du cœur alloxazine au sein de la structure, formée par présence de bandes vibrationnelles caractéristiques des ligands impliqués dans la synthèse.

II – Synthèse de MOFs « piliers » à partir d'un ligand dérivé d'alloxazine

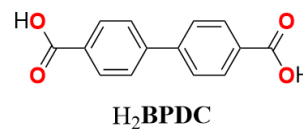
II.1. Obtention de MOFs « piliers » interpénétrés, à partir de L4-R, ligand N-donneur alloxazine, pilier

Dans cette partie seront traités plusieurs facteurs pouvant influencer la formation de MOFs « piliers » contenant le cœur alloxazine : (i) le nombre de site de coordination du ligand

L₁ dicarboxylate ; (ii) la taille du ligand L₁ carboxylate ; (iii) l'encombrement des chaînes alkyles du ligand dérivé d'alloxazine dans le rôle de L₂ et (iv) l'influence du solvant lors de la synthèse. Chacun de ces aspects seront mentionnés et commentés.

II.1.1. Combiné à BPDC

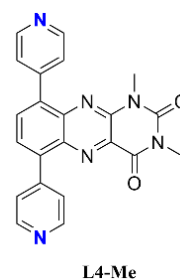
Dans cette première sous-partie sera discutée la formation de MOFs « piliers » impliquant la molécule organique commerciale ditopique H₂BPDC (jouant le rôle de L₁). Il sera alors étudié l'effet



(i) de l'encombrement stérique des chaînes alkyles de L₂ et (ii) du solvant dans la formation du MOF « pilier ».

a) Avec L4-Me : MOF1 et MOF5

Une première combinaison impliquant M^{II}(NO₃)₂.xH₂O/H₂BPDC/L4-Me (M = Co, Ni, Cu, Zn) avec un ratio de 2/2/1 respectivement dans DMF à 120°C (**voir partie expérimentale p.207**) a permis de former des monocristaux vert foncé (M =Co), vert clair (M =Ni) et jaune (M =Zn) en forme de plaquettes, de qualité suffisante pour des études structurales par DRX. Une poudre cristalline verte a, quant à elle, été



obtenue à partir du sel de cuivre. La résolution préliminaire d'un composé cristallisant dans le groupe d'espace C2/m a été possible par analyse DRX des cristaux de cobalt(II). Cependant, dû au faible pouvoir diffractant des monocristaux et à la libre rotation du cœur alloxazine autour des liaisons carbone-carbone comme expliqué au §I.2. du **Chapitre III (Figure 56)**, un désordre est observé sur le cœur alloxazine avec une distribution de ½ sur deux positions dans l'espace. Le solvant à l'intérieur de la structure cristalline n'a également pas pu être affiné.

La structure ainsi obtenue possède comme formule brute C₅₀H₃₂N₆O₁₀Co₂.nS (S = Solvant) et comme formule générale (BPDC)₂(L4-Me)Co₂.nS (**MOF1_Co, Figure 75a**). La description détaillée de ce type de structure sera effectuée uniquement pour ce composé, pour les structures isoréticulaires, la description sera simplifiée. Quatre ligands BPDC entourent un nœud métallique de Co^{II}, en forme de « paddle-wheel » (**Figure 74**), et chaque ligand pontre les deux cations métalliques, formant ainsi un feuillet bidimensionnel neutre de formule (BPDC)Co de morphologie rhomboédrique ou carré déformé (**Figure 75a**).¹⁸⁶ Les dimères de Co^{II} sont coordonnés en position axiale à deux ligands L4-Me, ces mêmes ligands sont entourés de deux dimères de cobalt (**Figure 75b**). Cela permet d'interconnecter les feuillets bidimensionnels entre eux et d'accéder à un réseau tridimensionnel de type MOF « pilier » (**Figure 75b**). Cet assemblage permet de confirmer la présence d'un ratio de 2/2/1 pour

Co/BPDC/L4-Me respectivement, en accord avec le ratio introduit expérimentalement dans le milieu réactionnel (voir **partie expérimentale p.207**). Chaque métal possède ainsi dans sa sphère de coordination quatre atomes d'oxygène provenant des ligands carboxylates BPDC et un atome d'azote provenant du pilier L4-Me. Cet environnement permet au métal d'accéder à une géométrie pyramidale à base carré de type NO₄ (**Figure 74**). Le dimère de paddle-wheel présente une distance caractéristique entre les deux cations métalliques de 2.7 Å. De plus l'angle N-Co-Co; formé avec L4-Me et le dimère métallique, présente une inclinaison de 162.38°. (**Tableau 15 p.114**)

La structure isolée (**Figure 75a**) présente des canaux dans lesquels peut s'insérer un cylindre de 15 Å de diamètre. Cet espace vide autorise un phénomène d'interpénétration avec un deuxième réseau (**Figure 75c**) guidé par des interactions de type empilement π d'une distance de 3.677 Å entre le cœur alloxazine de L4-Me et le feuillet CoBPDC. Cependant cette double interpénétration conduit à une réduction de la taille des canaux qui adoptent alors un diamètre d'environ 11.2 Å dans la structure cristalline formée.

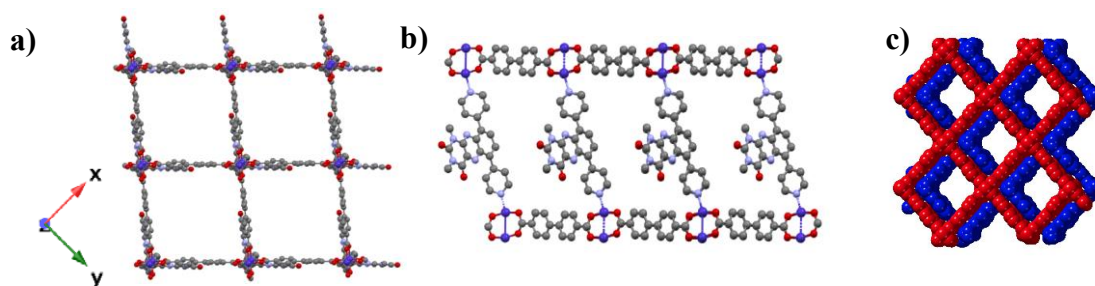


Figure 75 : Structure RX de **MOF1_Co** avec différentes représentations : a) grille bidimensionnelle dans le plan xOy b) un réseau tridimensionnel dans le long de l'axe b c) la double interpénétration

L'analyse structurale des autres monocristaux comportant du nickel et du zinc ont montré des paramètres de maille similaires à ceux présentés par **MOF1_Co** (voir **Tables cristallographiques p.230**) permettant d'attester sans ambiguïté de l'isomorphisme de ces trois structures cristallines nommées **MOF1_Co**, **MOF1_Ni** et **MOF1_Zn**. Les études structurales, par DRXP des composés obtenus, ont permis de confirmer le caractère d'isomorphisme de la série **MOF1** par similarité de phase dans les diagrammes de diffraction expérimentaux (voir **partie expérimentale p.208**). Dans le cas de la poudre obtenue à partir du sel de cuivre, une similarité de phase est aussi observée attestant de l'isomorphisme de ce MOF (**MOF1_Cu**) avec celles mentionnées précédemment (voir **partie expérimentale p.208**).

Les études menées par ATG ont montré une perte de masse de 40% entre 60 et 160°C. Cette perte se traduit alors par la présence d'une grande quantité de DMF et d'H₂O dans les pores de la structure. La série **MOF1_M** (M = Co, Ni, Cu, Zn) montre aussi des températures

de dégradation de 370°C, 390°C, 310°C et 380°C pour **MOF1_Co**, **MOF1_Ni**, **MOF1_Cu** et **MOF1_Zn**, respectivement permettant d'attester que **MOF1_Ni** présente la plus grande stabilité thermique (voir partie expérimentale p.208).

Des études sur la stabilité de ces composés après activation (à 160°C et sous vide) ont aussi été effectuées. Après désorption des molécules de solvants, un élargissement des pics de diffraction sur les diagrammes DRXP montre une désorganisation de la structure. Cependant après avoir plongé les composés activés dans DMF et chauffé la solution à 120°C pendant 24h, une émergence des pics de diffraction similaires aux angles des pics de diffraction du diagramme du composé fraîchement synthétisé atteste de la réversibilité de ce phénomène et de la formation de MOFs dits « respirants » ainsi que de la robustesse de ces composés.

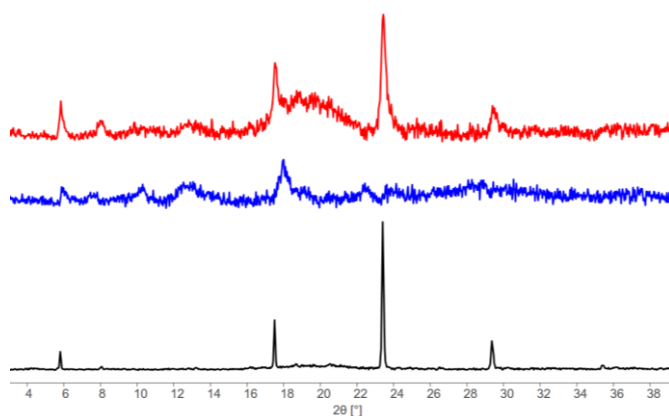


Figure 76 : Diagramme de poudre du **MOF1_Co** comme synthétisé (en noir), après désorption des molécules de solvant (en bleu) et après resolvation dans DMF pendant 24 heures

Des études par adsorption de gaz ont été menées et seront discutées dans le **Chapitre V** de ce manuscrit.

Dans un second temps, une combinaison impliquant $\text{Zn}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{BPDC} / \text{L4-Me}$ avec un ratio de 2/2/1 et dans un mélange de DMF/ H_2O (3 : 1) à 120°C (voir partie expérimentale p.213) a permis de former des monocristaux jaunes en forme de plaquette. Une résolution de la structure par DRX a été effectuée et a permis de montrer la formation d'un composé cristallisant dans un groupe d'espace $P4_1$ avec comme formule brute $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_6\text{Zn}_2$ et comme formule générale $(\text{BPDC})(\text{L4-Me})\text{Zn}$ (**MOF5**, **Figure 77a**). Ce même mélange de solvant (DMF/ H_2O) a aussi été utilisé avec d'autres métaux de la série 3d, mais n'a pas permis la formation de composés monocristallins.

La connectivité observée pour **MOF5** se rapproche de celle de **MOF1_M** avec la présence d'un paddle-wheel avec une distance Zn-Zn de 2.9 Å et d'un angle Zn-Zn-N de 174.74° (**Tableau 15 p.114**), cependant il existe une différence majeure entre ces deux

structures : le ligand **L4-Me** n'est pas pontant entre deux nœud métallique et seul un atome d'azote est engagé dans la coordination, le composé ainsi formé est bidimensionnel (dans le plan xOy) avec les ligands **L4-Me** qui pointent de part et d'autre des plans carrés, de 15.2 Å de côté, formés (**Figure 77b**).

La structure cristalline de **MOF5** se présente donc comme une superposition de quatre feuillets différents « épais » décalés dans les deux directions de l'espace (selon l'axe c et décalés selon a et b **Figure 77c&d**) dont l'organisation dans l'espace est guidée par des interactions d'empilement π présentant une distance de 3.461 Å entre le cœur alloxazine et les feuillets (**BPDC**)Zn.

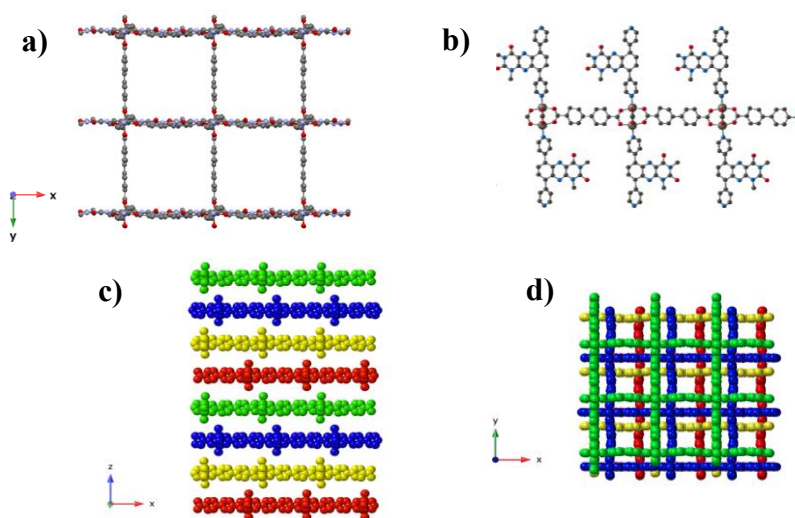


Figure 77 : Structure RX de **MOF5_Zn** avec différentes représentations : a) grille bidimensionnelle dans le plan xOy b) un réseau bidimensionnel dans le long de l'axe b c) l'empilement de différents réseaux bidimensionnels dans le plan xOz d) la superposition des plans bidimensionnels le long de l'axe c

Des études par DRXP ont montré un diagramme différent de celui observé pour **MOF1_Zn** (voir partie expérimentale p.214).

La superposition décalée des feuillets 2D ne permet pas d'envisager de porosité accessible pour **MOF5** (**Figure 77d**), aussi aucune mesure BET n'a été effectuée sur ce composé.

L'utilisation de différents mélanges de solvants lors de la synthèse des MOFs « piliers » a donc permis de montrer leur influence sur la dimensionalité des MOFs obtenus. De plus, cela permet de mieux comprendre le processus de formation de la structure 3D de type **MOF1** : en effet, la présence d'un excès de molécules d'eau coordinantes a probablement participé à ralentir la coordination de **L4-Me**, par compétitivité, au dimère métallique déjà formé par coordination avec **BPDC**. Cela permet de proposer l'hypothèse que lors du processus de

formation, le feuillet carboxylate se forme en premier, puis, que les ligands piliers viennent interconnecter les unités bidimensionnelles entre elles.

b) Avec L4-Et (MOF2), L4-C₄H₉ (MOF3) et L4-Bn(MOF4)

Ensuite, la combinaison impliquant les sels métalliques (M = Co, Ni, Cu, Zn) ainsi que les ligands **L4-Et**, **L4-C₄H₉** et **L4-Bn** a été effectuée. Les conditions sont les mêmes quelle que soit la nature du ligand utilisé : M^{II}(NO₃)₂.xH₂O, H₂BPDC et **L4-R** (M = Co, Ni, Cu, Zn) dans DMF chauffé à 120°C (**voir partie expérimentale p.209**) avec un ratio de 2/2/1.

1. L4-Et (MOF2)

Des monocristaux de couleur vert foncé, vert clair et jaune en forme de plaquette se sont formés à partir de sel de cobalt(II), de nickel(II) et de zinc(II) respectivement. Une poudre verte microcristalline a été obtenue par combinaison avec le sel de cuivre(II). Nous appellerons ces composés **MOF2_M**. Des analyses par DRX sur les monocristaux de zinc ont permis de résoudre sans ambiguïté une structure avec un désordre peu important sur les groupements pyridines du ligand **L4-Et**, le solvant a également pu être aussi affiné. Le composé cristallise dans un groupe d'espace C2/c et présente comme formule brute : C₅₂H₃₆N₆O₁₀Zn₂.6DMF, et générale : (**L4-Et**)(BPDC)₂Zn₂.6DMF (**MOF2_Zn**) avec la formation de grille rhomboédrique¹⁸⁶ de côté 15.2 Å. La connectivité observée est analogue à celle qui a été décrite pour **MOF1_Co** (**Figure 78a&b**). Les dimères métalliques formés présentent une distance Zn-Zn de 2.9 Å et l'angle formé entre **L4-Et** et le paddle-wheel métallique (Zn-Zn-N) est égal à 177.25° (**Tableau 15 p.114**).

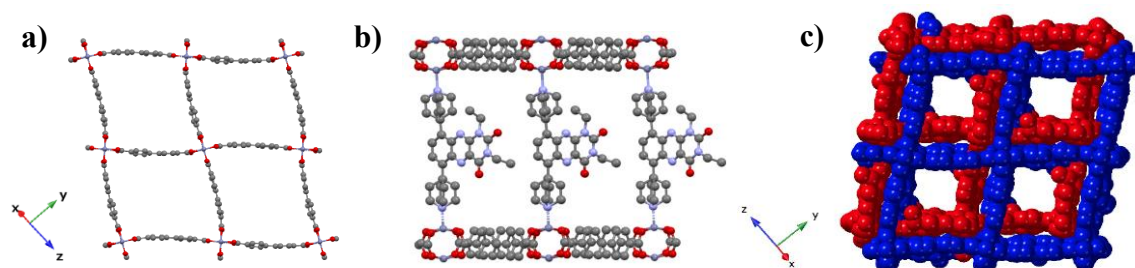
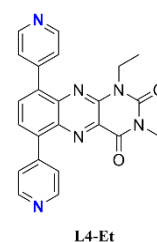


Figure 78 : Structure RX de **MOF2_Zn** avec différentes représentations : a) grille bidimensionnelle b) un réseau tridimensionnel dans le long de l'axe b c) la double interpénétration

L'interpénétration de deux réseaux est observée (**Figure 78c**). Dans le cristal, les canaux adoptent ainsi un diamètre d'environ 6 Å. Le phénomène d'interpénétration est ici guidé par un empilement π d'une distance de 3.368 Å entre le cœur alloxazine et les feuillets ZnBPDC.

L'isomorphisme des composés obtenus à partir de Co et Ni a été prouvé par mesures des paramètres de maille (**MOF2_Co** et **MOF2_Ni** (voir **Tables cristallographiques p.230**)) ainsi que par DRXP (incluant le composé Cu, **MOF2_Cu**), et ont confirmé l'isostructuralité des quatre échantillons polycristallins.

Des analyses par ATG (**p.210**) ont montré une perte de masse de 41% aux alentours de 160°C attestant d'une grande quantité de solvant (DMF et H₂O) encore présente dans la structure. De plus, ces mesures ont permis de confirmer des températures de dégradation élevées avec 390°C, 400°C, 395°C et 300°C, pour **MOF2_Co**, **MOF2_Ni**, **MOF2_Cu** et **MOF2_Zn** respectivement.

2. L4-C₄H₉ (MOF3)

En utilisant **L4-Et** dans les mêmes conditions, des monocristaux verts et jaunes en forme de plaquette à partir des sels de cobalt(II) et de zinc(II) respectivement, et des poudres microcristallines vertes à partir des sels de nickel(II) et de cuivre(II) ont été obtenus. Nous appellerons ces composés **MOF3_M**. La qualité et la taille des monocristaux obtenus n'ont cependant pas été suffisantes pour mener des études structurales par DRX. Cependant, les études par DRXP ont montré des diagrammes de diffraction similaires pour les quatre combinaisons, permettant d'attester d'un isomorphisme des structures cristallines quelle que soit la nature du métal utilisé (voir **partie expérimentale p.210**). Cependant certains pics de diffractions sont similaires à ceux de la série des **MOF1** et **MOF2** (**Figure 79**), il est alors raisonnable de penser qu'une isoréticularité avec **MOF1** (obtenu à partir de **L4-Me**) et **MOF2** (obtenu à partir de **L4-Et**) est présente dans les composés obtenus à partir de **L4-C₄H₉**. Seuls les diagrammes par DRXP des composés au zinc ont été comparés dans ce manuscrit car ils présentent la meilleure cristallinité mais des résultats similaires avec les autres métaux 3d employés dans ces travaux (Co^{II}, Cu^{II} et Ni^{II}) ont été observés.

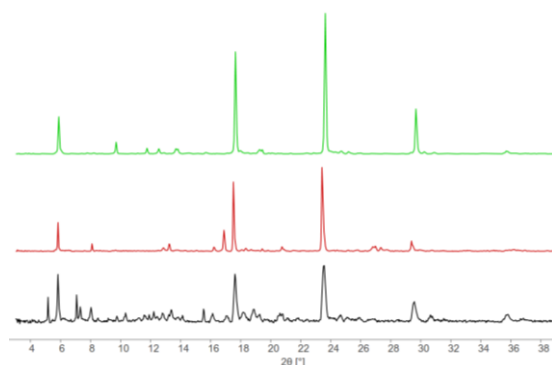
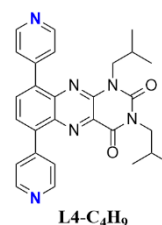


Figure 79 : Diagramme de diffraction des rayons X sur poudre expérimentaux de **MOF1_Zn** (en vert), **MOF2_Zn** (en rouge) et **MOF3_Zn** (en noir)

Aucune étude supplémentaire n'a été effectuée sur cette famille de composés, dû à un trop manque d'informations structurales les concernant.

3. L4-Bn (MOF4)

Enfin, des monocristaux verts foncés, verts clairs et jaunes en forme de plaquettes ont été obtenues à partir des sels de cobalt(II), de nickel(II) et de zinc(II) respectivement combinés à **L4-Bn**, et une poudre microcristalline verte à partir du sel de cuivre(II) a été obtenue (**voir partie expérimentale p.211**). Ces composés seront nommés **MOF4_M**. Des études par DRX sur les cristaux à base de cobalt ont été menées et une structure préliminaire a été résolue. La qualité des cristaux et leur faible pouvoir diffractant n'ont pas permis de résoudre sans ambiguïté la structure et un important désordre localisé sur les benzyles et le cœur alloxazine, présent sur deux positions dans l'espace, est observé. Les molécules de solvant n'ont pas pu être affinées au sein de la structure. Néanmoins le composé obtenu cristallise dans un groupe d'espace $C2/c$ avec comme formule brute $C_{62}H_{40}N_6O_{10}Co_2.nS$ ($S = \text{solvant}$) et comme formule générale **(L4-Bn)(BPDC) $_2$ Co $_2$.nS** (**MOF4_Co**, **Figure 80a**). La connectivité observée est analogue à celle qui a été décrite pour **MOF1_Co** (**Figure 80b**), présentant une morphologie rhomboédrique/carré déformé¹⁸⁶ de côté 15.2 Å. Les dimères métalliques présentent une distance de 2.6 Å entre les deux cations métalliques et forment un angle avec **L4-Bn**, Co-Co-N, égal à 179.72° (**Tableau 15 p.114**).

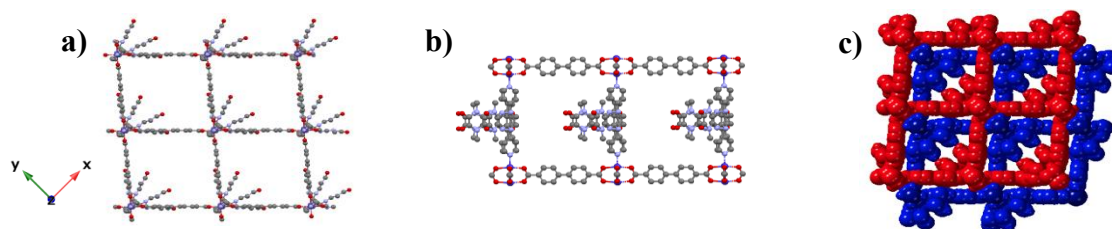


Figure 80 : Structure RX de **MOF4_Co** avec différentes représentations : a) grille bidimensionnelle dans le plan xOy b) un réseau tridimensionnel dans le long de l'axe b c) la double interpénétration

D'après les analyses DRX, le réseau possède des canaux d'un diamètre d'environ 15 Å, ce qui autorise l'interpénétration d'un second réseau (**Figure 80c**). Ce phénomène d'interpénétration aboutit alors à une structure avec des canaux d'un diamètre d'environ 11 Å.

L'isomorphisme des composés obtenus à partir de Co, Ni et Cu a été prouvé par mesures des paramètres de maille (**MOF4_Ni** et **MOF4_Zn** (**voir Tables cristallographiques p.230**)) ainsi que par DRXP (**MOF4_Cu**).

Par la suite, des études de stabilité ont montré par DRXP un déplacement des pics de diffraction lorsque la structure est activée, attestant d'un changement de morphologie organisée de la structure cristalline. Des études structurales par DRX, au synchrotron Soleil (Université Paris Saclay), ont été effectuées mettant en évidence une nouvelle topologie cristalline après désolvatation (**Figure 81**) (voir **Tables cristallographiques p.230**).

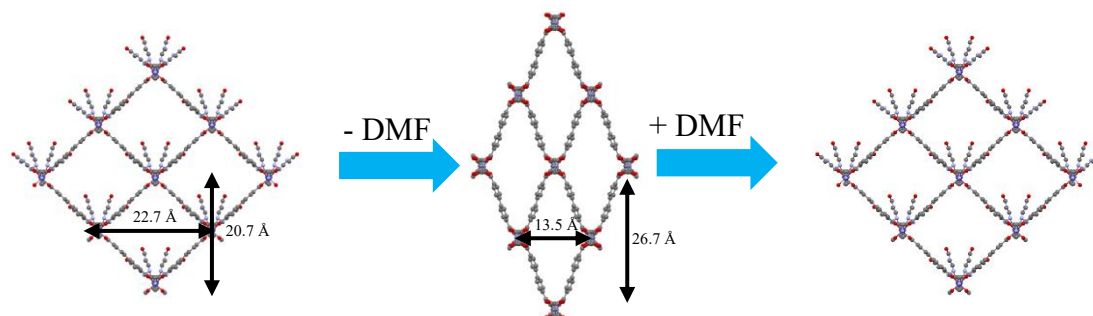


Figure 81 : Structure RX de **MOF4_Zn** avant activation (à gauche) après activation (au centre) après réinsertion du solvant dans les pores (à droite) avec les dimensions d'une taille de pore

Cette structure a pu être résolue avec beaucoup de désordre, néanmoins le squelette de l'architecture a pu être affiné, permettant de mettre en évidence la formation d'une nouvelle phase cristalline. Les feuillets 2D présentent un diamètre de pore de 13.5 Å. Ce diamètre plus petit est dû au retrait total des molécules de solvant présentes dans les canaux de la structure permettant d'accéder à une morphologie en « close gate ». Après avoir plongé ces mêmes cristaux dans une solution de DMF chauffée à 120°C, des études par DRXP ont montré des pics de diffraction similaires à ceux obtenus pour **MOF4_Zn** fraîchement préparé, attestant ainsi de la réversibilité du « close gate » en « open gate ». Ces études ont permis de mettre en évidence la capacité de respiration de **MOF4_Zn**. Cependant, les études correspondantes DRXP n'ont pas été effectuées.

Des mesures par ATG de **MOF4_Zn** fraîchement préparé ont une nouvelle fois attesté d'une perte de masse de 40% entre 100 et 200°C permettant de confirmer la présence de molécule de H₂O et DMF au sein de la structure (voir **partie expérimentale p.211**). Ces mêmes mesures ont été réalisées avec **MOF4_Zn** activé selon les conditions d'activation décrites en p.173 permettant d'attester de la formation d'un produit complètement sec. Les températures de dégradation des composés de la série **MOF4** sont à 405°C, 315°C, 440°C et 375°C pour les composés à base de cobalt, de cuivre, de nickel et de zinc respectivement, montrant une nouvelle fois que le composé contenant Ni(II) est plus stable thermiquement.

II.1.2. Combiné à NaphtDC : MOF6

Une seconde brique organique acide dicarboxylique commerciale, H_2 NaphtDC, a été utilisée. Elle présente une plus faible longueur que celle présentée par H_2 BPDC, utilisée précédemment (**Figure 72**). $M^{II}(\text{NO}_3)_2 \cdot xH_2O/H_2\text{NaphtDC}/L4\text{-Me}$ et ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) ont été combinés avec un ratio de 2/2/1 respectivement dans DMF à 120°C. Les combinaisons impliquant les sels de zinc(II), de cobalt(II) et de nickel(II) ont également permis de former des monocristaux jaunes, verts foncés et verts clairs respectivement, de qualité suffisante pour des études structurales par DRX. Une poudre microcristalline verte a été obtenue à partir du sel de cuivre(II). Cette nouvelle série de MOF 3D sera nommée **MOF6**. Le pouvoir diffractant des cristaux de cobalt analysés par DRX a été suffisant pour pouvoir résoudre la structure sans ambiguïté et affiner les molécules de solvant à l'intérieur de la structure cristalline. Ainsi **MOF6_Co** cristallise dans un groupe d'espace $P-1$ avec comme formule brute $C_{46}H_{28}N_6O_{10}Co_2.DMF$ et comme formule générale $(\text{NaphtDC})_2(L4\text{-Me})Co_2.DMF$ (**MOF6_Co**, **Figure 82a**). La connectivité observée est analogue à celle qui a été décrite pour **MOF1_Co** (**Figure 82b**). Le réseau 3D présente des dimères métalliques en forme de paddle-wheel d'une distance Co-Co de 2.7 Å. De plus, ce nœud métallique forme un angle d'une inclinaison de 171.86° avec le ligand **L4-Me** (Co-Co-N, **Tableau 15**). (**Figure 82c**).

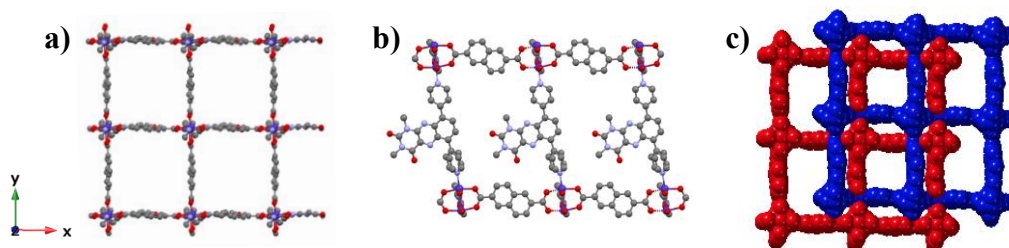
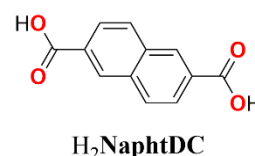


Figure 82 : Structure RX de **MOF6_Co** avec différentes représentations : a) grille bidimensionnelle dans le plan xOy b) un réseau tridimensionnel dans le long de l'axe b c) la double interpénétration

Le réseau possède des canaux d'un diamètre d'environ 13 Å, d'une morphologie carrée¹⁶⁴ de côté 13.1 Å. Le volume vide à l'intérieur de la structure autorise l'interpénétration d'un second réseau (**Figure 82d**). Les deux réseaux interagissent entre eux par interaction d'empilement π entre les cœurs alloxazine de chacun d'une distance de 3.823 Å. Dans le cristal, les canaux adoptent alors un diamètre d'environ 9 Å de diamètre.

L'isomorphisme de cette famille de composés **MOF6** a été montré par mesures des paramètres de maille par DRX (**MOF6_Ni** et **MOF6_Zn** (voir **Tables cristallographiques p.230**)) ainsi que par DRXP (incluant le composé Cu p.215).

Par ailleurs, les études par DRXP de ce composé ont montré un décalage des pics de diffraction après activation de **MOF6_Zn** (**Figure 83**) : ce décalage est dû à un changement de morphologie de pore dû à la désorption des molécules de solvant. Une fois réintroduit dans du solvant et chauffé, le diagramme de diffraction montre des pics aux mêmes angles que sur le diagramme du composé fraîchement préparé montrant ainsi la propriété respirante de ce MOF.

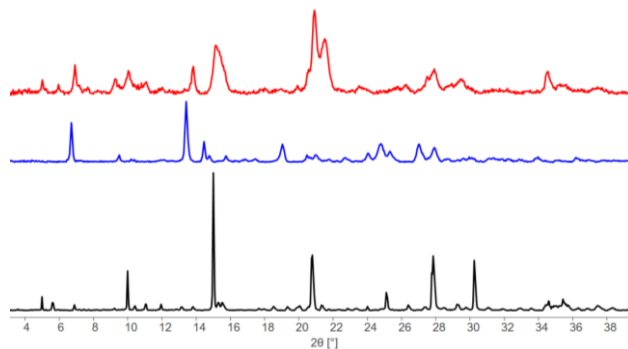


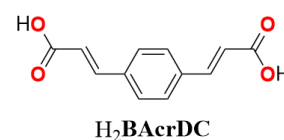
Figure 83 : Diagramme de poudre du **MOF6_Zn** comme synthétisé (en noir), après désorption des molécules de solvant (en bleu) et après resolvation dans du DMF pendant 24 heures

Les études par ATG ont montré une perte de 22% de masse aux alentours de 160°C, confirmant la présence de DMF dans la structure cristalline de **MOF6_M**. De plus, chaque composé présente une température de dégradation à 380°C, 420°C et 310°C pour **MOF6_Co/Zn**, **MOF6_Ni** et **MOF6_Cu** respectivement.

Des études BET ont été effectuées sur ces composés par des analyses d'isotherme d'adsorption de gaz et seront discutées au **Chapitre V** de ce manuscrit.

II.1.3. Combiné à BAcrDC : MOF7

L'introduction de brique organique plus flexible dans le feuillet a été envisagée, notamment par l'utilisation du ligand **H₂BAcrDC** (**Figure 72**). Une combinaison impliquant



$M^{II}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{BAcrDC} / \text{L4-Me}$ et ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) avec un ratio de 2/2/1 respectivement, dans DMF à 120°C a été effectuée. La combinaison à partir du sel de cobalt(II) et de zinc(II) a permis de former des monocristaux en forme de plaquettes vertes foncées et jaunes respectivement. Dans le cas des sels de cuivre(II) et de nickel(II), des poudres vertes microcristallines se sont formées. Cette famille sera nommée **MOF7** (voir **partie expérimentale p.216**). Les cristaux obtenus impliquant le sel de cobalt(II) sont de qualité suffisante pour résoudre la structure et affiner le solvant. Cependant un désordre important est observé sur l'atome de carbone des alcènes du ligand **BAcrDC**. Le composé cristallise dans un groupe d'espace *P*-1 avec comme formule brute $\text{C}_{46}\text{H}_{32}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{Co}_2\cdot\text{DMF}$ et comme formule

générale $(\text{BAcrDC})_2(\text{L4-Me})\text{Co}_2\cdot\text{DMF}$ (**MOF7_Co**, **Figure 84a**). La connectivité observée est analogue à celle qui a été décrite pour **MOF1_Co** (**Figure 84b**). Encore une fois la structure présente un paddle-wheel d'une distance métal-métal de 2.6 Å, caractéristique de ce nœud métallique à base de cobalt. De plus, l'angle Co-Co-N, formé par le centre métallique et le ligand **L4-Me** montre une inclinaison de 174.54° (**Tableau 15**).

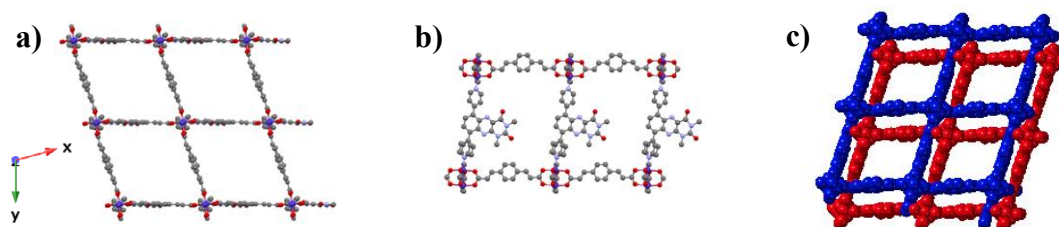


Figure 84 : Structure RX de **MOF7_Co** avec différentes représentations : a) grille bidimensionnelle dans le plan xOy b) un réseau tridimensionnel dans le long de l'axe b c) la double interpénétration

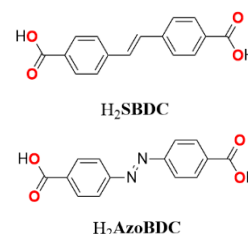
D'après les analyses DRX, le réseau possède des canaux d'un diamètre d'environ 13 Å en forme rhomboédrique/carré déformé¹⁸⁶ de côté 15.3 Å, ce qui autorise l'interpénétration d'un second réseau (**Figure 82d**). Les deux réseaux interagissent entre eux par interaction d'empilement π entre les cœurs alloxazine de chaque réseau d'une distance de 3.823 Å. Dans le cristal, les canaux adoptent alors un diamètre d'environ 9 Å.

Les études par ATG ont montré une perte de masse de 65% entre 60 et 200°C permettant d'attester la présence de grande quantité de molécules de DMF et d'H₂O au sein des pores de la structure. Chaque composé présente des températures de dégradation de 375°C, 400°C, 285°C et 390°C pour **MOF7_Co**, **MOF7_Ni**, **MOF7_Cu** et **MOF7_Zn** respectivement montrant que **MOF7_Ni** possède la plus grande stabilité thermique.

Des études BET ont été effectuées sur ce composé et seront discutées dans le **Chapitre V** de ce manuscrit.

II.1.4. L4-R combiné à AzoBDC et SBDC (R = Me ou Bn) (**MOF8-10**)

Les conditions sont les mêmes quelle que soit la nature du ligand utilisé : $\text{M}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, (M = Co, Ni, Cu, Zn) H₂AzoBDC (ou H₂SBDC) et L4-R (R = Me, Bn, **Figure 73**) dans DMF chauffé à 120°C (voir partie expérimentale p.217/219) avec un ratio de 2/2/1.



a) Avec **L4-Me** : **MOF8 (SBDC)** et **MOF9 (AzoBDC)**

Dans cette partie les combinaisons à partir du ligand **AzoBDC** et **SBDC** seront traitées simultanément par leur similarité de taille et d'angle de liaisons au niveau de la fonction azo et

éthylène. Chaque combinaison a permis de former des monocristaux dont un résumé des aspects physiques est présenté **Tableau 13**.

	Cobalt	Nickel	Cuivre	Zinc
SBDC	Vert	Vert clair	Vert clair	Jaune
AzoBDC	Vert	Vert clair	Gris	Orange

Tableau 13 : Tableau de l'aspect des cristaux obtenus selon la combinaison entre *AzoBDC/SBDC*, *L4-Me* et $M^{II}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$)

Deux structures ont été résolues pour la combinaison $\text{Zn}^{II}(\text{NO}_3)_2/\text{AzoBDC}/\text{L4-Me}$ et $\text{Co}^{II}(\text{NO}_3)_2/\text{SBDC}/\text{L4-Me}$, les composés cristallisent dans un groupe d'espace $P2_12_12_1$ et Cmcm respectivement. Le composé impliquant H_2SBDC possède un désordre localisé sur le cœur alloxazine ne permettant pas d'accéder à un faible facteur R et d'affiner le solvant dans la structure. Le faible pouvoir diffractant des cristaux à base d' H_2AzoBDC n'a pas permis non plus d'affiner les solvants au sein de la structure cristalline. Les structures obtenues ont comme formule brute $\text{C}_{50}\text{H}_{32}\text{N}_{10}\text{O}_{10}\text{Zn}_2 \cdot n\text{S}$ et $\text{C}_{54}\text{H}_{36}\text{N}_6\text{O}_{10}\text{Co}_2 \cdot n\text{S}$ ($\text{S} = \text{Solvant}$) et générale $(\text{SBDC})_2(\text{L4-Me})\text{Co}_2 \cdot n\text{S}$ (**MOF8_Co**, **Figure 85a**) et $(\text{AzoBDC})_2(\text{L4-Me})\text{Zn}_2 \cdot n\text{S}$ (**MOF9_Zn**, **Figure 85d**) respectivement. Pour les deux composés, la connectivité observée est analogue à celle qui a été décrite pour **MOF1_Co** (**Figure 85b&e**). Chacune de ces structures présente donc des nœuds métalliques en forme de paddle-wheel, d'une distance métal-métal de 2.6 et 2.9 Å pour **MOF8_Co** et **MOF9_Zn** respectivement. Les dimères de cation métallique présentent aussi un angle d'une inclinaison de 178.10° et 174.54° (M-M-N) respectivement avec le ligand **L4-Me** (**Tableau 15**).

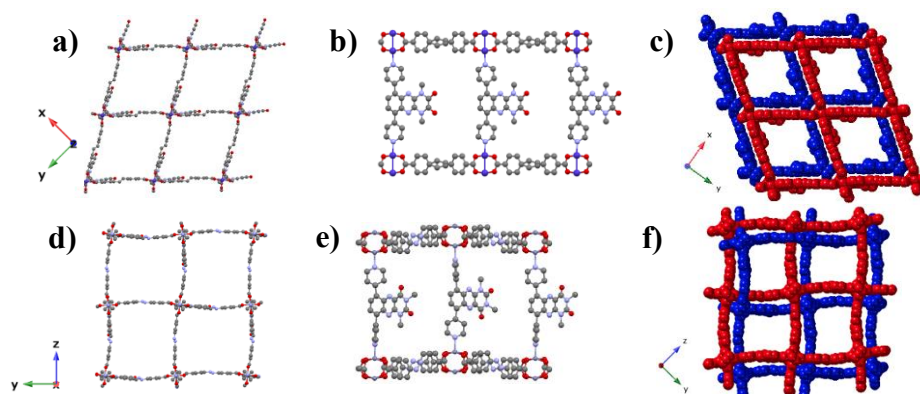


Figure 85 : Structures RX de **MOF8_Co** avec différentes représentations : a) grille bidimensionnelle dans le plan xOy b) un réseau tridimensionnel dans le long de l'axe b c) la double interpénétration et **MOF9_Zn** avec différentes représentations : d) grille bidimensionnelle dans le plan xOy e) un réseau tridimensionnel dans le long de l'axe b f) la double interpénétration

D'après les analyses DRX, chacun des réseaux possèdent des canaux d'un diamètre d'environ 18 Å de morphologie rhomboédrique/carrée déformée,¹⁸⁶ de 17.4 Å de côté, et carrée,

de 17.2 Å de côté, pour **MOF8** et **MOF9** respectivement. Le volume vide intrinsèque à la structure autorise l'interpénétration d'un second réseau (**Figure 85c&f**). Dans les deux cas, les réseaux interagissent entre eux par interaction d'empilement π entre le cœur alloxazine et le groupement azo et alcène d'une distance de 3.352 Å et 3.469 Å respectivement. Les différences perçues sur les deux structures cristallines se situent sur l'angle formé par les plans dans l'espace des groupements azo et éthylènes avec le plan formé par les paddle-wheel métallique de 0 et 60° respectivement.

Les études par DRXP montrent des diagrammes similaires pour les séries **MOF8** et **MOF9** attestant de leur isomorphisme (**voir partie expérimentale p.218-219**). De plus, des études DRX sur monocristal des cristaux obtenus à partir de combinaisons impliquant d'autres métaux ont montré des métriques similaires entre les deux réseaux (**voir Tables cristallographiques p.230**).

Les mesures thermogravimétriques sur ces composés ont montré une perte de masse de 50% entre 100°C et 200°C attestant de la présence de molécule de H₂O et DMF au sein des pores de la structures, de plus les composés ont des températures de dégradation répertoriées dans le **Tableau 14** montrant que **MOF8_Ni** et **MOF9_Ni** sont plus stables thermiquement. Enfin des études par mesure BET et d'adsorption de gaz ont été effectuées et seront discutées dans le **Chapitre V** de ce manuscrit.

Composés	T _{dégradation} (°C)	Composés	T _{dégradation} (°C)
MOF8_Co	415	MOF9_Co	385
MOF8_Ni	415	MOF9_Ni	400
MOF8_Cu	315	MOF9_Cu	310
MOF8_Zn	380	MOF9_Zn	385

Tableau 14 : Tableau récapitulatif des températures de dégradation des composés de la série **MOF8** et **MOF9**

b) Avec L4-Bn: MOF10

Dans les mêmes conditions, la combinaison de **L4-Bn** (**Figure 73**) avec des sels métalliques a permis de former des monocristaux de couleur marron, gris, vert et rouge à partir des sels de cobalt(II), de nickel(II), de cuivre(II) et de zinc(II) respectivement, de qualité suffisante pour des études par DRX (**voir partie expérimentale p.220**). Le pouvoir diffractant des cristaux analysés étant faible, la présence d'un désordre au niveau du cœur alloxazine et des benzyles est observé et le solvant n'a pas pu être affiné dans la structure. Néanmoins, une structure préliminaire, avec un composé cristallisant dans un groupe d'espace *C2/c* avec comme formule brute C₆₆H₄₄N₆O₁₀Zn₂.nS (S = solvant) et générale (**AzoBDC**)₂(**L4-Bn**)Zn₂.nS

(**MOF10_Zn**, **Figure 86a**) a été résolue. La connectivité observée est analogue à celle qui a été décrite pour **MOF1_Co** (**Figure 86b**). Cette structure, comme les 9 précédentes, présente des dimères de cations métalliques en forme de paddle-wheel avec une distance métal-métal de 2.9 Å avec un angle Zn-Zn-N de 179.84° avec le ligand **L4-Bn**. (**Tableau 15**).

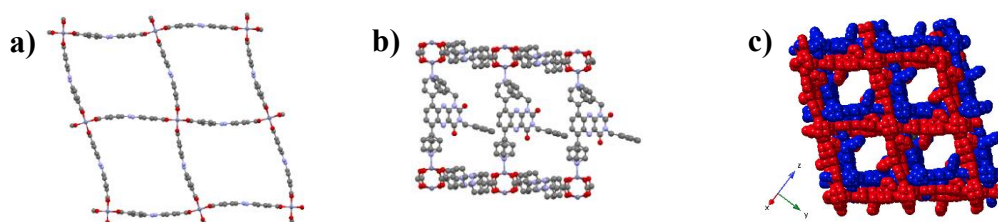


Figure 86 : Structures RX de **MOF10_Zn** avec différentes représentations : a) grille bidimensionnelle dans le plan xOy b) un réseau tridimensionnel dans le long de l'axe b c) la double interpénétration

D'après les analyses DRX, le réseau possède des canaux d'un diamètre d'environ 15 Å de morphologie rhomboédrique/carré déformé¹⁸⁶ de 17.0 Å de côté, ce qui autorise l'interpénétration d'un second réseau (**Figure 86c**). Les deux réseaux interagissent entre eux par interaction π -stacking entre le cœur alloxazine et le groupement azo d'une distance de 3.465 Å. Dans le cristal, les canaux adoptent alors un diamètre d'environ 11.5 Å.

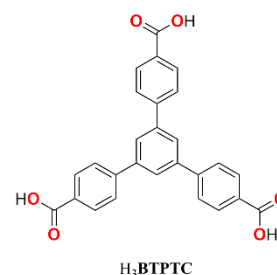
Il a été montré par DRX ainsi que par DRXP que les composés **MOF10_M** (M = Co, Ni, Zn et Cu) sont tous isostructuraux (**voir partie expérimentale p.221**).

Les études par ATG ont montré une perte de masse de 55% pour des températures comprises entre 60°C et 180°C attestant de la présence de molécules de solvant dans la structure (DMF et H₂O) et une dégradation des composés à 380°C ; 390°C, 320°C et 380°C pour **MOF10_Co**, **MOF10_Ni**, **MOF10_Cu** et **MOF10_Zn** respectivement.

Des études BET ont aussi été menées sur ces composés et seront discutées dans le **Chapitre V** de ce manuscrit.

II.1.5. Combiné à BTPTC : MOF11

La dernière combinaison impliquant la série de ligand **L4-R**, a pour but d'étudier l'influence de la tritopicté de L₁ sur la formation de MOFs « piliers » à partir de dérivés d'alloxazine. Ainsi une association avec Co^{II}(NO₃)₂.6H₂O/H₃BTTC/**L4-Me** présentant un ratio de 1/1/1 respectivement a permis l'obtention de deux types de monocristaux de morphologies différentes : en forme d'hexagones verts et de plaquettes bleues (**voir partie expérimentale p.222**). Des études structurales par DRX ont pu être menées sur les cristaux verts permettant de résoudre une structure tridimensionnelle, avec un composé cristallisant dans un groupe d'espace



Pbca qui sera nommé **MOF11**. Le pouvoir diffractant des cristaux étant assez élevé a permis d'affiner le solvant à l'intérieur de la structure cristalline et l'absence de désordre sur le cœur alloxazine a aussi été observé. La structure possède ainsi comme formule brute $C_{98}H_{62}N_{12}O_{16}Co_{3.n}S$ (S = solvant) et comme formule générale $(BTPTC)_2(L4-Me)_2Co_{3.n}S$ (**MOF11**, **Figure 87**). La structure présente ici un nœud métallique composé de trois cobalt(II). Parmi les trois cations cobalt(II), deux sont cristallographiquement indépendants : deux de ces trois cations sont coordonnés à deux ligands **L4-Me** et trois ligands carboxylate, le troisième ion métallique est, quant à lui, coordonné à quatre ligands carboxylates formant aussi le trimère métallique (**Figure 87c**). Chaque ligand carboxylate est coordonné à deux trimères métalliques permettant de créer un feuillet bidimensionnel de type d'nid d'abeille¹⁸⁷ (**Figure 87a**) et chaque ligand **L4-Me** est coordonné à deux nœuds métalliques jouant le rôle de pilier et permettant d'accéder à une structure tridimensionnelle de type « pilier » (**Figure 87b**) en accord avec un ratio de 3/2/2 de $Co^{II}/BTPTC/L4-Me$ respectivement. La sphère de coordination des centres métalliques est composée soit de six atomes d'oxygène provenant du **BTPTC**, soit de deux atomes d'azote provenant du ligand **L4-Me** et quatre atomes d'oxygène provenant du ligand **BTPTC**. Chacune de ces sphères de coordination permet au métal d'accéder à une géométrie octaédrique distordue (**Figure 87c**) de type O_6 et N_2O_4 .

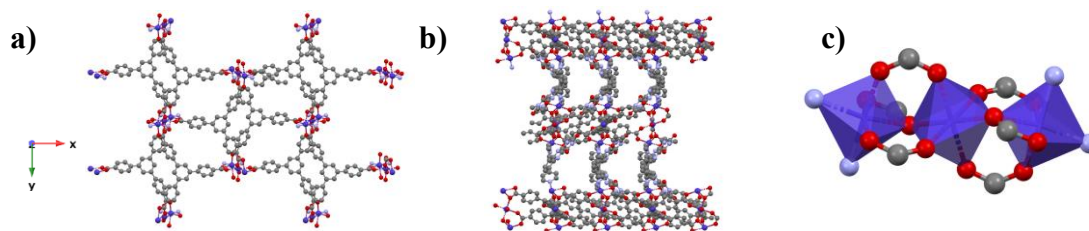
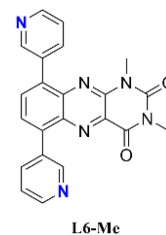


Figure 87 : Structures RX de **MOF11** avec différentes représentations : a) grille bidimensionnelle dans le plan xOy b) un réseau tridimensionnel dans le long de l'axe b c) le nœud métallique

La faible quantité de cristaux obtenue à chaque tentative de cristallisation n'a malheureusement pas permis de mener des études par DRXP, IR, BET ou encore ATG ne permettant pas d'étudier cette combinaison de manière approfondie.

II.2. Influence de la position des atomes d'azote sur le groupement pyridine sur la formation de MOFs « piliers »

Il sera traité dans cette partie les combinaisons à partir des ligands **L6-Me** et **L7** (**Figure 73**) présentant des angles de coordination de 120° par rapport au plan de l'alloxazine. Une coordination différente de celle observée avec les ligands de la famille **L4** : cela favorise la formation de nouvelles structures à partir de ligands commerciaux déjà utilisés précédemment (**H₂BPDC** et **H₂NaphtDC**). Pour les deux exemples présentés ici, les conditions de synthèse sont celles précédemment utilisées : $M^{II}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{L}_1/\text{L}_2$ dans DMF à 120°C (**voir partie expérimentale p.222/224**) avec un ratio de 2/2/1.



II.2.1. Combiné à BPDC : MOF12

Des monocristaux en forme de plaquettes jaunes de qualité suffisante pour des études structurales par DRX (**Figure 72**) ont été obtenus. Ces études ont permis de résoudre sans ambiguïté un composé cristallisant dans un groupe d'espace *P*-1 avec comme formule brute $\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_6\text{Co}_2 \cdot 5\text{DMF}$ et générale (**BPDC**)(**L6-Me**) $\text{Co}_2 \cdot 5\text{DMF}$ (**MOF12**). Chaque cation métallique est coordonné à trois ligands **BPDC** et deux ligands **L6-Me**, chaque **BPDC** est soit chélate deux cobalt(II) soit coordonné à quatre cobalt(II) permettant l'itération de feuillets de morphologie rhomboédrique/carrée déformée¹⁸⁶, de 19.5 Å de côté (**Figure 88a**), connecté par les ligands **L6-Me** et d'accéder aussi à une structure 3D (**Figure 88b**). Ce mode de coordination favorise un ratio de 1/1/1 ($\text{Co}^{II}/\text{BPDC}/\text{L6-Me}$), contrairement au ratio introduit dans le milieu réactionnel. Chaque métal possède ainsi dans sa sphère de coordination quatre atomes d'oxygène provenant des ligands **BPDC** et deux atomes d'azote provenant du ligand **L6-Me**, de type N_2O_4 avec une géométrie octaédrique (**Figure 88c**). Les dimères métalliques présentent une distance Co-Co de 4.2 Å entre les deux cations et l'angle de **L6-Me** avec le centre métallique de 23.34° raccourcit la distance entre les feuillets réduisant le volume vide présent dans la structure.

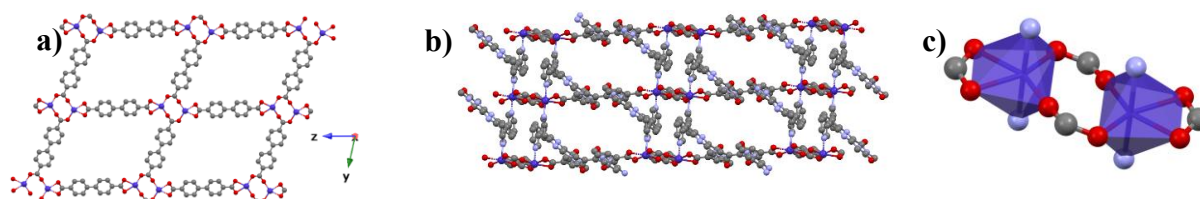
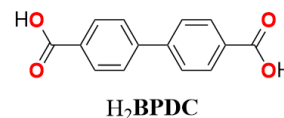


Figure 88 : Structures RX de **MOF12** avec différentes représentations : a) grille bidimensionnelle dans le plan yOz b) le réseau tridimensionnel c) le nœud métallique

Des études par ATG ont montré une perte de masse de 22% entre 100°C et 200°C correspondant au H₂O et DMF présents dans la structure cristalline du matériau. **MOF12** montre par ATG une dégradation de 380°C.

II.2.2. Combiné à NaphtDC : MOF13

Cette fois-ci un espaceur du ligand carboxylate plus court, H₂NaphtDC (**Figure 72**), a été utilisé. En combinant H₂NaphtDC, **L6-Me** et Zn^{II}(NO₃)₂.6H₂O, des monocristaux jaunes en forme d'aiguille de qualité suffisante pour des études structurales par DRX ont été obtenus. Ces analyses ont permis de résoudre la structure d'un composé cristallisant sans ambiguïté dans le groupe d'espace *P*-1 avec comme formule brute C₄₆H₂₈N₆O₁₀Zn₂.DMF et générale (NaphtDC)₂(L6-Me)Zn₂.DMF (**MOF13**). Un désordre est cependant observé sur les cœurs alloxazine avec une distribution de ½ sur deux orientations dans l'espace. Les cations métalliques sont coordonnés à trois ligands NaphtDC, dont deux jouant le rôle de pont entre deux centres métalliques, et un ligand L6-Me. Chaque ligand carboxylate est coordonné soit à deux centres métalliques soit à quatre cations métalliques formant ainsi un feuillet 2D en forme de carré¹⁸⁶ (**Figure 89a**), connecté par L6-Me pour former une structure 3D (**Figure 89b**). La sphère de coordination du métal est composée de trois atomes d'oxygène et d'un atome d'azote provenant de NaphtDC et de L6-Me respectivement, cet environnement permet à chaque atome de zinc(II) de présenter une géométrie tétraédrique de type NO₃ (**Figure 89c**). Les dimères métalliques d'une distance de 4.3 Å présentent un angle de 62.14° avec le ligand L6-Me.

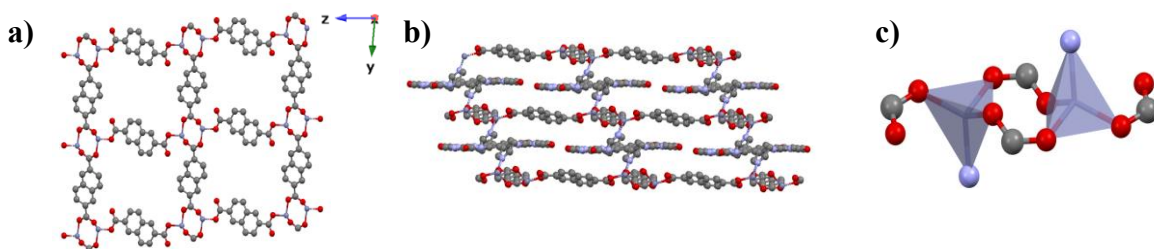
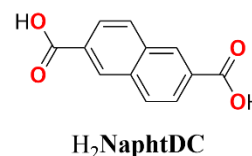


Figure 89 : Structures RX de **MOF13** avec différentes représentations : a) grille bidimensionnelle dans le plan yOz b) le réseau tridimensionnel c) le nœud métallique

La faible quantité de cristaux obtenue n'a pas permis de mener des études approfondies par ATG et BET.

La différence de géométrie notable des ions métalliques dans **MOF12** et **MOF13** influence entièrement la construction de la structure, la sphère de coordination octaédrique du cobalt(II) permet à deux ligand **L6-Me** de se coordonner et autorise donc la formation d'une structure à deux piliers. *A contrario* la sphère de coordination tétraédrique du zinc(II) ne permet

qu'à un seul ligand **L6-Me** de se coordonner et donc d'accéder à une structure avec un seul pilier (**Figure 90**). Cette différence de construction modifie grandement la rigidité du composé mais aussi le volume d'espace vide au sein de la structure. Dans le cas de **MOF12**, ce vide est recouvert par le cœur alloxazine à l'intérieur des pores, contrairement à **MOF13** qui permet à ce même cœur alloxazine une distribution dans l'espace de $\frac{1}{2}$ sur deux positions dans l'espace, permettant la présence d'un plus grand espace vide au sein de la structure.

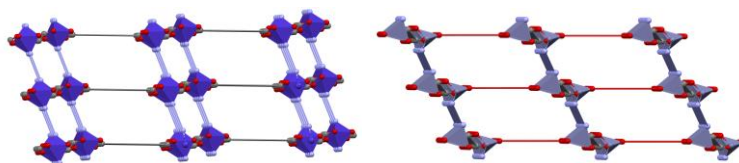


Figure 90 : Structure RX simplifiée de **MOF 12** (à gauche) et de **MOF13** (à droite) mettant en évidence la formation d'une structure avec « un seul pilier » et d'une structure avec « double pilier »

II.3. À partir de L7, ligand N-donneur alloxazine, « pilier », combiné à BPDC MOF14

La dernière partie de la formation de MOFs piliers à partir d'un seul ligand dérivé d'alloxazine s'intéresse à la combinaison de H_2BPDC avec **L7** (**Figure 72**), et $Co^{II}(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ dans DMF à $120^\circ C$ avec un ratio de 2/2/1 (voir partie expérimentale p.225). Cette combinaison a permis la formation de monocristaux jaunes en forme d'aiguille de qualité suffisante pour des études structurales par DRX. De manière surprenante, la connectivité observée est la même que celle observée pour **MOF12** (voir Tables cristallographique p.230). Ce composé cristallise donc dans un groupe d'espace $P-1$ avec comme formule brute $C_{34}H_{22}N_6O_6Co \cdot DMF$ et générale $(BPDC)(L7)Co \cdot DMF$ (**MOF14**). Les dimères métalliques présentent une distance de 4.2 Å (**Figure 91c**). L'angle de **L6-Me** avec le centre métallique de 23.34° raccourcit la distance entre les feuillets (**Figure 91a**) réduisant le volume vide à l'intérieur de la structure (**Figure 91b**).

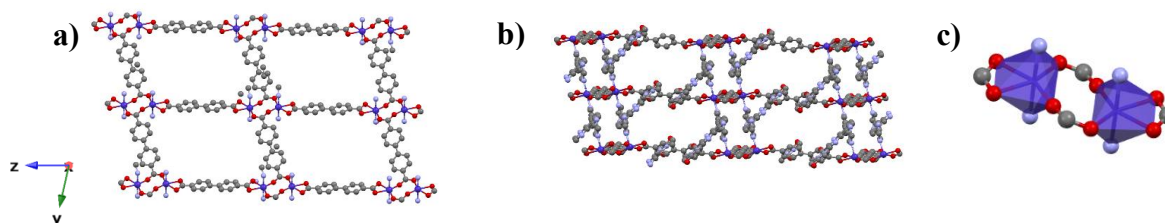
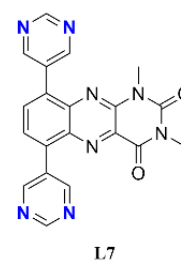


Figure 91 : Structures RX de **MOF14** avec différentes représentations : a) grille bidimensionnelle dans le plan yOz b) le réseau tridimensionnel c) le nœud métallique

La structure présente une faible porosité apparente dû à l'angle de coordination de 23.91° que forme **L7** avec le feuillet carboxylate rapprochant les feuillets et réduisant ainsi le

diamètre des pores. Les mesures par DRXP ont montré des phases similaires avec le diffractogramme simulé malgré la disparition des pics à bas téta permettant d'attester la présence du composé au sein de la poudre obtenue.

Des analyses par ATG de ce composé ont été menées montrant une perte de masse de 21% entre 100 et 160°C attestant de la présence de molécule d'eau et de DMF présent dans la structure. **MOF14** présente aussi une température de dégradation à 380°C.

II.4. À partir de **L1-Me**, ligand dicarboxylique-alloxazine, formant l'entité 2D, **MOF15**

La combinaison qui met en jeu un seul ligand contenant le cœur alloxazine, implique cette fois-ci $\text{Co}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{L1-Me} / \text{EtBpyr}$ avec comme ratio 2/2/1 respectivement dans DMF à 120°C (voir **partie expérimentale p.226**). Des monocristaux verts en forme de plaquettes de qualité suffisante pour des études structurales par DRX se sont formés. Les études structurales ont permis de résoudre la structure d'un composé cristallisant dans le groupe d'espace $C2/c$ et d'affiner les molécules de solvant présentes au sein de la maille, cependant un désordre est observé sur les liaisons C=O et N-Me du cœur alloxazine. La structure ainsi obtenue possède comme formule brute $\text{C}_{64}\text{H}_{42}\text{N}_{10}\text{O}_{12}\text{Co}_{2.1,5}\text{DMF}$ et comme formule générale **(L1-Me)₂(EtBpyr)Co_{2.1,5}DMF (MOF15, Figure 92a)**. La connectivité observée est analogue à celle qui a été décrite pour **MOF1_Co (Figure 92b)**. La structure présente donc un dimère métallique en forme de paddle-wheel avec une distance métal-métal de 2.7 Å. Le centre métallique forme un angle avec le ligand **EtBpyr**, Co-Co-N, de 179.62°. (**Tableau 15**)

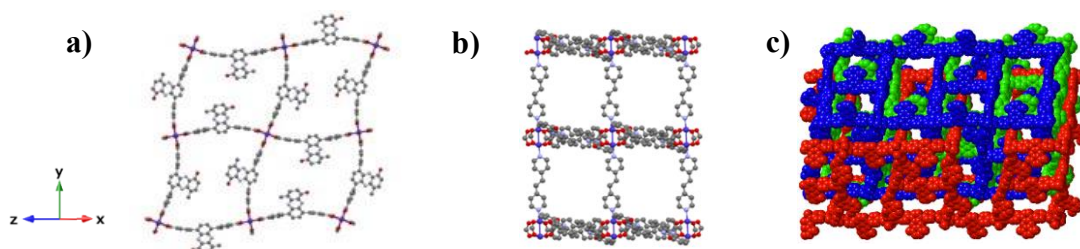
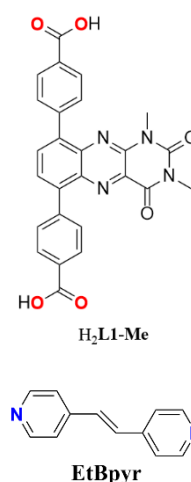


Figure 92 : Structures RX de **MOF15** avec différentes représentations : a) grille bidimensionnelle b) un réseau tridimensionnel dans le long de l'axe b c) la triple interpénétration

L'analyse de cette structure permet de déterminer que le réseau 2D possède des canaux, de forme rhomboédrique/carré déformé¹⁸⁶ de 19.4 Å de côté, d'un diamètre d'environ 14 Å. Le vide observé et la taille de canaux autorisent la présence d'une triple interpénétration au sein de

la structure cristalline (**Figure 92c**) rendant ainsi le composé peu poreux. Ces trois réseaux interagissent entre eux par empilement π d'une distance de 3.469 Å entre les cœurs alloxazines et les cœurs aromatiques présents sur les feuillets bidimensionnels. Ces interactions contraignent le cœur alloxazine, initialement plan, à adopter un angle de torsion de 12.86°.

La faible quantité de cristaux obtenue pour cette combinaison n'a malheureusement pas permis de mener des études structurales plus approfondies notamment par ATG, IR et DRXP.

II.5. Conclusion de partie

Pour la formation de MOFs piliers, il est intéressant de noter que le système alloxazine peut être situé soit sur L_1 (formation du feuillet 2D) soit sur L_2 (piliers qui vont connecter les feuillets 2D). Ainsi 15 nouvelles familles de MOFs dits « piliers » ont été discutées. Cependant, un total de 42 composés a été cristallisé, où la présence du ligand dérivé d'alloxazine a été prouvée.

Composés	α , Angle paddle-wheel M-M-N (°)	Distance M-M paddle-wheel (Å)	Côté carré de l'entité 2D formée (Å)
MOF1	M = Co, $\alpha = 162.38$	2.702	15.2
MOF2	M = Zn, $\alpha = 177.25$	2.925	15.2
MOF3	Ø	Ø	Ø
MOF4	M = Co, $\alpha = 179.72$	2.614	15.2
MOF5	M = Zn, $\alpha = 174.74$	2.928	15.5
MOF6	M = Co, $\alpha = 171.86$	2.677	13.1
MOF7	M = Co, $\alpha = 174.54$	2.633	15.3
MOF8	M = Co, $\alpha = 174.54$	2.604	17.4
MOF9	M = Zn, $\alpha = 178.10$	2.902	17.2
MOF10	M = Zn, $\alpha = 179.84$	2.918	17.0
MOF15	M = Co, $\alpha = 179.62$	2.635	19.4

Tableau 15 : Tableau des angles formés par le paddle-wheel et le ligand pilier (M-M-N) et le diamètre de porosité apparente pour **MOF1-10 & MOF15**

Par étude structurale, il a été montré que le solvant utilisé dans la synthèse influence la dimensionnalité du MOF synthétisé par comparaison avec **MOF1** et **MOF5**. Par la suite les études menées sur l'influence de l'encombrement des chaînes alkyles fonctionnalisant les atomes d'azote en position 1 et 3 du cœur alloxazine sur la formation de MOFs montrent que plus le groupement est encombrant, plus l'angle entre le paddle-wheel métallique et le ligand pilier (M-M-N) est grand (**Tableau 15**) permettant de présenter un plus grand volume au sein de la structure. De plus, l'influence de la taille de l'espaceur entre les sites de coordination des ligands L_1 a été étudiée. Il a pu être montré que des cristaux n'ont pu être obtenus que pour une taille d'espaceur limite de 15.5 Å, relative à la taille du ligand **L1-Me** impliqué dans la

formation de **MOF15**. Il est à noter que l'estimation du vide de ces composés *via* « Platon²⁷ » sera donnée au **Chapitre V**.

		L1 , formant les entités bidimensionnelles						
		L1-Me	BPDC	NaphtDC	BAcrDC	SBDC	AzoBDC	BTPTC
L2 , connectant les	EtBpyr	MOF15						
	L4-Me		MOF1 MOF5	MOF6	MOF7	MOF8	MOF9	MOF11
	L4-Et		MOF2					
	L4-C₄H₉		MOF3					
	L4-Bn		MOF4				MOF10	
	L6-Me		MOF12	MOF13				
	L7		MOF14					

Tableau 16 : Résumé des combinaisons effectuées dans la partie II

Par ailleurs, la présence de systèmes interpénétrés a été mise en évidence notamment pour les structures présentant (i) des nœuds métalliques en forme de paddle-wheel et (ii) des piliers linéaires. Ce phénomène d'interpénétration a notamment été favorisé par la présence du cœur alloxazine, permettant d'induire des interactions d'empilement π avec d'autres groupements aromatiques des différents réseaux. Cette communication interréseau a permis d'atteindre un degré triplement interpénétré dans les structures tridimensionnelles (**MOF15**), dans la majorité des cas, la structure cristalline ne présente seulement qu'une double interpénétration (**MOF1-10**) et où subsistent les canaux.

Dans le cas où les ligands piliers ne sont pas linéaires (**L6-Me** et **L7**) par rapport au cœur alloxazine, la formation de structures possédant un seul réseau mono- ou bi-pilier selon le cation métallique a été observée (**MOF12** et **MOF13**). Cet agencement réduit drastiquement le volume vide à l'intérieur de la structure mais aussi la taille des pores apparents. Il a été montré aussi que le nombre de sites de coordination n'importait peu dans l'interconnexion des entités bidimensionnelles (**MOF12** et **MOF14**).

Dans la suite de ce chapitre, il sera discuté de la formation de MOFs piliers à partir, cette fois-ci, de deux ligands dérivés d'alloxazine pour attester d'un plus grand nombre d'entités redox actives au sein de la structure.

III – Synthèse de MOFs « piliers » à partir de deux ligands dérivés d'alloxazine

Dans cette partie, la qualité des cristaux formés ne s'est pas avérée être suffisante pour une résolution aboutie de la structure formée. Cependant les parties principales du squelette carboné du polymère de coordination formé ont été résolues permettant de décrire structuralement le composé formé.

III.1. Combinaison de L1-Me et L4-Me : MOF16

Dans cette partie, la combinaison de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /H₂L1-Me/L4-Me avec un ratio de 2/2/1 respectivement dans DMF à 120°C a permis de former des monocristaux verts en forme de plaquette de qualité suffisante pour des études structurales par DRX (voir **partie expérimentale p.227**). Un squelette a pu être mis en évidence. Un composé cristallisant dans le groupe d'espace *Cm* avec comme formule brute $\text{C}_{74}\text{H}_{48}\text{N}_{14}\text{O}_{14}\text{Co}_2 \cdot n\text{S}$ (S = solvant) et générale $(\text{L1-Me})_2(\text{L4-Me})\text{Co}_2 \cdot n\text{S}$ (**MOF16**) de stoechiométrie 2/2/1, en accord avec le ratio des composants introduit dans le pilulier en début de réaction, est formé. La connectivité est analogue à celle observée pour **MOF1** (**Figure 93a**). Cette structure présente un dimère métallique en forme de paddle-wheel avec une distance Co-Co de 2.6 Å, qui forme un angle avec le ligand EtBpyr, Co-Co-N (**Figure 93b**), ayant une inclinaison de 177.48° (**Tableau 15**).

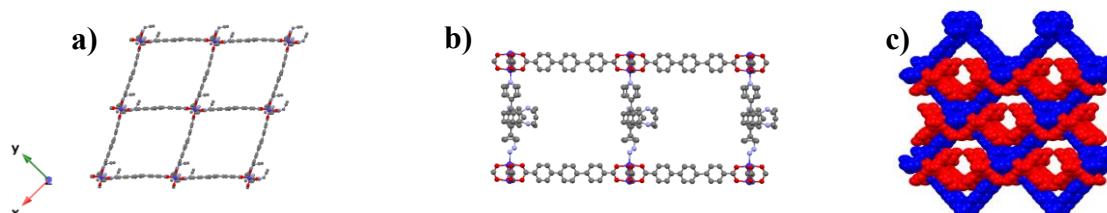


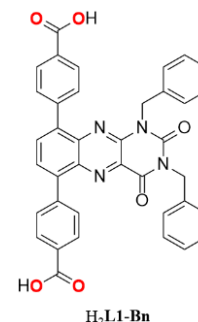
Figure 93 : Structures RX de **MOF16** avec différentes représentations : a) grille bidimensionnelle dans le plan xOy b) un réseau tridimensionnel dans le long de l'axe b c) la double interpénétration

Le réseau 2D, en forme de grille rhomboédrique/carrée déformée¹⁸⁶ de 19.5 Å de côté, possède des canaux d'un diamètre d'environ 18 Å. La présence de pores aussi grands et le volume vide conséquent à l'intérieur de la structure autorise l'interpénétration d'un second réseau (**Figure 93c**) guidé par l'interaction d'empilement π d'un grand nombre de groupement aromatique au sein de la structure cristalline. Cependant la résolution partielle de la structure n'a pas pu montrer la totalité de l'interpénétration du deuxième réseau dans la structure, seulement l'emplacement des atomes qui interagissent avec le premier réseau a pu être déterminé.

En raison de la faible stabilité de la structure, des études par ATG et BET n'ont pas été effectuées.

III.2. Combinaison de L1-Bn et L4-Me : MOF17

Pour conclure cette série de MOFs, la combinaison entre $\text{Zn}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{H}_2\text{L1-Bn} / \text{L4-Me}$ avec un ratio de 2/2/1 respectivement dans DMF à 120°C a permis de former des monocristaux jaunes en forme de plaquettes. La résolution partielle de la structure a permis de mettre en évidence la formation d'un réseau tridimensionnel dans un groupe d'espace *Pm* avec comme formule brute $\text{C}_{110}\text{H}_{72}\text{N}_{14}\text{O}_{14}\text{Zn}_2 \cdot n\text{S}$ (S = solvant) et générale $(\text{L1-Bn})_2(\text{L4-Me})\text{Zn}_2 \cdot n\text{S}$ (**MOF17**) (voir partie expérimentale p.228). Cette structure tridimensionnelle dont la connectivité est analogue à celle de **MOF1**, présente des dimères métalliques en forme de paddle-wheel avec une distance de 2.9 Å entre les deux cations. De plus, ce nœud métallique forme un angle Zn-Zn-N avec le ligand **L4-Me** montre une inclinaison de 178.30°.



Il a été observé la formation de canaux d'un diamètre de 19 Å présents dans la grille 2D, de morphologie rhomboédrique/carrée déformée de 19.5 Å de côté. La faible qualité de la résolution de la structure ne permet pas d'attester de la présence de l'interpénétration d'un autre réseau à l'intérieur de la structure. Cependant il est à noter qu'un diamètre de pore est plus élevé dans ce cas-ci que pour **MOF16** (19 Å contre 18 Å). Cela peut être expliqué par la différence de l'angle formé avec le paddle-wheel métallique et le ligand pilier (178.3° pour **MOF17** et 177.48° pour **MOF16**) même si ces analyses doivent être modulées au vu de la faible résolution de la structure.

Au vu de l'ambiguïté sur l'architecture du composé, aucune caractérisation supplémentaire notamment par ATG ou BET n'a été menée.

IV – Conclusion du chapitre

En conclusion de ce chapitre, la formation d'un total de 47 nouveaux MOFs piliers incorporant le motif alloxazine, dont 36 (parmi lesquelles des séries sont isostructurales) ayant leur structure résolue sans ambiguïté a été discutée. Ces structures peuvent être rangées en trois familles isoréticulaires.

La première implique des ligands ditopiques linéaires que cela soit dans le pilier ou bien dans le feuillet permettant la formation de nœud métallique en forme de paddle-wheel. La morphologie carrée/rhomboédrique (**Figure 94a-b**) des pores dans les différents réseaux

autorise la présence d'une double voir d'une triple interpénétration (**MOF15**) dans la structure cristalline. Celle-ci est guidée par des interactions supramoléculaires de type empilement π localisées entre le cœur alloxazine et les parties aromatiques des autres réseaux. Des études structurales notamment sur **MOF4_Zn** ont montré un changement de topologie réversible lors du retrait des molécules de solvant dans la structure cristalline. Ce phénomène de respiration a aussi pu être mis en évidence pour **MOF6_Zn** par DRXP, montrant un processus à mémoire de forme. Par la suite l'encombrement présent sur le cœur alloxazine dans la structure (**MOF1-4**) a montré une influence sur l'angle d'inclinaison du paddle-wheel métallique avec le ligand pilier, plus l'encombrement est important plus l'inclinaison se rapproche de 180° . Enfin, des études sur le mécanisme de formation du composé ont pu être observées par introduction d'un excès d'eau dans le milieu et la formation d'un composé bidimensionnel (**MOF5**). La présence de ce grand nombre de structure a permis de montrer que la largeur de pore est guidée par la taille de l'espaceur des ligands carboxylate impliqués dans le feuillet, plus cet espaceur est grand, plus la largeur de pore sera grande. Dans cette famille plus particulièrement, il a été montré par DRX et DRXP que chaque combinaison de mêmes ligands aboutit à un isomorphisme selon la nature du métal utilisé. Cependant la présence d'impuretés dans la formation du composé au cuivre a systématiquement été observée. De plus, les études ATG ont montré que pour chaque série de MOFs le composé élaboré à partir de Ni(II) présentait la meilleure stabilité thermique.

La seconde famille isoréticulaire présente cette-fois ci un composé tridimensionnel non poreux à partir d'un ligand tritopique carboxylate montrant une grille bidimensionnelle en nid d'abeille (**Figure 94c**) et des trimères métalliques en guise de nœud (**MOF11**).

Enfin la dernière famille de MOFs piliers (**MOF12-14**) obtenue présente quant à elle un ligand pilier non linéaire par rapport au centre redox actif. Cela permet alors la formation de structure tridimensionnelle non-interpénétrée avec un plus petit volume vide présentant des feuillets bidimensionnels carrés/rhombodriques avec des dimères métalliques. Il a été montré que selon la nature du métal impliqué, la structure est en « double pilier » dans le cas du cobalt(II) présentant une sphère de coordination préférentielle octaédrique ou en « mono pilier » dans le cas du zinc(II) présentant une sphère de coordination préférentielle tétraédrique.

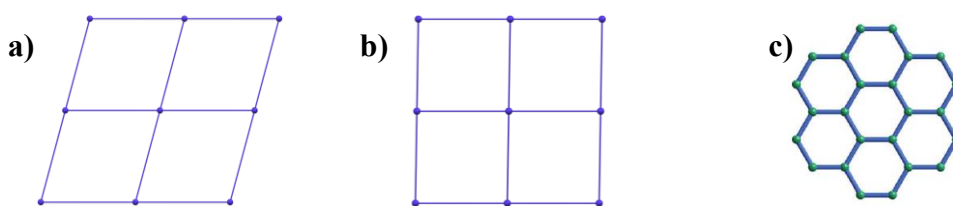


Figure 94 : Schéma des morphologies simplifiées des feuillets bidimensionnels formés par les trois familles de MOFs « piliers » obtenus à partir de ligands dérivés d'alloxazine avec a) rhomboédrique, b) carré et c) nid d'abeille

Ce chapitre de thèse a permis d'observer toute la diversité de matériaux 3D accessibles à partir ligands dérivés du motif alloxazine et les caractéristiques observées systématiquement par la présence de celui-ci (empilement π). Dans la suite du manuscrit les propriétés de certains MOFs formés dans ce chapitre et le chapitre précédent seront étudiés par adsorption de gaz et en électrochimie à l'état solide.

Chapitre V : Applications des MOFs redox à partir de ligands dérivés d'alloxazine

Dans ce dernier chapitre, diverses applications des MOFs synthétisés et caractérisés précédemment (**Chapitre III** et **Chapitre IV**) vont être traitées. Parmi les différentes applications mentionnées, deux seront étudiées et justifiées ci-dessous: (i) l'adsorption de gaz et (ii) le comportement électrochimique à l'état solide.

I - Adsorption de gaz

Comme mentionné en introduction, les MOFs sont très souvent impliqués dans l'adsorption sélective de gaz permettant de le stocker ou bien de le séparer, selon les affinités avec la surface du matériau.^{136,188,189,190}

D'après les études cristallographiques, les MOFs caractérisés d'un point de vue structural dans ce travail présentent une porosité « apparente », et des études BET par isotherme d'adsorption de N₂ permettent à la fois de mesurer la surface spécifique du matériau mais aussi d'estimer la taille des pores. Par la suite, la surface spécifique peut aussi être calculée par isotherme d'adsorption de molécules plus polaires comme CO₂.

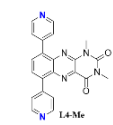
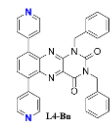
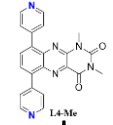
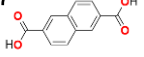
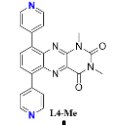
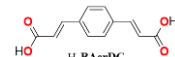
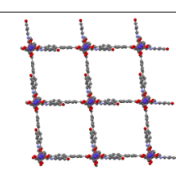
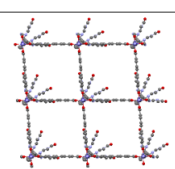
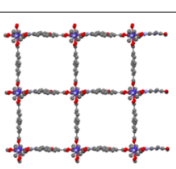
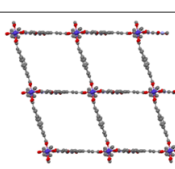
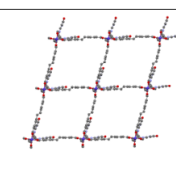
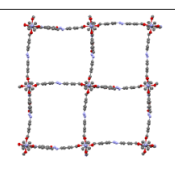
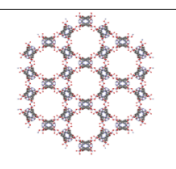
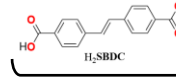
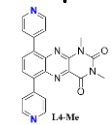
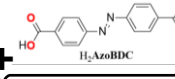
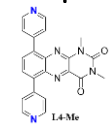
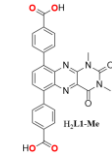
	  MOF1	  MOF4	  MOF6	  MOF7
Structure				
	MOF8	MOF9	CP5	
Structure				
	 	 		

Tableau 17 : Série des MOFs étudiés dans ce chapitre et récapitulatif des ligands impliqués pour leur formation

Ainsi ces deux analyses ont pu être menées sur les séries **MOF1**, **MOF4**, **MOF6**, **MOF7**, **MOF8**, **MOF9** et **CP5** (**Tableau 17**) présentées dans les **Chapitres III** et **IV**. Sur ces séries, cette étude permettra d'étudier s'il existe une influence de : (i) la présence d'un seul ou deux (MOFs « piliers ») ligands organiques dans la construction du MOF (**CP5**) ; (ii) la présence de groupements plus ou moins encombrants sur le motif alloxazine du ligand formant les MOFs « piliers » (**MOF1** et **MOF4**) ; (iii) la taille du *linker* carboxylate (L_1) dans les MOFs « piliers » (**MOF1/4**, **MOF6**, **MOF7** et **MOF8/9**) et (iv) la nature du métal utilisé, sur les capacités à adsorber des gaz.

Pour mener à bien ces études physico-chimiques, une activation du composé doit être effectuée au préalable, il s'agit de la désorption totale des molécules de solvant encore présentes dans les pores de la structure par chauffage sous vide. Dans les travaux de cette thèse, deux méthodes d'activation ont été utilisées et discutées en **partie expérimentale p.172** : l'activation **forte** (sous vide avec un chauffage de 160°C) et l'activation **douce** (après un échange de solvant avec acétonitrile, sous vide et chauffé à 90°C). Ces conditions ont été choisies au vu d'une température de dégradation, des composés étudiés, inférieure à 300°C.

Les résultats seront résumés en conclusion de cette partie dans les **Tableau 20** et **21**, et la présentation des résultats commencera par le composé dont la synthèse n'implique qu'un seul ligand (**CP5**), puis les résultats des MOFs « piliers » seront traités.

I.1. Adsorption de N₂ avec CP5

Le seul composé pour lequel la synthèse n'implique qu'un seul ligand dont les mesures d'adsorption de gaz ont été effectuées est **CP5** (**Tableau 17**). La courbe d'adsorption présente un certain volume de N_{2(g)} adsorbé à basse pression puis un plateau est visible à une pression de 0.42 bar. À 0.43 bar le volume de gaz adsorbé augmente encore avant d'atteindre un plateau jusqu'à la fin de l'analyse. Lors de l'adsorption, le plateau cette fois-ci s'étend jusqu'à 0.42 bar permettant d'observer une hystérèse.

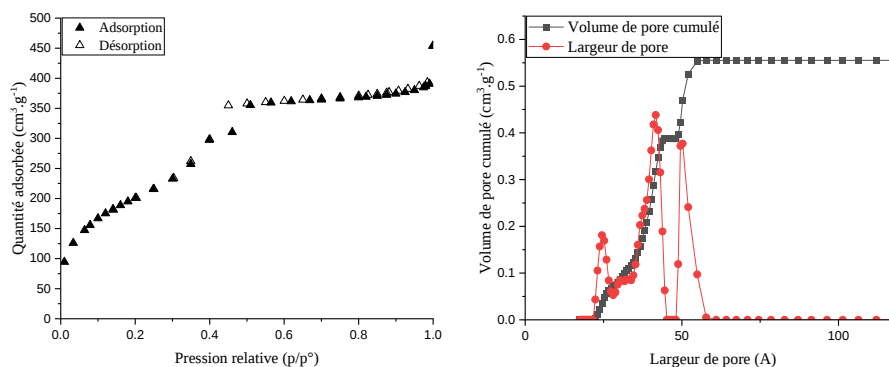


Figure 95 : Courbes d'isotherme d'adsorption/désorption de N_2 à 77K (à gauche) et de la distribution du volume de gaz adsorbé selon la largeur de pores (à droite) de **CP5**

Cette hystérèse peut provenir d'un phénomène de cavitation de molécules de gaz à la surface du composé. Usuellement, lors de la désorption, les molécules de gaz se retirent les unes après les autres depuis l'extérieur du pore pour finir par l'intérieur de celui-ci. Dans ce cas de figure, il est possible que les molécules adsorbées se retirent d'abord à l'intérieur du pore, laissant une fine couche sur les parois de la structure qui ne seront désorbées qu'à plus basse pression (**Figure 96**), comme il peut être observé sur la courbe de désorption. Enfin ce phénomène est caractéristique des molécules de N_2 survenant généralement entre 0.42 et 0.46 bar.¹⁹¹ D'autres hypothèses pourraient également être envisagées.

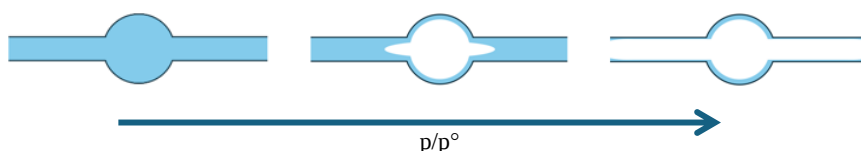


Figure 96 : Schéma du processus de cavitation avec en bleu N_2 adsorbé à la surface du matériau

Les estimations de la surface spécifique (SA) de ce matériau ont montré que **CP5** possède une surface spécifique de $747.7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Le traitement des courbes montre une estimation, par modélisation, de plusieurs tailles de pore estimées à 24.6, 41.7 et 50.1 Å. La distribution de ces diamètres de pore selon la pression, montre un composé présentant une microporosité à basse pression et une mésoporosité à environ 0.42 bar (**Figure 95**). Ces valeurs ne sont pas en accord avec la valeur déduite de la structure obtenue par DRX présentant un diamètre de pore de 8.4 Å. Néanmoins, elles pourraient suggérer qu'il coexisterait dans le composé cristallisé, deux phases cristallines différentes, une triplement interpénétrée qui a été analysée par DRX et une autre, majoritaire, dans le cas des études par BET, ne possédant qu'un seul réseau dans sa structure cristalline.

I.2. Adsorption de N₂ avec les séries MOF1 et MOF4

L'allure des courbes d'isotherme d'adsorption de Langmuir de N_{2(g)} montrent, pour chaque composé, que le volume de gaz adsorbé à basse pression augmente très rapidement puis ralentit lorsque la pression augmente (**Figure 97**).

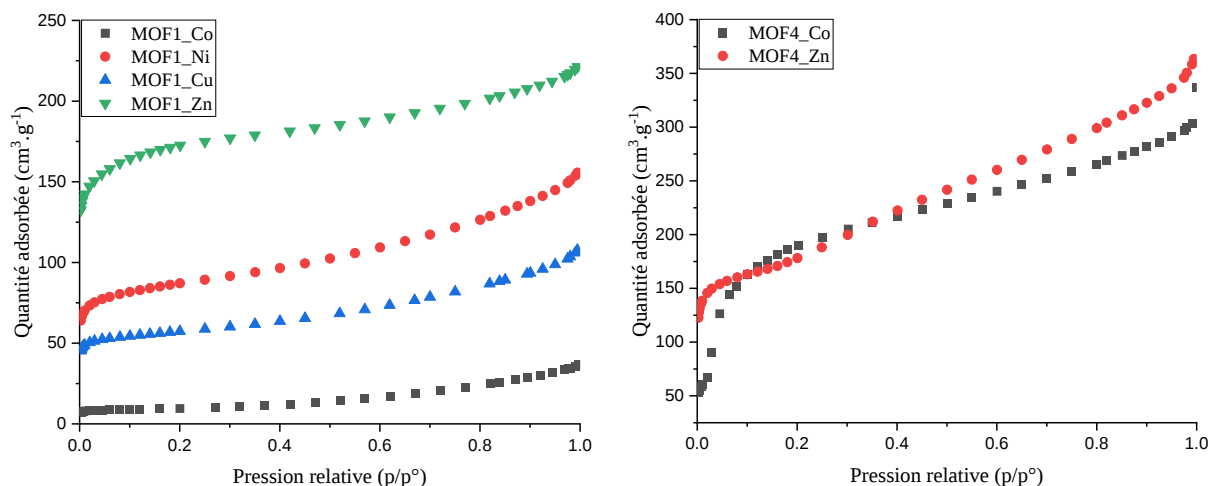


Figure 97 : Courbes d'isothermes d'adsorption de N₂ à 77K pour la série **MOF1** (à gauche) et **MOF4** (à droite)

Cette allure de courbe est caractéristique d'une adsorption effectuée par une structure présentant une microporosité (Type I). La surface spécifique (SA) mesurée pour la série **MOF1** est comprise entre 35.7 et 645.9 m².g⁻¹ (**Tableau 20**). La plus petite valeur correspond au composé à base de cobalt ne présentant donc aucune adsorption notable, sûrement dû à une dégradation du matériau lors de l'activation du composé, et la plus grande est celle obtenue à partir du composé à base de zinc démontrant, dans le cas de ce matériau une différence assez significative des propriétés d'adsorption des MOFs en fonction de la nature du métal utilisé. Les deux composés de la série **MOF4**, présentent des SA homogènes de 698.0 et 641.3 m².g⁻¹ pour les composés au cobalt et au zinc respectivement. Ces valeurs permettent de mettre en lumière la faible influence que possède le groupement alkyle présent sur le cœur alloxazine vis-à-vis de la surface spécifique intrinsèque du matériau si l'on compare **MOF1_Zn** (méthyle) et **MOF4_Zn** (benzyle) (645.9 m².g⁻¹ contre 641.3 m².g⁻¹). Cependant, la présence de groupements benzyles permet d'apporter une robustesse supplémentaire au composé au regard des résultats obtenus pour **MOF1_Co** et **MOF4_Co**.

Les mesures d'adsorption de ces composés ont permis, par modélisation, d'estimer la taille de la largeur de pore pour chaque composé dont les résultats sont résumés **Tableau 18**.

Composés	Largeurs de pore (Å)	Composés	Largeurs de pore (Å)
MOF1_Co	Ø	MOF1_Zn	18.8
MOF1_Ni	15.7 / 17.7	MOF4_Co	24.1
MOF1_Cu	15.3 / 18.8	MOF4_Zn	13.5 / 14.9

Tableau 18 : Largeurs des pores estimées pour la série **MOF1** et **MOF4**

Pour la série isostructurale **MOF1**, la taille de la largeur des pores ne diffère pas beaucoup selon les composés hormis pour **MOF1_Co** qui présente une porosité perdue lors de l'activation du matériau qui confirme sa dégradation au cours de ce processus. Ces valeurs ne coïncident pas avec celles obtenues *via* l'analyse structurale du composé au **Chapitre IV** pour une structure interpénétrée.

Ces deux premières séries de matériau permettent de confirmer deux aspects : (i) la présence de groupements plus encombrant sur le cœur alloxazine n'influence pas la surface spécifique du matériau mais seulement la robustesse du composé lors du processus d'activation et (ii) la nature du métal influence grandement la surface spécifique intrinsèque du matériau, probablement en raison de stabilités thermiques plus ou moins élevées de celui-ci.

I.3. Adsorption de N₂ avec la série MOF6

Pour la série **MOF6**, deux composés seulement ont été étudiés et présentent des comportements différents : pour **MOF6_Zn**, le volume de gaz adsorbé augmente très rapidement à très basse pression puis atteint un plateau (**Figure 98**) alors que **MOF6_Co** ne présente aucune adsorption à basse pression.

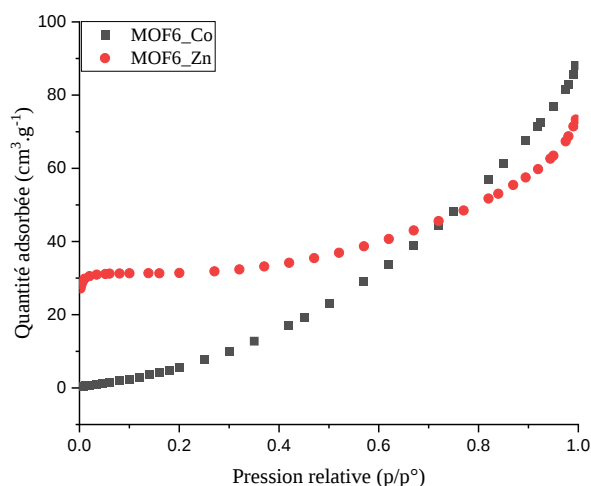


Figure 98 : Courbes d'isothermes d'adsorption de N₂ à 77K pour la série **MOF6**

L'allure de la courbe d'isotherme d'adsorption de N₂ pour **MOF6_Zn** montre une structure microporeuse avec une faible SA de 122.2 m².g⁻¹. Concernant **MOF6_Co**, aucune

adsorption n'a pu être observée, encore une fois, d'une éventuelle dégradation de ce composé lors de l'activation peut être envisagée. Le diamètre des pores de **MOF6_Zn** est néanmoins estimé entre 14.2 et 17.0 Å (**Tableau 21**). Une de ces deux valeurs se rapproche notamment de la largeur de pore d'une structure cristalline ne présentant qu'un seul réseau par DRX (13.1 Å).

Les résultats explicités dans cette partie mettent une nouvelle fois en évidence l'influence de la nature du métal impliqué dans la structure sur la stabilité du matériau et son comportement d'adsorption de gaz.

I.4. Adsorption de N₂ et CO₂ avec la série MOF7

Par la suite, la série **MOF7** a aussi été étudiée et l'allure des courbes d'isotherme d'adsorption d'azote de ces composés montre un très faible volume de gaz adsorbé pour les composés à base de **MOF7_Co**, **MOF7_Cu** et **MOF7_Ni**. L'adsorption de **MOF7_Zn** n'est pas significative (**Figure 99**) et les SA mesurées sont extrêmement faibles.

Des études ont alors été effectuées par l'adsorption de CO₂ pour observer si la structure présente une faible adsorption uniquement pour N₂, un gaz apolaire, ou bien si la surface du matériau qui est polaire par la présence du cœur alloxazine, permet une meilleure rétention d'un gaz plus polaire comme le CO₂. Les résultats montrent que pour tous les composés de cette série, qu'un très faible volume de CO₂ est aussi adsorbé (**Figure 99**); ce composé comme ne présente aucun intérêt pour l'adsorption de ces gaz.

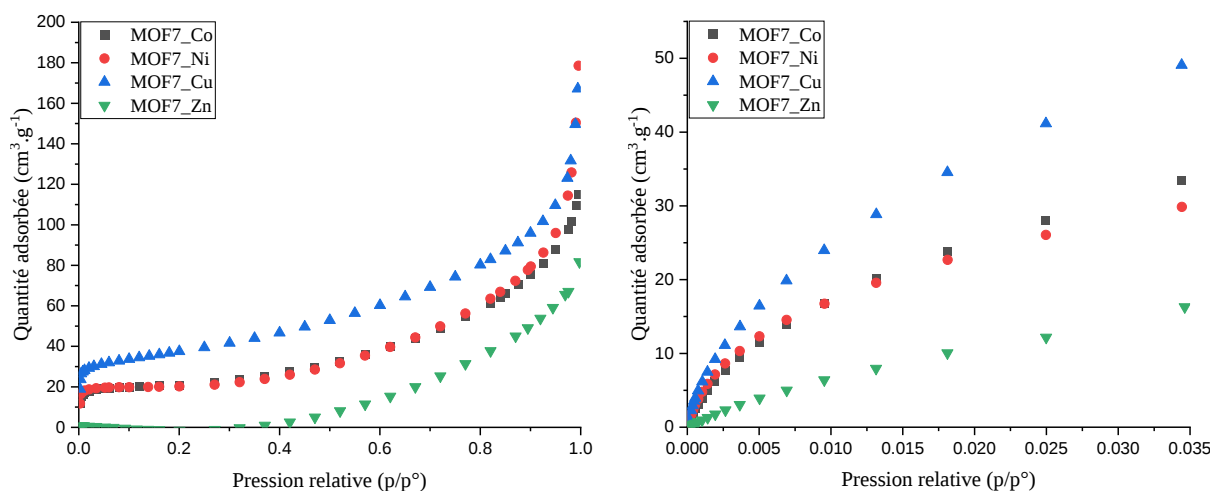


Figure 99 : Courbes d'isothermes d'adsorption de N₂ à 77K (à gauche) et de CO₂ à 273K (à droite) pour la série **MOF7**

Pour cette série, la taille des cavités (DRX) est de 15.3 Å et les résultats d'adsorption de gaz obtenus n'ont pas permis d'estimer la largeur des pores.

I.5. Adsorption de N₂ et CO₂ avec les séries MOF8 et MOF9

Enfin les dernières séries de MOFs dits « piliers » à avoir été étudiées sont les composés de la série **MOF8** et **MOF9**. Dans un premier temps, des études d'adsorption N₂ ont montré que tous ces composés adsorbaient très faiblement cette espèce de gaz (**Figure 100**). Pour les mêmes raisons que celles évoquées par la série **MOF7**, des études utilisant CO₂ comme gaz adsorbé ont alors été menées.

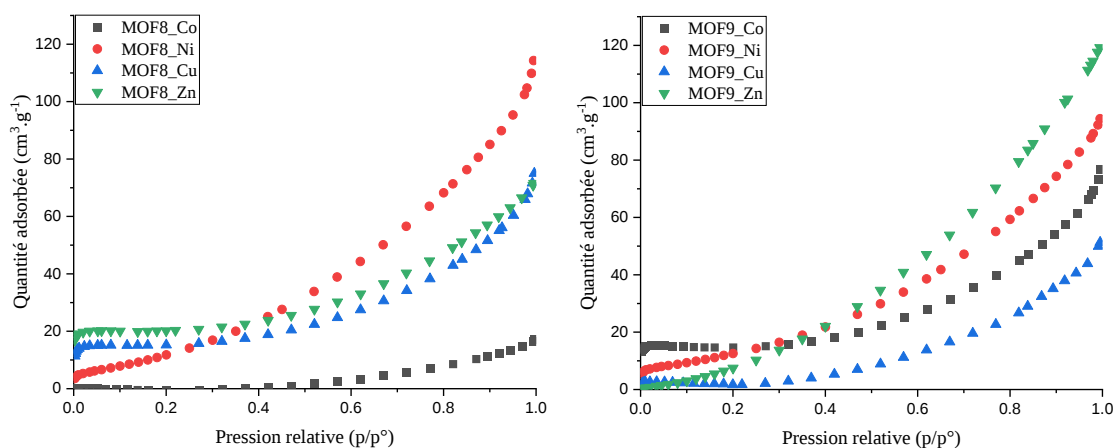


Figure 100 : Courbes d'isothermes d'adsorption de N₂ à 77K de la série **MOF8** (à gauche) et de la série **MOF9** (à droite)

L'allure des courbes d'adsorption de CO₂ (**Figure 101**) indique également une très faible adsorption.

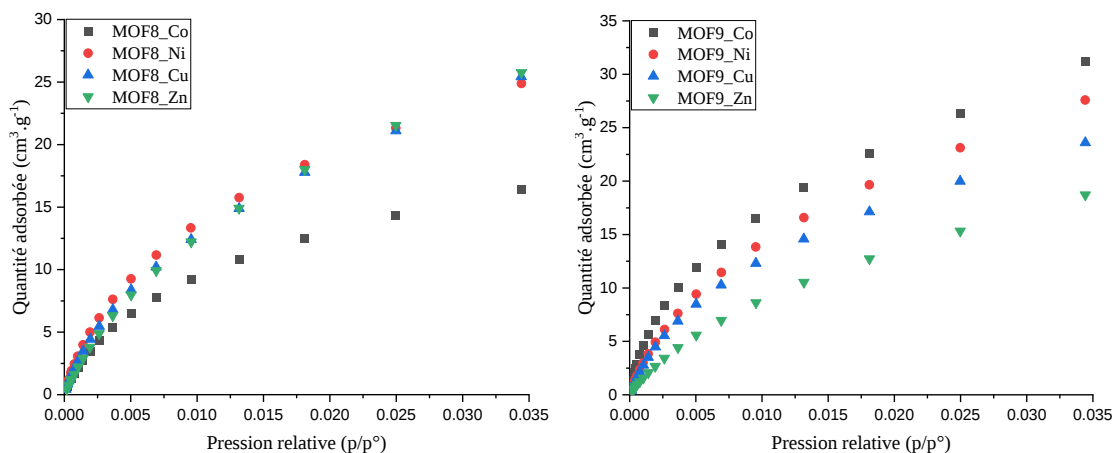


Figure 101 : Courbes d'isothermes d'adsorption de CO₂ à 273K de la série **MOF8** (à gauche) et de la série **MOF9** (à droite)

Pour cette raison, les résultats de cette série ne seront pas exploités car les quantités de gaz sont bien trop faibles pour déterminer une surface spécifique et estimer une taille de largeur de pore (17.3 Å par mesure DRX).

I.6. Conclusion de partie

Par les mesures des isothermes d'adsorption de gaz (N_2 ou CO_2) des différentes structures étudiées (**Tableau 17**), il a été montré que :

(i) pour les MOFs « piliers », l'encombrement des chaînes alkyles sur le cœur alloxazine n'influence pas les propriétés d'adsorption de **MOF1_Zn** et **MOF4_Zn**. Leur robustesse est accrue lors du processus d'activation, démontrant ainsi que la différence d'angle du paddle-wheel métallique observé n'a *a priori* pas d'influence pour les adsorptions de gaz.

(ii) la taille du linker carboxylate L_1 change potentiellement le phénomène d'« open gate »¹⁵⁶ et donc de sélectivité d'adsorption des matériaux respirants. En effet, les matériaux impliquant les ligands carboxylates les plus longs (**MOF7-9**) présentent une très faible capacité d'adsorption, en opposition avec le volume vide calculé avec le logiciel « Platon²⁷ » (**Tableau 19**), comparativement aux composés comme **MOF1** et **MOF4**, présentant des briques organiques de taille plus petite. Cependant pour un ligand trop court, dans le cas de **MOF6**, un très faible volume de gaz adsorbé est observé, dû à la largeur de pore très restreinte que ce composé présente.

Composés	Volume vide (%)	Composés	Volume vide (%)
CP5	27	MOF7	55
MOF1	53	MOF8	65
MOF4	53	MOF9	65
MOF6	31		

Tableau 19 : Pourcentage de volume vide à l'intérieur de chaque structure étudiée calculée par le logiciel « Platon »

(iv) il a été montré que pour les MOFs « piliers » la nature du métal pour les différentes séries de MOFs influence les propriétés d'adsorption, sans doute dû à différentes stabilités de ces matériaux lors de la phase d'activation notamment pour les composés comportant Co(II) ce qui pourrait expliquer une dégradation des matériaux qui ne présentent donc aucune porosité. Concernant les composés à base de Zn(II), ils ont montré les plus grandes surfaces spécifiques que ceux incorporant d'autres métaux de la série 3d faisant d'eux les candidats les plus intéressants à étudier par la suite.

(v) Pour tous les composés étudiés, la valeur de la porosité apparente observée par DRX est souvent différente de celle estimée au cours des différentes mesures d'adsorption.

Composés	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	Composés	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
MOF1_Co	35.7	MOF7_Zn	0
MOF1_Ni	320.7	MOF8_Co	94.7
MOF1_Cu	213.4	MOF8_Ni	27.5
MOF1_Zn	645.9	MOF8_Cu	56.3
MOF4_Co	698.0	MOF8_Zn	77.0
MOF4_Zn	641.3	MOF9_Co	54.2
MOF6_Co	7.4	MOF9_Ni	34.0
MOF6_Zn	122.3	MOF9_Cu	5.4
MOF7_Co	76.4	MOF9_Zn	9.0
MOF7_Ni	75.5	CP5	747.7
MOF7_Cu	131.2		

Tableau 20 : Résumé des surfaces spécifiques obtenues par mesures BET (N₂) pour les séries de MOFs étudiés dans cette section

Composés	Largeurs de pores (Å)	Composés	Largeurs de pores (Å)
CP5	24.6 / 41.7 / 50.1	MOF7_Cu	Ø
MOF1_Co	Ø	MOF7_Zn	Ø
MOF1_Ni	15.7 / 17.7	MOF8_Co	Ø
MOF1_Cu	15.3 / 18.8	MOF8_Ni	Ø
MOF1_Zn	18.8	MOF8_Cu	Ø
MOF4_Co	24.1	MOF8_Zn	Ø
MOF4_Zn	13.5 / 14.9	MOF9_Co	Ø
MOF6_Co	Ø	MOF9_Ni	Ø
MOF6_Zn	14.2 / 17.0	MOF9_Cu	Ø
MOF7_Co	Ø	MOF9_Zn	Ø
MOF7_Ni	Ø		

Tableau 21 : Résumé des tailles de largeurs de pore estimées (à partir des mesures N₂) pour les séries de MOFs étudiés dans cette section

À l'issu de ces études physico-chimiques, 6 composés présentent donc les meilleurs résultats (CP5, MOF1_Ni, MOF1_Cu, MOF1_Zn, MOF4_Zn et MOF6_Zn) et des études du comportement électrochimique à l'état solide de certains d'entre eux vont être présentées.

II. Comportement électrochimique à l'état solide

II.1. Voltampérométrie cyclique à l'état solide

II.1.1. Méthode d'analyse

Dans cette partie, les études sont effectuées à partir d'une solution polycristalline de MOF déposée à la surface d'une électrode en carbone vitreux dont la méthode de déposition a été expliquée en **partie expérimentale p.170**. Il est à noter que les composés ne sont pas solubles dans DMF. Les ligands ont été dessinés de façon à ce qu'il n'y ait pas de transfert

électronique entre le centre métallique, et le cœur redox actif du ligand alloxazine. Ceci sera montré ci-dessous.

Enfin, les études du comportement électrochimique ont été effectuées seulement sur les composés « piliers », **MOF1_M** (M = Co, Cu et Zn) et **MOF6_Zn**.

II.1.2. Série MOF1

Dans un premier temps, la série **MOF1_M** (M = Co, Cu, Zn) (MOFs construits à partir du ligand **L4-Me** jouant le rôle de pilier) a été étudiée pour permettre de comparer l'influence de la nature des métaux sur le comportement électrochimique de ces composés. **MOF1_Ni** n'a pas été ici exploité en raison de résultats préliminaires dans les batteries non concluants. Le ligand **L4-Me** a démontré une bonne réversibilité pour le premier processus de réduction et la génération d'une espèce radicalaire chargée à bas potentiel (**Chapitre II (Figure 103)**) et dont le signal devrait être retrouvé lors de ces mesures.

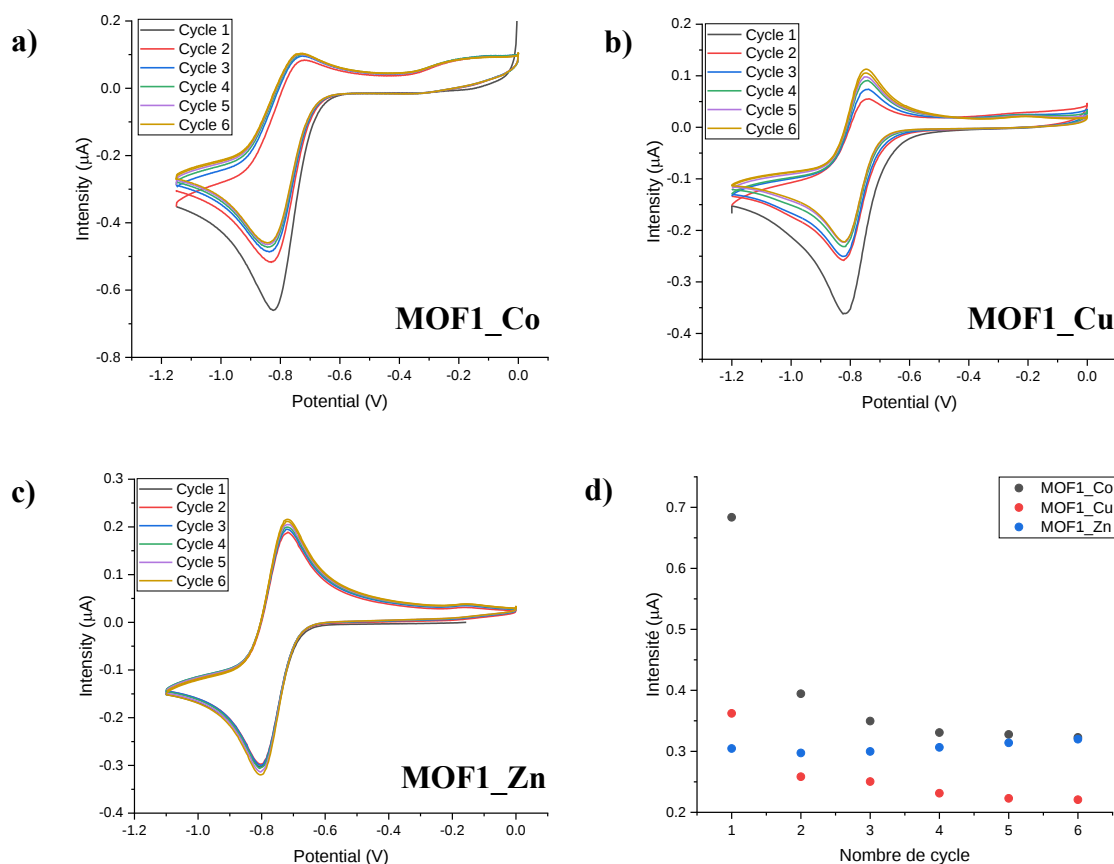


Figure 102 : Voltammogrammes à l'état solide des composés (drop cast) a) **MOF1_Co**, b) **MOF1_Cu**, c) **MOF1_Zn** durant plusieurs cycles successifs au premier processus de réduction (dans DMF avec 0.1 M TBABF₄, électrode de travail = carbone vitreux, électrode de référence = Ag/AgCl sat., et contre-électrode = Platine. Vitesse de balayage : 100 mV.s⁻¹) et d) évolution de l'intensité des signaux au cours des cycles

Ainsi, les études de ces composés se sont centrées sur le premier processus de réduction de l'alloxazine. Pour chacun des voltammogrammes présentés ci-dessous, un processus de réduction à $E_{\text{red}} \approx -0.8$ V est observé. L'écart de potentiel entre les pics d'oxydation et de réduction ainsi que leurs intensités permettent de déterminer la réversibilité d'un système en électrochimie, c'est-à-dire la facilité avec laquelle le transfert d'électron va se produire (pour un système réversible qui échange 1 électron, ΔE doit être proche de 60 mV et $I_{p_a} / I_{p_c} = 1$). Celui-ci n'est pas complètement réversible dans le cas de **MOF1_Co** et de **MOF1_Cu** cependant le système devient réversible pour **MOF1_Zn** (**Figure 102a-c**).

Il est montré une perte d'intensité de signal pour **MOF1_Co** et **MOF1_Cu** au cours des différents balayages, et surtout lors du premier cycle ce qui n'est pas le cas pour **MOF1_Zn** mettant en évidence l'incroyable stabilité de **MOF1_Zn** au cours des différents balayages (**Figure 102d**). On peut émettre deux hypothèses pour la décroissance d'intensité de **MOF1_Co** et **MOF1_Cu** : une perte de matière progressive à la surface de l'électrode en carbone vitreux ou bien une mauvaise régénération de l'espèce réduite suite à une dégradation du matériau lors de sa réduction. Cette dégradation pourrait être due à une réduction du métal irréversible et/ou à un changement de sa sphère de coordination par décoordination des ligands et/ou à une réduction de **BPDC**. Mais aussi, au vu des résultats par BET de ces composés qui montrent une probable désorganisation de la structure, il pourrait subvenir des perturbations de transport de matière et notamment d'accessibilité des sites de l'alloxazine réduite qui pourrait compenser le phénomène redox.

Par comparaison des voltammogrammes obtenus avec les composés tridimensionnels et le ligand **L4-Me** contenant le cœur alloxazine (**Figure 103**), il est montré que le potentiel de réduction des composés métalliques est très proche de celui du potentiel de première réduction de **L4-Me**, ce qui laisse penser que le processus redox peut alors être attribué uniquement à la génération du cœur radicalaire anionique alloxazine au sein du composé en n'impliquant ni le métal, ni **BPDC**. Il est montré aussi que la nature du métal présent dans le MOF influence très légèrement la réversibilité du processus redox et les valeurs de potentiels de réduction.

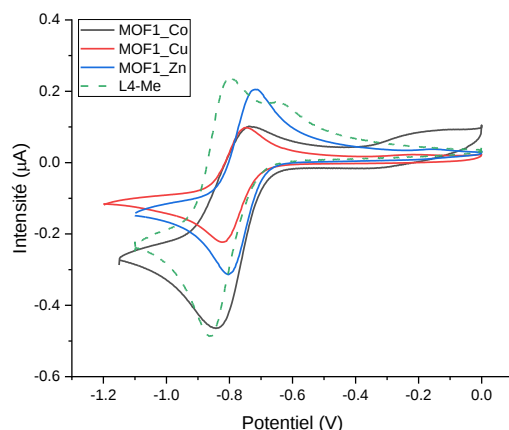


Figure 103 : Comparaison des voltammogrammes à l'état solide de la série **MOF1** avec le ligand **L4-Me** centré sur la première réduction (dans DMF avec 0.1 M TBABF₄, électrode de travail = carbone vitreux, électrode de référence = Ag/AgCl sat., et contre-électrode = Platine. Vitesse de balayage : 100 mV.s⁻¹)

II.1.3. MOF6_Zn

Le voltammogramme de **MOF6_Zn**, construit également à partir du ligand **L4-Me** présente un processus de réduction irréversible. L'intensité ne change quasiment pas au cours des 3 différents cycles, montrant un processus de réduction stable au cours des balayages. Le potentiel de réduction est à $E_{\text{red}} = -1.22\text{V}$. Si l'on compare avec les données du comportement électrochimique de **L4-Me** (**Chapitre II (Figure 103)**), on note que le potentiel de réduction du cœur alloxazine présente un décalage vers la gauche de 0.36 V et un élargissement du processus de réduction comme d'oxydation est aussi notable (**Figure 104b**). Il est envisageable d'attribuer ce processus à la génération de l'intermédiaire radicalaire anionique de l'alloxazine. La diffusion lente des espèces électro-actives vers la surface de l'électrode qui limite la vitesse de réaction peut permettre d'expliquer ce décalage de potentiel. Une implication du métal dans les processus redox semble être exclue, de même que la réduction du ligand **BPDC**.

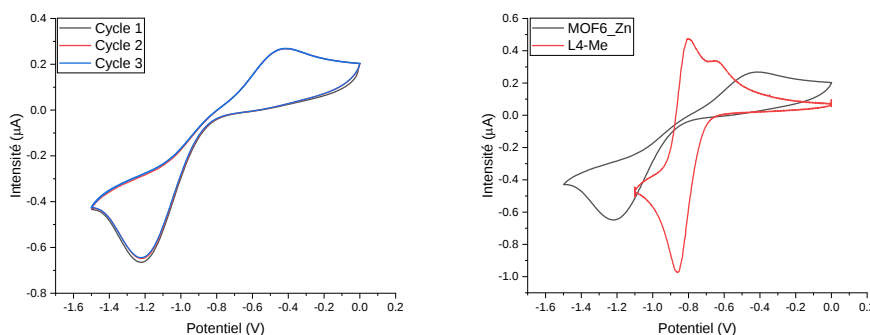


Figure 104 : a) Voltammogrammes à l'état solide du composé **MOF6_Zn** sur trois cycles successifs au premier processus de réduction et b) comparaison avec celui du ligand **L4-Me** (dans DMF avec 0.1 M TBABF₄, électrode de travail = carbone vitreux, électrode de référence = Ag/AgCl sat., et contre-électrode = Platine. Vitesse de balayage : 100 mV.s⁻¹)

Ainsi deux séries de matériaux ont pu être étudiées à l'état solide par VC et présentent des signaux caractéristiques de la réduction du cœur alloxazine. Ces processus démontrent d'une certaine stabilité au cours de la réduction et de l'oxydation pour le composé **MOF1_Zn** faisant de lui un excellent candidat pour des études de charge/décharge dans une LIB. Concernant le composé **MOF6_Zn**, celui-ci présente une cinétique lente (système irréversible) mais sera tout de même étudié comme matériau d'électrode dans la suite des travaux.

II.2. Cyclage galvanostatique dans une cellule de type Swagelock

Comme mentionné en introduction, les MOFs peuvent trouver diverses applications dans le stockage d'énergie notamment en tant que matériau d'électrodes dans les batteries ioniques au lithium.⁶⁷ Pour cette raison, des études électrochimiques à l'état solide des MOFs synthétisés dans un système de stockage d'énergie électrique vont être menées dans cette section, permettant de répondre à la problématique initiale de tout ce projet.

La préparation de l'électrode se fera de manière classique, par combinaison d'une certaine quantité de MOF cristallin avec PTFE et du carbone, afin d'obtenir une pâte (voir **partie expérimentale p.172**). La pâte qui a été obtenue est découpée en forme de disque de 3 mm de diamètre et d'un mm d'épaisseur formant ainsi l'électrode positive et/ou négative qui sera introduite dans le système d'analyse de type Swagelok dont le montage a été explicité en **partie expérimentale p.172**. Ici l'électrode pourra en effet prendre le rôle souhaité selon le courant appliqué au cours de l'expérience au vu de l'utilisation d'une contre électrode composée exclusivement de lithium métallique Li(s) . Durant cette étude, différents MOFs seront utilisés : un MOF construit à partir d'un seul ligand, **CP4_Cu** (**Chapitre III**) et des MOFs piliers, **MOF1_M** et **MOF6_Zn** dont les propriétés électrochimiques ont été présentées ci-dessus.

Tous les résultats présentés par la suite ont été réalisés en collaboration avec le Dr. S. Le Vot (UMR5253 – IGCM, CNRS/Université de Montpellier), dans le cadre d'une collaboration liée à l'ANR *Battalox* **ANR-20-CE05-0005**.

II.3. Électrode (cathode) élaborée à partir de CP4_Cu

Les performances électrochimiques des électrodes (cathodes) fabriquées à partir de **Cp4_Cu** ont été caractérisées par cyclage galvanostatiques (**Figure 105**). L'allure des courbes montrent une première décharge avec une capacité nominale extrêmement élevée qui décroît drastiquement lors du second cycle, caractéristique de l'utilisation d'un MOF comme matériau

d'électrode dans une LIB. La capacité nominale décroît ensuite progressivement jusqu'à se stabiliser. De plus, les résultats de ces études montrent des capacités nominales d'en moyenne 40 mA.h.g^{-1} pour un cyclage lent et 30 mA.h.g^{-1} pour un cyclage rapide étant relativement peu élevée par rapport à ce qui est décrit dans la littérature.

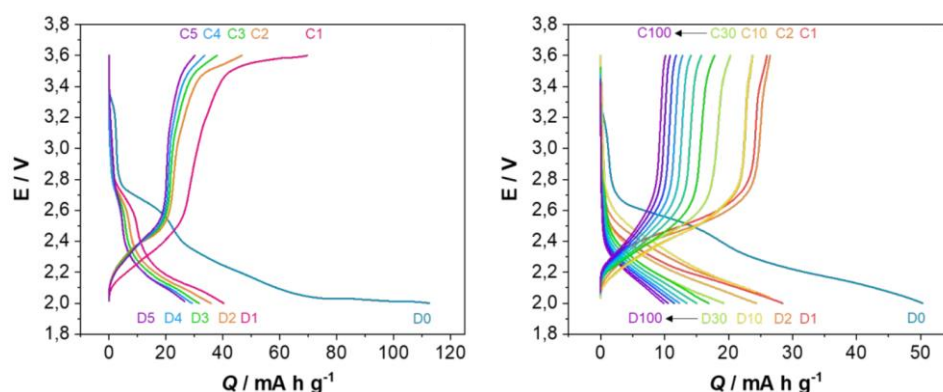


Figure 105 : Graphique des cyclages galvanostatiques lents (C/5)(à gauche) et rapides (C/1)(à droite) d'un système Swagelok contenant **CP4_Cu** (Cathode)

Cependant, même si la capacité nominale spécifique est faible et qu'une perte progressive de cette capacité est observée avec **Cp4_Cu**, ces expériences préliminaires prouvent que cette série de composé peut être cyclée en présence de cations alcalins et que la structure permet l'insertion de cations au sein de l'électrode.

II.4. Électrode (cathode ou anode) élaborée à partir de MOF1

Les propriétés électrochimiques des cathodes obtenues à partir des **MOF1_Co**, **MOF1_Cu** et **MOF1_Ni** (MOFs piliers) sont présentées par cyclages galvanostatiques (**Figure 106**) et les résultats montrent qu'à la première décharge des ions Li^+ peuvent être insérés au sein de la cathode. Cependant pour **MOF1_Co** et **MOF1_Ni**, après la première décharge, ces matériaux ne cyclent plus. Le **MOF1_Cu**, malgré une perte notable de capacité nominale spécifique après la première décharge et une perte progressive au cours des différents cyclages, peut notamment être cyclé au minimum sur trois cycles avec une faible capacité nominale spécifique (60 mA.h.g^{-1} après le troisième cycle, **Figure 106**) en présence d'ions alcalins.

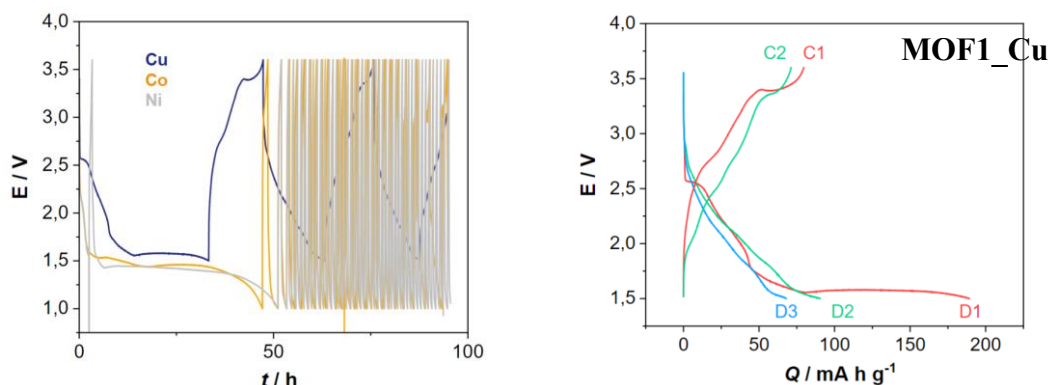


Figure 106 : Graphique des cycles galvanostatiques (cyclage lent C/5) d'une cellule type Swagelok contenant **MOF1_Co**, **MOF1_Cu** et **MOF1_Ni** (à gauche) et de l'électrode à base de **MOF1_Cu** (à droite) au cours de 3 cycles de charge/décharge

Pour terminer les études de cyclage galvanostatiques de la série **MOF1_M**, une électrode élaborée à partir de **MOF1_Zn** a été étudiée dans un premier temps en tant que cathode dans le système de type Swagelok. Néanmoins, plusieurs cyclages avec une très faible capacité ont été observés. Le système a alors été étudié en tant qu'anode dans la batterie (**Figure 107**). L'allure des courbes en cyclage lent montre après 12 cycles une capacité nominale de 12.02 mA.h attestant ainsi la possibilité d'insertion d'ions Li^+ dans l'électrode négative contenant le MOF. Cependant, une perte importante de la capacité nominale est à noter après la première charge et cette perte est progressive tout le long du cyclage. Malgré une faible capacité en accord avec la masse molaire élevée du **MOF1_Zn**, l'anode démontre d'un cyclage stable au cours du temps en présence de cations alcalins.

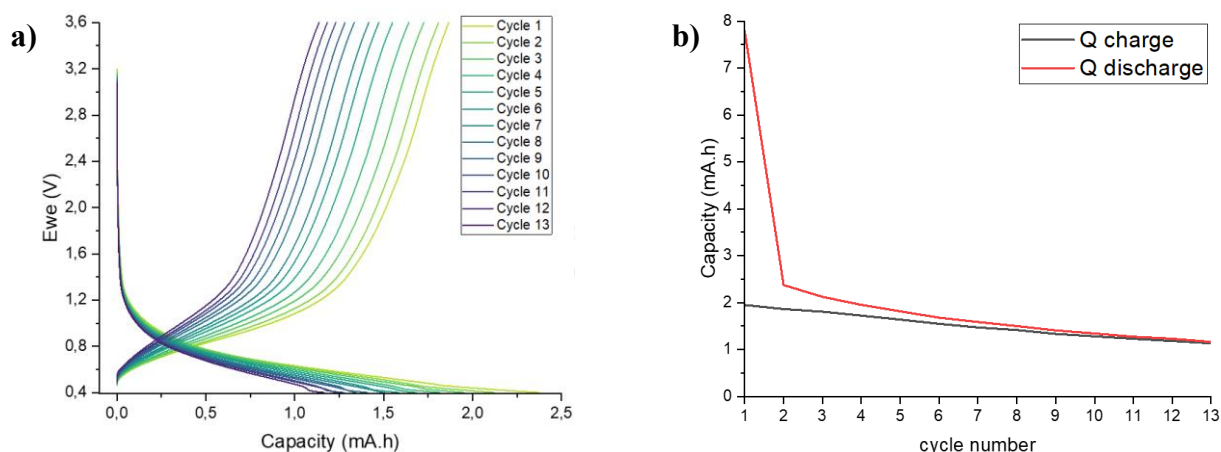


Figure 107 : Courbes a) du cyclage galvanostatique (cyclage lent C/5) en tant que matériau d'anode de **MOF1_Zn** et b) évolution de la capacité en fonction du nombre de cycle de charge et de charge de la batterie

Les mêmes études ont été réalisées par cyclage rapide et ont montré les mêmes observations avec des capacités plus élevées.

II.5. Électrode (anode) élaborée à partir de MOF6_Zn

Le composé **MOF6_Zn** comme matériau d'anode a aussi été étudié par cyclage galvanostatique (**Figure 108a**). Après un cyclage lent de la batterie, une possibilité d'insertion de Li^+ est montrée dans le matériau avec une capacité de 5.4 mA.h. Cependant, les différents cycles qui suivent présentent une perte de capacité nominale importante. Le signal présente une certaine stabilité après le sixième cycle (**Figure 108b**) et montre la possibilité de cycliser une batterie avec une anode élaborée à partir de **MOF6_Zn** en présence d'ions alcalins. La plus faible capacité observée avec **MOF6_Zn**, par rapport à **MOF1_Zn** confirme les comportements observés en VC qui laissaient apparaître un comportement plus intéressant (réversibilité) pour **MOF1_Zn**.

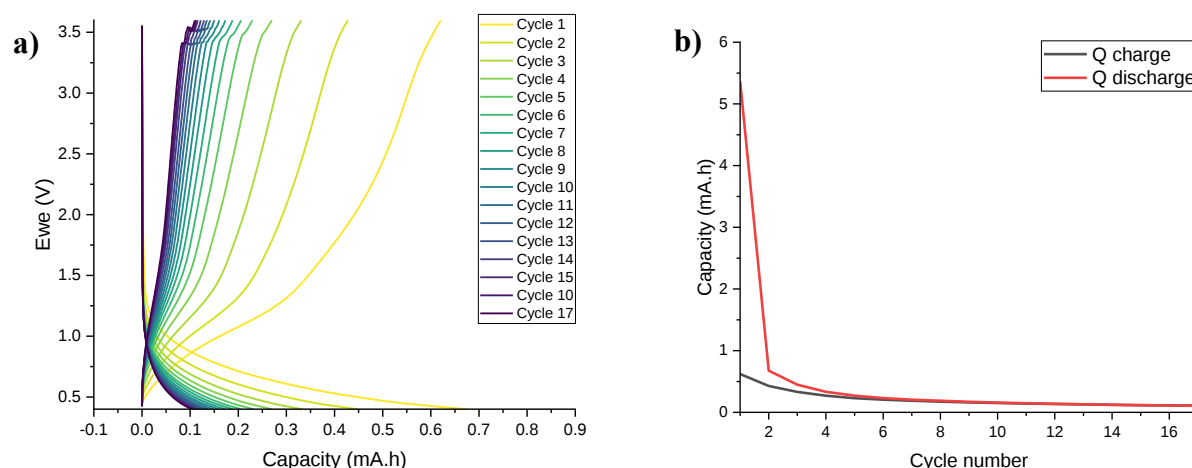


Figure 108 : Courbes a) du cyclage galvanostatique (cyclage lent) en tant que matériau d'anode de **MOF6_Zn** et b) évolution de la capacité en fonction du nombre de cycle de charge et de charge de la batterie

Les mêmes études ont été réalisées encore une fois par cyclage rapide (C/1) et ont montré les mêmes observations avec des densités de courant plus élevées.

II.6. Conclusion de partie

Pour conclure cette section, la formation de MOFs redox actifs a été mise en lumière par des études VC à l'état solide *via* la méthode de drop casting. Par la suite des études galvanostatiques ont aussi été réalisées démontrant (i) la cyclabilité possible de LIBs contenant des électrodes (cathodes ou anodes) à base de MOFs redox élaborés à partir du cœur alloxazine et (ii) une capacité non négligeable notamment pour **MOF1_Zn** en tant qu'anode démontrant ainsi leur possible utilisation dans des systèmes de stockage d'énergie LIBs.

Cette perte progressive de capacité peut être expliquée par diverses hypothèses. Des études pour mettre en lumière les raisons d'un tel comportement ont alors été effectuées par des mesures *operando* de XANES et par spectroscopie RPE.

III. Études du comportement du matériau actif *operando*

III.1. Études par absorption des rayons X, résultats préliminaires

Des études par spectroscopie d'absorption de rayons X ont été menées à l'ESRF. Le but de ces expériences est d'observer *operando* des modifications dans la région d'absorption proche du seuil du métal (spectroscopie XANES), témoins d'une modification de la structure électronique ou de l'environnement du métal lorsque le MOF est utilisé comme matériau d'électrode dans une LIB et lors des cycles de charge/décharge. Les résultats préliminaires obtenus avec **MOF1_Cu** et **MOF1_Zn** ont permis d'observer un léger déplacement réversible de l'énergie absorbée par les noyaux métalliques correspondant lors des premiers cycles de charge et de décharge (**Figure 109**). Ce déplacement démontre d'un faible changement dans l'environnement du métal sans doute lié à une modification de la longueur de liaison entre les sites de coordination et le centre métallique lorsque la structure est réduite ou oxydée durant trois cycles de charge et décharge complets. Ainsi un changement du degré d'oxydation de Zn(II) ou de Cu(II) au cours des différents cycles effectués est à exclure.

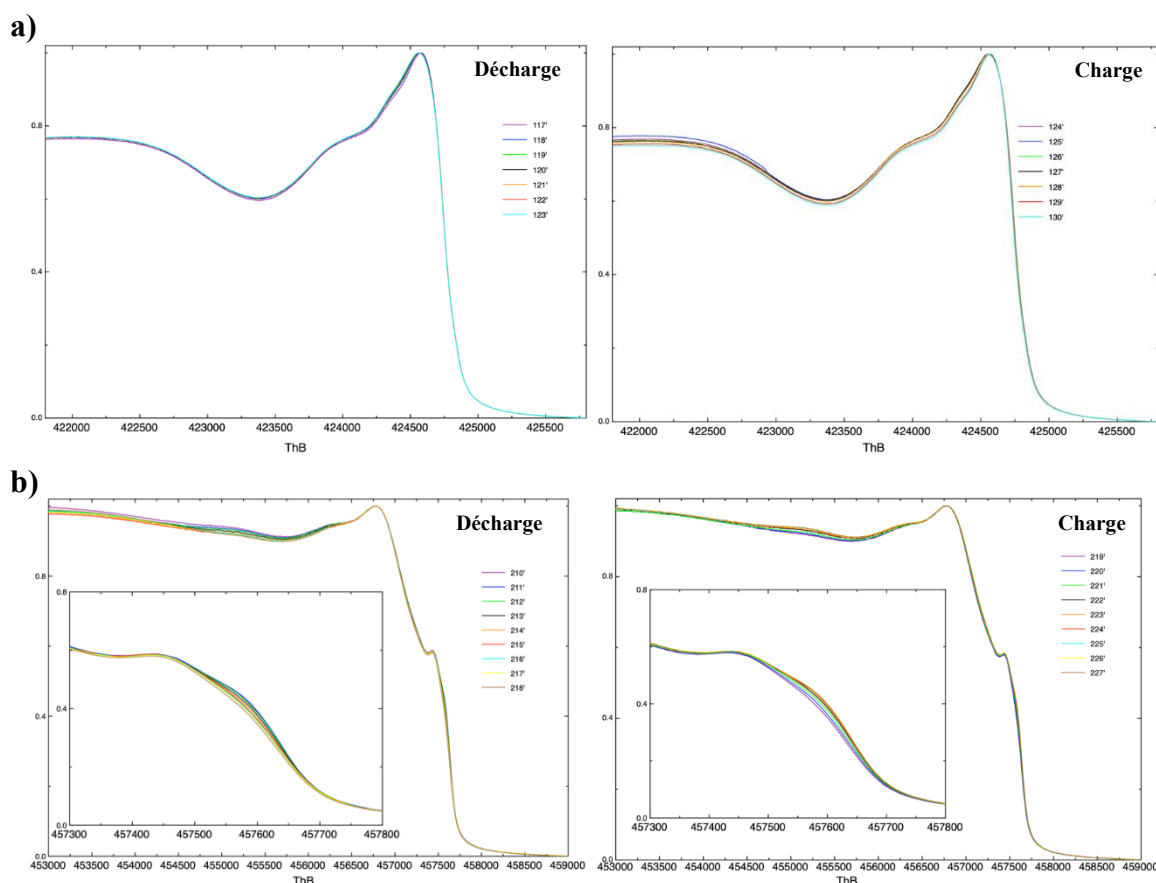


Figure 109 : Spectres d'absorption des rayons X proches du seuil (XANES) a) à l'énergie de seuil du zinc d'une électrode (anode) élaborée à partir de **MOF1_Zn** et b) à l'énergie de seuil du cuivre d'une électrode (cathode) élaborée à partir de **MOF1_Cu** lors des cycles de charge et de décharge dans une LIB

III.2. Études par spectroscopie RPE

Les mesures réalisées par XAS sur un cyclage court (3 cycles de charge/décharge) n'ont pas mis en évidence de changement important dans la sphère de coordination des métaux étudiés lors des cycles ($M = \text{Cu}$ ou Zn dans **MOF1_M**) n'expliquant pas la perte de capacité nominale observée. Pour cette raison, des mesures par spectroscopie RPE, réalisées en collaboration avec D. Pianca et Pr. S. Choua (POMAM – UMR7177, CNRS, Université de Strasbourg) avant et après une série de 17 cycles (charge/décharge), donc bien plus long que lors des mesures XANES, ont été effectuées sur le composé **MOF1_Cu**.

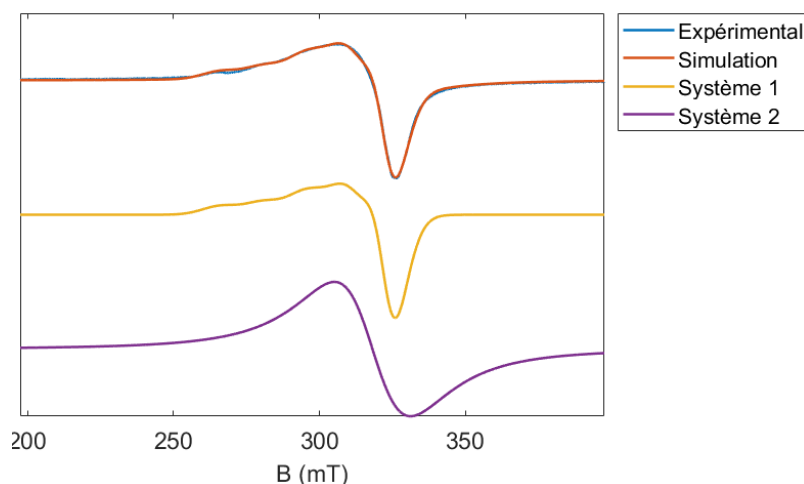


Figure 110 : Spectre RPE en onde continue bande X de l'électrode seule formulée à partir de **MOF1_Cu**, avant le cyclage de la batterie à 100 K (puissance de la micro-onde : 1 mW, modulation 4G) et sa simulation avec le logiciel « easyspin » par les deux systèmes (composantes) mentionnées ci-dessus

L'allure du signal RPE de l'électrode formulée à partir du **MOF1_Cu** (**Figure 110**) montre une faible résolution de celui-ci. Cette allure est caractéristique de la présence d'un atome de Cu(II) dans l'environnement du métal étudié. La simulation du spectre par le logiciel « easyspin » effectuée par D. Pianca, a permis de mettre en évidence deux contributions : (i) une composante correspondant à l'interaction de l'électron libre avec un atome de cuivre sans tenir compte des isotopes (^{63}Cu , $I=3/2$, 69.17% et ^{65}Cu , $I=3/2$, 30.83%) et (ii) une autre composante correspondant à la somme d'interaction $S = 1/2$ avec des interactions dipolaires entre les atomes de cuivre du cluster attestant bien de la présence d'un nœud métallique en forme de paddle-wheel.¹⁹²

Les paramètres RPE de la simulation, estimés par D. Pianca ont montré alors un environnement *rhombique* du cation métallique avec un électron qui appartient à l'orbitale dx^2-y^2 , en accord avec la géométrie pyramidale à base carrée déterminée par DRX, du composé **MOF1_Cu** fraîchement préparé.¹⁹²

À la fin du cyclage de la batterie (17 cycles de charge/décharge), les mêmes études RPE sur l'électrode formulée ont été effectuées et ont montré une drastique évolution de la sphère de coordination du métal (**Figure 111**). Les interactions Cu-Cu ne semblent plus présentes, ce qui explique la meilleure résolution de ce spectre. Cette observation démontre donc la dégradation du nœud métallique de paddle-wheel au cours du cyclage de la batterie.

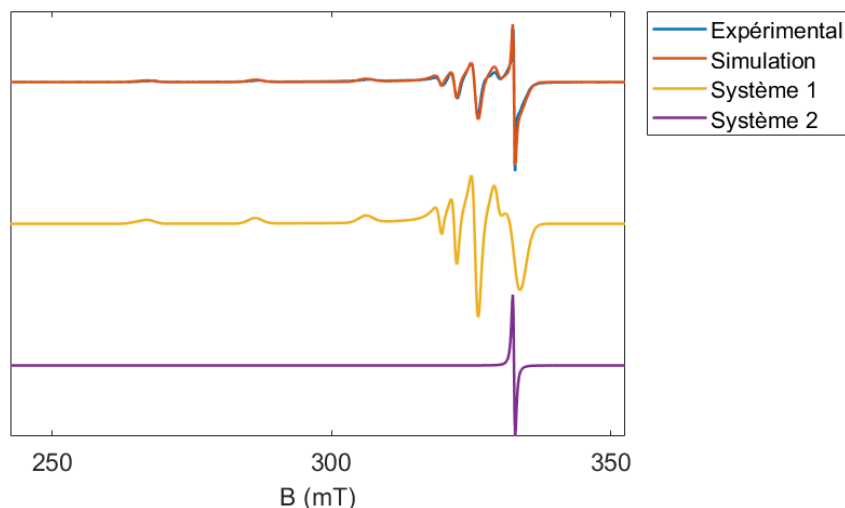


Figure 111 : Spectre RPE bande X en onde continue de l'électrode de MOF-Cu formulée après 17 cycles de charge/décharge de la batterie à 100K (puissance de la micro-onde : 1 mW, modulation 4G) et sa simulation avec le logiciel « easyspin » par les deux systèmes (composantes) mentionnées ci-dessus

Ces mesures ont permis de constater que la perte de capacité nominale pouvait être provoquée par la dégradation systématique de la structure au cours de cyclages longs de la batterie, ce qui n'a pas pu être prouvé lors d'un cyclage plus court de celle-ci lors des mesures de XAS. Il devient alors évident que la stabilité du matériau, malgré sa capacité à permettre l'insertion de Li^+ , est encore à améliorer pour de telles utilisations.

IV. Conclusion du Chapitre

Pour conclure le dernier chapitre de ce manuscrit, les propriétés d'adsorption de gaz de plusieurs MOFs élaborés à partir de dérivés d'alloxazine ont été étudiées. La grande majorité d'entre eux ne présente pas d'adsorption de gaz que cela soit pour N_2 et CO_2 . Ce phénomène est souvent expliqué par un « *gate-opening* » sélectif selon la molécule à introduire dans les pores de la structure. Il aurait été intéressant d'utiliser d'autres gaz plus ou moins polaires comme du méthane ou de l'éthylène. Cependant la série **MOF1**, **MOF4**, **MOF6** et **CP5** a montré des résultats intéressants, notamment pour les composés impliquant le cation métallique Zn(II) : **MOF1_Zn**, **MOF4_Zn**, **MOF6_Zn** et **CP5**. Ces composés ont montré une surface spécifique s'élevant jusqu'à $747.7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Cette valeur, bien que dans la moyenne basse de ce qui peut être retrouvé dans la littérature pour les MOFs,⁷¹ met en lumière la possibilité d'utiliser ces matériaux dans l'adsorption de gaz.

Par la suite les MOFs, dont l'adsorption s'est montrée être la plus prometteuse, ont été étudiés électrochimiquement à l'état solide. La série **MOF1** a pu présenter des processus de réductions non réversibles pour **MOF1_Co** et **MOF1_Cu**, cependant **MOF1_Zn** présente un

processus de réduction réversible et stable au cours du temps. **MOF6_Zn** présente un processus de réduction irréversible stable au cours des différents cycles, démontrant ainsi une activité redox réversible, où l'activité redox semble centrée sur le ligand de la charpente contenant le motif alloxazine.

Ces composés contenant Zn(II) et Cu(II) ont alors été étudiés, au même titre que la série **CP4** comme matériau d'électrode positive (**MOF1_Co**, **MOF1_Cu**, **MOF1_Ni** et **CP4_Cu**) ou négative (**MOF1_Zn** et **MOF6_Zn**) dans une cellule de type Swagelock en tant que matériau d'électrode. Ces différents composés ont démontré la possible insertion d'ions lithium au cours du premier cycle de la batterie avec une capacité allant jusqu'à 50 mA.h. Cependant cette valeur reste très faible comparativement aux valeurs reportées dans la littérature. Ces résultats ont néanmoins permis de mettre en lumière la possible utilisation de matériau incorporant le motif alloxazine comme matériau d'électrode positive ou négative dans des systèmes de stockage d'énergie LIBs.

Enfin, cette dégradation a pu être expliquée *via* des résultats préliminaires obtenus lors de mesures RPE (réalisées par D. Pianca) de l'électrode formulée avant et après un cyclage long (17 cycles de charge/décharge). Cependant, les mesures XANES *operando* ont permis de confirmer que le matériau présent dans l'électrode formulée est stable lors des trois premiers cycles de la batterie. Cela permet d'attester que l'utilisation de ces matériaux peut s'effectuer préférentiellement sur des temps courts de cyclage en batterie sans montrer de détérioration de celui-ci. Il faut cependant approfondir et confirmer ces résultats préliminaires.

Conclusion Générale & Perspectives

I – Conclusion générale

Pour conclure ce manuscrit de thèse intitulé « *MOFs élaborés à partir de dérivés d'alloxazine : Illustration de l'activité redox* », les différents résultats obtenus vont être rappelés.

Dans ce manuscrit a d'abord été introduit et présenté un état de l'art centré sur les MOFs redox-actifs et leurs applications notamment dans les systèmes de stockage d'énergie. Il a été mentionné que l'utilisation de MOFs redox-actifs en tant que matériau d'électrode est intéressant dans les systèmes de type Li-ion (LIBs). De plus, l'implication du motif alloxazine, possédant deux processus de réduction réversibles, étant bio-inspiré et ayant déjà démontré son utilité dans des systèmes de stockage LIBs, dans la formation de polymères de coordination n'a jamais été montré jusqu'à présent, faisant de ce cœur un candidat intéressant dans les systèmes de stockage d'énergie capable d'échanger jusqu'à deux électrons. Pour ce faire, une stratégie a été mise en place, il s'agit de dessiner de nouveaux ligands pour la formation de MOFs et d'étudier ensuite les propriétés de ces ligands et de ces MOFs.

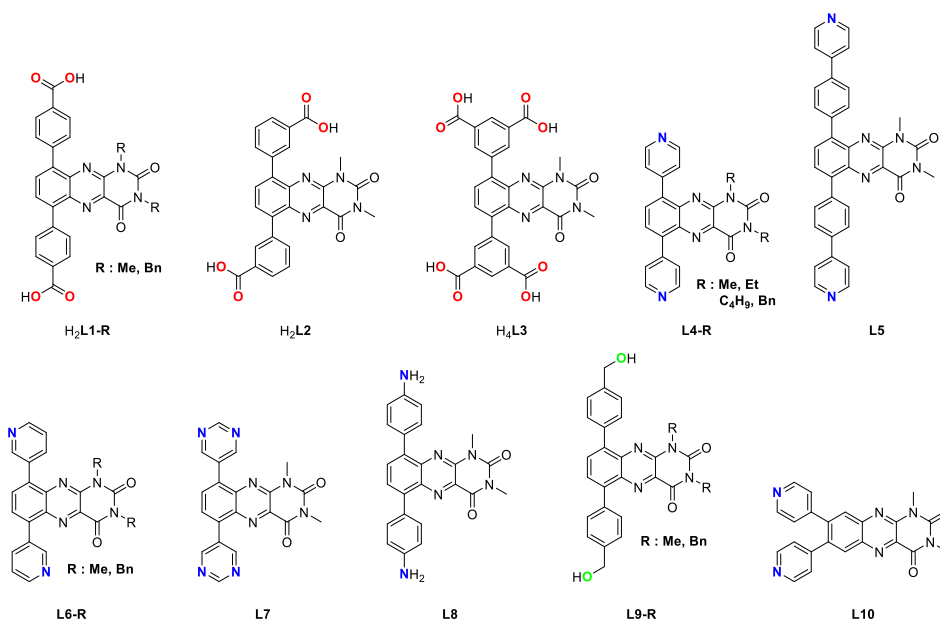


Figure 112 : Résumé des ligands synthétisés dans la thèse

Ainsi un total de 16 nouveaux ligands dérivés du motif alloxazine ont été obtenus (**Figure 112**). Quatre d'entre eux présentent des sites de coordination O-donneur carboxylate ou phénolate et 12 d'entre eux présentent des groupements N-donneur de type pyridine, pyrimidine et aniline. Ces ligands dérivés du cœur alloxazine ont été entièrement caractérisés, quand cela était possible, en solution et à l'état solide. Certains intermédiaires et ligands (**L4-Me** et **L10**) ont aussi pu être caractérisés structuralement par DRX d'une part pour s'assurer de

la présence du cœur alloxazine (et non *isoalloxazine*), et d'autre part pour observer les tendances de cette famille de molécule à s'organiser dans l'espace *via* des interactions supramoléculaires de type empilement π .

Par la suite, pour démontrer la présence d'une activité redox au sein de ces ligands, les propriétés électrochimiques de ces composés ont été étudiées en solution dans DMF par voltampérométrie cyclique (VC). Les études par VC ont montré pour chaque ligand deux signaux en réduction pouvant être attribués à la génération de l'espèce anionique radicalaire et l'espèce dianionique complètement réduite, caractéristiques du cœur alloxazine. Il a été observé aussi que selon la nature du groupement substitué sur le cœur redox, un décalage des potentiels de réductions apparaît, témoin d'une répartition différente de la densité électronique, en lien avec la capacité à accepter un proton ou un métal lors de la réduction. Trois de ces nouveaux ligands ont aussi été étudiés par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) couplée à la VC, où la génération de l'intermédiaire radicalaire monoanionique stable s'est effectuée *in situ* permettant de sonder l'environnement électronique du radical. Il est à noter que la deuxième réduction présente presque toujours un caractère irréversible.

Ces nouveaux ligands, synthétisés et caractérisés, ont été impliqués dans la formation de polymères de coordination avec des métaux de la série 3d. Ainsi la formation de 6 polymères de coordination (**Tableau 12**), dont la résolution de la structure a été faite sans ambiguïté, a été montrée. Parmi ces polymères de coordination, deux sont monodimensionnels (**CP1-2**), un est bidimensionnel (**CP3**) et trois autres sont tridimensionnels (**CP4_M** (M = Cu, Ni) et **CP5**). Ces architectures incorporant le motif alloxazine, ont montré pour cinq d'entre elles (**CP1-4**) une certaine fragilité et une désorganisation de la structure cristalline face à la désorption des molécules de solvant une fois exposé à l'air. Néanmoins, le dernier composé **CP5**, a, quant à lui, démontré une certaine robustesse par la triple interpénétration dans sa structure cristalline.

Pour pallier ce manque de stabilité, une stratégie à trois composants (deux ligands organiques dont au moins un contenant le cœur alloxazine et un métal) a été utilisée. Ainsi, 17 familles de MOFs, pour un total de 47 composés, (**Tableau 16**) ont été obtenus dont 36 pour lesquels la structure a pu être résolue sans ambiguïté. Les études structurales ont montré la formation de feuillets bidimensionnels (contenant les ligands carboxylates et les métaux) qui sont connectés par des piliers bipyridines formant ainsi un réseau tridimensionnel. Ces MOFs dits « piliers » peuvent être répartis en trois familles différentes selon le feuillet qu'ils présentent : (i) un feuillet carré/rhomboédrique contenant des dimères métalliques en paddle-

wheel comme nœud métallique, (ii) un feuillet carré/rhombédrique contenant des dimères métalliques et (iii) un feuillet en nid d'abeille contenant des trimères métalliques.

La famille (i), qui comprend les composés **MOF1-4**, **MOF6-10** et **MOF14-15**, a montré, après analyse structurale, la présence de canaux, dont la taille du diamètre est guidée par la longueur du ligand carboxylate, permettant l'insertion de molécules de solvants, cependant il a été observé une double, et voire une triple interpénétration, guidée par un empilement π préalablement constaté à l'état solide, centré sur le cœur alloxazine qui induit un rétrécissement de cette largeur de pore. Ces composés ont démontré une certaine flexibilité ainsi qu'une mémoire de forme face à la désorption et la réinsertion de molécules de solvant dans les pores de la structure. Un phénomène de respiration a alors été mise en évidence d'abord par DRXP, puis par DRX pour **MOF4_Zn**.

La famille (ii), qui comprend les composés **MOF12-14**, présente, quant à elle, des structures sans interpénétration, formées par des ligands piliers non linéaires. Cette différence par rapport à (i) a pour conséquence une perte de porosité et des changements dans la structure selon la nature du métal utilisé. En effet, il a été montré une structure à « double piliers » lorsque un centre métallique à base de Co(II) (**MOF12** et **MOF14**) a été impliqué et une structure à « un seul pilier » a été mise en évidence par l'utilisation de Zn(II) dans la synthèse (**MOF13**). Ce phénomène s'explique par la géométrie préférentielle du métal, octaédrique pour Co(II) et tétraédrique pour Zn(II), autorisant ou non la coordination de un ou deux ligands dérivés d'alloxazine en position axiale du centre métallique.

La famille (iii) quant à elle, a montré la formation d'une structure peu poreuse, **MOF11**.

Bien qu'un nombre élevé de structures ait été résolu au cours de ces travaux, un fort désordre centré sur l'alloxazine, a été observé en raison de la libre rotation autour d'une liaison carbone-carbone, ne permettant pas d'obtenir des structures toujours bien résolues et l'affinement des molécules de solvant n'a également pas pu se faire. Des mesures par ATG ont été effectuées et ont mis systématiquement en évidence une perte de masse importante liée au départ de molécules de DMF et/ou H₂O. Les composés à base de Cu(II) semblent présenter une plus faible stabilité thermique, contrairement aux composés à base de Ni(II), qui présentent la plus haute stabilité thermique ($\Delta T = 40^\circ\text{C}$). Enfin, pour bien confirmer la présence du cœur alloxazine dans les MOFs, des analyses IR ont été effectuées et ont montré les bandes caractéristiques du cœur alloxazine.

Des études d'adsorption de gaz par BET et des propriétés électrochimiques à l'état solide par VC et dans une cellule de type Swagelok ont été effectuées. Les mesures

d'adsorption de gaz ont permis d'estimer des surfaces spécifiques de plusieurs MOFs répertoriés **Tableau 20**. Ces études ont permis d'attester que la présence de groupement alkyle encombrant n'influencait pas directement la valeur de la surface spécifique du matériau, néanmoins selon la nature du métal utilisé, l'adsorption sera différente, voir compromise au vu d'une faible stabilité du matériau lors de l'activation. La largeur des pores présents dans chacune de ces structures a pu être estimé en utilisant le modèle BJH. Certaines structures n'ont pas montré une accessibilité de pore avec N₂ et des études d'isotherme d'adsorption de CO₂ ont été effectuées pour vérifier si l'utilisation d'un gaz plus polaire pourrait conduire à une porosité accessible. Cependant, ces mêmes structures n'ont montré aucune porosité au cours de ces mesures, ce qui est en faveur d'un phénomène d'« open gate » non sélectif pour ces molécules de gaz.

Les mesures des propriétés électrochimiques de ces matériaux par VC solide ont montré, pour les composés MOFs « piliers » **MOF1_M** (M = Co, Cu et Zn), obtenus par combinaison de **L4-Me** et **BPDC**, et **MOF6_Zn**, obtenus par combinaison avec **L4-Me** et **NaphtDC**, un processus de réduction pouvant être attribué à la génération de l'espèce radicalaire anionique alloxazine lors du premier processus de réduction dans la structure tridimensionnelle. Dans le cas de la série **MOF1**, les composés à base de Cu(II) et Co(II) ont montré une faible réversibilité du signal comparativement au composé à base de Zn(II) qui montre un signal complètement réversible. **MOF6_Zn** a montré un processus de réduction irréversible mais stable au cours du temps, qui atteste d'une cinétique lente entre le composé à la surface de l'électrode. Par la suite, les composés **MOF1_M**, **MOF6_Zn** et **CP4_Cu** ont été impliqués dans la formulation d'électrode qui ont été introduites dans une cellule de type Swagelok et étudiées comme cathode (**CP4_Cu**, **MOF1_Co**, **MOF1_Ni**, **MOF1_Cu**) et comme anode (**MOF1_Zn** et **MOF6_Zn**) durant des cyclages galvanostatiques rapide et lent (15 mAh et 1.5 mAh) de la batterie. Tous ont montré une possibilité d'insertion d'ions Li⁺ au sein de l'électrode lors de la première décharge. Cependant une perte nominale importante après la première décharge a été constatée dans chaque cas, et une perte progressive de capacité est observée au cours du cyclage.

Pour comprendre d'où vient cette perte d'efficacité des études *operando* ont été amorcés d'abord par XAS (XANES) sur un cyclage court (6 heures, 3 cycles décharge/charge) sur les composés **MOF1_M** (M = Zn et Cu). Les résultats ont montré qu'il n'y avait pas de changement de degré d'oxydation du métal et qu'il y avait de légers changements dans la sphère de coordination du métal permettant d'exclure dans un premier temps la dégradation du matériau sur un temps court. Par la suite, des études par spectroscopie RPE sur **MOF1_Cu** avant et après

un cyclage plus long (17 heures, 8 cycles de décharge/charge) ont été effectués. Les résultats ont permis de montrer sans ambiguïté une sphère de coordination du métal du MOF dans l'électrode conforme à ce qui a été établi par diffraction des rayons X, c'est-à-dire un dimère de cuivre en forme de paddle-wheel. À la fin de cyclage, le signal a permis de confirmer la disparition du nœud métallique en forme paddle-wheel mettant ainsi en évidence une dégradation totale du nœud métallique et par conséquent de la structure **MOF1_Cu**.

Ces travaux ont pu apporter des éléments de réponse à la problématique de la formation de polymères de coordination incorporant le motif alloxazine et de leur application redox. Les résultats préliminaires de ces architectures comme matériau d'électrode ont permis d'attester et de confirmer leur utilisation dans des systèmes de stockage d'énergie avec, bien entendu, des améliorations de stabilités à effectuer.

II – Perspectives

En perspective de ce projet, il sera traité dans un premier temps les points d'amélioration qui peuvent être apportés et dans un second temps les diverses applications des alloxazines qui restent à effectuer.

La formation de nouvelles structures et notamment de MOFs « piliers » pourra être étudiée par l'utilisation de nouveaux ligands organiques, il existe aujourd'hui un large panel de ligands pouvant être utilisé dans la formation de telles structures. Tard dans les travaux de cette thèse, un nouveau ligand organique dérivé d'alloxazine a été synthétisé, incorporant des pyrazole comme groupement coordonnant. Les premières combinaisons de ce ligand avec un sel métallique de Zn(II) ont montré la formation de poudre microcristalline. Il reste à déterminer les structures de ces composés formés et à utiliser éventuellement ce ligand comme pilier dans les MOFs « piliers ».

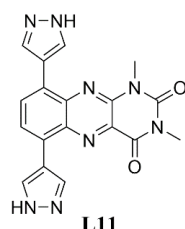


Figure 113 : Schéma moléculaire de **L11**

Dans le but d'approfondir les propriétés d'adsorption des MOFs « piliers » obtenus, l'adsorption sélective de gaz (ou mélange de gaz) est intéressante et en cours, avec une plus large gamme de gaz plus ou moins polaires (méthane, éthylène, acétylène,...).

Par la suite, les composés **L1-Me** et **L1-Bn** ont été impliqués dans la synthèse par électrodéposition de sur-MOFs et les ligands **L1-Me** et **L3** ont été intercalés dans des systèmes LDH (*Layered Double Hydroxy*) pour des systèmes de stockage d'énergie.

Les ligands **L4-Me**, **L5**, **L6-Me** et **L7** ont été combinés avec des complexes luminescents de Cu(I) et la formation de 7 nouvelles architectures, dont 4 polymères de coordination et 3 metallocycles, ont été attestées par DRX. Ces composés vont trouver leur application comme composé photoluminescent.

Enfin deux nouvelles familles de composés, une dérivée du méthyl viologène incorporant le motif alloxazine et l'autre comprenant un cœur alloxazine décoré avec un carbazole ou des triarylamines ont été synthétisées durant ces travaux. Des mesures photophysiques ont été réalisées sur ces composés mettant en évidence leurs propriétés luminescentes et l'autorisation de transferts électroniques du groupement donneur vers le groupement accepteur pour une utilité dans des systèmes OLEDs.

Références Bibliographiques

- [1] R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, and J. Chen, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, John Wiley & Sons (Asia), **2007**, Pet Ltd., Singapore.
- [2] J. C. Bailar Jr., *Coordination Polymers, Prep. Inorg. React.*, **1964**, 1, 1 – 24.
- [3] C. Janiak, *Engineering coordination polymers towards applications*, *Dalton Trans.*, **2003**, 2781 – 2804. DOI: <https://doi.org/10.1039/b305705b>
- [4] A. Y. Robin, and K. M. Fromm, Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made, *Coord. Chem. Rev.*, **2006**, 250, 2127 – 2157. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2006.02.013>
- [5] J. D. Dunitz, *Are crystal structures predictable?*, *Chem. Commun.*, **2003**, 545 – 548. DOI: <https://doi.org/10.1039/b211531j>
- [6] B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, and R. Robson, *Assembly of porphyrin building blocks into network structures with large channels*, *Nature*, **1994**, 369, 727 – 729. DOI: <https://doi.org/10.1039/369727a0>
- [7] O. M. Yaghi, and G. Li, *Mutually Interpenetrating Sheets and Channels in the Extended Structure of [Cu(4,4'-bpy)Cl]*, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 207 – 209. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.199502071>
- [8] G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore, and S. Lee, *Spontaneous assembly of a hinged coordination network*, *Nature*, **1995**, 374, 792 – 795. DOI: <https://doi.org/10.1038/374792a0>
- [9] O. M. Yaghi, G. Li, and H. Li, *Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework*, *Nature*, **1995**, 378, 703 – 706. DOI: <https://doi.org/10.1038/378703a0>
- [10] O. M. Yaghi, and H. Li, *Hydrothermal Synthesis of a Metal-Organic Framework Containing Large Rectangular Channels*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117(41), 10401 – 10402. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja00146a033>
- [11] K. Biradha, A. Ramanan, and J. J. Vittal, *Coordination Polymers Versus Metal-Organic Frameworks*, *Cryst. Growth. Des.*, **2009**, 9(7), 2969 – 2970. DOI: <https://doi.org/10.1021/cg801381p>
- [12] H. Li, M. Eddaoudi, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, *Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework*, *Nature*, **1999**, 402, 276 – 279. DOI: <https://doi.org/10.1038/46248>
- [13] S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, and I. D. Williams, *A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n*, *Science*, **1999**, 283, 1148 – 1150. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.283.5405.1148>
- [14] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, *The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks*, *Science*, **2013**, 341, 1230444. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1230444>
- [15] G. M. Whitesides, J. P. Mathias, and C. T. Seto, *Molecular Self-Assembly and Nanochemistry: a Chemical Strategy for the Synthesis of Nanostructure*, *Science*, **1991**, 254(5036), 1312 – 1319. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1962191>
- [16] A. Rabenau, *The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry*, *A. Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1985**, 24, 1026. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.198510261>

- [17] K. Byrappo, and M. Yoshimura, *In Handbook of Hydrothermal Technology (Materials and Processing Technologies)*, Noyes Publication New-York, **2002**, Chapter1.2.
- [18] O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, and J. Kim, *Reticular synthesis and the design of new materials*, *Nature*, **2003**, 423, 705 – 714. DOI: <https://doi.org/10.1038/nature01650>
- [19] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, *Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage*, *Science*, **2002**, 295, 469 – 472. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1067208>
- [20] H. L. Jiang, T. A. Makal, and H.-C. Zhou, *Interpenetration control in metal-organic frameworks for functional applications*, *Coord. Chem. Rev.*, 2013, 257, 2232 – 2249. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2013.03.017>
- [21] K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, and G. Férey, *A Breathing Hybrid Organic-Inorganic Solid with Very Large Pores and High Magnetic Characteristics*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 281 – 284. DOI: [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020118\)41:2%3C281::AID-ANIE281%3E3.0.CO;2-Y](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020118)41:2%3C281::AID-ANIE281%3E3.0.CO;2-Y)
- [22] C. Serre, F. Milange, C. Thouvenot, M. Noguès, G. Marsolier, D. Louër, and G. Férey, *Very Large Breathing Effect in the First Nanoporous Chromium(III)-Based Solids: MIL-53 or $\text{Cr}^{\text{III}}(\text{OH})\cdot\{\text{O}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\}\cdot\{\text{HO}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}_2\text{H}\}_x\cdot\text{H}_2\text{O}_y$* , *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124(45), 13519 – 13526. DOI : <https://doi.org/10.1021/ja0276974>
- [23] C. Serre, C. Mellot-Draznieks, S. Surblé, N. Audebrand, Y. Filinchuk, and G. Férey, *Role of Solvent-Host Interactions That Lead to Very Large Swelling of Hybrid Frameworks*, *Science*, **2007**, 315, 1828 – 1831. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1137975>
- [24] K. S. Walton, and R. Q. Snurr, *Applicability of the BET Method for Determining Surface Areas of Microporous Metal-Organic Frameworks*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 8552 – 8556. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja071174k>
- [25] H. Furukawa, M. A. Miller, O. M. Yaghi, *Independent verification of the saturation hydrogen uptake in MOF-177 and establishment of a benchmark for hydrogen adsorption in metal-organic frameworks*, *J. Mater. Chem.*, **2007**, 17, 3197 – 3204. DOI: <https://doi.org/10.1039/b703608f>
- [26] H. Kurukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O’Keeffe, J. Kim, and O. M. Yaghi, *Ultrahigh Porosity in Metal-Organic Frameworks*, *Science*, **2010**, 329, 424 – 428. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1192160>
- [27] A. L. Spek, *Single-crystal structure validation with the program PLATON*, *J. Appl. Crystallogr.*, **2003**, 36, 7–13. DOI: <https://doi.org/10.1107/s0021889802022112>
- [28] O. K. Farha, I. Eryazici, N. C. Jeong, B. G. Hauser, C. E. Wilmer, A. A. Sarjeant, R. Q. Snurr, S. T. Nguyen, A. O. Yazaydin, and J. T. Hupp, *Metal-Organic Framework Materials with Ultrahigh Surface Areas: Is the Sky the Limit?*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134(36), 15016 – 15021. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja3055639>
- [29] M. Sadakiyo, and H. Kitagawa, *Ion-conductive metal-organic frameworks*, *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 5385 – 5397. DOI: <https://doi.org/10.1039/d0dt04384b>

- [30] T. Hou, W. Xu, X. Pei, L. Jiang, O. M. Yaghi, and K. A. Persson, *Ionic Conduction Mechanism and Design of Metal-Organic Framework Based Quasi-Solid-State Electrolytes*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*(30), 13446 – 13450. DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.2c03710>
- [31] M. Sadakiyo, T. Yamada, and H. Kitagawa, *Rational Designs for Highly Proton-Conductive Metal-Organic Frameworks*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*(29), 9906 – 9907. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja9040016>
- [32] Y. Hu, N. Dunlap, S. Wan, S. Lu, S. Huang, I. Sellinger, M. Ortiz, Y. Jin, S.-H. Lee, and W. Zhang, *Crystalline Lithium Imidazolate Covalent Organic Frameworks with High Li-Ion Conductivity*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*(44), 17522 – 17526. DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.9b02448>
- [33] B. M. Wiers, M.-L. Foo, N. P. Balsara, and J. R. Long, *A Solid Lithium Electrolyte via Addition of Lithium Isopropoxide to a Metal-Organic Framework with Open Metal Sites*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*(37), 14522 – 14525. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja205827z>
- [34] P. Horcajada, R. Gref, T. Baati, P. K. Allan, G. Maurin, P. Couvreur, G. Férey, R. E. Morris, and C. Serre, *Metal-Organic Frameworks in Biomedicine*, *Chem. Rev.*, **2012**, *112*(2), 1232 – 1268. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr200256v>
- [35] C. Jiang, X. Wang, Y. Ouyang, K. Lu, W. Jiang, H. Xu, X. Wei, Z. Wang, F. Dai, and D. Sun, *Recent advances in metal-organic frameworks for gas adsorption/separation*, *Nanoscale Adv.*, **2022**, *4*, 2077 – 2089. DOI: <https://doi.org/10.1039/d2na00061j>
- [36] H. D. Lawson, S. P. Walton, and C. Chan, *Metal-Organic Frameworks for Drug Delivery: A Design Perspective*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, *13*(6), 7004 – 7020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.1c01089>
- [37] A. Bavykina, N. Kolobov, I. S. Khan, J. A. Bau, A. Ramirez, and J. Gascon, *Metal-Organic Frameworks in Heterogeneous Catalysis: Recent Progress, New Trends, and Future Perspectives*, *Chem. Rev.*, **2020**, *120*(16), 8468 – 8535. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00685>
- [38] J. Calbo, M. J. Golomb, and A. Walsh, *Redox-active metal-organic frameworks for energy conversion and storage*, *J. Mater. Chem. A.*, **2019**, *7*, 16571 – 16597. DOI: <https://doi.org/10.1039/c9ta04680a>
- [39] A. Nath, K. S. Asha, and S. Mandal, *Conductive Metal-Organic Frameworks: Electronic Structure and Electrochemical Applications*, *Chem. Eur. J.*, **2021**, *27*(45), 11482 – 11538. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.202100610>
- [40] G. Chakraborty, I.-H. Park, R. Medishetty, and J. J. Vittal, *Two-Dimensional Metal-Organic Framework Materials: Synthesis, Structures, Properties and Applications*, *Chem. Rev.*, **2021**, *121*(7), 3751 – 3891. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01049>
- [41] B. Ding, M. B. Solomon, C. F. Leong, and D. M. D'Alessandro, *Redox-active ligands: Recent advances towards their incorporation into coordination polymers and metal-organic frameworks*, *Coord. Chem. Rev.*, **2021**, *439*, 213891. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.213891>
- [42] T. B. Faust, P. M. Usov, D. M. D'Alessandro, and C. J. Kepert, *Highly unusual interpenetration isomers of electroactive nickel bis(dithiolene) coordination frameworks*, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 12772 – 12774. DOI: <https://doi.org/10.1039/c4cc05438e>

- [43] S.-H. Cho, B. Ma, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, and T. E. Albrecht-Schmitt, *A metal-organic framework material that functions as an enantioselective catalyst for olefin epoxidation*, *Chem. Commun.*, 2006, 42, 2563 – 2565. DOI : <https://doi.org/10.1039/b600408c>
- [44] B. Chen, Z.-P. Lv, C. F. Leong, Y. Zhao, D. M. D'Alessandro, and J.-L. Zuo, *Crystal Structures, Gas Adsorption, and Electrochemical Properties of Electroactive Coordination Polymers Based on the Tetrathiafulvalene-Tetrabenzoate Ligand*, *Cryst. Growth. Des.*, **2015**, 15(4), 1861 – 1870. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00014>
- [45] N. Sikdar, K. Jayaramulu, V. Kiran, K. V. Rao, S. Sampath, S. J. George, and T. K. Maji, *Redox-Active Metal-Organic Frameworks: Highly Stable Charge-Separated States Through Strut/Guest-to-Strut Electron Transfer*, *Chem. Eur. J.*, 2015, 21(33), 11701 – 11706. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201501614>
- [46] W. Liang, P. Wied, F. Carraro, C. J. Sumby, B. Nidetzky, C.-K. Tsung, P. Falcaro, and C. J. Doonan, *Metal-Organic Framework-Based Enzyme Biocomposites*, *Chem. Rev.*, **2021**, 121(3), 1077 – 1129. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.0c01029>
- [47] Y.-Z. Chen, B. Gu, T. Uchida, J. Liu, X. Liu, B.-J. Ye, Q. Xiu, and H.-L. Jiang, *Location determination of metal nanoparticles relative to a metal-organic framework*, *Nat. Commun.*, **2019**, 10, 3462. DOI : <https://doi.org/10.1038/s41467-019-11449-6>
- [48] B. Zhao, N. Li, X. Wang, Z. Chang, and X.-H. Bu, *Host-Guest Engineering of Coordination Polymers for Highly Tunable Luminophores Based on Charge Transfer Emissions*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9(3), 2662 – 2668. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b14554>
- [49] E. Kockrick, T. Lescouet, E. V. Kudrik, A. B. Sorokin, and D. Farusseng, *Synergistic effects of encapsulated phthalocyanine complexes in MIL-101 for the selective aerobic oxidation of tetralin*, *Chem. Commun.*, 2011, 47, 1562 – 1564. DOI: <https://doi.org/10.1039/c0cc04461h>
- [50] A. E. Baumann, D. A. Burns, B. Liu, and V. S. Thoi, *Metal-organic framework functionalization and design strategies for advanced electrochemical energy storage devices*, *Commun. Chem*, **2019**, 2, 86. DOI: <https://doi.org/10.1038/s42004-019-0184-6>
- [51] X. F. Lu, Y. Fang, D. Luan, and W. W. D. Liu, *Metal-Organic Frameworks Derived Functional Materials for Electrochemical Energy Storage and Conversion: A Mini Review*, *Nano. Letter.*, **2021**, 21, 1555 – 1565. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c04898>
- [52] A. Chagnes, *Propriétés de transports dans les électrolytes à base de γ -butyrolactone : application aux accumulateurs rechargeables au lithium*, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, **2002**.
- [53] C. N. Hong, A. B. Crom, J. I. Feldblyum, and M. R. Lukatskaya, *Metal-organic frameworks for fast electrochemical energy storage: Mechanisms and opportunities*, *Chem.*, **2023**, 9, 798 – 822. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2023.02.016>
- [54] Z. A. Sandhu, M. A. Raza, N. S. Awwad, H. A. Ibrahim, U. Farwa, S. Ashraf, A. Dildar, E. Fatima, S. Ashraf, and F. Ali, *Metal-organic frameworks for next-generation energy storage devices; a systematic review*, *Mater. Adv.*, **2024**, 5, 30 – 50. DOI: <https://doi.org/10.1039/d3ma00822c>
- [55] S. Gao, Y. Sui, F. Wei, J. Qi, Q. Meng, and Y. He, *Facile synthesis of cuboid Ni-MOF for high performance supercapacitors*, *J. Mater. Sci.*, **2018**, 53, 6807 – 6818. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2005-1>

- [56] H. Zhu, S. Dong, J. Xiang, P. Wan, X. Jin, S. Lu, Y. Zhang, and H. Fan, *MOF derived cobalt-nickel bimetallic phosphide (CoNiP) modified separator to enhance the polysulfide adsorption-catalysis for superior lithium-sulfur batteries*, *Journal of Colloid and Interface Science*, **2023**, 641, 942–949. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.hcis.2023.03.083>
- [57] M. J. Song, I. T. Kim, Y. B. Kim, and M. W. Shin, *Self-standing, binder-free electrospun Co₃O₄/carbon nanofiber composites for non-aqueous Li-air batteries*, *Electrochimica Acta*, **2015**, 182, 289 – 296. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.09.100>
- [58] F. Xiao, W. Gao, H. Wang, Q. Wang, S. Bao, and M. Xu, *A new calcium metal organic frameworks (Ca-MOF) for sodium ion batteries*, *Mater. Lett.*, **2021**, 286, 129264. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.129264>
- [59] M. S. Whittingham, *Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry*, *Science*, **1976**, 192, 1126 – 1127. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.192.4244.1126>
- [60] J.-M. Tarascon, and M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*, *Nature*, **2001**, 414, 359 – 361. DOI: <https://doi.org/10.1038/35104644>
- [61] J. B. Goodenough, and K.-S. Park, *The Li-ion Rechargeable Battery: A Perspective*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135(4), 1167 – 1176. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja3091438>
- [62] A. Chagnes, *Propriétés de transports dans les électrolytes à base de γ -butyrolactone : application aux accumulateurs rechargeables au lithium*, *Thèse de doctorat*, Université de Lorraine, **2002**
- [63] D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen, and H. Teller, *A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions*, *Solid State Ionics*, **2002**, 148, 405 – 416. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(02\)00080-2](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(02)00080-2)
- [64] A. Yoshino, *The birth of the lithium-ion battery*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51(24), 5798 – 5800. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201105006>
- [65] S. Zhang, H. Gu, T. Tang, W. Du, M. Gao, Y. Liu, D. Jian, and H. Pan, *Insight into the synergistic effect mechanism between the Li₂MO₃ phase and the LiMO₂ phase (M = Ni, Co, and Mn) in Li- and Mn- rich layered oxide cathode materials*, *Electrochim. Acta*, **2018**, 266, 66 – 77. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.01.175>
- [66] Y. Jiang, H. Zhao, L. Yue, J. Liang, T. Li, Q. Liu, Y. Luo, X. Kong, S. Lu, X. Shi, K. Zhou, and X. Sun, *Recent advances in lithium-based batteries using metal organic frameworks as electrode materials*, *Electrochemistry Communications*, **2021**, 122, 106881. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106881>
- [67] R. Mehek, N. Iqbal, T. Noor, M. Z. B. Amjad, G. Ali, K. Vignarooban, and M. A. Khan, *Metal-organic framework based electrode materials for lithium-ion batteries: a review*, *RSC Adv.*, **2021**, 11, 29247 – 29266. DOI: <https://doi.org/10.1039/d1ra05073g>
- [68] Y. Jiang, H. Zhao, L. Yue, J. Liang, T. Li, Q. Liu, Y. Luo, X. Kong, S. Lu, X. Shi, K. Zhou, and X. Sun, *Electrochemistry Communications*, **2021**, 122, 106881. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106881>
- [69] M. Zeeshan, and M. Shahid, *State of the art developments and prospects of metal-organic frameworks for energy applications*, *Dalton. Trans.*, **2022**, 51, 1675 – 1723. DOI: <https://doi.org/10.1039/d1dt03113a>

- [70] Y. Chen, W. Du, B. Dou, J. Chen, L. Hu, A. Zeb, and X. Lin, *Metal-organic frameworks and their derivatives as electrode materials for Li-ion batteries: a mini review*, *CrystEngComm*, **2022**, 24, 2729 – 2743. DOI: <https://doi.org/10.1039/d2ce00167e>
- [71] G. Song, Y. Shi, S. Jiang, and H. Pang, *Recent Progress in MOF-derived Porous Materials as Electrodes for High-Performance Lithium-Ion Batteries*, *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, 33(42), 2303121. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.202303121>
- [72] X. Cui, H. Dong, S. Chen, M. Wu, and Y. Wang, *Progress and Perspective of Metal- and Covalent-Organic Frameworks and their Derivatives for Lithium-Ion Batteries, Batteries & Supercaps*, **2021**, 4, 72 – 97. DOI: <https://doi.org/10.1002/batt.202000094>
- [73] P. Chen, H. Ren, L. Yan, J. Shen, T. Wang, G. Li, S. Chen, X. Cong, J. Xie, and W. Li, *Metal-Organic Frameworks Enabled High-Performance Separators for Safety-Reinforced Lithium Ion Battery*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2019**, 7(19), 16612–16619. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b03854>
- [74] X. Wang, S. Jin, and Z. Liu, *Recent progress and perspectives on metal-organic frameworks as solid-state electrolytes for lithium batteries*, *Chem. Commun.*, **2024**, 60, 5369 – 5390. DOI: <https://doi.org/10.1039/d4cc01340a>
- [75] G. Férey, F. Millange, M. Morcrette, C. Serre, M.-L. Doublet, J.-M. Grenèche, and J.-M. Tarascon, *Mixed-Valence Li/Fe-based Metal-Organic Frameworks with Both Reversible Redox and sorption Properties*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46(18), 3259 – 3263. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200605163>
- [76] A. Fateeva, P. Horcajada, T. Devic, C. Serre, J. Marrot, J.-M. Grenèche, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, G. Maurin, and G. Férey, *Synthesis, Structure, Characterization, and Redox Properties of the Porous MIL-68(Fe) Solid*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2010**, 2010(24), 3789 – 3794. DOI: <https://doi.org/10.1002/ejic.201000486>
- [77] Z. Zhang, H. Yoshikawa, and K. Awaga, *Monitoring the Solid-State Electrochemistry of Cu(2,7-AQDC) (AQDC = Anthraquinone Dicarboxylate) in a Lithium Battery: Coexistence of Metal and Ligand Redox Activities in a Metal-Organic Framework*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136(46), 16112 – 16115. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja508197w>
- [78] Z.-Q. Du, Y.-P. Li, X.-X. Wang, and Q.-G. Zhai, *Enhanced electrochemical performance of Li-Co-BTC ternary metal-organic frameworks as cathode materials for lithium-ion batteries*, *Dalton Trans.*, **2019**, 48, 2013 – 2018. DOI: <https://doi.org/10.1039/c8ft04863k>
- [79] N. Gedikoglu, P. Salcedo-Abraira, L. H. B. Nguyen, N. Guillou, N. Dupré, C. Payen, N. Louvain, L. Stievano, P. Poizot, and T. Devic, *Fe(III)-carboxythiolate layered metal-organic frameworks with interest as active materials for rechargeable alkali-ion batteries*, *J. Mater. Chem. A.*, **2023**, 11, 23909 – 23921. DOI : <https://doi.org/10.1039/d3ta05353a>
- [80] S. Gao, R. Fan, B. Li, L. Qiang, and Y. Yang, *Porous carbon-coated ZnO nanoparticles derived from low carbon content formic acid-based Zn(II) metal-organic frameworks towards long cycle lithium-ion anode material*, *Electrochim. Acta.*, **2016**, 215, 171 – 178. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.069>
- [81] Q. Huang, T. Wei, M. Zhang, L.-Z. Dong, A.-M. Zhang, S.-L. Li, W.-J. Liu, J. Liu, and Y.-Q. Lan, *A highly stable polyoxometalate-based metal-organic framework with π - π stacking for enhancing lithium ion battery performance*, *J. Mater. Chem.*, **2017**, 5, 8477 – 8483. DOI: <https://doi.org/10.1039/c7ta00900c>

- [82] J. F. Allen, and W. Martin, *Out of thin air*, *Nature*, **2007**, 445, 610 – 612. DOI: <https://doi.org/10.1038/445610a>
- [83] R. Pernil, and E. Schleiff, *Metalloproteins in the Biology of Heterocysts*, *Life*, **2019**, 9, 32. DOI: <https://doi.org/10.3390/life9020032>
- [84] Miura, *Versatility and specificity in flavoenzymes: Control mechanisms of flavin reactivity*, *Chem. Rec.*, **2001**, 1(3), 183 – 194. DOI: <https://doi.org/10.1002/tcr.1007>
- [85] R. C. J. H. Smalley, A. J. Logsdail, C. E. Hughes, D. Iuga, M. T. Young, and K. D. M. Harris, *Solid-State Structural Properties of Alloxazine Determined from Powder XRD Data in Conjunction with DFT-D Calculations and Solid-State NMR Spectroscopy: Unraveling the Tautomeric Identity and Pathways for Tautomeric Interconversion*, *Cryst. Growth Des.*, **2022**, 22(1), 524 – 534. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c01114>
- [86] K. J. Black, H. Huang, S. High, L. Starks, M. Olson, and M. E. McGuire, *Ruthenium(II) complexes of a fused phenanthroline-pteridinedione ligand*, *Inorg. Chem.*, **1993**, 32(24), 5591 – 5596. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic00076a028>
- [87] A. Rehpenn, A. Walter, and G. Storch, *Molecular Editing of Flavins for Catalysis*, *Synthesis*, **2021**, 53(15), 2583 – 2593. DOI: <https://doi.org/10.1055/a-1458-2419>
- [88] A. Das, H. Jobelius, J. Schleinitz, S. Gamboa-Ramirez, G. Creste, G. Kervern, J. Raya, N. Le Breton, A. Guenet, Z. Boubegtiten-Fezoua, L. Grimaud, M. Orio, G. Rogez, P. Hellwig, S. Choua, S. Ferlay, and M. Desage-El Murr, *A hybrid bioinspired catechol-alloxazine triangular nickel complex stabilizing protons and electrons*, *Inorg. Chem. Front.*, **2021**, 8(24), 5286-5298. DOI: <https://doi.org/10.1039/D1QI01131F>
- [89] S. Trenker, L. Grunenberg, T. Banarjee, G. Savasci, L. M. Poller, K. I. M. Muggli, F. Haase, C. Ochsenfeld, and B. V. Lotsch, *A flavin-inspired covalent organic framework for photocatalytic alcohol oxidation*, *Chem. Sci.*, **2021**, 12, 15143-15150. DOI: <https://doi.org/10.1039/d1sc04143f>
- [90] A. Das, J. Schleinitz, L. Kamarzin, B. Vincent, N. Le Breton, G. Rogez, A. Guenet, S. Choua, L. Grimaud, and M. Desage-El Murr, *A single Bioinspired Hexameric Nickel Catechol-Alloxazine Catalyst Combines Metal and Radical Mechanisms for Alkene Hydrosilylation*, *Chem. Eur. J.*, **2022**, 28(35). DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.202200596>
- [91] W. Kaim, B. Schwederski, O. Heilmann, and F. M. Hornung, *Coordination compounds of pteridine, alloxazine and flavin ligands: structures and properties*, *Coord. Chem. Rev.*, **1999**, 182(1), 323 – 342. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0010-8545\(98\)00193-3](https://doi.org/10.1016/s0010-8545(98)00193-3)
- [92] S. Fukuzumi, and K. Ohkubo, *Metal ion-coupled and decoupled electron transfer*, *Coord. Chem. Rev.*, **2010**, 254, 372 – 385. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2009.10.020>
- [93] C. J. Fritchie. Jr., *Geometry of metal-flavin interactions: the crystal structure of bis-(10-methylisalloxazine)copper(II) perchlorate tetrahydrate*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1972**, 1220 – 1221. DOI: <https://doi.org/10.1039/c39720001220>
- [94] C. J. Fritchie Jr., *The Structure of a Metal-Flavin Complex*, *J. Biol. Chem.*, **1972**, 247(23), 7459 – 7464. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0021-9258\(19\)44548-1](https://doi.org/10.1016/s0021-9258(19)44548-1)
- [95] M. J. Clarke, and M.G. Dowling, *Cyclic voltammetry studies of metalloflavin complexes in aqueous solution*, *Inorg. Chem.*, **1981**, 20(10), 3506 – 3514. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic50224a070>

- [96] Y. Inui, M. Shiro, T. Kusukawa, S. Fukuzumi, and Takahiko, *A triangular prismatic hexanuclear iridium(III) complex bridged by flavin analogues showing reversible redox processes*, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 2773 – 2778. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2dt32535g>
- [97] S. Miyazaki, T. Kojima, and S. Fukuzumi, *Photochemical and Thermal Isomerization of a Ruthenium(II)-Alloxazine Complex Involving an Unusual Coordination Mode*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130(5), 1556 – 1557. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja077954a>
- [98] P. Ghosh, P. Mondal, R. Ray, A. Das, S. Bag, S. M. Mobin, and G. K. Lahin, *Significant Influence of Coligands Toward Varying Coordination Modes of 2,2'-Bipyridine-3,3'-diol in Ruthenium Complexes*, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54(12), 3012 – 3021. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic5004676>
- [99] M. S. S. V. Mouli, and A. K. Mishra, *Divergent Crystallographic Architecture for Silver-Flavin Complexes Induced via pH Variation*, *ChemistrySelect*, **2022**, 7, e202202126. DOI: <https://doi.org/10.1002/slct.202202126>
- [100] M. S. S. V. Mouli, and A. K. Mishra, *Formation of the silver-flavin coordination polymers and their morphological studies*, *CrystEngComm*, **2022**, 24, 2221 – 2225. DOI: <https://doi.org/10.1039/d2ce00071g>
- [101] V. I. Birss, H. Elzanowska, and R. A. Turner, *The electrochemical behavior of flavin adenine dinucleotide in neutral solutions*, *Can. J. Chem.*, **1988**, 66(86), 86-96. DOI: <https://doi.org/10.1139/v88-013>
- [102] K. Lin, R. Gomez-Bombarelli, E. S. Beh, L. Tong, O. Chen, A. Valle, A. Aspuru-Guzik, M. J. Aziz, and R. G. Gordon, *A redox-flow battery with an alloxazine-based organic electrolyte*, *Nat. Energy*, **2016**, 1, 16102. DOI: <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.102>
- [103] K. Bergstad, and J.-E. Bäckvall, *Mild and Efficient Flavin-Catalyzed H₂O₂ Oxidation of Tertiary Amines to Amine N-Oxides*, *J. Org. Chem.*, **1998**, 63(19), 6650 – 6655. DOI: <https://doi.org/10.1021/jo980926d>
- [104] A. A. Lindén, M. Johansson, N. Hermanns, and J.-E. Bäckvall, *Efficient and Selective Sulfoxidation by Hydrogen Peroxide, Using a Recyclable Flavin-[BMIm]PF₆ Catalytic System*, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71(10), 3849 – 3853. DOI: <https://doi.org/10.1021/jo060274q>
- [105] A. Rehpenn, A. Walter, and G. Storch, *Molecular flavin catalysts for C-H functionalization and derivatization of dehydroamino acids*, *Chem. Sci.*, **2022**, 13, 14151 – 14156. DOI: <https://doi.org/10.1039/d2sc04341f>
- [106] V. Mojz, M. Budesinsky, R. Cibulka, and T. Kraus, *Alloxazine-cyclodextrin conjugates for organocatalytic enantioselective sulfoxidations*, *Org. Biomol. Chem.*, **2011**, 9, 7318 – 7326. DOI: <https://doi.org/10.1039/c1ob05934c>
- [107] A. Z. Weber, M. M. Mench, J. P. Meyers, P. N. Ross, J. T. Gostick, and Q. Liu, *Redox flow batteries: a review*, *J. Appl. Electrochem.*, **2011**, 41, 1137 – 1164. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10800-011-0348-2>
- [108] A. Orita, M. G. Verde, M. Sakai, and Y. S. Meng, *A biomimetic redox flow battery based on flavin mononucleotide*, *Nat. Commun.*, **2016**, 7, 13230. DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms13230>
- [109] W. Lee, B. W. Kwon, and Y. Kwon, *Effect of Carboxylic Acid-Doped Carbon Nanotube Catalyst on the Performance of Aqueous Organic Redox Flow Battery Using the Modified*

Alloxazine and Ferrocyanide Redox Couple, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(43), 36882 – 36891. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.8b10952>

[110] G. S. Nambafu, K. Siddharth, C. Zhang, T. Zhao, Q. Chen, K. Amine, and M. Shao, *An organic bifunctional redox active material for symmetric aqueous redox flow battery*, *Nano Energy*, **2021**, 89, 106422. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.nanochem.2021.106422>

[111] X. Qian, D.-R. Chang, and S. Jung, *Experimental and computational study in alloxazine derivative based organic redox flow battery*, *Chemical Engineering Journal*, **2022**, 429, 132136. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.132136>

[112] G. Kwon, Y. Ko, Y. Kim, K. Kim, and K. Kang, *Versatile Redox-Active Organic Materials for Rechargeable Energy Storage*, *Acc. Chem. Res.*, **2021**, 54(23), 4423 – 4433. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.1c00590>

[113] J.-S. Yeo, E.-J. Yoo, S.-H. Ha, D.-I. Cheong, and S.-B. Cho, *Electrochemical properties of large-sized pouch-type lithium ion batteries with bio-inspired organic cathode materials*, *Journal of Power Sources*, **2016**, 313, 91 – 95. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.02.065>

[114] L. Zhong, Y. Lu, Z. Tao, and J. Chen, *High-Performance Aqueous Sodium-Ion Batteries with Hydrogel Electrolyte and Alloxazine/CMK-3 Anode*, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2018**, 6(6), 7761 – 7768. DOI: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b00663>

[115] X. Yin, S. Sarkar, S. Shi, Q.-A. Huang, H. Zhao, L. Yan, Y. Zhao, and J. Zhang, *Recent Progress in Advanced Organic Electrode Materials for Sodium-Ion Batteries: Synthesis, Mechanisms, Challenges and Perspectives*, *Adv. Funct. Mater.*, **2020**, 30(11), 1908445. DOI: <https://doi.org/10.1002/adfm.201908445>

[116] J. Hong, M. Lee, B. Lee, D.-H. Seo, C. B. Park, and K. Kang, *Biologically inspired pteridine redox centres for rechargeable batteries*, *Nat. Commun.*, **2014**, 5, 5335. DOI: <https://doi.org/10.1038/ncommns6335>

[117] M. Lee, J. Hong, D.-H. Seo, H. Nam, K. T. Nam, K. Kang, and C. B. Park, *Redox Cofactor from Biological Energy Transduction as Molecularly Tunable Energy-Storage Compound*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52(32), 8322 – 8328. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201301850>

[118] T. Kojima, Y. Inui, S. Miyazaki, M. Shiro, and S. Fukuzumi, *A tetranuclear Iridium(III) complex with a flavin analogue as a bridging ligand in different coordination modes and exchangeable anion encapsulation in a supramolecular cage*, *Chem. Commun.*, **2009**, 6645-6646. DOI: <https://doi.org/10.1039/B911033J>

[119] S. Fukuzumi and T. Kojima, *Control of redox reactivity of flavin and pterin coenzymes by metal ion coordination and hydrogen bonding*, *J. Biol. Inorg. Chem.*, **2008**, 13, 321– 333. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00775-008-0343-1>

[120] L. E. Göran Erikson, *Magnetic properties of some flavin metal complexes*, *Biochim. Biophys. Acta*, **1970**, 208, 528-531. DOI: [https://doi.org/10.1016/0304-4165\(70\)90227-8](https://doi.org/10.1016/0304-4165(70)90227-8)

[121] P. Mondal, R. Ray, A. Das, and G. K. Lahiri, *Revelation of Varying Bonding Motif of Alloxazine, a Flavin Analogue, in Selected Ruthenium(II/III) Frameworks*, *Inorg. Chem.*, **2015**, 54(6), 3012-3021. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b00122>

- [122] J. Hong, M. Lee, B. Lee, D.-H. Seo, C. B. Park, and K. Kang, *Biologically inspired pteridine redox centered for rechargeable batteries*, *Nat. Comm.*, **2014**, 5. DOI: <https://doi.org/10.1038/ncomms6335>
- [123] C. W. Bird, G. W. H. Cheeseman, and A. A. Sarsfield, *2,1,3-Benzoselenadiazoles as intermediates in o-phenylenediamine synthesis*, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4767-4770. DOI: <https://doi.org/10.1039/JR9630004767>
- [124] G. R. Clemo, and H. McIlwain, *A new phenazine synthesis, The phenazhydrins. Part 1*, *J. Chem. Soc.*, **1934**, 1991-1993. DOI: <https://doi.org/10.1039/JR9340001991>
- [125] A. Ertan, and J. Koziol, *Structure of 1,3,9-trimethyl-alloxazine*, *Acta Crystallogr. Sect. C: Cryst. Struct. Commun.*, **1993**, 49, 2179–2181. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0108270193005803>
- [126] J. Casas, D. Pianca, N. Le Breton, A. Jouaiti, C. Gourlaouen, M. Desage-El Murr, S. Le Vot, S. Choua, and S. Ferlay, *Alloxazine-Based Ligands Appended with Coordinating Groups: Synthesis, Electrochemical Studies, and Formation of Coordination Polymers*, *Inorg. Chem.*, **2024**, 63(11), 4802-4806. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.3c04550>
- [127] A. Rehpenn, S. Hindelang, K.-N. Truong, A. Pöthig, and G. Storch, *Enhancing Flavins Photochemical Activity in Hydrogen Atom Abstraction and Triplet Sensitization through Ring-Contraction*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 63, e202318590. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.202318590>
- [128] L. Gorton, and G. Johansson, *Cyclic voltammetry of FAD adsorbed on graphite, glassy carbon, platinum and gold electrodes*, *J. Electroanal. Chem.*, **1980**, 113, 151-158. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(80\)80518-3](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(80)80518-3)
- [129] M. F.J.M. Verhagen, and W. R. Hagen, *Electron transfer mechanisms of flavine adenine dinucleotide at the glassy carbon electrode; a model study for protein electrochemistry*, *J. Electroanal. Chem.*, **1992**, 334, 339-350. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(92\)80582-o](https://doi.org/10.1016/0022-0728(92)80582-o)
- [130] V. I. Birss, A. S. Hinman, C. E. McGarvey, and J. Segal, *In situ FTIR thin-layer reflectance spectroscopy of flavin adenine dinucleotide at a mercury/gold electrode*, *Electrochimica Acta*, **1994**, 39(16), 2449-2454. DOI: [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(94\)00200-2](https://doi.org/10.1016/0013-4686(94)00200-2)
- [131] A. Kormanyos, M. S. Hossain, G. Ghadimkhani, J. J. Johnson, C. Janaky, N. R. de Tacconi, F. W. Foss, Y. Paz, and K. Rajeshwar, *Flavin derivatives with tailored redox properties: Synthesis, Characterization, and Electrochemical behavior*, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 9209-9217. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201600207>
- [132] R. Male, M. a. Samotowka, and R. D. Allendoerfer, *Simultaneous Electrochemical and EPR Studies of Flavin Radical Equilibria*, *Electroanalysis*, **1989**, 1, 333-339. DOI: <https://doi.org/10.1002/elan.1140010409>
- [133] O. Heilmann, F. M. Hornung, W. Kaim, and J. Fiedler, *Structure, EPR and UV-vis and IR spectroelectrochemistry of reversibly reducible compounds [(C₅Me₅)IrCl(L)](PF₆), L = 1,3-dimethylumazine or 1,3-dimethylalloxazine*, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1996**, 92(21), 4233-4238. DOI: <https://doi.org/10.1039/FT9969204233>
- [134] S. L. J. Tan, R. D. Webster, *Electrochemically Induced Chemically Reversible Proton-Coupled Electron Transfer Reactions of Riboflavin (Vitamin B₂)*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 5954 – 5964. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja.300191u1>

- [135] S. Kitagawa, R. Kitaura, and S.-I. Nora, *Functional Porous Coordination Polymers*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2334 – 2375. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200300610>
- [136] H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, and O. M. Yaghi, *The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks*, *Science*, **2013**, 341, 6149. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1230444>
- [137] W. Liu, X.-B. Yin, *Metal-Organic frameworks for electrochemical applications*, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **2016**, 75, 86 – 96. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2015.07.011>
- [138] G. Rodrigo, and R. Ballesteros-Garrido, *Metal-organic frameworks in pursuit of size: the development of macroscopic single crystals*, *Dalton Trans*, **2022**, 51, 7775 – 7782. DOI: <https://doi.org/10.1039/d2dt00560c>
- [139] N. Stock, and S. Biswas, *Synthesis of metal-organic frameworks (MOFs): Routes to various MOF topologies, morphologies, and composites*, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 933–969. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr200304e>
- [140] P. P. Bag, G. P. Singh, S. Singha, and G. Roymahapatra. *Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs) and Their Applications to Biology, Catalysis and Electrochemical Charge Storage: A Mini Review*. *Eng. Sci.* **2020**, 13, 1 – 10. DOI: <https://doi.org/10.30919/es8d1166>
- [141] B. Moulton, and M. J. Zaworotko, *From Molecules to Crystal Engineering: Supramolecular Isomerism and Polymorphism in Network Solids*, *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 1629 – 1658. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr9900432>
- [142] M. A. Withersby, A. J. Blake, N. R. Champness, P. A. Cooke, P. Hubberstey, W.-S. Li, and Martin Schröder, *Solvent Control in the Synthesis of 3,6-Bis(pyridin-3-yl)-1,2,4,5-tetrazine-Bridged Cadmium(II) and Zinc(II) Coordination Polymers*, *Inorg. Chem.*, **1999**, 38, 2259 – 2266. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic980898h>
- [143] M. Fujita, Y. J. Kwon, O. Sasaki, K. Yamaguchi, and K. Ogura, *Interpenetrating Molecular Ladders and Bricks*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 7287 – 7288. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja00132a046>
- [144] K. S. Min, and M. P. Suh, *Self-Assembly, Structures, and Magnetic Properties of Ladder-Like Copper(II) Coordination Polymers*, *Journal of Solid State Chemistry*, **2000**, 152, 183 – 190. DOI: <https://doi.org/10.1006/jssc.2000.8682>
- [145] E. Colacio, M. Ghazi, R. Kivekäs, M. Klinga, F. Lloret, and J. M. Moreno, *A Rational Design for Imidazolate-Bridged Linear Trinuclear Compounds from Mononuclear Copper(II) Complexes with 2-(((Imidazol-2-ylmethylidene)amino)ethyl)pyridine (HL): Syntheses, Structures, and Magnetic Properties of [Cu(L)(hfac)M(hfac) 2Cu(hfac)(L)] (M = Zn II, Cu II, Mn II)*, *Inorg. Chem.*, **2000**, 39, 2770 – 2776. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic991401m>
- [146] K. M. Clutterbuck, B. F. Abrahams, T. A. Hudson, and M. P. van Koeveerden, *Mixed valency in a neutral 1D Fe-chloranilate coordination polymer*, *Dalton. Trans.*, **2022**, 51, 9199. DOI: <https://doi.org/10.1039/d1dt04368d>
- [147] M. Maekawa, K. Sugimoto, T. Kuroda-Sowa, Y. Suenaga, and M. Munakata, *Syntheses and structures of dinuclear rhodium(I) complexes and 1-D zigzag-chain rhodium(I) coordination polymers bridged by rod-like bidentate nitrogen ligands*, *J. Chem. Soc. Trans.*, **1999**, 4357 – 4362. DOI: <https://doi.org/10.1039/a907577a>

- [148] M. Mimura, T. Matsuo, T. Nakashima, and N. Matsumoto, *Zigzag-Chain and Cyclic-Tetrameric Compounds Derived by Deprotonation of Mononuclear Copper(II) Complexes with N,N'-Bis(2-substituted-imidazol-4-ylmethyl-idene)-1,4-diaminobutane (2-Substituent) H, Me): Synthesis, Characterization, Structure, Substituent Effect, and Interconvertibility*, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37(14), 3353 – 3560. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic971609c>
- [149] F. B. Stocker, M. A. Troester, and D. Britton, *Crystal Structures of a Family of New Copper(I) Cyanide Complexes of Thiourea and substituted Thioureas*, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 3145 – 3153. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic9511027>
- [150] A. L. Spek, *PLATON SQUEEZE: A Tool for the Calculation of the Disordered Solvent Contribution to the Calculated Structure Factors*, *Acta Crystallogr. C. Struct. Chem.*, **2015**, 71(1), 9 – 18. DOI: <https://doi.org/10.1107/S2053229614024929>
- [151] M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, and K. Ogura, *Preparation, Clathration Ability, and Catalysis of a Two-Dimensional Square Network Material Composed of Cadmium(II) and 4,4'-Bipyridine*, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 1151 – 1152. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja00082a055>
- [152] J.-C. Dai, X.-T. Wu, Z.-Y. Fu, C.-P. Cui, S.-M. Hu, W.-X. Du, L.-M. Wu, H.-H. Zhang, and R.-Q. Sun, *Synthesis, Structure, and Fluorescence of the Novel Cadmium(II)–Trimesate Coordination Polymers with Different Coordination Architectures*, *Inorg. Chem.*, **2002**, 41, 1391 – 1396. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic070794y>
- [153] V. Guillermin, D. Kim, J. F. Eubank, R. Luebke, X. Liu, K. Adil, M. S. Lah, and M. Eddaoudi, *A supermolecular building approach for the design and construction of metal-organic frameworks*, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 6141. DOI: <https://doi.org/10.1039/c4cs00135d>
- [154] F. Zarekarizi, M. Joharian, and A. Morsali, *Pillar-layered MOFs: functionality, interpenetration, flexibility and applications*, *J. Mat. Chem. A*, **2018**, 6, 19288. DOI: <https://doi.org/10.1039/c8ta03306d>
- [155] I. Senkovska, V. Bon, L. Abylgazina, M. Mendt, J. Berger, G. Kieslich, P. Petkov, J. Luiz, J.-O. Joswig, T. Heine, L. Schaper, C. Bachetzky, R. Schmid, R. A. Fischer, A. Pöpl, E. Brunner, and S. Kaskel, *Understanding MOF Flexibility: An Analysis Focused on Pillared Layer MOFs as a Model System*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 63, e202218076. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.202218076>
- [156] Z. Yin, Y.-L. Zhou, M.-H. Zeng, and M. Kurmoo, *The Concept of Mixed Organic Ligands in Metal-Organic Frameworks: Design, Tuning and Functions*, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 5258-5275. DOI: <https://doi.org/10.1039/c4dt04030a>
- [157] X.-L. Luo, Z. Yin, M.-H. Zeng, and M. Kurmoo, *The construction, structures, and functions of pillared layer metal-organic frameworks*, *Inorg. Chem. Front.*, **2016**, 3, 1208-1226. DOI: <https://doi.org/10.1039/c6qi00181e>
- [158] S. Kawata, S. Kitagawa, H. Kumagai, C. Kudo, H. Kamesaki, T. Ishiyama, R. Suzuki, M. Kondo, and M. Katada, *Rational Design of a Novel Intercalation System. Layer-Gap Control of Crystalline Coordination Polymers, {[Cu(CA)(H₂O)_m](G)}_n (m = 2, G = 2,5-Dimethylpyrazine and Phenazine; m = 1, G = 1,2,3,4,6,7,8,9-Octahydrophenazine)*, *Inorg. Chem.*, **1996**, 35, 4449–4461. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic9603520>
- [159] Y. Mathey, C. Mazières, and R. Setton, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1977**, 13, 1-3. DOI: [https://doi.org/10.1016/0020-1650\(77\)80002-0](https://doi.org/10.1016/0020-1650(77)80002-0)

- [160] M. Köberl, M. Cokoja, W. A. Herrmann, and F. E. Kühn, *From molecules to materials: Molecular paddle-wheel synthons of macromolecules, cage compounds and metal-organic frameworks*, *Dalton Trans.*, **2011**, 40, 6834. DOI: <https://doi.org/10.1039/c0dt01722a>
- [161] T.-R. Lin, C.-H. Lee, Y.-C. Lan, S. Mendiratta, L.-L. Lai, J.-Y. Wu, K.-M. Chi, and K.-L. Lu, *Paddlewheel SBU based Zn MOFs: Syntheses, Structural Diversity, and CO₂ Adsorption Properties*, *Polymers*, **2018**, 10, 1398. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym10121398>
- [162] P. Maniam, and N. Stock, *Investigation of Porous Ni-Based Metal-Organic Frameworks Containing Paddle-Wheel Type Inorganic Building Units via High-Throughput Methods*, *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 5085-5097. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic200381f>
- [163] T. Yamada, S. Iwakiri, T. Hara, K. Kanaizuka, M. Kurmoo, and H. Kitagawa, *Porous Interpenetrating Metal-Organic Frameworks with Hierarchical Nodes*, *Cryst. Growth. Des.*, **2011**, 11, 1798 – 1806. DOI: <https://doi.org/10.1021/cg1017278>
- [164] M. S. Yazdanparast, V. W. Day, and T. Gadzikwa, *Hydrogen-Bonding Linkers Yield a Large-Pore Non-Catenated, Metal-Organic Framework with pcu Topology*, *Molecules*, **2020**, 25, 697 – 705. DOI: <https://doi.org/10.3390/molecules25030697>
- [165] N. Bönisch, M. Maliuta, I. Senkovska, V. Bon, P. Petkov, C. Plätzer, P. Müller, and S. Kaskel, *Linker Expansion and Its Impact on Switchability in Pillared-Layer MOFs*, *Inorg. Chem.*, **2021**, 60, 1726 – 1737. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c03218>
- [166] E.-Y. Choi, K. Park, C.-M. Yang, H. Kim, J.-H. Son, S. W. Lee, Y. H. Lee, D. Min, and Y.-U. Kwon, *Benzene-Templated Hydrothermal Synthesis of Metal-Organic Frameworks with Selective Sorption Properties*, *Chem. Eur. J.*, **2004**, 10, 5535 – 5540. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.200400178>
- [167] S. Bureekaew, H. Sato, R. Matsuda, Y. Kubota, R. Hirose, J. Kim, K. Kato, M. Takata, and S. Kitagawa, *Control of Interpenetration for Tuning Structural Flexibility Influences Sorption Properties*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, 7660 – 7664. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie201002259>
- [168] S. K. Elsaidi, M. H. Mohamed; D. Banerjee, and P. K. Thallapally, *Flexibility in Metal-Organic Frameworks: A fundamental understanding*, *Coord. Chem. Rev.*, **2018**, 358, 125 – 152. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.11.022>
- [169] Z. Liu, L. Zhang, and D. Sun, *Stimuli-responsive structural changes in metal-organic frameworks*, *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 9416. DOI: <https://doi.org/10.1039/d0cc03197f>
- [170] S. Henke, A. Schneemann, A. Wütscher, and R. A. Fischer, *Sirecting the Breathing Behavior of Pillared-Layered Metal-Organic Frameworks via Library of Functionalized Linkers Bearing Flexible Substituents*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 9464 – 9474. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja302991b>
- [171] J. Seo, R. Matsuda, H. Sakamoto, C. Bonneau, and S. Kitagawa, *A Pillared-Layer Coordination Polymer with a Rotatable Pillar Acting as a Molecular Gate for Guest Molecules*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 12792 – 12800. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja904363b>
- [172] M. Shivanna, Q.-Y. Yang, A. Bajpao, S. Sen, N. Hosono, S. Kusaka, T. Pham, K. A. Forrest, B. Space, S. Kitagawa, M. J. Zaworotko, *Readily accessible a shape-memory effect in a porous interpenetrated coordination network*, *Sci. Adv.*, **2018**, 4, eaaq1636. DOI: <https://doi.org/10.1126/sciadv.aaq1636>

- [173] Y. Sakata, S. Furukawa, M. Kondo, K. Hirai, N. Horike, Y. Takashima, H. Uehara, N. Louvain, M. Meilikhov, T. Tsuruoka, S. Isoda, W. Kosaka, O. Sakata, and S. Kitagawa, *Shape-Memory Nanopores Induced in Coordination Frameworks by Crystal Downsizing*, *Science*, **2013**, 339, 193 – 196. DOI: <https://doi.org/10.1126/science.1231451>
- [174] D. N. Sybsteve, H. Chun, and K. Kim, *Rigid and Flexible: A Highly Porous Metal-Organic Framework with Unusual Guest-Dependent Dynamic Behavior*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 5033 – 5036. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200460712>
- [175] W. P. Lustig, S. Mukherjee, N. D. Rudd, A. V. Desai, J. Li, and S. K. Ghosh, *Metal-organic frameworks: functional luminescent and photonic materials for sensing applications*, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, 46, 3242–3285. DOI: <https://doi.org/10.1039/c6cs00930a>
- [176] D. W. Ryu, W. R. Lee, K. S. Lim, W. J. Phang, and C. S. Hong, *Homochiral Bimetallic Metal-Organic Frameworks Composed of a Paramagnetic Metalloligand and Chiral Camphorates: Multifunctional Properties of Sorption, Magnetism, and Enantioselective Separation*, *Cryst. Growth Des.*, 2014, 14, 6472–6477. DOI: <https://doi.org/10.1021/cg501332u>
- [177] D. Singh, and C. M. Nagaraja, *Auxiliary Ligand-Assisted Structural Variation of Cd(II) Metal-Organic Frameworks Showing 2D → 3D Polycatenation and Interpenetration: Synthesis, Structure, Luminescence Properties, and Selective Sensing of Trinitrophenol*, *Cryst. Growth Des.*, 2015, 15, 3356–3365. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00450>
- [178] X. Li, L. Yang, L. Zhao, X.-L. Wang, K.-Z. Shao, and Z.-M. Su, *Luminescent Metal-Organic Frameworks with Anthracene Chromophores: Small-Molecule Sensing and Highly Selective Sensing for Nitro Explosives*, *Cryst. Growth Des.*, 2016, 16, 4374–4382. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.6b00482>
- [179] N. Yanai, K. Kitayama, Y. Hijikata, H. Sato, R. Matsuda, Y. Kubota, M. Takata, M. Mizuno, T. Uemura, and S. Kitagawa, *Gas detection by structural variations of fluorescent guest molecules in a flexible porous coordination polymer*, *Nature Mater.*, **2011**, 10, 487 – 793. DOI: <https://doi.org/10.1038/nmat3104>
- [180] M. Delavar, B. Afzalian and B. Notash, *A novel mixed-ligand coordination polymer with pillared-layer & ladder like structure: synthesis, crystal structure, properties study, and application as sorbent for acetaminophen extraction*, *Int. J. Basic Appl. Sci.*, **2015**, 4, 183. DOI: <https://doi.org/10.14419/ijbas.v4i2.4384>
- [181] L. Liu, C. Huang, X. Xue, M. Li, H. Hou, and Y. Fan, *Ni(II) Coordination Polymers Constructed from the Flexible Tetracarboxylic Acid and Different N-Donor Ligands: Structural Diversity and Catalytic Activity*, *Cryst. Growth Des.*, 2015, 15, 4507–4517. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00757>
- [182] B. Chen, C. Liang, J. Yang, D. S. Contreras, Y. L. Clancy, E. B. Lobkovsky, O. M. Yaghi, and S. Dai, *A Microporous Metal-Organic Framework for Gas-Chromatographic Separation of Alkanes*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 1390-1393. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.200502844>
- [183] D.-M. Chen, N. Xu, X.-H. Qiu and P. Cheng, *Functionalization of Metal-Organic Framework via Mixed-Ligand Strategy for Selective CO₂ Sorption at Ambient Conditions*, *Cryst. Growth Des.*, **2015**, 15(2), 961–965. DOI: <https://doi.org/10.1021/cg501758a>
- [184] A. Husain, M. Ellwart, S. A. Bourne, L. Ohrström, and C. L. Oliver, *Single-Crystal-to-Single-Crystal Transformation of a Novel 2-Fold Interpenetrated Cadmium-Organic*

Framework with Trimesate and 1,2-Bis(4-pyridyl)ethane into the Thermally Desolvated Form Which Exhibits Liquid and Gas Sorption Properties, *Cryst. Growth Des.*, 2013, 13, 1526–1534. DOI: <https://doi.org/10.1021/cg301760a>

[185] X. Li, X. Sun, X. Li, Z. Fu, Y. Su and G. Xu, *Porous Cadmium(II) Anionic Metal–Organic Frameworks Based on Aromatic Tricarboxylate Ligands: Encapsulation of Protonated Flexible Bis(2-methylimidazolyl) Ligands and Proton Conductivity*, *Cryst. Growth Des.*, 2015, 15, 4543–4548. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.5b00799>

[186] H. Chun, D. N. Dybtsev, H. Kim, and K. Kim, *Synthesis, X-ray Crystal Structures, and Gas Sorption Properties of Pillared Square Grid Nets Based on Paddle-Wheel Motifs: Implications for Hydrogen Storage in Porous Materials*, *Chem. Eur. J.*, 2015, 11, 351 – 3529. DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.200401201>

[187] C. Gao, S. Liu, L. Xie, Y. Ren, J. Cao, and C. Sun, *Design and construction of microporous metal-organic framework based on the pillared-layer motif*, *CrystEngComm*, 2007, 9, 545 – 547. DOI: <https://doi.org/10.1039/b704433j>

[188] J.-R. Li, R. J. Kuppler, and H.-C. Zhou, *Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks*, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, 38, 1477 – 1504. DOI: <https://doi.org/10.1039/B802426J>

[189] A. R. Millward, and O. M. Yaghi, *Metal-Organic Frameworks with Exceptionnaly High Capacity for Storage of Carbon Dioxide at Room Temperature*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 17998 – 17999. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja0570032>

[190] J.-R. Li, Y. Ma, M. C. McCarthy, J. Sculley, J. Yu, H.-K. Jeong, P. B. Balbuena, and H.-C. Zhou, *Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks*, *Coord. Chem. Rev.*, 2011, 255, 1791 – 1823. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2011.02.012>

[191] C. J. Rasmissen, A. Vishnyakov, M. Thommes, B. M. Smarsly, F. Kleitz, and A. V. Neimark, *Cavitation in Metastable Liquid Nitrogen Confined to Nanoscale Pores*, *Langmuir*, 2010, 26(12), 10147 – 10157. DOI: <https://doi.org/10.1021/la100268q>

[192] O. Fleker, A. Borenstein, Lavi, L. Beniscyn S. Ruthstein, and D. Aurbach, *Preparation and Properties of MetalOrganicFrameworks/Activated Materials*, *Langmuir*, 2016, 32(19), 4935 – 4944. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b0052>

Partie Expérimentale

Matériels et Méthodes

Solvants et réactifs

Les réactions sensibles à l'air ou l'eau ont été réalisées sous atmosphère inerte (Argon). Tous les réactifs et solvants commerciaux ont été utilisés sans purifications préalables.

• Éthanol	Carlo Erba	(≥99.8%)
• N,N-Diméthylformamide	Carlo Erba	(≥99.0%)
• Chloroforme	Carlo Erba	(≥99.8%)
• Dichlorométhane	Carlo Erba	(≥99.5%)
• Méthanol	Carlo Erba	(≥99.9%)
• Éther Diéthylique	Carlo Erba	(≥99.8%)
• 1,4-Dioxane	Fischer Chemical	(≥99.8%)
• Acétonitrile	Carlo Erba	(≥99.9%)

Préparation des colonnes chromatographiques sur gel de silice

- Silica gel Si 60 (0.040-0.063 mm) VWR chemicals 22E184126

Chromatographie sur couche mince

- TLC Silica gel 60 F254 on aluminium sheets, Merck HX17415654

Analyses et caractérisations

RMN: Les spectres RMN ^1H et ^{13}C ont été enregistrés sur les spectromètres Bruker AV 300 (300 MHz) et Bruker DRX-500 (500 MHz) (Service commun de RMN de la Fédération de Chimie « Le Bel » - UAR 2042 (<https://frlebel.chimie.unistra.fr>)). Les déplacements chimiques ont comme références les pics résiduels des protons des solvants utilisés : 1) pour ^1H -NMR: CDCl_3 : 7.26 ppm, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$: 2.50 ppm; 2) pour ^{13}C -NMR: CDCl_3 : 77.36 ppm, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$: 39.52 ppm.

Les données des spectres sont présentées comme suit :

- Déplacement chimique en ppm;
- Multiplicité du signal: bs = broad signal, s = singlet, d = doublet, t = triplet, dd = doublet of doublets, m = multiplet;
- Constante de couplage J en Hz;
- Nombre respectif d'atomes;
- Nature respective des atomes.

Les **spectres IR** des ligands et des polymères de coordination ont été obtenus sur un spectromètre Perkin Elmer FTIR 1600 utilisant le mode ATR dans une gamme comprise entre 4000-400 cm^{-1} . Les données spectrales sont présentées comme suit: faible, signal faible ; moyen, signal moyen ; intense, signal fort ; large, signal élargi.

Les **spectres de masse** (ESI-MS) des ligands ont été obtenus sur un spectromètre de masse MicroTOF(II) (BRUKER, Allemagne) équipé d'une source Electrospray. (Service commun de RMN de la Fédération de Chimie « Le Bel » - UAR 2042 (<https://frlebel.chimie.unistra.fr>)).

Diffraction des rayons X

Sur monocristaux

Certaines données ont été collectées à 173(2) K sur un diffractomètre CCD Bruker APEX8 équipé d'un dispositif à N_2 liquide Oxford Cryosystem, en utilisant un rayonnement monochromé au graphite $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$). Pour chaque structure, les données de diffraction ont été corrigées de l'absorption. Les structures ont été résolues à l'aide de SHELXS-971 et affinées par moindres carrés à matrice complète sur F^2 à l'aide de SHELXL-97. Les atomes d'hydrogène ont été introduits à des positions calculées et n'ont pas été affinés (modèle de circonscription).

Enfin, d'autres données ont aussi été collectées par un diffractomètre Bruker PHOTON III à 4 cercles équipé de deux micro-sources $\text{I}\mu\text{S Mo}$ et $\text{I}\mu\text{S Diamond Cu}$ et d'un Oxford Cryosystem 800 pour les mesures à basse température. Les paramètres de la cellule ont été déterminés dans le logiciel APEX3. Les différentes structures ont aussi été résolues à l'aide du programme SHELXT-2014. Le raffinement et tous les calculs ultérieurs ont été effectués à l'aide de SHELXL-2018. Les atomes H ont été inclus dans les positions calculées et traités comme des atomes de circonscription à l'aide des paramètres par défaut de SHELXL. Les atomes non-H ont été affinés de manière anisotrope, en utilisant les moindres carrés pondérés à matrice complète sur F^2 . Une correction d'absorption semi-empirique a été appliquée en utilisant SADABS dans APEX3.

Le code couleur est le même pour toutes les structures dessinées sur le logiciel « Mercury » au cours des travaux de cette thèse avec : en noir, carbone; en rouge, oxygène ; en bleu, azote ; en jaune, soufre ; en orange, brome; en vert clair, nickel(II) ; en bleu foncé, cobalt(II) ; en gris, zinc(II).

Sur poudre

Les diagrammes de diffraction sur poudre (DRXP) pour les échantillons polycristallins séchés à l'air ont été collectés sur une poudre polycristalline à température ambiante (293(2) K), sur un diffractomètre Bruker D8 utilisant un rayonnement monochromatique Cu-K α avec une plage de balayage entre 2° et 40° à un pas de balayage de 2°.min⁻¹ et une rotation du porte-échantillon à 15 tours par minute.

Analyses élémentaires. Les données ont été obtenues sur un appareil TherMOF8sher Scientific « Flash 2000 » pour l'analyse d'éléments simultanée C, H et N. (Service commun de RMN de la Fédération de Chimie « Le Bel » - UAR 2042 (<https://frlebel.chimie.unistra.fr>)). L'analyse élémentaire a été effectuée sur des échantillons séchés sous vide pendant 24h.

Méthode de dépôt du matériau sur la surface de l'électrode. Le matériau à analyser a été dispersé dans une solution d'éthanol. Une goutte de ce mélange a ensuite été déposée à la surface de l'électrode de travail en carbone vitreux et laissée sécher à l'air jusqu'à évaporation totale du solvant (**Figure 114**). Cette action a été répétée plusieurs fois jusqu'à observer un dépôt sur la surface totale de l'électrode. Par la suite l'électrode de travail est plongée dans le solvant contenu dans la cellule pour analyse.

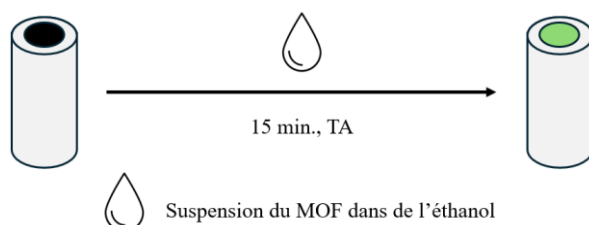


Figure 114 : Schéma de la méthode par dépôt de surface par drop casting des matériaux

Mesures par Voltampérométrie Cyclique en solution et solide. Les produits chimiques ont été utilisés tels quels. Les mesures électrochimiques ont été effectuées à température ambiante (20 °C) dans DMF contenant TBABF₄ 0,1 M dans une cellule classique à trois électrodes. L'électrode de travail était un disque de carbone vitreux de 3 mm, la contre-électrode était un fil de Pt et une électrode Ag(intense)/AgCl(intense) a été choisie comme référence. L'électrolyte a été dégazé en faisant barboter Ar(g) dans la solution pendant au moins 10 minutes, et un flux d'argon a été maintenu au-dessus de la solution pendant les mesures. La cellule électrochimique a été connectée à un appareil électrochimique polyvalent piloté par ordinateur (potentiostat BIOLOGIC, 4 modèle SP-150). Les expériences de voltampérométrie cyclique ont été réalisées

à une vitesse de balayage variant de 20 mV.s^{-1} à 100 mV.s^{-1} . Les CV présentées sont corrigées de la chute ohmique.

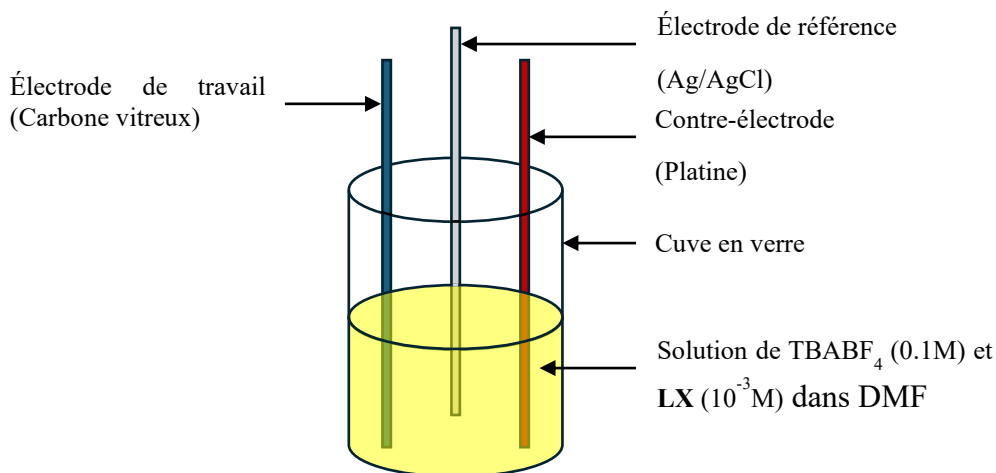


Figure 115 : Schéma du montage de la cellule électrochimique pour les études de voltampérométrie cyclique

Mesures RPE et VC/RPE. Les spectres RPE à ondes continues ont été enregistrés sur un spectromètre EMX (Bruker Biospin GmbH), équipé d'un résonateur à haute sensibilité (4119HS-W1, Bruker) fonctionnant en bande X. Les spectres ont été enregistrés à température ambiante. Les anions radicaux ont été générés *in situ* par électrolyse dans le tube de quartz RPE. L'électrolyse a été réalisée à un potentiel contrôlé (appliqué sur le premier potentiel de réduction des alloxazines) avec une configuration à trois électrodes sous argon en utilisant un fil de platine comme électrode de travail, un fil de platine comme électrode auxiliaire et un fil d'argent comme pseudo-électrode de référence. Une solution 10^{-3} M de LX a été préparée dans DMF + TBABF₄ (0.1 M) comme électrolyte de support et dégazée sous argon. Les simulations des spectres RPE ont été réalisées à l'aide du logiciel « easyspin ».

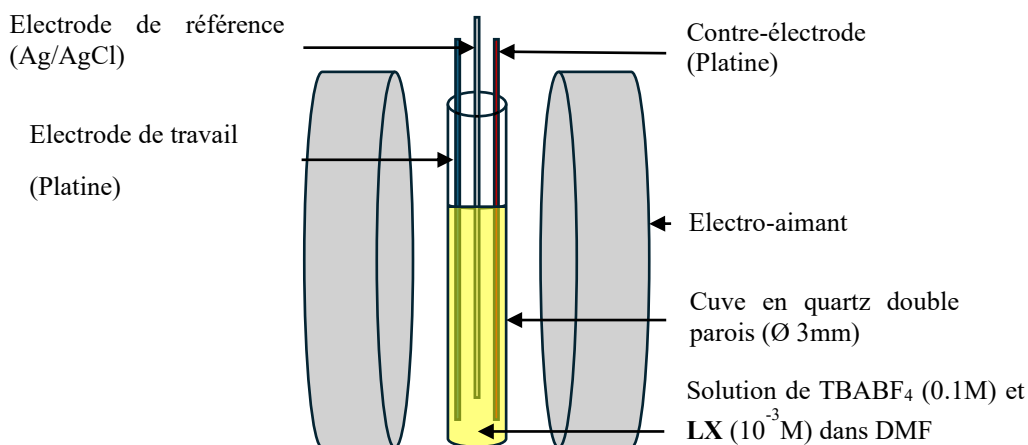


Figure 116 : Schéma de la cellule présente en RPE pour générer in situ le radical anion du dérivé d'alloxazine

Mesures galvanostatiques dans des systèmes de batterie Li-ion. Pour les tests des batteries Li-ion, les électrodes étaient composées de 70 % en poids de matériaux actifs, de 20 % en poids d'additif conducteur (carbone C-Nergy Super C45) et de 10 % en poids de PTFE comme polymère de liaison (**Figure 117**). Les cellules Swagelok ont été assemblées dans une boîte à gants en utilisant un disque de Li comme électrode négative et 1 M LiPF₆ dans EMC FEC 7:3 comme électrolyte (**Figure 119**). Des densités de courant de 1,5 mA g⁻¹ et 15 mA g⁻¹ (la masse se réfère à la matière active) ont été appliquées. Compte tenu de la masse moléculaire du composé et en supposant un échange d'ions de 1 Li (ce qui n'est probablement pas vrai), ces densités de courant correspondraient à un taux *c* de C/10 et 10C.

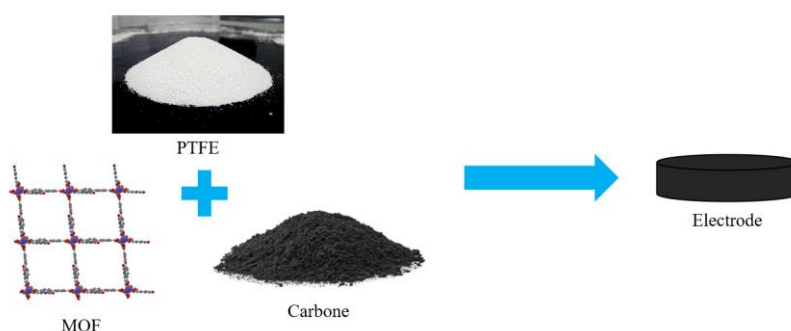


Figure 117 : Schéma de la formulation d'une électrode contenant un MOF

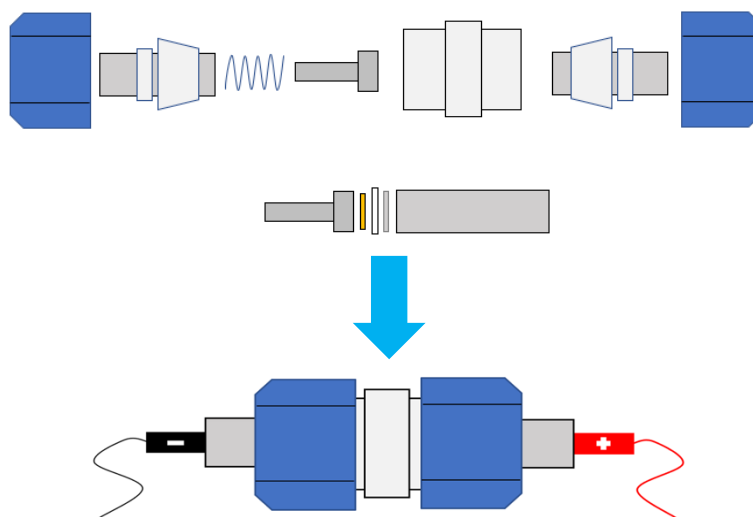


Figure 118 : Schéma de montage d'une cellule Swagelok

Analyses ThermoGravimétriques. La stabilité thermique des échantillons a été vérifiée dans un analyseur thermogravimétrique PerkinElmer TGA 4000 sous un flux de N₂ de 20 ml/min et une vitesse de chauffage de 5 °C/min jusqu'à 800 °C. L'étude de calorimétrie différentielle à

balayage a été réalisée sur un appareil par drop casting PerkinElmer Jade DSC sous un flux de N₂ de 20 mL/min et une vitesse de chauffage de 5 °C/min jusqu'à 450 °C.

Méthodes d'activation des MOFs obtenus:

Un chauffage à 160°C sous vide contrôlé pendant six heures, permettant de désorber les molécules de DMF et d'eau contenu dans le matériau, qui sera nommé par la suite **activation forte** ;

Un échange du solvant par de l'acétonitrile puis un chauffage à 90°C sous vide pendant six heures. L'acétonitrile a été choisi pour son faible pouvoir coordonnant, évitant ainsi de rentrer en compétition avec la coordination des ligands bipyridine, de plus sa température d'ébullition moyenne ($T_{eb} = 82^{\circ}\text{C}$) permet un retrait progressif des molécules de solvant lors de l'exposition à l'air et ne contraint pas le MOF à un retrait rapide et brutal du solvant. L'échange de solvant s'est effectué sur une semaine avec un changement du bain d'acétonitrile tous les deux jours pour favoriser le retrait des molécules de DMF (**Figure 119**). Cette méthode d'activation sera nommée **activation douce**.

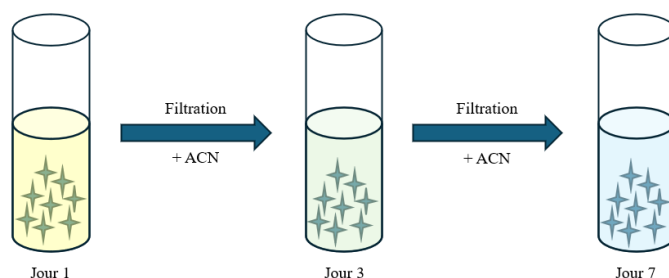
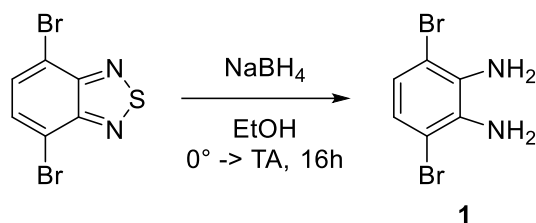


Figure 119 : Méthode d'échange de solvants au cours du temps (jaune = D%F, vert = DMF/ACN et bleu = ACN)

Mesure d'isotherme d'adsorption de gaz. Les propriétés texturales et l'absorption de CO₂ des échantillons ont été obtenues par des isothermes d'adsorption-désorption de N₂ à 77 K et de CO₂ à 273 K, respectivement, dans un analyseur de surface et de porosité Micromeritics ASAP 2020. La méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) a été utilisée pour obtenir la surface spécifique, et le volume total des pores (V_{Total}) a été obtenu par adsorption en un seul point à $p/p_0 \approx 0,97$. La méthode du t-plot a été employée pour obtenir le volume des micropores (V_{Micro}) et la surface spécifique liée aux micropores (SBET, Micro). Les échantillons ont été dégazés, avant l'analyse d'adsorption-désorption de N₂ et de CO₂, en chauffant l'échantillon sous vide à 160 °C pendant 8 h, et le logiciel MicroActive Software version 4.00 a été utilisé pour analyser les données.

Partie I : Synthèse et caractérisations des composés organiques

1 : 3,6-dibromobenzene-1,2-diamine



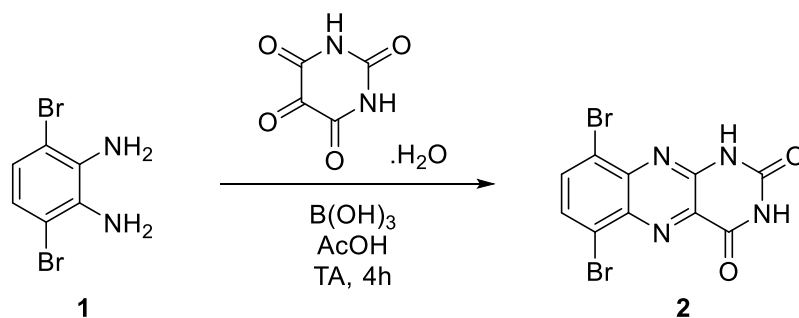
L'intermédiaire réactionnel **1** a été synthétisé comme reporté dans la littérature¹.

Dans une solution d'éthanol anhydre (250 mL) sous argon, 4,7-dibromobenzo-2,1,3-thiadiazole (6.6 g, 22.6 mmol) a été ajouté. Le mélange a été refroidi à 0°C et le borohydrure de sodium (9 g, 238 mmol) a été ajouté par petites fractions sous une forte agitation. La réaction a été lentement réchauffée à température ambiante et agitée pendant 16h. Le solvant de la solution a été ensuite évaporé et le solide blanc obtenu a été lavé à l'eau. La phase organique rouge a été extraite à l'éther diéthylique et les différentes fractions ont été combinées et séchées avec du Na₂SO₄. Enfin, le solvant de la solution a été entièrement évaporé et le solide blanc désiré a été séché sous vide pour obtenir l'intermédiaire **1** (5.8 g, 97%).

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25°C) δ ppm: 7.67 (s, 2H), 4.30 (bs, 4H).

¹³C-NMR (CDCl₃, 126 MHz, 25°C) δ ppm: 133.8, 123.3, 109.7.

2: 6,9-dibromoalloxazine



¹ C. W. Bird, G. W. H. Cheeseman, and A. A. Sarsfield, 2,1,3-Benzoselenadiazoles as intermediates in o-phenylenediamine synthesis, *J. Chem. Soc.*, **1963**, 4767-4770. <https://doi.org/10.1039/JR9630004767>

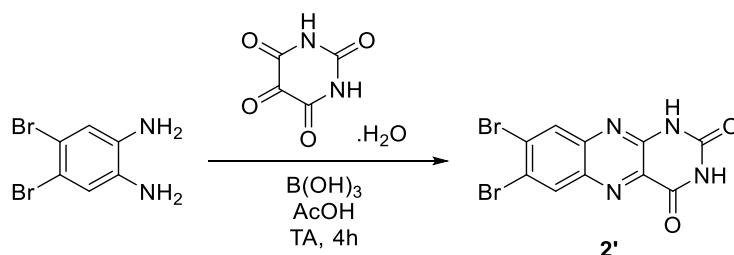
L'intermédiaire **2** a été synthétisé en modifiant légèrement des conditions reportées dans la littérature.²

Dans un mélange d'alloxane monohydraté (1.5 g, 9.5 mmol) et d'acide borique (1.6 g, 25.8 mmol) dans une solution d'acide acétique glacial (150 mL) à température ambiante et sous argon, **1** (2.3 g, 8.6 mmol, solide) a été ajouté. La solution a été agitée pendant 4 heures, le mélange a changé de couleur au bout de 15 minutes et un précipité jaune est apparu après 1 heure d'agitation. Le mélange obtenu a été filtré et le résidu solide a été lavé avec de l'acide acétique glacial (2x50mL) et de l'éther diéthylique (50 mL) pour obtenir le composé désiré **2** (3.01 g, 94%), sous la forme d'un solide jaune.

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz, 25°C) δ ppm: 12.29 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 11.91 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 8.18 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 8.03 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 126 MHz, 25°C) δ ppm: 160.1, 150.4, 148.7, 141.6, 137.5, 136.7, 133.8, 132.1, 124.8, 121.0.

2': 7,8-dibromoalloxazine



L'intermédiaire **2'** a été synthétisé selon une méthode inspirée de la littérature.³

Dans un mélange d'alloxane monohydraté (1.5g, 9.5 mmol) et d'acide borique (1.6 g, 25.8 mmol) dans une solution d'acide acétique glacial (150 mL) à température ambiante et sous argon, 4,5-dibromobenzé-1,2-diamine (2.3 g, 8.6 mmol, solide) a été ajouté. La solution a été agitée pendant 4 heures, le mélange a changé de couleur au bout de 15 minutes et un précipité

² S. Trenker, L. Grunenber, T. Banarjee, G. Savasci, L. M. Poller, K. I. M. Muggli, F. Haase, C. Ochsenfeld, and B. V. Lotsch, *A flavin-inspired covalent organic framework for photocatalytic alcohol oxidation*, *Chem. Sci.*, **2021**, 12, 15143-15150. <https://doi.org/10.1039/d1sc04143f>

³ A. Das, H. Jobelius, J. Schleinitz, S. Gamboa-Ramirez, G. Creste, G. Kervern, J. Raya, N. Le Breton, A. Guénet, Z. Boubegiten-Fezoua, L. Grimaud, M. Orio, G. Rogez, P. Hellwig, S. Choua, S. Ferlay, and M. Desage-El Murr, *A hybrid bioinspired catechol-alloxazine triangular nickel complex stabilizing protons and electrons*, *Inorg. Chem. Front.*, **2021**, 8(24), 5286-5298. <https://doi.org/10.1039/D1QI01131F>

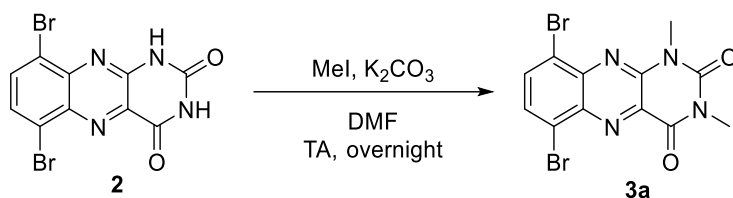
Partie Expérimentale

jaune est apparu après 1 heure d'agitation. Le mélange obtenu a été filtré et le résidu solide a été lavé avec de l'acide acétique glacial (2x50mL) et de l'éther diéthylique (50 mL) pour obtenir le composé désiré. **2'** a été obtenu comme un solide jaune clair (3.01 g, 94%).

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz, 25°C) δ ppm: 12.11 (s, 1H), 11.96 (s, 1H), 8.59 (s, 1H), 8.32 (s, 1H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 126 MHz, 25°C) δ ppm: 160.5, 150.4, 148.1, 142.4, 138.9, 134.3, 133.6, 131.4, 129.5, 123.7.

3a: 6,9-dibromo-1,3-dimethylalloxazine



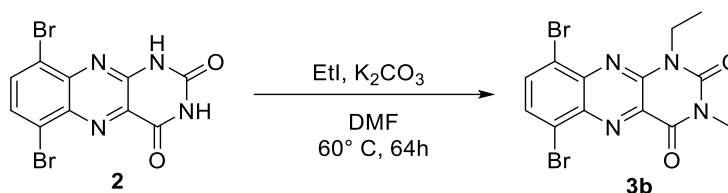
L'intermédiaire **3a** a été synthétisé en s'inspirant d'une méthode reportée dans la littérature³.

Dans un mélange de **2** (2.5 g, 6.7 mmol) et de K₂CO₃ (2.0 g, 14.1 mmol) dans DMF (100 mL) à température ambiante et sous argon, MeI (0.9 mL, 14.1 mmol) a été ajouté. Le mélange résultant a été agité durant la nuit et un changement de couleur est apparu 1 heure après l'ajout. Le solvant a été évaporé et le résidu solide a été lavé avec de l'eau distillée (2x50 mL) et de l'éther diéthylique (2x50 mL). Enfin, la poudre jaune résultante a été séchée sous vide pour obtenir le solide jaune désiré, **3a** (2.5 g, 94%).

Des cristaux de qualité suffisante pour la diffraction aux rayons X ont été formés par évaporation lente dans du CH₂Cl₂.

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz, 25°C) δ ppm: 8.25 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 8.10 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 3.70 (s, 3H), 3.41 (s, 3H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 126 MHz, 25°C) δ ppm: 207.02, 151.07, 147.30, 141.00, 136.93, 133.12, 132.62, 124.59, 121.37, 31.17, 29.92, 29.17.

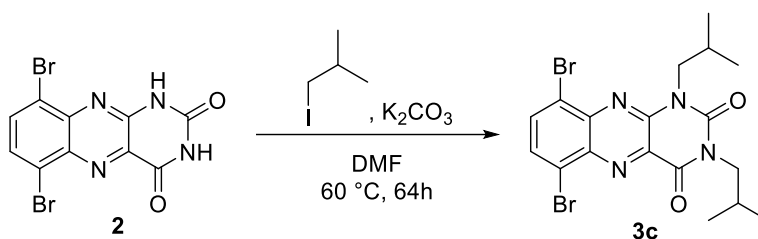
3b: 6,9-dibromo-1,3-diethylalloxazine

L'intermédiaire **3b** a été synthétisé similairement a ce qui a été reporté dans la littérature².

Dans un mélange de **2** (2 g, 5.4 mmol) et de K₂CO₃ (2.2 g, 16.2 mmol) dans DMF (100 mL) à température ambiante et sous argon, EtI (0.9 mL, 11.3 mmol) a été ajouté. Le mélange résultant a été chauffé à 60°C et agité durant 64h dans l'obscurité. Le solvant a été évaporé et CHCl₃ a été ajouté. Le mélange a été filtré et le filtrat a été lavé à l'eau et séché avec MgSO₄. Il a enfin été évaporé pour obtenir un produit brut orangé. Le solide a été lavé au MeOH puis séché sous vide pour obtenir la poudre jaune claire désirée, **3b** (1.2 g, 51%).

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25°C) δ ppm: 8.03 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.91 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 4.56 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 4.25 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H), 1.45 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H), 1.36 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H).

¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz, 25°C) δ ppm: 158.23, 149.55, 145.70, 141.92, 138.14, 136.60, 132.34, 130.75, 125.31, 121.88, 38.86, 38.10, 13.02, 12.57.

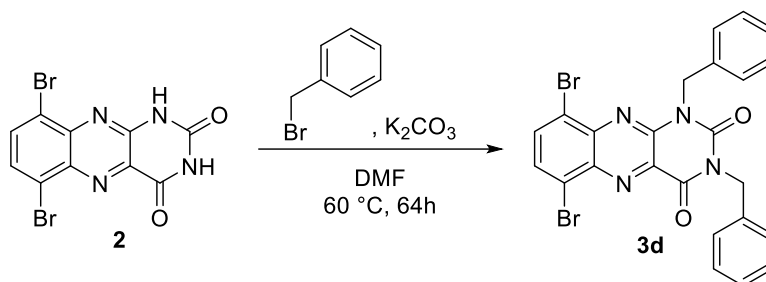
3c: 6,9-dibromo-1,3-diisobutylalloxazine

Dans un mélange de **2** (2 g, 5.4 mmol) et de K₂CO₃ (2.2 g, 16.2 mmol) dans DMF (100 mL) à température ambiante et sous argon, du 1-iodo-2-méthylpropane (1.3 mL, 11.2 mmol) a été ajouté. Le mélange résultant a été chauffé à 60°C et agité durant 64h dans l'obscurité. Le solvant a été évaporé et CHCl₃ a été ajouté. Le mélange a été filtré et le filtrat a été lavé à l'eau et séché avec MgSO₄. Il a enfin été évaporé pour obtenir un produit brut orangé. Le solide a été lavé au MeOH puis séché sous vide pour obtenir la poudre jaune désirée, **3c** (1.6 g, 64%).

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25°C) δ ppm: 8.02 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.91 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 4.36 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H), 4.05 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 2.40 (n, *J* = 6.9 Hz, 1H), 2.26 (n, *J* = 6.9 Hz, 1H), 1.02 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H), 0.98 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H).

¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz, 25°C) δ ppm: 158.64, 150.61, 146.28, 141.79, 138.19, 136.54, 132.32, 130.54, 125.30, 121.88, 50.25, 49.55, 27.15, 27.05, 20.25, 20.14.

3d: 1,3-dibenzyl-6,9-dibromoalloxazine



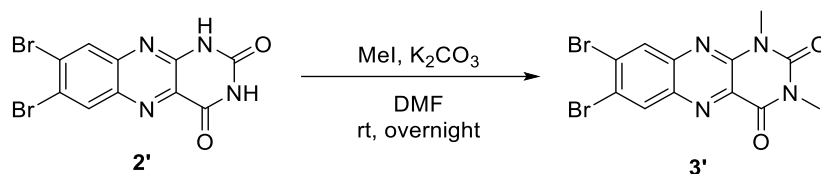
L'intermédiaire **3d** a été synthétisé en s'inspirant d'une méthode reportée dans la littérature⁴.

Dans un mélange de **2** (2 g, 5.4 mmol) et de K₂CO₃ (2.2 g, 16.2 mmol) dans DMF (100 mL) à température ambiante et sous argon, du 1-bromobenzyle (0.8 mL, 11.3 mmol) a été ajouté. Le mélange résultant a été chauffé à 60°C et agité durant la nuit. Le solvant a été évaporé et CHCl₃ a été ajouté. Le mélange a été filtré et le filtrat a été lavé à l'eau et séché avec MgSO₄. Il a enfin été évaporé pour obtenir un produit brut orangé. Le solide a été lavé au MeOH puis séché sous vide pour obtenir la poudre jaune désirée, **3d** (2.4 g, 80%).

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25°C) δ ppm: 8.03 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.90 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 7.80 – 7.74 (m, 2H), 7.64 – 7.58 (m, 2H), 7.36 – 7.27 (m, 6H), 5.68 (s, 2H), 5.37 (s, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz, 25°C) δ ppm: 136.81, 132.51, 129.84, 129.60, 128.60, 128.57, 128.24, 128.15, 46.33, 46.01.

⁴ A. Das, J. Schleinitz, L. Kamarzin, B. Vincent, N. Le Breton, G. Rogez, A. Guenet, S. Choua, L. Grimaud, and M. Desage-El Murr, *A single Bioinspired Hexameric Nickel Catechol-Alloxazine Catalyst Combines Metal and Radical Mechanisms for Alkene Hydrosilylation*, *Chem. Eur. J.*, **2022**, 28(35).
<https://doi.org/10.1002/chem.202200596>

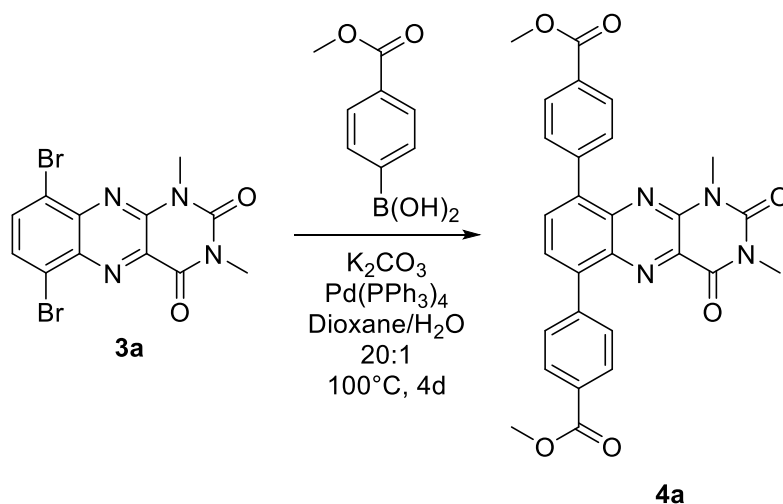
3': 7,8-dibromo-1,3-dimethylalloxazine

L'intermédiaire **3a** a été synthétisé en s'inspirant d'une méthode reportée dans la littérature³.

Dans un mélange de **2'** (2.5 g, 6.7 mmol) et de K₂CO₃ (1.95 g, 14.1 mmol) dans du diméthyl formamide (100 mL) à température ambiante et sous argon, du MeI (0.9 mL, 14.1 mmol) a été ajouté. Le mélange résultant a été agité durant la nuit et un changement de couleur est apparu 1 heure après l'ajout. Le solvant a été évaporé et le résidu solide a été lavé avec de l'eau distillée (2x50 mL) et Et₂O (2x50 mL). Enfin, la poudre jaune résultante a été séchée sous vide pour obtenir le solide jaune désiré, **3'** (2.0 g, 76%).

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz, 25°C) δ ppm: 8.70 (s, 1H), 8.49 (s, 1H), 3.63 (s, 3H), 3.38 (s, 3H).

¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 126 MHz, 25°C) δ ppm: 159.5, 151.0, 147.0, 141.8, 138.5, 134.2, 133.1, 131.9, 129.9, 124.3, 29.8, 29.1.

4a : diméthyl 4,4'-(1,3-diméthylalloxazine-6,9-diyl)dibenzoate

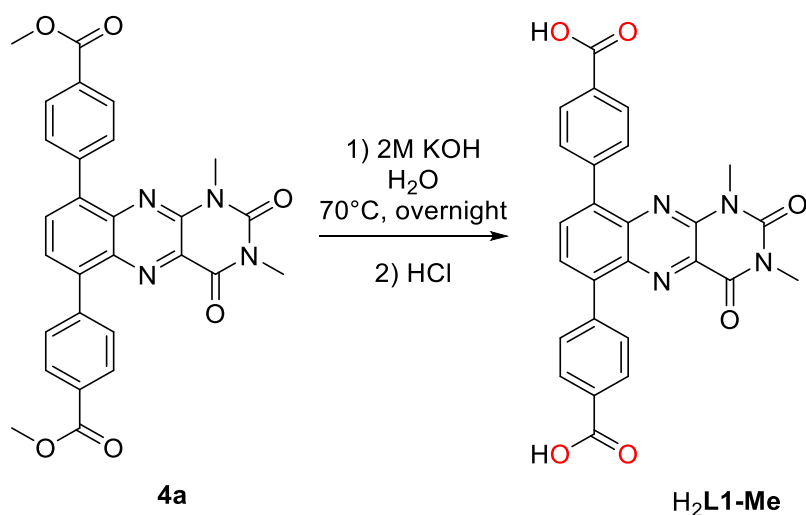
Dans un mélange d'acide 4-(Méthoxycarbonyl)phénylboronique (472 mg, 2.6 mmol) et de K₂CO₃ (518 mg, 3.8 mmol) dans une solution de 1,4-dioxane/H₂O (20 :1) (160 mL) sous

argon à température ambiante, **3a** (500 mg, 1.25 mmol, solide) a été ajouté. Le mélange réactionnel a été dégazé 3 fois avec de l'argon et du tetrakis(triphenyl)phosphine palladium (150 mg, 0.13 mmol) a été introduit. La solution orange a été dégazée une nouvelle fois puis chauffée à 100°C et agitée pendant 4 jours. Le solvant a été évaporé et le solide résultant a été dissout dans CH₂Cl₂. La solution jaune a été ensuite lavée avec une solution de NaCl saturée (50 mL), puis avec de l'eau distillée (2x50 mL). La phase organique jaune a ensuite été extraite avec CH₂Cl₂ et les différentes phases collectées ont été rassemblées puis séchées MgSO₄. Le mélange brut réactionnel a ensuite été purifié à l'aide d'une colonne chromatographique sur gel de silice avec un mélange de CH₂Cl₂/acétone (98 :2) comme éluant. Les différentes fractions collectées ont été évaporées puis séchées sous vide pour obtenir le produit désiré **4a** (423 mg, 66%) sous forme de solide jaune.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25°C) δ ppm: 8.21 (ddd, *J* = 8.3, 4.1, 1.8 Hz, 4H), 8.06 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.95 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.92 – 7.88 (m, 2H), 7.86 – 7.82 (m, 2H), 3.99 (s, 3H), 3.97 (s, 3H), 3.67 (s, 3H), 357 (s, 3H).

¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz, 25°C) δ ppm: 167.00, 166.95, 159.23, 150.79, 144.78, 142.19, 141.66, 141.12, 138.18, 137.91, 133.84, 132.16, 132.08, 130.94, 130.45, 129.86, 129.63, 129.55, 129.37, 129.27, 129.12, 128.57, 128.47, 52.31, 52.23, 29.50, 29.12.

***H₂L1-Me* : 4,4'-(1,3-dimethylalloxazine-6,9-diyl)dibenzoic acid**



Dans une solution de KOH 2M (50 mL), **4a** (250 mg, 0.49 mmol) a été ajouté. Le mélange a été chauffé à 70°C et agité durant la nuit jusqu'à l'obtention d'une solution jaune clair. Une solution aqueuse de 1M HCl a été ajoutée jusqu'à obtenir un pH = 3. Un précipité

jaune est apparu et la solution a été filtrée. Le solide jaune a été lavé à l'eau et séché sous vide pour obtenir la poudre jaune désirée **H₂L1-Me** (232 mg, 98 %).

Les analyses élémentaires de ce composé ne sont pas montrées en raison de l'obtention de valeurs aberrantes.

¹H NMR (DMSO-d₆, 500 MHz, 25°C) δ ppm: 13.03 (bs, 3H), 8.10 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.05 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.98 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.90 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H), 7.86 (dd, *J* = 8.5, 2.2 Hz, 2H), 7.61 (d, *J* = 7.6 Hz, 1H).

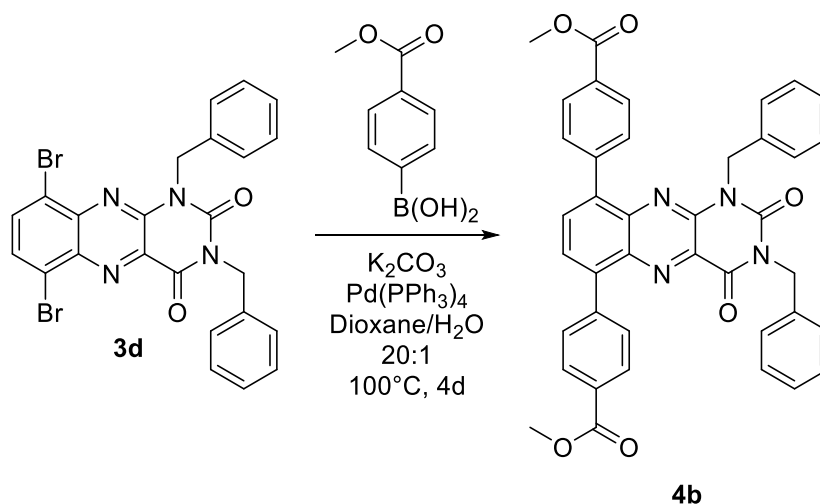
¹³C NMR (DMSO-d₆, 126 MHz, 25°C) δ ppm: 167.85, 167.81, 165.89, 151.36, 143.17, 142.79, 141.69, 139.50, 135.50, 132.86, 131.98, 131.03, 130.82, 130.48, 129.57, 129.18, 127.58, 125.37, 27.73, 26.58.

MS (ESI-MS): *m/z* calculé pour C₂₆H₁₈N₄O₆ 482.12; trouvé, 480.07 [M-2H]²⁻

Bandes IR (cm⁻¹): 3379 (faible), 2887 (large), 1749 (faible), 1680 (intense), 1603 (moyenne), 1555 (moyenne), 1413 (intense), 1293 (intense), 1181 (moyenne), 1086 (moyenne), 759.13 (intense), 543 (intense)

UV : ε (323 nm) = 9170 M⁻¹.cm⁻¹ ; ε (427 nm) = 3884 M⁻¹.cm⁻¹

4b : dimethyl 4,4'-(1,3-dibenzylalloxazine-6,9-diyl)dibenzoate



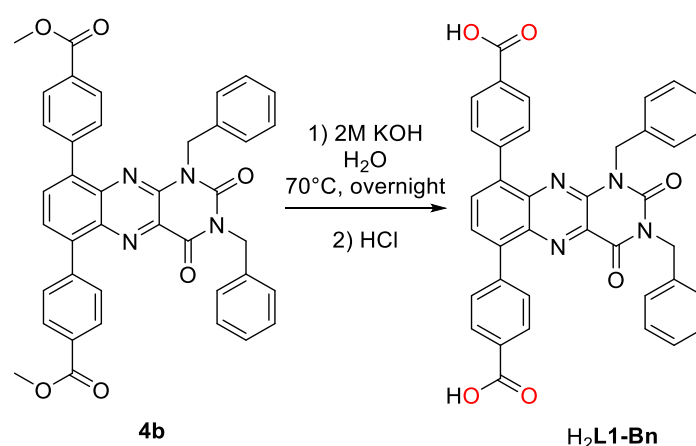
Dans un mélange d'acide 4-(Méthoxycarbonyl)phenylboronique (140 mg, 1.1 mmol) et de K₂CO₃ (230 mg, 1.6 mmol) dans une solution de 1,4-dioxane/H₂O (20 : 1) (105 mL) sous argon à température ambiante, **3d** (300 mg, 0.5 mmol, solide) a été ajouté. Le mélange

réactionnel a été dégazé 3 fois avec de l'argon et du tetrakis(triphenyl)phosphine palladium (35 mg, 0.03 mmol) a été introduit. La solution orange a été dégazée une nouvelle fois puis chauffée à 100°C et agitée pendant 4 jours. Le solvant a été évaporé et le solide résultant a été dissout dans CH₂Cl₂. La solution jaune a été ensuite filtrée et lavée avec une solution de NaCl saturée (50 mL), puis avec de l'eau distillée (2x50 mL). La phase organique jaune a ensuite été extraite avec CH₂Cl₂ et les différentes phases collectées ont été rassemblées puis séchées avec MgSO₄. Enfin le mélange a été évaporé puis séché sous vide pour obtenir le produit désiré **4b** (232 mg, 65%) sous forme de solide jaune.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25°C) δ ppm: 8.23 – 8.16 (m, 4H), 7.99 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.90 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.88 – 7.85 (m, 2H), 7.68 – 7.63 (m, 2H), 7.59 – 7.54 (m, 2H), 7.34 – 7.26 (m, 3H), 7.20 – 7.10 (m, 3H), 7.08 – 7.04 (m, 2H), 5.43 (s, 2H), 5.35 (s, 2H), 3.99 (s, 3H), 3.97 (s, 3H).

¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz, 25°C) δ ppm: 166.99, 166.88, 158.93, 150.75, 144.29, 142.49, 141.61, 141.19, 141.09, 138.58, 138.02, 136.20, 135.84, 133.71, 130.90, 130.49, 129.84, 129.65, 129.57, 129.45, 129.39, 129.36, 129.25, 128.56, 128.53, 128.43, 128.01, 127.73, 52.32, 52.22, 45.84, 45.77.

H₂L1-Bn : 4,4'-(1,3-dibenzylalloxazine-6,9-diyl)dibenzoic acid

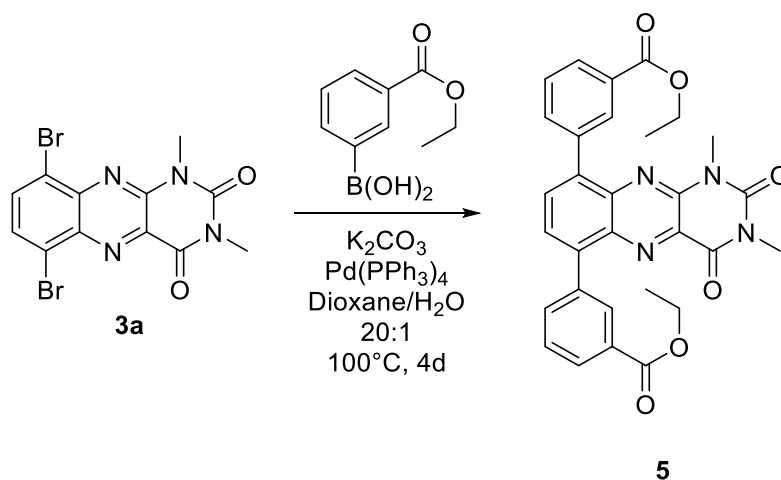


Dans une solution de KOH 2M (40 mL), **4b** (250 mg, 0.38 mmol) a été ajouté. Le mélange a été chauffé à 70°C et agité durant la nuit jusqu'à l'obtention d'une solution jaune clair. Une solution aqueuse de 1M HCl a été ajoutée jusqu'à obtenir un pH = 3. Un précipité jaune est apparu et la solution a été filtrée. Le solide jaune a été lavé à l'eau et séché sous vide pour obtenir la poudre jaune désirée **H₂L1-Bn** (234 mg, 97 %).

Les mesures d'analyses élémentaires, RMN (^1H et ^{13}C), UV et MS de ce composé ne sont pas montrées en raison de la faible solubilité du composé.

Bandes IR (cm^{-1}): 3378 (faible), 2889 (large), 1752 (faible), 1679 (intense), 1603 (moyenne), 1554 (moyenne), 1415 (intense), 1294 (intense), 1180 (moyenne), 1087 (moyenne), 7598(intense), 544 (intense)

5 : diethyl 3,3'-(1,3-methylalloxazine-6,9-diyl)dibenzoate

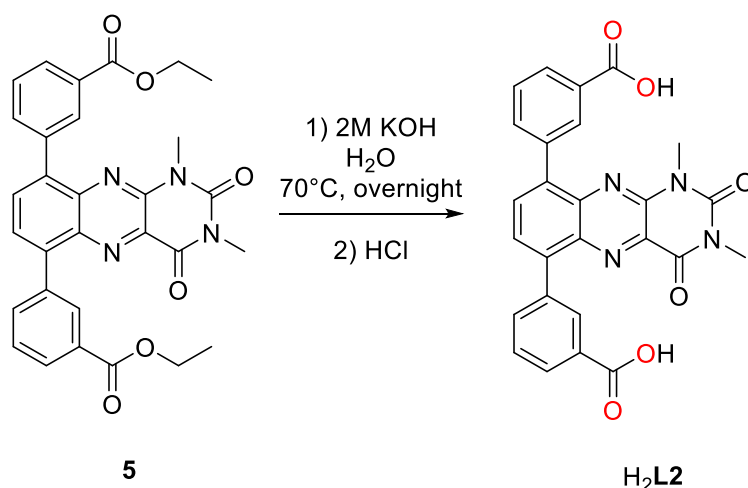


Dans un mélange d'acide 3-(Ethoxycarbonyl)phenylboronique (204 mg, 1.1 mmol) et de K_2CO_3 (210 mg, 1.5 mmol) dans une solution de 1,4-dioxane/ H_2O (20 :1) (105 mL) sous argon à température ambiante, **3a** (200 mg, 0.5 mmol, solide) a été ajouté. Le mélange réactionnel a été dégazé 3 fois avec de l'argon et du tetrakis(triphenyl)phosphine palladium (150 mg, 0.13 mmol) a été introduit. La solution orange a été dégazée une nouvelle fois puis chauffée à 100°C et agitée pendant 4 jours. Le solvant a été évaporé et le solide résultant a été dissout dans CHCl_2 . La solution jaune a été ensuite lavée avec une solution de NaCl saturée (50 mL), puis avec de l'eau distillée (2x50 mL). La phase organique jaune a ensuite été extraite avec CH_2Cl_2 et les différentes phases collectées ont été rassemblées puis séchées avec MgSO_4 . Le mélange brut réactionnel a ensuite été purifié à l'aide d'une colonne chromatographique sur gel de silice avec un mélange de CH_2Cl_2 /acétone (98 :2) comme éluant. Les différentes fractions collectées ont été évaporées puis séchées sous vide pour obtenir le produit désiré **5** (423 mg, 66%) sous forme de solide jaune.

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 25°C) δ ppm: 8.55 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 8.45 (t, $J = 1.8$ Hz, 1H), 8.16 (ddt, $J = 7.8, 3.0, 1.4$ Hz, 2H), 8.09 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 7.97 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.95 – 7.92 (m, 1H), 7.63 (td, $J = 7.8, 5.6$ Hz, 2H), 4.43 (qd, $J = 7.1, 3.1$ Hz, 4H), 3.69 (s, 3H), 3.57 (s, 3H), 1.42 (t, $J = 7.1$ Hz, 6H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 126 MHz, 25°C) δ ppm: 166.56, 166.52, 159.27, 150.86, 144.71, 141.10, 140.91, 138.01, 137.77, 137.69, 137.41, 135.73, 134.54, 133.78, 131.88, 131.58, 130.78, 130.45, 129.42, 129.29, 129.10, 129.03, 128.30, 128.21, 61.19, 61.12, 29.49, 29.10, 14.44, 14.38.

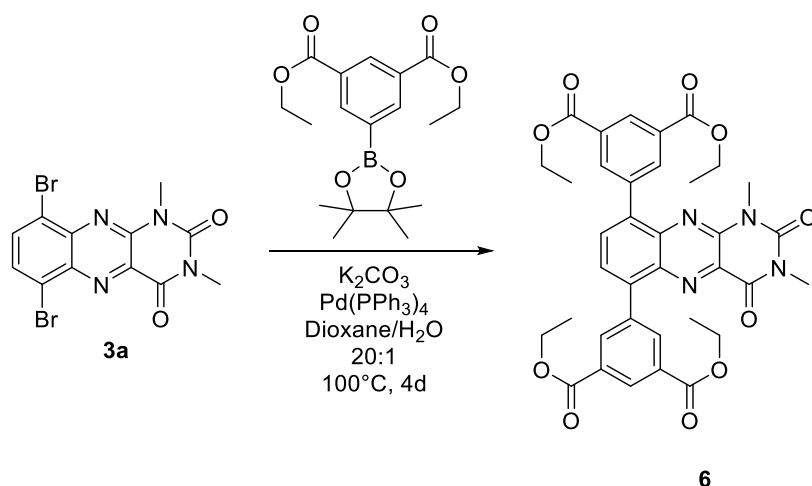
$\text{H}_2\text{L2}$: 3,3'-(1,3-dimethylalloxazine-6,9-diyl)dibenzoic acid



Dans une solution aqueuse de 2M KOH (100 mL), **5** (250 mg, 0.5 mmol) a été ajouté. Le mélange a été chauffé à 70°C et agité durant la nuit jusqu'à l'obtention d'une solution jaune clair. Une solution aqueuse de 1M HCl a été ajoutée jusqu'à obtenir un pH = 3. Un précipité vert est apparu et la solution a été filtrée. Le solide vert a été lavé à l'eau et séché sous vide pour obtenir la poudre vert foncé désirée **$\text{H}_2\text{L2}$** (226 mg, 94 %).

Les mesures d'analyses élémentaires, RMN (^1H et ^{13}C), UV et MS de ce composé ne sont pas montrées en raison de la faible solubilité du composé.

Bandes IR (cm^{-1}): 2919 (moyenne), 2852 (moyenne), 1668 (intense), 1558 (intense), 1528 (moyenne), 1407 (faible), 1297 (intense), 1268 (intense), 1048 (moyenne), 910 (faible), 751 (intense), 687 (faible), 555 (faible), 456 (faible).

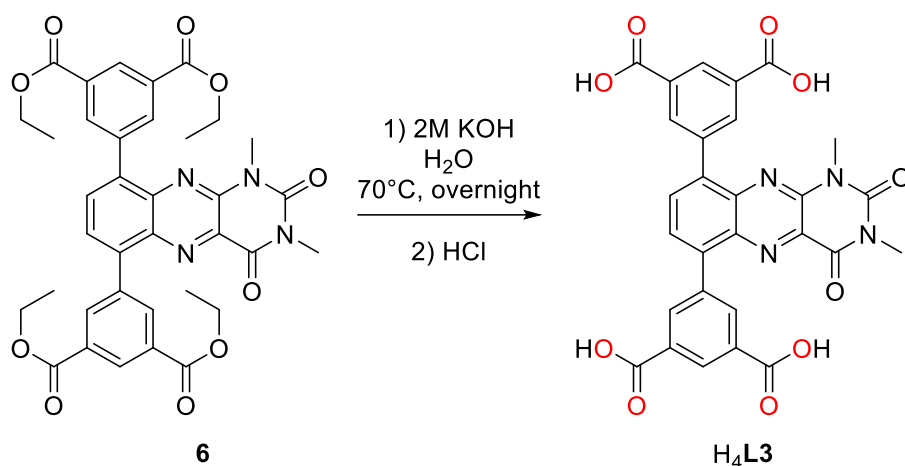
6 : tetraethyl 5,5'-(1,3-dimethylalloxazine-6,9-diyl)diisophthalate

Dans un mélange diethyl 5-(4,4,5,5-tetraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)isophthalate (0.9 g, 2.6 mmol) et de K_2CO_3 (518 mg, 3.8 mmol) dans une solution de 1,4-dioxane/ H_2O (20 : 1) (160 mL) sous argon à température ambiante, **3a** (500 mg, 1.3 mmol, solide) a été ajouté. Le mélange réactionnel a été dégazé 3 fois avec de l'argon et le tetrakis(triphenylphosphine)palladium (150 mg, 0.13 mmol) a été introduit. La solution orange a été dégazée une nouvelle fois puis a été chauffée à 100°C et agitée pendant 4 jours. Le solvant a été évaporé et le solide résultant a été dissout dans du CH_2Cl_2 . La solution jaune a été ensuite lavée avec une solution de NaCl saturée (50 mL), puis avec de l'eau distillée (2x50 mL). La phase organique jaune a ensuite été extraite avec du CH_2Cl_2 et les différentes phases collectées ont été rassemblées puis séchées avec MgSO_4 . Le mélange brut réactionnel a ensuite été purifié à l'aide d'une colonne chromatographique sur gel de silice avec un mélange de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (95 : 5) comme éluant. Les différentes fractions collectées ont été évaporées puis séchées sous vide pour obtenir le produit désiré **6** (712 mg, 87%) sous forme de solide jaune.

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 25°C) δ ppm: 8.77 (q, $J = 1.9$ Hz, 2H), 8.69 (dd, $J = 3.5, 1.7$ Hz, 4H), 8.14 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.99 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 4.45 (dd, $J = 7.1, 3.9$ Hz, 8H), 3.67 (s, 3H), 3.55 (s, 3H), 1.42 (td, $J = 7.1, 1.3$ Hz, 12H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 126 MHz, 25°C) δ ppm: 165.80, 165.75, 158.91, 150.82, 144.95, 140.92, 140.29, 137.86, 137.69, 137.06, 136.01, 135.65, 133.69, 132.16, 132.08, 131.97, 131.95, 131.09, 130.99, 130.37, 130.11, 129.43, 129.26, 128.57, 128.47, 61.59, 61.51, 29.54, 29.16, 14.45, 14.38.

H₄L3 : 5,5'-(1,3-dimethylalloxazine-6,9-diyl)diisophthalic acid



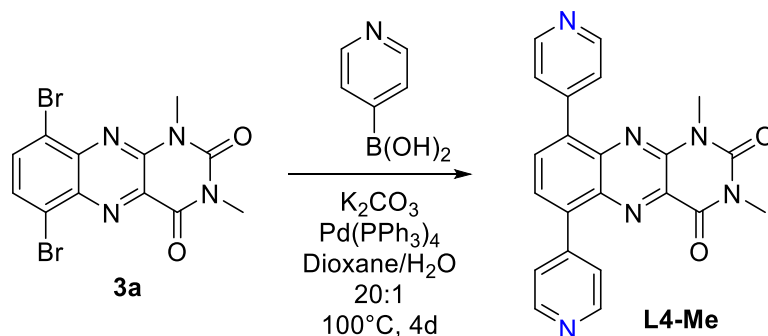
Dans une solution de KOH 2M (100 mL), **6** (400 mg, 0.6 mmol) a été ajouté. Le mélange a été chauffé à 70°C et agité durant la nuit jusqu'à l'obtention d'une solution jaune clair. Une solution aqueuse de 1M HCl a été ajoutée jusqu'à obtenir un pH = 3. Un précipité orange est apparu et la solution a été filtrée. Le solide jaune a été lavé à l'eau et séché sous vide pour obtenir la poudre jaune clair désirée **H₄L3** (332 mg, 97 %).

Les mesures d'analyses élémentaires, RMN (¹H, ¹³C) et UV de ce composé ne sont pas montrées en raison de la faible solubilité du composé.

MS (ESI-MS): m/z calculé pour C₂₈H₁₈N₄O₁₀ 570.10; trouvé, 570.05 [M]

Bandes IR (cm⁻¹): 3373 (faible), 2861 (large), 1702 (intense), 1598 (moyenne), 1564 (moyenne), 1417 (moyenne), 1275 (intense), 1220 (intense), 919 (faible), 753 (intense), 692 (intense), 535 (intense)

L4-Me : 1,3-dimethyl-6,9-di(pyridin-4-yl)alloxazine



Dans un mélange d'acide 4-pyridyl-1-boronique (323 mg, 2.6 mmol) et de K_2CO_3 (518 mg, 3.8 mmol) dans une solution de 1,4-dioxane/ H_2O (20 :1) (160 mL) sous argon à température ambiante, **3a** (500 mg, 1.3 mmol) a été ajouté. Le mélange réactionnel a été dégazé 3 fois avec de l'argon et du tetrakis(triphenyl)phosphine palladium (75 mg, 0.06 mmol) a été introduit. La solution orange a été dégazée une nouvelle fois puis a été chauffée à 100°C et agitée pendant 4 jours. Le solvant a été évaporé et le solide résultant a été dissout dans du CH_2Cl_2 . La solution jaune a été ensuite lavée avec une solution de NaCl saturée (50 mL), puis avec de l'eau distillée (2x50 mL). La phase organique jaune a ensuite été extraite avec du CH_2Cl_2 et les différentes phases collectées ont été rassemblées puis séchées avec $MgSO_4$. Le mélange brut réactionnel a ensuite été purifié à l'aide d'une colonne chromatographique sur gel de silice avec un mélange de $CH_2Cl_2/MeOH$ (97:3) comme éluant. Les différentes fractions collectées ont été évaporées puis séchées sous vide pour obtenir le produit désiré **L4-Me** (463 mg, 90%) sous forme de solide jaune.

Des cristaux de qualité suffisante pour la diffraction aux rayons X ont été formés par diffusion de vapeur dans $CHCl_3/Et_2O$.

1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25°C) δ ppm: : 8.86 – 8.80 (m, 4H), 8.12 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 8.01 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.94 – 7.90 (m, 2H), 7.79 – 7.74 (m, 2H), 3.70 (s, 3H), 3.59 (s, 3H).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 126 MHz, 25°C) δ ppm: 158.9, 150.5, 148.6, 147.7, 145.3, 140.9, 137.4, 133.8, 129.8, 129.4, 126.1, 125.4, 29.7, 29.3.

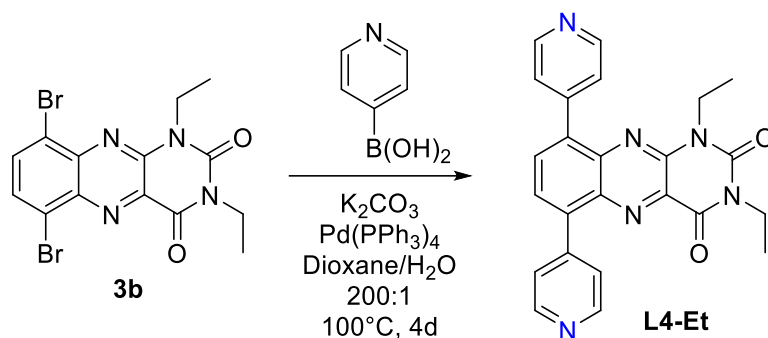
MS (ESI-MS): m/z calculé pour $C_{22}H_{16}N_6O_2$ 396.13; trouvé, 397.14 $[M+H]^+$.

Bandes IR (cm^{-1}): 1723 (moyenne), 1680 (intense), 1590 (moyenne), 1564 (intense), 1421 (moyenne), 1292 (moyenne), 1096 (faible), 995 (faible), 805 (faible).

UV : ϵ (350 nm) = 6633 $M^{-1}.cm^{-1}$; ϵ (397 nm) = 4226 $M^{-1}.cm^{-1}$.

Microanalyse Calculé pour $C_{22}H_{16}N_6O_2.H_2O$ N, 20.28%; C, 63.76%; H, 4.38; **Trouvé** N, 19.99%; C, 63.32%; H, 4.20%.

L4-Et : 1,3-diethyl-6,9-di(pyridin-4-yl)alloxazine



Dans un mélange d'acide 4-pyridyl-1-boronique (307 mg, 2.5 mmol) et de K_2CO_3 (485 mg, 3.5 mmol) dans une solution de 1,4-dioxane/ H_2O (20 :1) (160 mL) sous argon à température ambiante, **3b** (500 mg, 1.2 mmol) a été ajouté. Le mélange réactionnel a été dégazé 3 fois avec de l'argon et du tetrakis(triphenyl)phosphine palladium (75 mg, 0.06 mmol) a été introduit. La solution orange a été dégazée une nouvelle fois puis a été chauffée à 100°C et agitée pendant 4 jours. Le solvant a été évaporé et le solide résultant a été dissout dans du CH_2Cl_2 . La solution jaune a été ensuite lavée avec une solution de NaCl saturée (50 mL), puis avec de l'eau distillée (2x50 mL). La phase organique jaune a ensuite été extraite avec du CH_2Cl_2 et les différentes phases collectées ont été rassemblées puis séchées avec $MgSO_4$. Le mélange brut réactionnel a ensuite été purifié à l'aide d'une colonne chromatographique sur gel de silice avec un mélange de $CH_2Cl_2/MeOH$ (97:3) comme éluant. Les différentes fractions collectées ont été évaporées puis séchées sous vide pour obtenir le produit désiré **L4-Et** (259 mg, 52%) sous forme de solide jaune.

1H NMR ($CDCl_3$, 500 MHz, 25°C) δ ppm: : 8.80 (ddd, J = 5.9, 4.4, 1.6 Hz, 4H), 8.07 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.96 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.80 – 7.77 (m, 2H), 7.70 – 7.64 (m, 2H), 7.33 (q, J = 7.0 Hz, 2H), 4.22 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 1.33 (dt, J = 9.4, 7.1 Hz, 6H).

^{13}C NMR ($CDCl_3$, 126 MHz, 25°C) δ ppm: 158.74, 149.66, 149.54, 145.28, 144.74, 144.63, 141.06, 139.86, 137.51, 137.21, 133.59, 129.81, 129.11, 125.46, 125.08, 38.26, 37.98, 13.05, 12.84.

MS (ESI-MS): m/z calculé pour $C_{24}H_{20}N_6O_4$ 424.16; trouvé, 425.17 $[M+H]^+$.

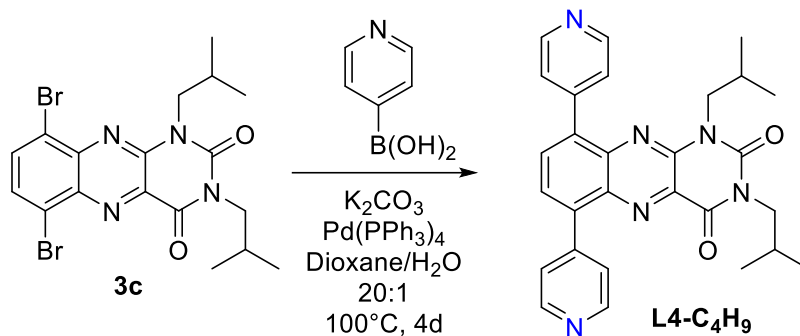
Bandes IR (cm^{-1}): 1719 (moyenne), 1670 (intense), 1588 (intense), 1564 (intense), 1503 (faible), 1485 (faible), 1439 (moyenne), 1412 (intense), 1350 (moyenne), 1331 (moyenne),

1313 (moyenne), 1252 (intense), 1195 (faible), 1080 (faible), 996 (faible), 947 (faible), 870 (faible), 838 (moyenne), 814 (intense), 783 (faible), 753 (moyenne), 730 (moyenne), 710 (moyenne), 686 (moyenne), 670 (moyenne), 611 (intense), 556 (moyenne), 506 (intense), 480 (moyenne).

UV : ϵ (347 nm) = 11588 M⁻¹.cm⁻¹ ; ϵ (393 nm) = 8476 M⁻¹.cm⁻¹.

Microanalyse Calculé pour C₂₄H₂₀N₆O₂.H₂O N, 18.99%; C, 65.15%; H, 5.01%; **Trouvé** N, 18.85%; C, 65.04%; H, 4.96.

L4- C₄H₉: 1,3-diisobutyl-6,9-di(pyridin-4-yl)alloxazine



Dans un mélange d'acide 4-pyridyl-1-boronique (266 mg, 2.2 mmol) et de K₂CO₃ (427 mg, 3.1 mmol) dans une solution de 1,4-dioxane/H₂O (20 :1) (160 mL) sous argon à température ambiante, **3c** (500 mg, 1.0 mmol) a été ajouté. Le mélange réactionnel a été dégazé 3 fois avec de l'argon et du tetrakis(triphenyl)phosphine palladium (68 mg, 0.05 mmol) a été introduit. La solution orange a été dégazée une nouvelle fois puis a été chauffée à 100°C et agitée pendant 4 jours. Le solvant a été évaporé et le solide résultant a été dissout dans du CH₂Cl₂. La solution jaune a été ensuite lavée avec une solution de NaCl saturée (50 mL), puis avec de l'eau distillée (2x50 mL). La phase organique jaune a ensuite été extraite avec du CH₂Cl₂ et les différentes phases collectées ont été rassemblées puis séchées avec MgSO₄. Le mélange brut réactionnel a ensuite été purifié à l'aide d'une colonne chromatographique sur gel de silice avec un mélange de CH₂Cl₂/MeOH (97:3) comme éluant. Les différentes fractions collectées ont été évaporées puis séchées sous vide pour obtenir le produit désiré **L4-C₄H₉** (288 mg, 60%) sous forme de solide jaune.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25°C) δ ppm: 8.80 (ddd, *J* = 6.1, 4.5, 1.6 Hz, 4H), 8.06 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.96 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.83 – 7.79 (m, 2H), 7.65 – 7.62 (m, 2H), 4.13 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 4.02 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 2.30 – 2.12 (m, 2H), 0.97 (d, *J* = 6.8 Hz, 6H), 0.88 (d, *J* = 6.7 Hz, 6H).

¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz, 25°C) δ ppm: 159.13, 150.77, 149.53, 149.46, 145.37, 145.20, 141.03, 139.74, 137.52, 137.39, 133.55, 132.15, 132.08, 131.96, 131.94, 129.63, 129.10, 128.56, 128.47, 125.52, 125.07, 49.69, 49.51, 27.11, 27.05, 20.11, 20.01.

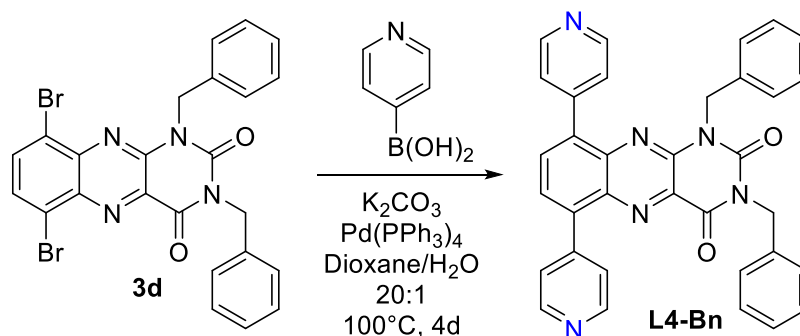
MS (ESI-MS): *m/z* calculé pour C₂₈H₂₈N₆O₂, 480.23 ; trouvé, 481.24 [M+H]⁺.

Bandes IR (cm⁻¹): 1720 (moyenne), 1680 (intense), 1586 (moyenne), 1558 (intense), 1485 (faible), 1434 (moyenne), 1406 (intense), 1322 (moyenne), 1289 (moyenne), 1239 (intense), 1189 (moyenne), 1116 (moyenne), 1087 (faible), 992 (faible), 838 (moyenne), 814 (intense), 752 (moyenne), 721 (intense), 695 (intense), 625 (moyenne), 540 (intense), 523 (intense), 462 (moyenne).

UV : ε (347 nm) = 11344 M⁻¹.cm⁻¹ ; ε (392 nm) = 8334 M⁻¹.cm⁻¹.

Microanalyse Calculé pour C₂₈H₂₈N₆O₂.H₂O N, 16.79%; C, 67.66%; H, 6.12 %; Trouvé N, 16.79%; C, 67.66%; H, 6.12 %.

L4- Bn: 1,3-dibenzyl-6,9-di(pyridin-4-yl)alloxazine



Dans un mélange d'acide 4-pyridyl-1-boronique (234 mg, 1.9 mmol) et de K₂CO₃ (372 mg, 2.7 mmol) dans une solution de 1,4-dioxane/H₂O (20 :1) (160 mL) sous argon à température ambiante, **3d** (500 mg, 0.9 mmol) a été ajouté. Le mélange réactionnel a été dégazé 3 fois avec de l'argon et du tetrakis(triphenyl)phosphine palladium (68 mg, 0.05 mmol) a été introduit. La solution orange a été dégazée une nouvelle fois puis a été chauffée à 100°C et agitée pendant 4 jours. Le solvant a été évaporé et le solide résultant a été dissout dans du

CH₂Cl₂. La solution jaune a été ensuite lavée avec une solution de NaCl saturée (50 mL), puis avec de l'eau distillée (2x50 mL). La phase organique jaune a ensuite été extraite avec du CH₂Cl₂ et les différentes phases collectées ont été rassemblées puis séchées avec MgSO₄. Le mélange brut réactionnel a ensuite été purifié à l'aide d'une colonne chromatographique sur gel de silice avec un mélange de CH₂Cl₂/méthanol (97:3) comme éluant. Les différentes fractions collectées ont été évaporées puis séchées sous vide pour obtenir le produit désiré **L4-Bn** (303 mg, 61%) sous forme de solide jaune.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25°C) δ ppm: 8.83 – 8.80 (m, 2H), 8.74 – 8.70 (m, 2H), 8.02 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.95 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.84 – 7.80 (m, 2H), 7.61 – 7.56 (m, 2H), 7.51 – 7.45 (m, 2H), 7.38 – 7.27 (m, 3H), 7.23 – 7.20 (m, 3H), 7.08 (dd, *J* = 7.3, 2.3 Hz, 2H), 5.46 (s, 2H), 5.37 (s, 2H).

¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz, 25°C) δ ppm: 157.64, 149.53, 148.01, 147.57, 143.71, 139.92, 136.59, 134.93, 134.54, 132.70, 128.84, 128.39, 128.34, 127.61, 127.60, 127.12, 126.78, 126.63, 124.72, 124.21, 44.98, 44.92.

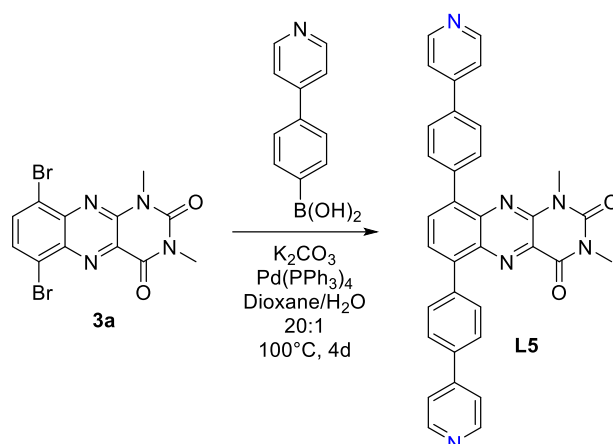
MS (ESI-MS): m/z calculé pour C₃₄H₂₄N₆O₂, 548.20 ; trouvé, 549.21 [M+H]⁺.

Bandes IR (cm⁻¹): 1722 (moyenne), 1675 (intense), 1589 (intense), 1565 (intense), 1498 (faible), 1443 (moyenne), 1401 (intense), 1328 (moyenne), 1281 (faible), 1241 (intense), 1074 (faible), 992 (faible), 822 (intense), 737 (moyenne), 692 (intense), 325 (moyenne), 508 (moyenne), 489 (moyenne).

UV : ε (348 nm) = 8830 M⁻¹.cm⁻¹ ; ε (389 nm) = 5888 M⁻¹.cm⁻¹.

Microanalyse Calculé pour C₃₄H₂₄N₆O₂.H₂O, N, 14.83%, C, 72.07% ; H, 4.63% ; **Trouvé**, N, 14.89% ; C, 72.32% ; H, 4.66%.

L5: 1,3-dimethyl-6,9-bis(4-(pyridin-4-yl)phenyl)alloxazine



Dans un mélange d'acide (4-(pyridin-4-yl)phenyl)boronique (547 mg, 2.8 mmol) et de K_2CO_3 (518 mg, 3.8 mmol) dans une solution de 1,4-dioxane/ H_2O (20 :1) (160 mL) sous argon à température ambiante, **3a** (500 mg, 1.3 mmol) a été ajouté. Le mélange réactionnel a été dégazé 3 fois avec de l'argon et du tetrakis(triphenyl)phosphine palladium (68 mg, 0.05 mmol) a été introduit. La solution orange a été dégazée une nouvelle fois puis a été chauffée à 100°C et agitée pendant 4 jours. Le solvant a été évaporé et le solide résultant a été dissout dans du CH_2Cl_2 . La solution jaune a été ensuite lavée avec une solution de NaCl saturée (50 mL), puis avec de l'eau distillée (2x50 mL). La phase organique jaune a ensuite été extraite avec du CH_2Cl_2 et les différentes phases collectées ont été rassemblées puis séchées avec MgSO_4 . Le mélange brut réactionnel a ensuite été purifié à l'aide d'une colonne chromatographique sur gel de silice avec un mélange de CH_2Cl_2 /méthanol (97:3) comme éluant. Les différentes fractions collectées ont été évaporées puis séchées sous vide pour obtenir le produit désiré **L5** (619 mg, 90%) sous forme de solide jaune.

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 25°C) δ ppm: 8.72 (dd, $J = 8.6, 5.4$ Hz, 4H), 8.11 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.02 – 7.98 (m, 3H), 7.93 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 7.85 (dd, $J = 8.5, 1.1$ Hz, 4H), 7.64 (ddd, $J = 9.5, 4.5, 1.7$ Hz, 4H), 3.73 (s, 3H), 3.59 (s, 3H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 126 MHz, 25°C) δ ppm: 159.41, 150.84, 150.28, 150.12, 147.87, 144.72, 141.30, 140.93, 138.57, 138.11, 137.98, 137.61, 133.89, 131.74, 131.21, 129.43, 129.16, 128.95, 126.98, 126.81, 126.76, 121.71, 121.62, 29.71, 29.55.

MS (ESI-MS): Calculé pour $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2$ 548.20 ; Trouvé $[\text{M}+\text{H}]^+$ 549.20

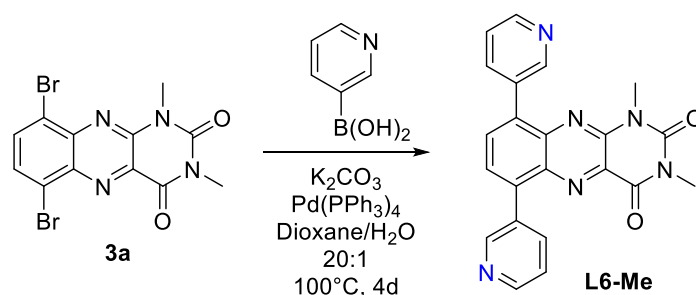
Bandes IR (cm^{-1}): 1726 (moyenne), 1679 (intense), 1590 (intense), 1571 (intense), 1483 (faible), 1451 (faible), 1422 (moyenne), 1381 (moyenne), 1328 (faible), 1293 (moyenne), 1217

(faible), 1110 (faible), 1091 (faible), 992 (faible), 846 (faible), 808 (intense), 747 (moyenne), 728 (faible), 685 (faible), 610 (faible), 545 (faible), 515 (faible), 487 (moyenne), 461 (moyenne), 408 (moyenne).

UV : ϵ (366 nm) = $7588 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; ϵ (411 nm) = $4884 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Microanalyse Calculé pour $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$, N, 12.63%, C, 64.97% ; H, 4.54% ;
Trouvé, N, 12.72% ; C, 65.77% ; H, 4.47%.

L6-Me: 1,3-diméthyl-6,9-di(pyridin-3-yl)alloxazine



Dans un mélange d'acide 3-pyridyl-1-boronique (323 mg, 2.6 mmol) et de K_2CO_3 (518 mg, 3.8 mmol) dans une solution de 1,4-dioxane/ H_2O (20 :1) (160 mL) sous argon à température ambiante, **3a** (500 mg, 1.3 mmol) a été ajouté. Le mélange réactionnel a été dégazé 3 fois avec de l'argon et du tetrakis(triphenyl)phosphine palladium (75 mg, 0.06 mmol) a été introduit. La solution orange a été dégazée une nouvelle fois puis a été chauffée à 100°C et agitée pendant 4 jours. Le solvant a été évaporé et le solide résultant a été dissout dans du CH_2Cl_2 . La solution jaune a été ensuite lavée avec une solution de NaCl saturée (50 mL), puis avec de l'eau distillée (2x50 mL). La phase organique jaune a ensuite été extraite avec du CH_2Cl_2 et les différentes phases collectées ont été rassemblées puis séchées avec MgSO_4 . Le mélange brut réactionnel a ensuite été purifié à l'aide d'une colonne chromatographique sur gel de silice avec un mélange de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (97:3) comme éluant. Les différentes fractions collectées ont été évaporées puis séchées sous vide pour obtenir le produit désiré **L6-Me** (293 mg, 53%) sous forme de solide orange clair.

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 25°C) δ ppm: 9.12 – 9.08 (m, 1H), 9.04 (d, $J = 2.2$ Hz, 1H), 8.76 (ddd, $J = 5.3, 4.1, 1.6$ Hz, 2H), 8.55 (dt, $J = 8.1, 1.9$ Hz, 1H), 8.23 (dt, $J = 7.9, 2.0$ Hz, 1H), 8.12 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 8.01 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.73 (dd, $J = 8.0, 5.1$ Hz, 1H), 7.63 (dd, $J = 7.9, 5.0$ Hz, 1H), 3.71 (s, 3H), 3.58 (s, 3H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 126 MHz, 25°C) δ ppm: 158.9, 150.5, 149.3, 147.4, 145.4, 141.2, 139.1, 137.5, 134.2, 133.9, 129.7, 129.2, 124.2, 123.8, 29.7, 29.3.

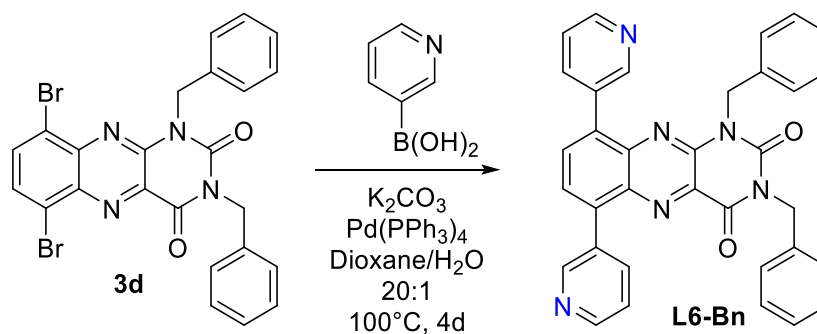
MS (ESI-MS): m/z calculé pour $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$ 396.13; trouvé, 397.14 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Bandes IR (cm^{-1}): 1723 (moyenne), 1676 (intense), 1568 (moyenne), 1551 (moyenne), 1426 (moyenne), 1288 (faible), 1025 (faible), 796 (moyenne), 701 (intense).

UV : ε (357 nm) = 16308 $\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$; ε (397 nm) = 9714 $\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Microanalyse Calculé pour $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$ N, 21.20%; C, 66.66%; H, 4.07; **Trouvé** N, 20.67%; C, 66.01%; H, 4.04%.

L6-Bn: 1,3-dibenzyl-6,9-di(pyridin-3-yl)alloxazine



Dans un mélange d'acide 3-pyridyl-1-boronique (234 mg, 1.9 mmol) et de K_2CO_3 (373 mg, 2.7 mmol) dans une solution de 1,4-dioxane/ H_2O (20 :1) (160 mL) sous argon à température ambiante, **3d** (500 mg, 0.9 mmol) a été ajouté. Le mélange réactionnel a été dégazé 3 fois avec de l'argon et du tetrakis(triphenyl)phosphine palladium (75 mg, 0.06 mmol) a été introduit. La solution orange a été dégazée une nouvelle fois puis a été chauffée à 100°C et agitée pendant 4 jours. Le solvant a été évaporé et le solide résultant a été dissout dans du CH_2Cl_2 . La solution jaune a été ensuite lavée avec une solution de NaCl saturée (50 mL), puis avec de l'eau distillée (2x50 mL). La phase organique jaune a ensuite été extraite avec du CH_2Cl_2 et les différentes phases collectées ont été rassemblées puis séchées avec MgSO_4 . Le mélange brut réactionnel a ensuite été purifié à l'aide d'une colonne chromatographique sur gel de silice avec un mélange de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (98:2) comme éluant. Les différentes fractions collectées ont été évaporées puis séchées sous vide pour obtenir le produit désiré **L6-Bn** (360 mg, 73%) sous forme de solide orange clair.

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 25°C) δ ppm: 8.92 – 8.76 (m, 2H), 8.70 – 8.60 (m, 2H), 8.15 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.93 (d, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.84 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 7.78 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.51 – 7.33 (m, 4H), 7.26 – 7.17 (m, 3H), 7.07 (td, $J = 8.9, 4.6$ Hz, 3H), 6.98 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H), 5.37 (s, 2H), 5.27 (s, 2H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 126 MHz, 25°C) δ ppm: 158.84, 150.70, 150.66, 150.47, 149.42, 149.17, 144.53, 141.40, 138.84, 138.69, 138.05, 137.82, 136.26, 136.12, 135.77, 133.86, 133.56, 132.93, 132.16, 132.08, 129.55, 129.37, 129.07, 128.59, 128.45, 128.35, 128.06, 127.76, 123.13, 45.89.

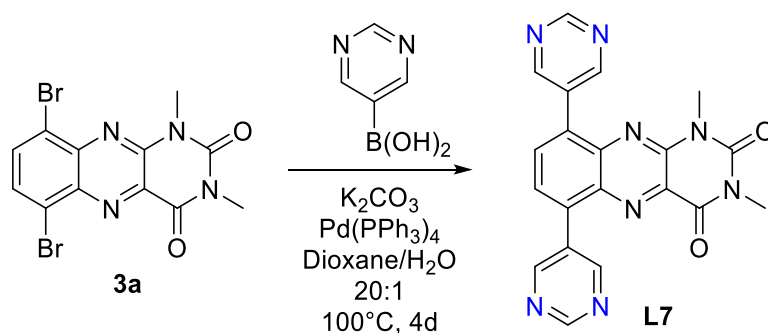
MS (ESI-MS): m/z calculé pour $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2$, 548.20 ; trouvé, 549.20 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Bandes IR (cm^{-1}): 1722 (moyenne), 1677 (intense), 1585 (faible), 1555 (intense), 1496 (moyenne), 1472 (moyenne), 1397 (intense), 1327 (moyenne), 1280 (moyenne), 1239 (intense), 1224 (intense), 1075 (faible), 1025 (moyenne), 802 (moyenne), 747 (moyenne), 700 (intense), 632 (moyenne), 606 (moyenne), 554 (faible), 508 (intense), 453 (faible).

UV : ε (357 nm) = $9686 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$; ε (395 nm) = $5546 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Microanalyse Calculé pour $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{N}_6\text{O}_2$.Acétone, N, 13.85%, C, 73.25% ; H, 4.98% ; Trouvé, N, 15.32% ; C, 74.44% ; H, 4.41%.

L7: 1,3-diméthyl-6,9-di(pyrimidin-5-yl)alloxazine



Dans un mélange d'acide 3,5-pyrimidine-1-boronique (567 mg, 2.8 mmol) et de K_2CO_3 (518 mg, 3.8 mmol) dans une solution de 1,4-dioxane/ H_2O (20 :1) (160 mL) sous argon à température ambiante, **3a** (500 mg, 1.3 mmol) a été ajouté. Le mélange réactionnel a été dégazé 3 fois avec de l'argon et du tetrakis(triphenyl)phosphine palladium (75 mg, 0.06 mmol) a été introduit. La solution orange a été dégazée une nouvelle fois puis a été chauffée à 100°C et agitée pendant 4 jours. Le solvant a été évaporé et le solide résultant a été dissout dans du

Partie Expérimentale

CH₂Cl₂. La solution jaune a été ensuite lavée avec une solution de NaCl saturée (50 mL), puis avec de l'eau distillée (2x50 mL). La phase organique jaune a ensuite été extraite avec du CH₂Cl₂ et les différentes phases collectées ont été rassemblées puis séchées avec MgSO₄. Le mélange brut réactionnel a ensuite été purifié à l'aide d'une colonne chromatographique sur gel de silice avec un mélange de CH₂Cl₂/MeOH (96:4) comme éluant. Les différentes fractions collectées ont été évaporées puis séchées sous vide pour obtenir le produit désiré **L7** (123 mg, 25%) sous forme de solide jaune.

¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz, 25°C) δ ppm: 9.34 (d, *J* = 3.0 Hz, 2H), 9.22 (s, 2H), 9.18 (s, 2H), 8.14 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 8.00 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H), 3.72 (s, 3H), 3.58 (s, 3H).

¹³C NMR (CDCl₃, 126 MHz, 25°C) δ ppm: 153.83, 153.34, 153.23, 152.98, 152.69, 145.71, 140.89, 136.31, 132.71, 131.60, 128.88, 128.51, 126.35, 126.08, 125.38, 124.21, 25.03, 24.55.

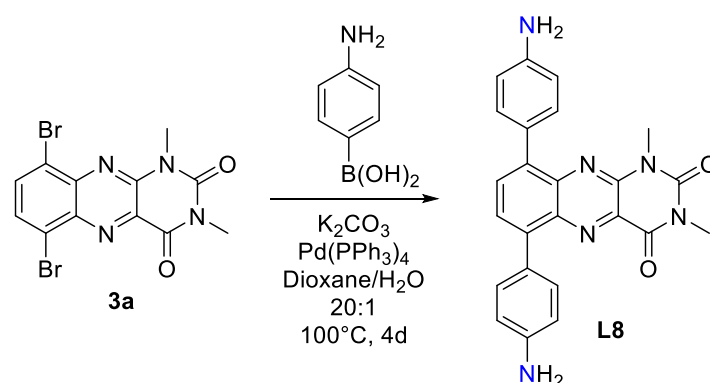
MS (ESI-MS): *m/z* calculé pour C₂₀H₁₄N₈O₂, 398.12; trouvé, 399.13 [M+H]⁺.

Bandes IR (cm⁻¹): 1722 (moyenne), 1682 (intense), 1594 (faible), 1563 (intense), 1501 (moyenne), 1455 (faible), 1432 (intense), 1409 (intense), 1383 (moyenne), 1340 (moyenne), 1291 (intense), 1251 (moyenne), 1215 (moyenne), 1185 (faible), 1160 (faible), 1115 (moyenne), 1085 (faible), 1058 (faible), 966 (faible), 934 (faible), 900 (faible), 868 (moyenne), 794 (faible), 748 (moyenne), 726 (intense), 691 (faible), 633 (intense), 489 (intense), 458 (intense), 411 (moyenne).

UV : ε (356 nm) = 3072 M⁻¹.cm⁻¹ ; ε (407 nm) = 2027 M⁻¹.cm⁻¹.

Microanalyse Calculé pour C₂₀H₁₄N₈O₂.H₂O, N, 26.91% ; C, 57.69% ; H, 3.87% ; **Trouvé,** N, 26.74% ; C, 58.36% ; H, 3.62%.

L8: 6,9-bis(4-aminophenyl)-1,3-dimethylalloxazine



Dans un mélange d'acide 4-aminophenylboronique (383 mg, 2.8 mmol) et de K_2CO_3 (518 mg, 3.8 mmol) dans une solution de 1,4-dioxane/ H_2O (20 :1) (160 mL) sous argon à température ambiante, **3a** (500 mg, 1.3 mmol) a été ajouté. Le mélange réactionnel a été dégazé 3 fois avec de l'argon et du tetrakis(triphenyl)phosphine palladium (75 mg, 0.06 mmol) a été introduit. La solution orange a été dégazée une nouvelle fois puis a été chauffée à 100°C et agitée pendant 4 jours. Le solvant du mélange rouge a été évaporé et le solide résultant a été dissout dans du CH_2Cl_2 . La solution rouge a été ensuite lavée avec une solution de NaCl saturée (50 mL), puis avec de l'eau distillée (2x50 mL). La phase organique jaune a ensuite été extraite avec du CH_2Cl_2 et les différentes phases collectées ont été rassemblées puis séchées avec $MgSO_4$. Le mélange brut réactionnel a ensuite été purifié à l'aide d'une colonne chromatographique sur gel de silice avec un mélange de $CH_2Cl_2/MeOH$ (98:2) comme éluant. Les différentes fractions collectées ont été évaporées puis séchées sous vide pour obtenir le produit désiré **L8** (130 mg, 92%) sous forme de solide violet.

Des cristaux de qualité suffisante pour la diffraction aux rayons X ont été formés par diffusion de vapeur dans $CHCl_3/n$ -pentane.

1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz, 25°C) δ ppm: 7.90 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.75 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.54 – 7.48 (m, 4H), 6.74 – 6.66 (m, 4H), 5.35 (s, 4H), 3.57 (s, 3H), 3.37 (s, 3H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 126 MHz, 25°C) δ ppm: 159.93, 151.31, 149.09, 148.77, 144.70, 140.61, 139.79, 137.58, 136.82, 132.41, 132.00, 131.49, 129.60, 127.77, 125.54, 125.47, 55.39, 31.17, 29.41, 28.97.

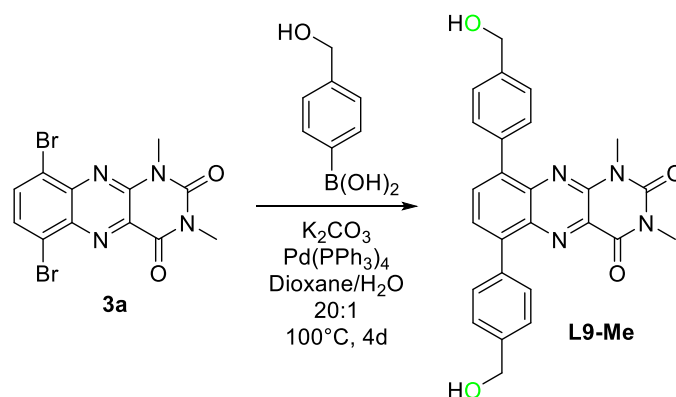
MS (ESI-MS): m/z calculé pour $C_{24}H_{20}N_6O_2$ 424.16; trouvé, 425.17 $[M+H]^+$.

Bandes IR (cm^{-1}): 1715 (moyenne), 1667 (intense), 1633 (faible), 1605 (moyenne), 1567 (intense), 1553 (moyenne), 1515 (moyenne), 1482 (faible), 1429 (moyenne), 1414 (moyenne), 1379 (moyenne), 1330 (moyenne), 1291 (moyenne), 1275 (moyenne), 1238 (moyenne), 1205 (moyenne), 1183 (moyenne), 1134 (faible), 1093 (moyenne), 966 (faible), 933 (faible), 893 (faible), 860 (faible), 823 (intense), 791 (faible), 743 (intense), 690 (faible), 622 (moyenne), 588 (moyenne), 543 (moyenne), 526 (intense), 511 (intense), 492 (intense), 470 (intense), 456 (moyenne).

UV : ϵ (nm) = 7040 $M^{-1}.cm^{-1}$; ϵ (nm) = 3686 $M^{-1}.cm^{-1}$.

Microanalyse Calculé pour $C_{24}H_{20}N_6O_2.H_2O$, N, 18.99% ; C, 65.15% ; H, 5.01%, ; **Trouvé** N, 18.67% ; C, 65.27% ; H, 5.06%.

L9-Me: 1,3-diméthyl-6,9-bis(4-(hydroxyméthyl)phényl)alloxazine



Dans un mélange d'acide 4(hydroxyméthyl)phénylboronique (400 mg, 2.6 mmol) et de K_2CO_3 (518 mg, 3.8 mmol) dans une solution de 1,4-dioxane/ H_2O (20 :1) (160 mL) sous argon à température ambiante, **3a** (500 mg, 1.3 mmol) a été ajouté. Le mélange réactionnel a été dégazé 3 fois avec de l'argon et du tetrakis(triphenyl)phosphine palladium (75 mg, 0.06 mmol) a été introduit. La solution orange a été dégazée une nouvelle fois puis a été chauffée à 100°C et agitée pendant 4 jours. Le solvant a été évaporé et le solide résultant a été dissout dans $CHCl_3$. La solution jaune a été ensuite lavée avec une solution de NaCl saturée (50 mL), puis avec de l'eau distillée (2x50 mL). La phase organique jaune a ensuite été extraite avec du CH_2Cl_2 et les différentes phases collectées ont été rassemblées puis séchées avec $MgSO_4$. Le mélange brut réactionnel a ensuite été purifié à l'aide d'une colonne chromatographique sur gel de silice avec un mélange de $CHCl_3/MeOH$ (97:3) comme éluant. Les différentes fractions collectées ont été évaporées puis séchées sous vide pour obtenir le produit désiré **L9-Me** (283 mg, 48%) sous forme de solide orange.

1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz, 25°C) δ ppm: 8.09 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 7.93 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.80 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.73 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.50 (dd, J = 8.0, 5.1 Hz, 4H), 5.30 (dtd, J = 9.0, 5.7, 0.8 Hz, 2H), 4.63 (t, J = 5.2 Hz, 4H), 3.55 (s, 3H), 3.37 (s, 3H).

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 126 MHz, 25°C) δ ppm: 159.76, 151.24, 145.28, 142.76, 142.59, 140.63, 140.51, 136.44, 136.37, 133.63, 132.81, 132.52, 132.50, 132.00, 131.92, 130.94, 130.55, 129.28, 129.19, 126.61, 126.59, 63.23, 63.19, 29.49, 29.02.

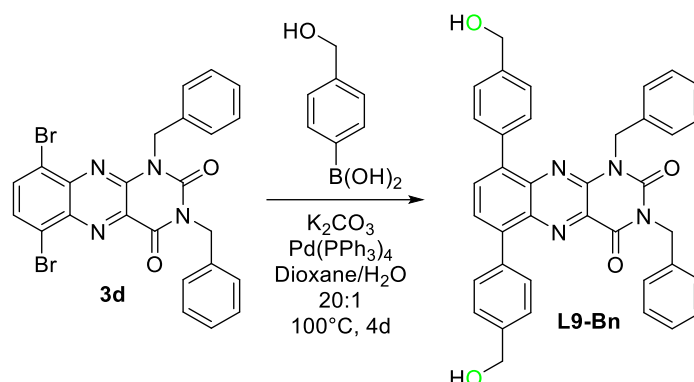
MS (ESI-MS): m/z calculé $C_{26}H_{22}N_4O_4$ 454.16, trouvé, $[M+K]^+$ 493.13.

Bandes IR (cm^{-1}): 1721 (moyenne), 1674 (intense), 1602 (faible), 1589 (faible), 1567 (moyenne), 1554 (moyenne), 1486 (faible), 1438 (moyenne), 1418 (moyenne), 1380 (moyenne), 1349 (faible), 1331 (faible), 1286 (moyenne), 1207 (moyenne), 1172 (faible), 1115

(faible), 1096 (faible), 1042 (moyenne), 1000 (moyenne), 931 (faible), 868 (faible), 800 (moyenne), 748 (moyenne), 721 (moyenne), 696 (moyenne), 605 (faible), 542 (moyenne), 513 (moyenne), 485 (moyenne), 452 (moyenne).

UV : ϵ (356 nm) = 9640 M⁻¹.cm⁻¹ ; ϵ (404 nm) = 4988 M⁻¹.cm⁻¹.

L9-Bn: 1,3-dibenzyl-6,9-bis(4-(hydroxymethyl)phenyl)alloxazine



Dans un mélange d'acide 4(hydroxyméthyl)phénylboronique (275 mg, 1.8 mmol) et de K₂CO₃ (373 mg, 2.7 mmol) dans une solution de 1,4-dioxane/H₂O (20 :1) (160 mL) sous argon à température ambiante, **3d** (500 mg, 0.9 mmol) a été ajouté. Le mélange réactionnel a été dégazé 3 fois avec de l'argon et du tetrakis(triphenyl)phosphine palladium (75 mg, 0.06 mmol) a été introduit. La solution orange a été dégazée une nouvelle fois puis a été chauffée à 100°C et agitée pendant 4 jours. Le solvant a été évaporé et le solide résultant a été dissout dans CHCl₃. La solution jaune a été ensuite lavée avec une solution de NaCl saturée (50 mL), puis avec de l'eau distillée (2x50 mL). La phase organique jaune a ensuite été extraite avec du CH₂Cl₂ et les différentes phases collectées ont été rassemblées puis séchées avec MgSO₄. Le mélange brut réactionnel a ensuite été purifié à l'aide d'une colonne chromatographique sur gel de silice avec un mélange de CH₂Cl₂/MeOH (98:2) comme éluant. Les différentes fractions collectées ont été évaporées puis séchées sous vide pour obtenir le produit désiré **L9-Me** (283 mg, 48%) sous forme de solide orange.

¹H NMR (DMSO-d₆, 500 MHz, 25°C) δ ppm: 8.05 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.92 (d, J = 7.6 Hz, 1H), 7.73 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.54 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.51 – 7.47 (m, 2H), 7.45 – 7.42 (m, 2H), 7.39 – 7.24 (m, 6H), 5.38 (s, 2H), 5.28 (dt, J = 12.8, 5.8 Hz, 2H), 5.22 (s, 2H), 4.61 (dd, J = 14.8, 5.7 Hz, 4H).

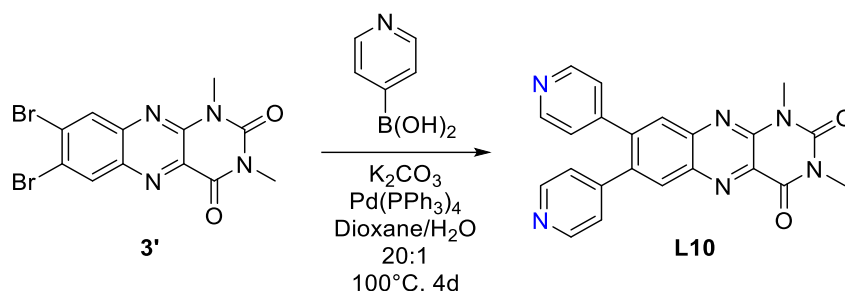
^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 126 MHz, 25°C) δ ppm: 159.66, 151.19, 144.87, 142.75, 142.53, 140.70, 140.56, 137.95, 137.64, 137.18, 136.94, 136.39, 136.29, 130.93, 130.83, 130.45, 128.76, 128.61, 128.18, 127.93, 127.70, 127.48, 126.60, 126.51, 63.22, 63.14.

MS (ESI-MS): m/z calculé pour $\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{O}_4$, 606.23; trouvé, 607.24 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Bandes IR (cm^{-1}): 1718 (moyenne), 1672 (intense), 1587 (faible), 1566 (moyenne), 1551 (moyenne), 1495 (faible), 1425 (moyenne), 1401 (moyenne), 1327 (moyenne), 1240 (intense), 1031 (moyenne), 1017 (moyenne), 924 (faible), 837 (moyenne), 821 (moyenne), 803 (moyenne), 743 (moyenne), 714 (moyenne), 694 (intense), 609 (faible), 582 (faible), 546 (moyenne), 521 (moyenne), 501 (moyenne), 455 (moyenne).

UV : ε (366 nm) = $14034 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; ε (411 nm) = $6750 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

L10: 1,3-dimethyl-7,8-di(pyridin-4-yl)alloxazine



Dans un mélange d'acide 4-pyridyl-1-boronique (323 mg, 2.6 mmol) et de K_2CO_3 (518 mg, 3.8 mmol) dans une solution de 1,4-dioxane/ H_2O (20 :1) (160 mL) sous argon à température ambiante, **3'** (500 mg, 1.3 mmol) a été ajouté. Le mélange réactionnel a été dégazé 3 fois avec de l'argon et du tetrakis(triphenyl)phosphine palladium (75 mg, 0.06 mmol) a été introduit. La solution orange a été dégazée une nouvelle fois puis a été chauffée à 100°C et agitée pendant 4 jours. Le solvant a été évaporé et le solide résultant a été dissout dans du CH_2Cl_2 . La solution jaune a été ensuite lavée avec une solution de NaCl saturée (50 mL), puis avec de l'eau distillée (2x50 mL). La phase organique jaune a ensuite été extraite avec du CH_2Cl_2 et les différentes phases collectées ont été rassemblées puis séchées avec Na_2SO_4 . Le mélange brut réactionnel a ensuite été purifié à l'aide d'une colonne chromatographique sur gel de silice avec un mélange de $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (98:2) comme éluant. Les différentes fractions collectées ont été évaporées puis séchées sous vide pour obtenir le produit désiré **L10** (98 mg, 18%) sous forme de solide jaune.

Des cristaux de qualité suffisante pour la diffraction aux rayons X ont été formés par diffusion de vapeur dans CHCl_3/n -pentane.

^1H NMR (CDCl_3 , 500 MHz, 25°C) δ ppm: 8.58 (ddd, $J = 9.8, 4.4, 1.7$ Hz, 4H), 8.45 (d, $J = 0.5$ Hz, 1H), 8.13 (d, $J = 0.5$ Hz, 1H), 7.17 (ddd, $J = 13.8, 4.4, 1.7$ Hz, 4H), 3.85 (s, 3H), 3.62 (s, 3H).

^{13}C NMR (CDCl_3 , 126 MHz, 25°C) δ ppm: 159.4, 150.5, 149.8, 149.7, 147.0, 146.9, 146.4, 143.5, 142.8, 139.4, 138.9, 132.4, 131.0, 129.7, 124.4, 124.3, 29.8, 29.4.

MS (ESI-MS): m/z calculé pour $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$ 396.13; trouvé, 397.14 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

Bandes IR (cm^{-1}): 1728 (moyenne), 1672 (intense), 1594 (faible), 1555 (intense), 1465 (moyenne), 1413 (moyenne), 1361 (moyenne), 1296 (faible), 1184 (faible), 1111 (faible), 831 (faible), 809 (faible), 749 (moyenne), 572 (intense).

UV : ε (323 nm) = 9814 $\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$; ε (390 nm) = 12908 $\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

Microanalyse Calculé pour $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$ N, 21.20%; C, 66.66%; H, 4.07%; **Trouvé** N, 21.15%; C, 65.99%; H, 4.05%.

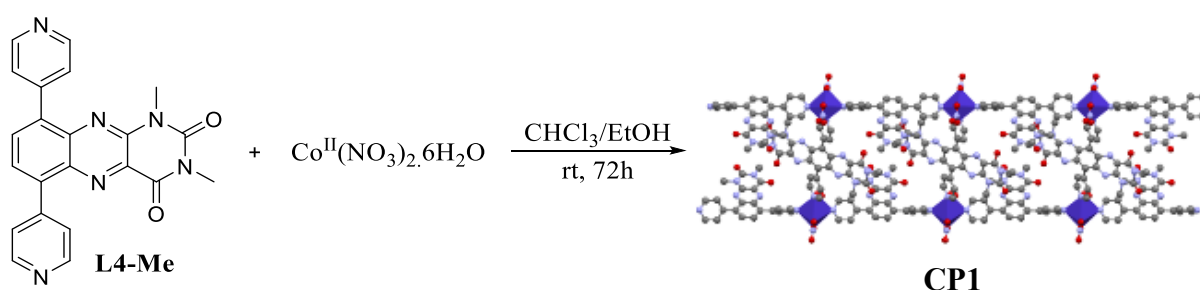
Partie II : Synthèses et caractérisations des Polymères de coordination

Les sels métalliques utilisés pour la synthèse des CPs et MOFs discutés dans le manuscrit sont les suivants :

* Nitrate de M(II) *x*hydraté (avec M = Co, Cu, Ni et Zn)

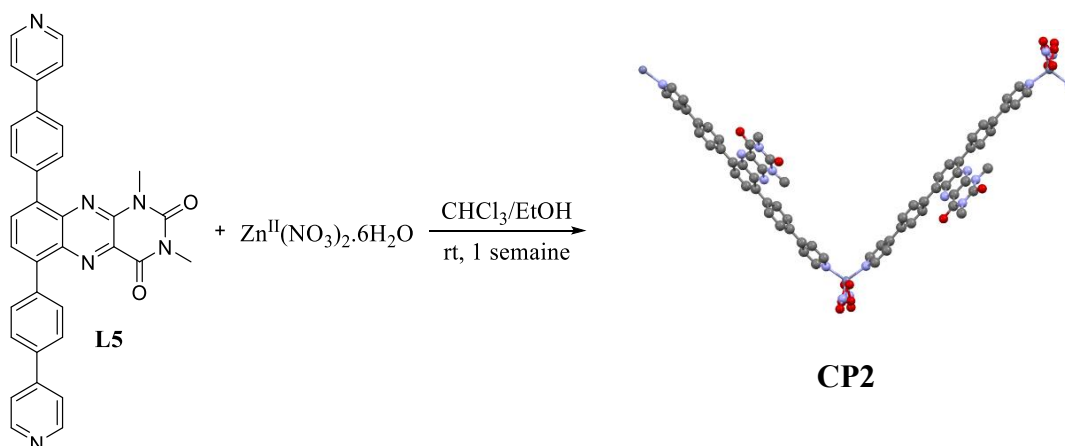
* Tetrakispyridine thiocyanate de cobalt(II) (Co(SCN)₂(pyr)₄)

CP1



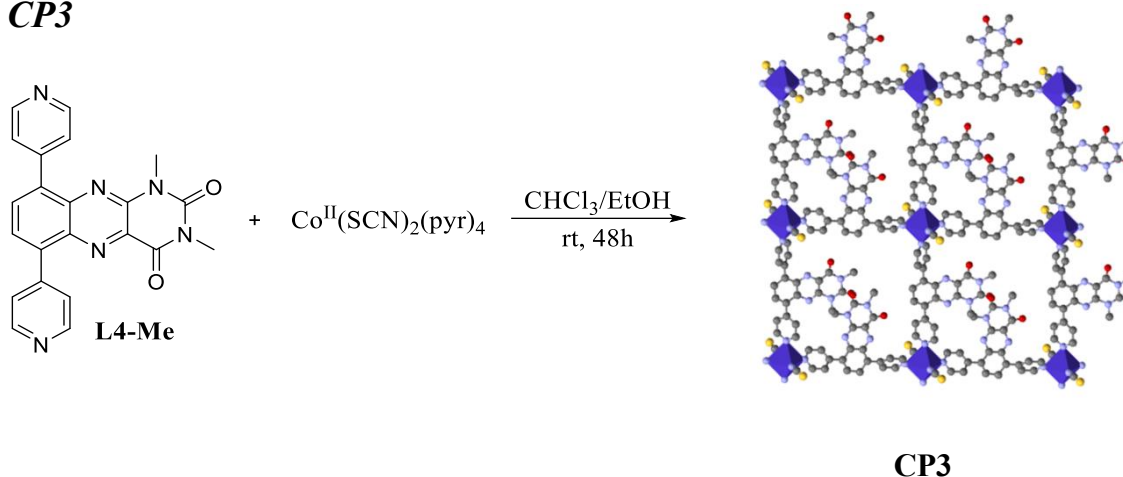
Dans un tube de cristallisation à température ambiante, une solution de **L4-Me** (3 mg, 7.6 mmol) dans CHCl_3 (0.4 mL) a été ajoutée. Une solution de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (2.2 mg, 7.6 mmol) dans EtOH (0.4 mL) a ensuite été ajoutée. Après 72 heures de diffusion lente, des cristaux orange ont été obtenus. Le solide a été filtré, lavé avec EtOH (5 mL) et CHCl_3 (5 mL) pour obtenir le produit désiré **CP1** sous forme d'une poudre verte.

Les mesures d'analyse élémentaire, IR, ATG et DRXP n'ont pas été effectuée en raison de l'obtention de faibles quantités de composé.

CP2

Dans un tube de cristallisation à température ambiante, une solution de **L5** (3 mg, 5.1 mmol) dans CHCl_3 (0.4 mL) a été ajoutée. Une solution de $\text{Zn}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (1.5 mg, 5.1 mmol) dans EtOH (0.4 mL) a ensuite été ajoutée. Après une semaine de diffusion lente, des cristaux jaunes ont été obtenus. Le solide a été filtré, lavé avec EtOH (5 mL) et CHCl_3 (5 mL) pour obtenir le produit désiré **CP2** sous forme d'une poudre jaune.

IR (cm^{-1}): 1721 (faible), 1675 (moyenne), 1557 (moyenne), 1416 (faible), 1383 (faible), 1285 (moyenne), 1203 (faible), 1067 (intense), 807 (intense), 746 (faible), 458 (intense).

CP3

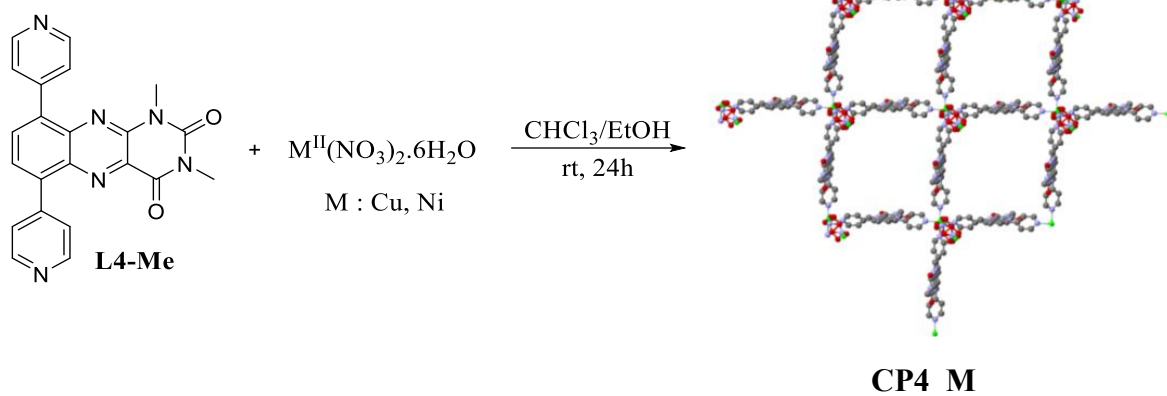
Dans un tube de cristallisation à température ambiante, une solution de **L4-Me** (3 mg, 7.6 mmol) dans CHCl_3 (0.4 mL) a été ajoutée. Une solution de $\text{Co}^{\text{II}}(\text{SCN})_2(\text{pyr})_4$ (3.7 mg, 7.6 mmol) dans EtOH (0.4 mL) a ensuite été ajoutée. Après 48 heures de diffusion lente, des

Partie Expérimentale

cristaux orange ont été obtenus. Le solide a été filtré, lavé avec EtOH (5 mL) et CHCl₃ (5 mL) pour obtenir le produit désiré **CP3** sous forme d'une poudre orange.

Les mesures d'analyse élémentaire, IR, ATG et DRXP n'ont pas été effectuée en raison de l'obtention de faibles quantités de composé.

CP4



Dans un tube de cristallisation à température ambiante, une solution de **L4-Me** (3 mg, 7.6 mmol) dans CHCl₃ (0.4 mL) a été ajoutée. Une solution de $M^{II}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (M = Ni, Cu, 7.6 mmol) dans EtOH (0.4 mL) a ensuite été ajoutée. Après 24 heures de diffusion lente, des cristaux verts ont été obtenus. Le solide a été filtré, lavé avec EtOH (5 mL) et CHCl₃ (5 mL) pour obtenir le produit désiré **CP4_M** sous forme de poudres vertes.

Les mesures d'analyse élémentaires n'ont pas été montrées en raison de valeurs aberrantes et pour **CP4_Cu** les mesures ATG n'ont pas été effectuées en raison de l'obtention de faibles quantités de composé.

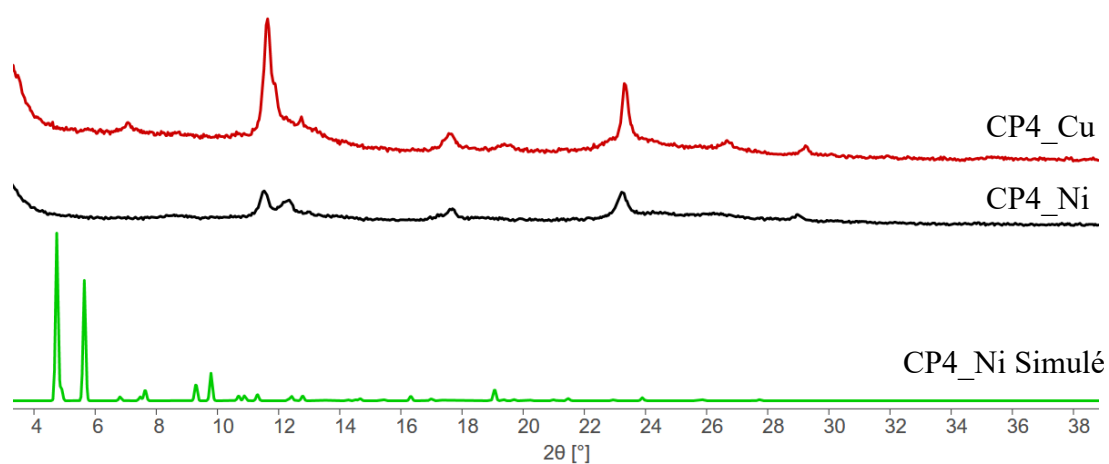


Figure 120 : Diagrammes de DRXP à température ambiante de la série **CP4_M**, comparés au diagramme simulé obtenu pour la structure **CP4_Ni**

IR (cm^{-1}) : 1725 (faible), 1674 (moyenne), 1615 (faible), 1567 (moyenne), 1427 (moyenne), 1280 (intense), 1071 (faible), 1030 (faible), 817 (moyenne), 743 (moyenne), 609 (moyenne), 528 (moyenne), 458 (moyenne), 407 (intense).

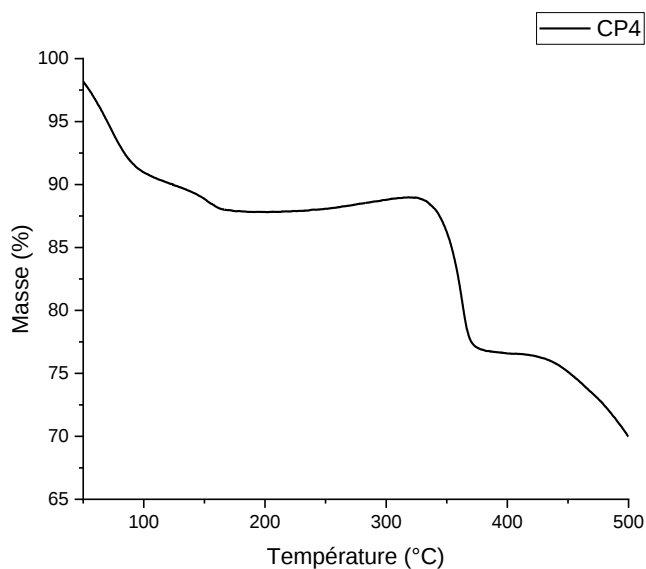
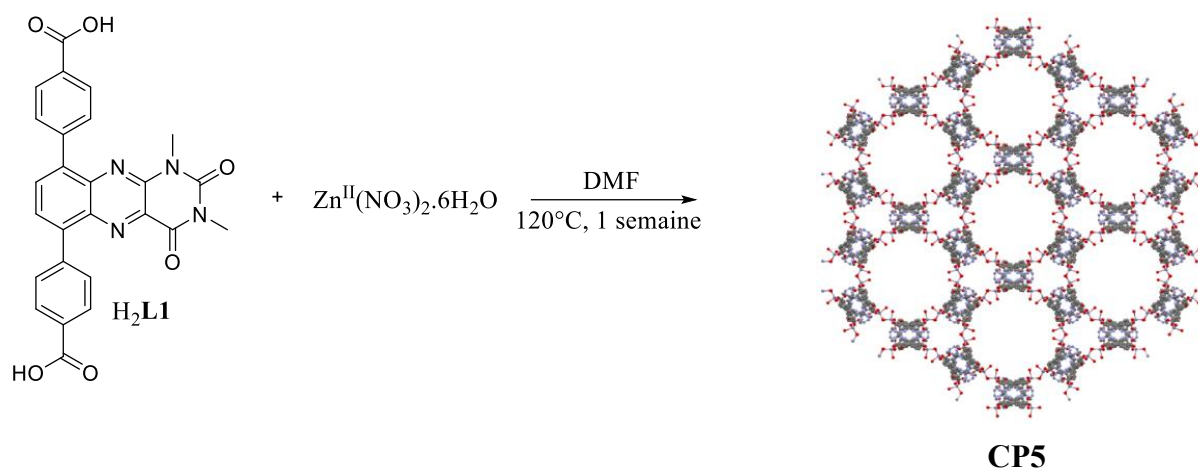


Figure 121 : Courbe des mesures ATG de **CP4_Ni**

CP5



Dans un pilulier scellé, $\text{H}_2\text{L1}$ (10 mg, 7.6 mmol) a été introduit dans une solution de $\text{Zn}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans DMF (6 mL). Le mélange réactionnel a été chauffé à 120°C pendant une semaine et des cristaux jaunes ont été obtenus. Après avoir enlevé le chauffage et laisser refroidir le pilulier à ambiante, le solide a été filtré puis lavé avec DMF chaud (10 mL) pour obtenir le produit désiré **CP5** sous forme de cristaux hexagonaux jaunes.

Les mesures d'analyse élémentaires n'ont pas été montrées en raison de valeurs aberrantes.

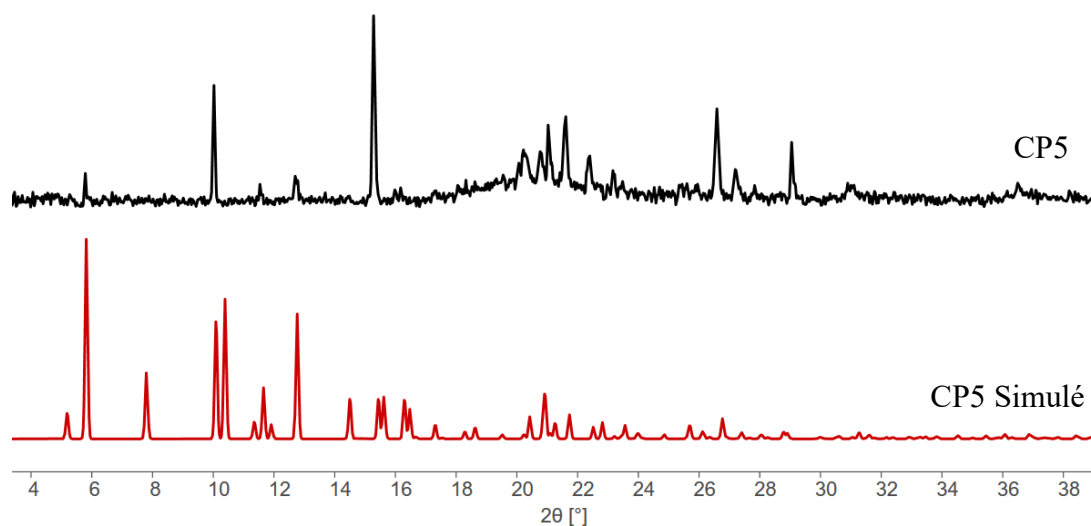


Figure 122: Diagramme de DRXP à température ambiante de **CP5**, comparé au diagramme simulé obtenu pour la structure **CP5**

IR (cm^{-1}): 1657 (moyenne), 1593 (moyenne), 1557 (moyenne), 1366 (intense), 1204 (faible), 836 (moyenne), 782 (intense), 615 (faible).

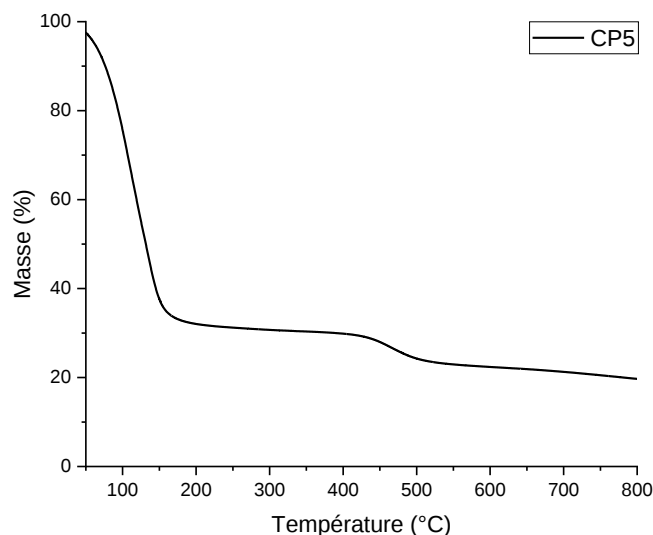
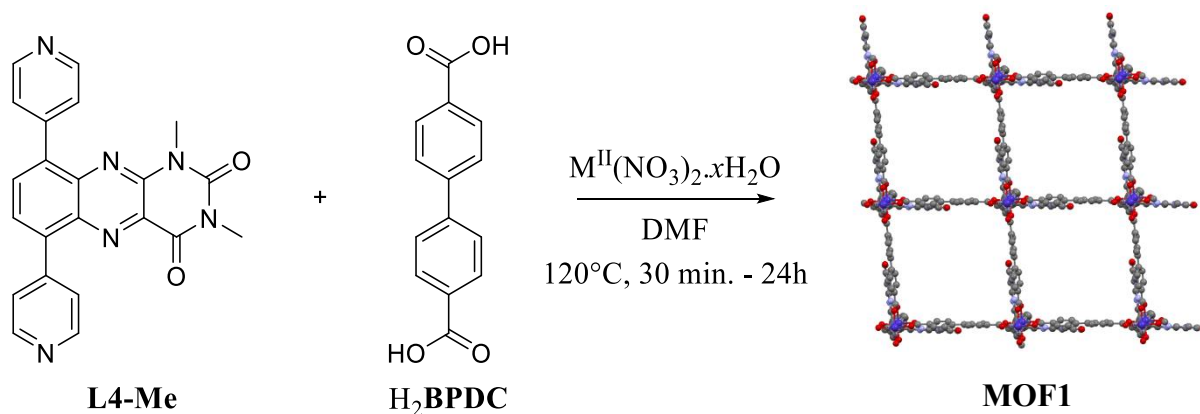


Figure 123: Courbe des mesures ATG de CP5

MOF1



Dans un pilulier scellé, H₂BPDC (24 mg, 0.1 mmol) a été introduit dans une solution de L4-Me (20 mg, 0.05 mmol) et M^{II}(NO₃)₂.xH₂O (0,1 mmol, M = Co, Ni, Cu, Zn) dans DMF (6 mL). Le mélange réactionnel a été chauffé à 120°C pendant 30 minutes à 24 heures selon le sel métallique impliqué. Un solide s'est formé et le pilulier a été retiré du chauffage et refroidi à l'ambiante. Le composé cristallisé a été filtré puis lavé avec DMF trois fois (10mL) pour obtenir le composé désiré sous forme d'une poudre verte (**MOF1_Cu**), de cristaux verts (**MOF1_Co** et **MOF1_Ni**) et jaunes (**MOF1_Zn**).

Les mesures d'analyse élémentaires n'ont pas été montrées en raison de valeurs aberrantes.

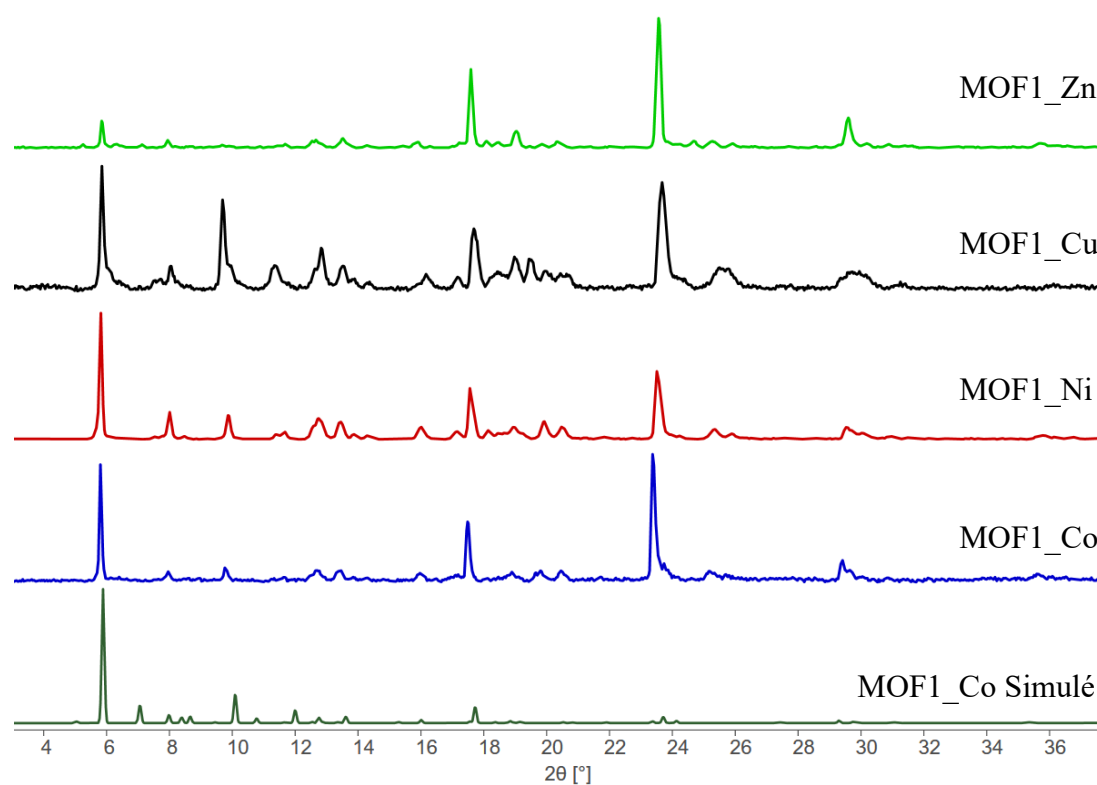


Figure 124: Diagrammes de DRXP à température ambiante de la série **MOF1**, comparés au diagramme simulé obtenu pour la structure **MOF1_Co**

IR (cm^{-1}): 1661(intense), 1609 (moyenne), 1387 (intense), 1092 (faible), 823 (faible), 772 (intense), 686 (moyenne), 661 (moyenne), 464 (intense).

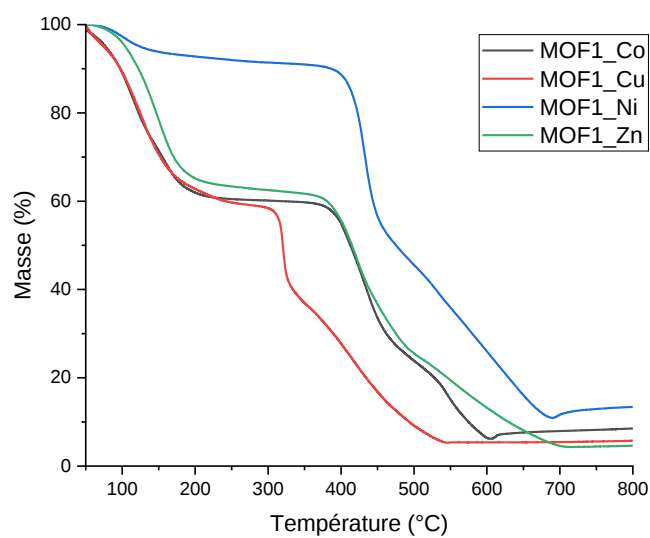
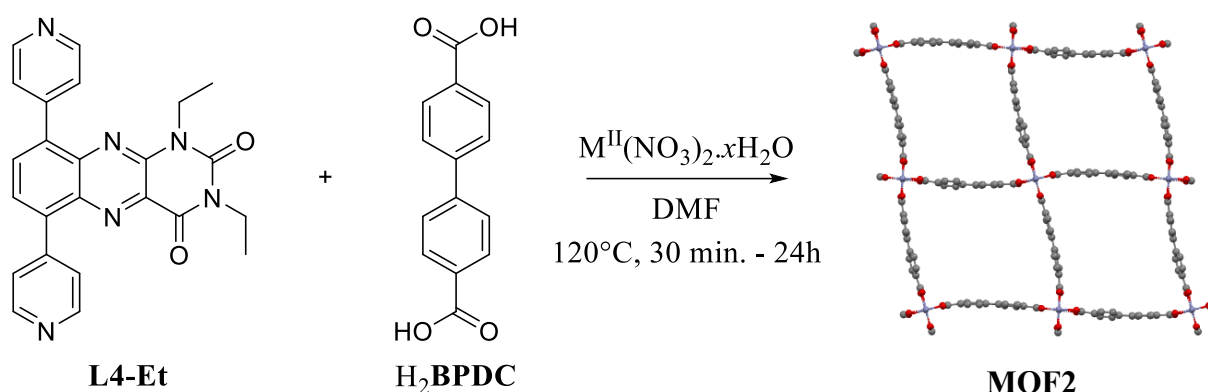


Figure 125: Courbe des mesures ATG de la série **MOF1**

MOF2

Dans un pilulier scellé, H_2BPDC (24 mg, 0.1 mmol) a été introduit dans une solution de **L4-Et** (21 mg, 0.05 mmol) et $\text{M}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0,1 mmol, $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) dans DMF (6 mL). Le mélange réactionnel a été chauffé à 120°C pendant 30 minutes à 24 heures selon le sel métallique impliqué. Un solide s'est formé et le pilulier a été retiré du chauffage et refroidi à l'ambiante. Le composé cristallisé a été filtré puis lavé avec DMF trois fois (10mL) pour obtenir le composé désiré sous forme d'une poudre verte (**MOF2_Cu**), de cristaux verts (**MOF2_Co** et **MOF2_Ni**) et jaunes (**MOF2_Zn**).

Les mesures d'analyse élémentaires n'ont pas été montrées en raison de valeurs aberrantes.

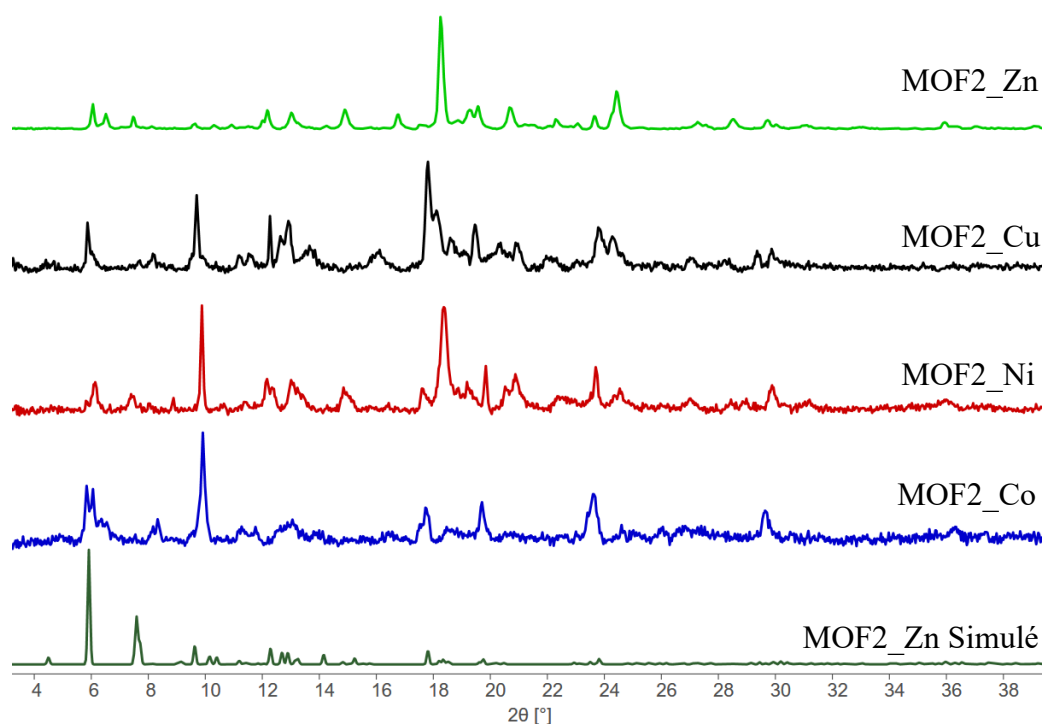


Figure 126 : Diagrammes de DRXP à température ambiante de la série **MOF2**, comparés au diagramme simulé obtenu pour la structure **MOF2_Zn**

IR (cm⁻¹): 1661 (intense), 1606 (moyenne), 1568 (faible), 1385 (intense), 1250 (moyenne), 1088 (moyenne), 821 (moyenne), 771 (moyenne), 657(moyenne).

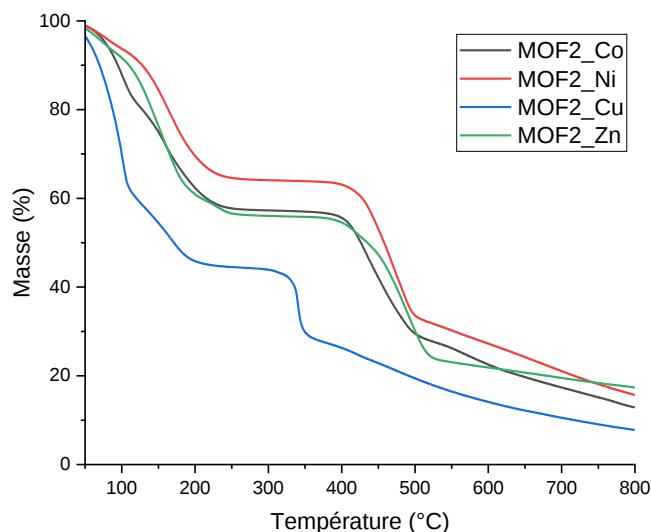
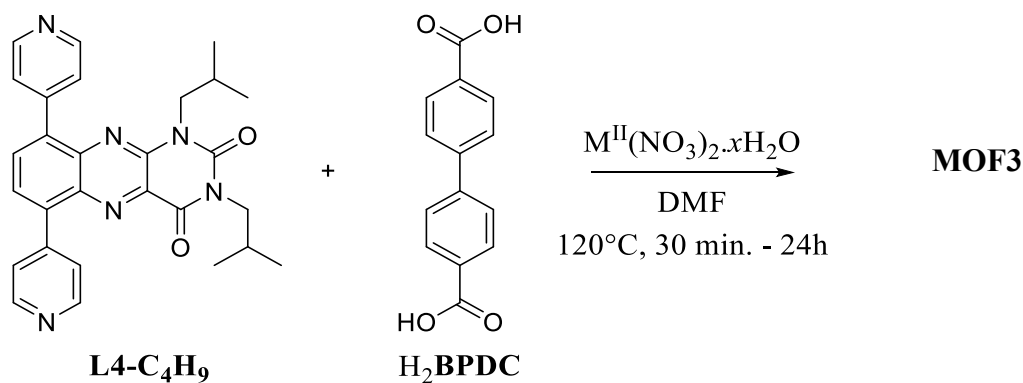


Figure 127: Courbes des mesures ATG de la série **MOF2**

MOF3



Dans un pilulier scellé, H₂BPDC (24 mg, 0.1 mmol) a été introduit dans une solution de L4-C₄H₉ (24 mg, 0.05 mmol) et M^{II}(NO₃)₂.xH₂O (0,1 mmol, M = Co, Ni, Cu, Zn) dans DMF (6 mL). Le mélange réactionnel a été chauffé à 120°C pendant 30 minutes à 24 heures selon le sel métallique impliqué. Un solide s'est formé et le pilulier a été retiré du chauffage et refroidi à l'ambiante. Le composé cristallisé a été filtré puis lavé avec DMF trois fois (10mL) pour obtenir le composé désiré sous forme de poudres vertes (**MOF3_Co**, **MOF3_Ni** & **MOF3_Cu**) et de cristaux jaunes (**MOF3_Zn**).

Les mesures d'analyse élémentaires n'ont pas été montrées en raison de valeurs aberrantes.

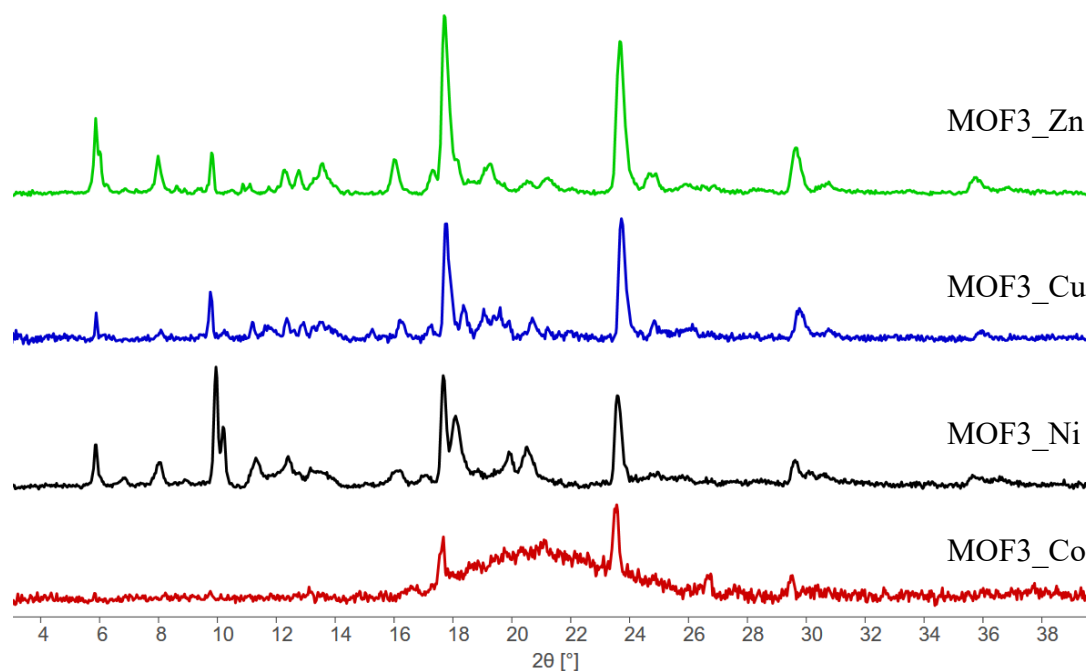
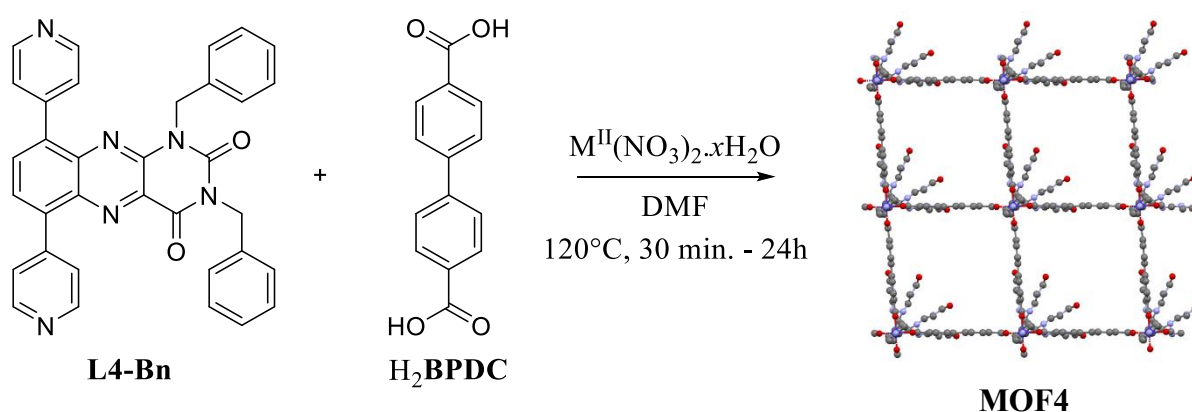


Figure 128: Diagrammes de DRXP à température ambiante de la série **MOF3**

IR (cm⁻¹): 1661 (intense), 1619 (moyenne), 1568 (faible), 1386 (intense), 1252 (faible), 1089 (moyenne), 820 (faible), 769 (moyenne), 686 (moyenne), 658 (moyenne), 478 (moyenne).

MOF4



Dans un pilulier scellé, H₂BPDC (24 mg, 0.1 mmol) a été introduit dans une solution de **L4-Bn** (27 mg, 0.05 mmol) et M^{II}(NO₃)₂.xH₂O (0,1 mmol, M = Co, Ni, Cu, Zn) dans DMF (6 mL). Le mélange réactionnel a été chauffé à 120°C pendant 30 minutes à 24 heures selon le

sel métallique impliqué. Un solide s'est formé et le pilulier a été retiré du chauffage et refroidi à l'ambiante. Le composé cristallisé a été filtré puis lavé avec DMF trois fois (10mL) pour obtenir le composé désiré sous forme de poudres vertes (**MOF3_Ni** & **MOF3_Cu**) et de cristaux verts et jaunes (**MOF3_Co** & **MOF3_Zn**).

Les mesures d'analyse élémentaires n'ont pas été montrées en raison de valeurs aberrantes.

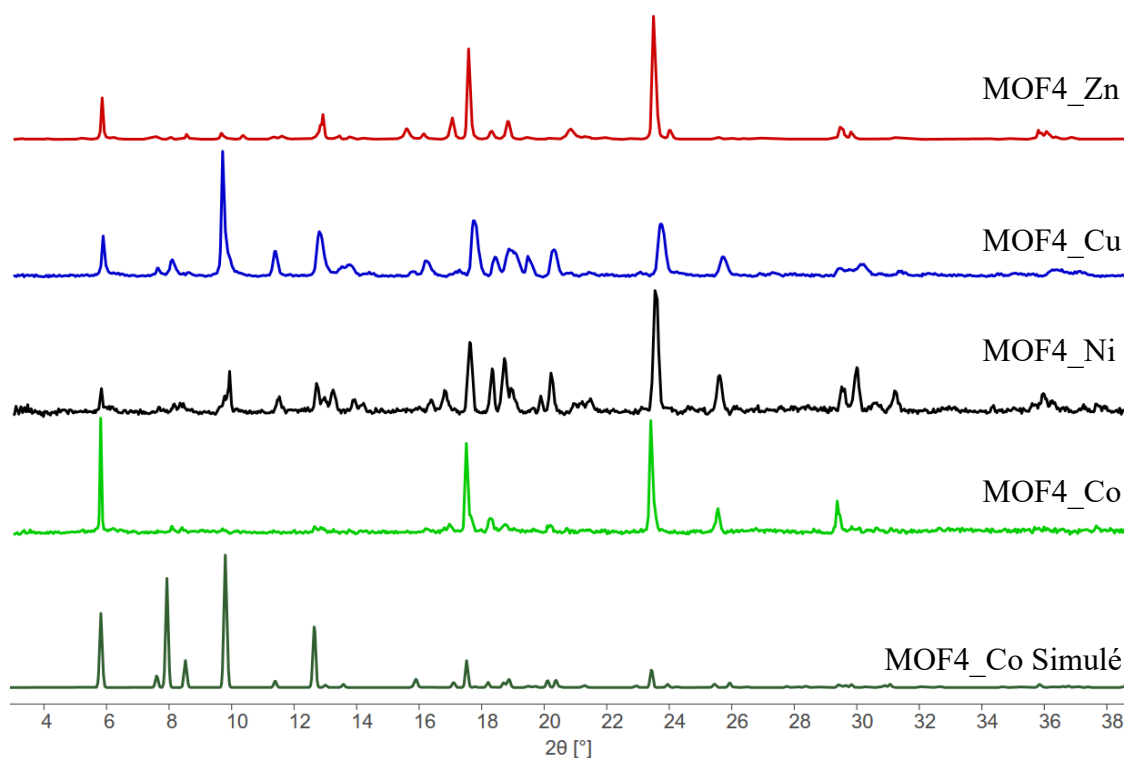


Figure 129: Diagrammes de DRXP à température ambiante de la série **MOF4**, comparés au diagramme simulé obtenu pour la **structure MOF4_Co**

IR (cm^{-1}): 1659 (intense), 1610 (moyenne), 1384 (intense), 1093 (faible), 826 (faible), 771 (intense), 680 (moyenne), 659 (moyenne), 468 (intense).

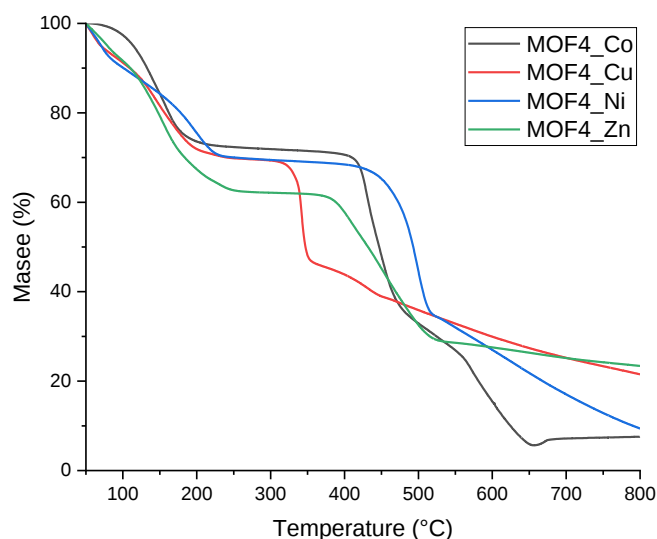
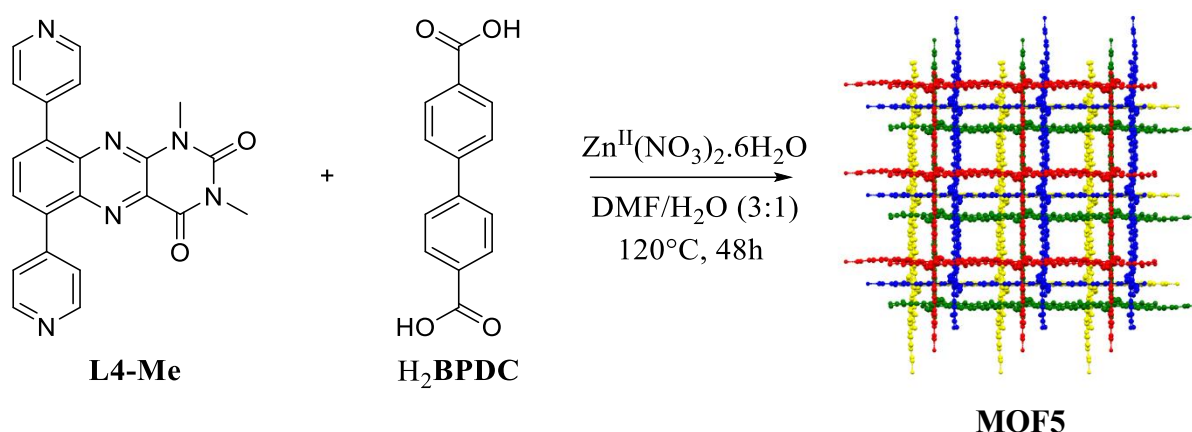


Figure 130: Courbe des mesures ATG de la série **MOF4**

MOF5



Dans un pilulier scellé, H_2BPDC (24 mg, 0.1 mmol) a été introduit dans une solution de **L4-Me** (20 mg, 0.05 mmol) et $\text{Zn}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (29.7 mg, 0.1 mmol) dans un mélange de DMF/ H_2O (6 mL, 3:1). Le mélange réactionnel a été chauffé à 120°C pendant 30 minutes à 24 heures selon le sel métallique impliqué. Des cristaux se sont formés et le pilulier a été retiré du chauffage et refroidi à l'ambiante. Le solide a été filtré puis lavé avec DMF trois fois (10mL) pour obtenir le composé de cristaux jaunes (**MOF5**).

Les mesures d'analyse élémentaires, IR et ATG n'ont pas été effectuée en raison de l'obtention de faibles quantités de composé.

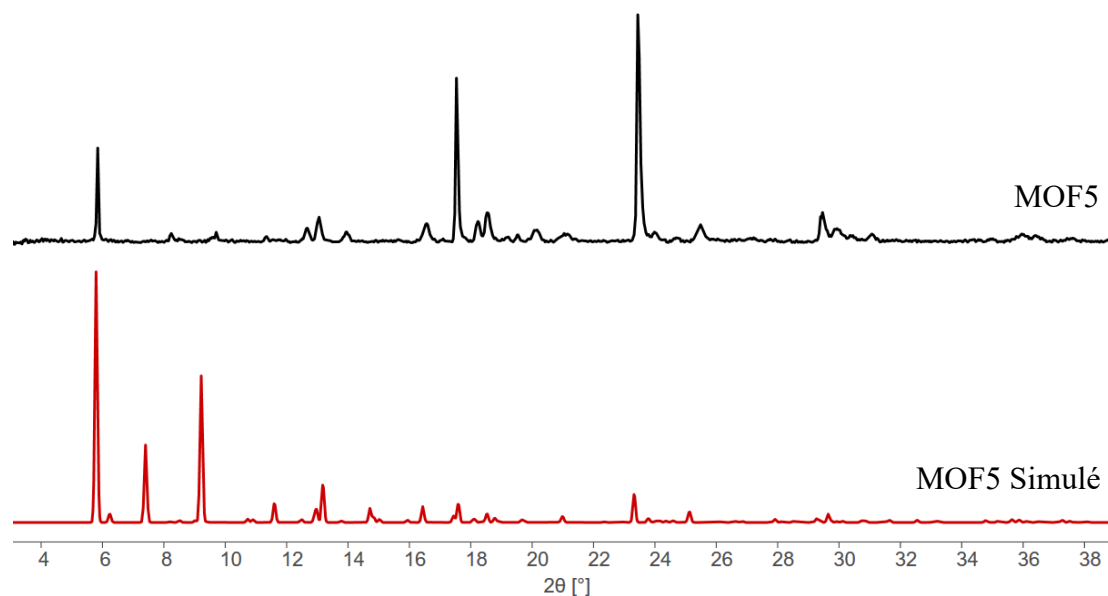
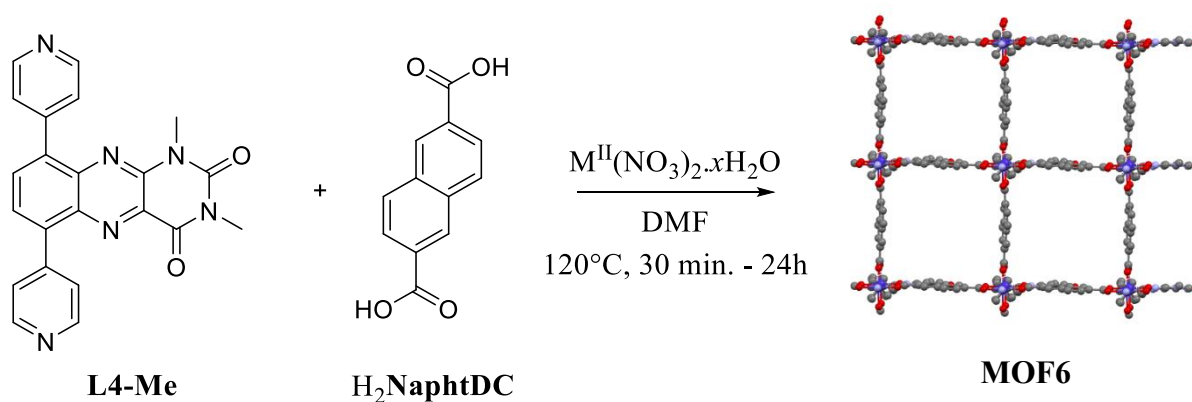


Figure 131: Diagrammes de DRXP à température ambiante de la série **MOF5**, comparé au diagramme simulé obtenu pour la structure **MOF5**

MOF6



Dans un pilulier scellé, H₂NaphtDC (21 mg, 0.1 mmol) a été introduit dans une solution de **L4-Me** (20 mg, 0.05 mmol) et M^{II}(NO₃)₂.xH₂O (0,1 mmol, M = Co, Ni, Cu, Zn) dans DMF (6 mL). Le mélange réactionnel a été chauffé à 120°C pendant 30 minutes à 24 heures selon le sel métallique impliqué. Un solide s'est formé et le pilulier a été retiré du chauffage et refroidi à l'ambiante. Le composé cristallisé a été filtré puis lavé avec DMF trois fois (10mL) pour obtenir le composé désiré sous forme d'une poudre verte (**MOF6_Cu**), de cristaux verts (**MOF6_Co** et **MOF6_Ni**) et jaunes (**MOF6_Zn**).

Les mesures d'analyse élémentaires n'ont pas été montrées en raison de valeurs aberrantes.

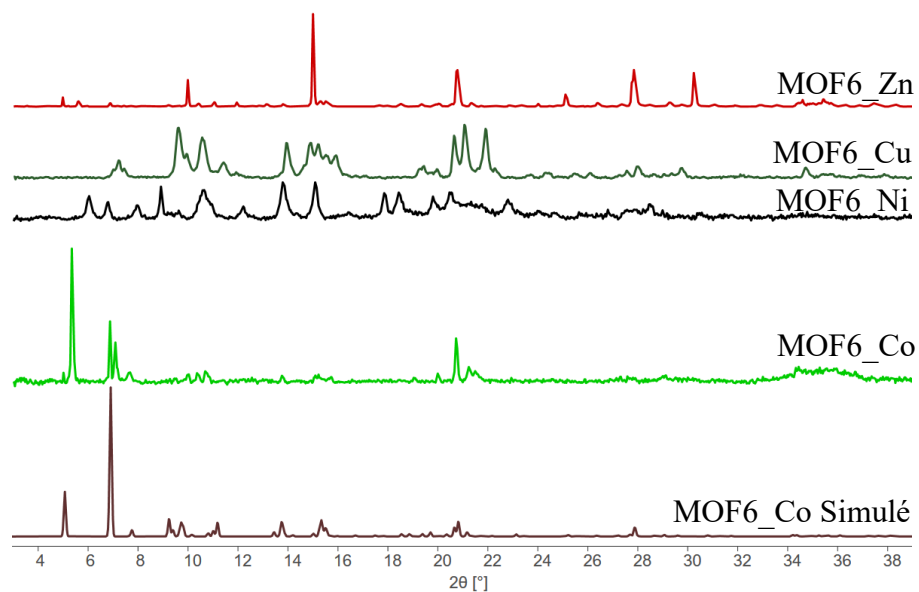


Figure 132: Diagrammes de DRXP à température ambiante de la série **MOF6**, comparés au diagramme simulé obtenu pour la structure **MOF6_Co**

IR (cm^{-1}): 1660 (intense), 1564 (faible), 1384 (intense), 1357 (moyenne), 1252 (faible), 1097 (moyenne), 779 (moyenne), 658(moyenne), 487(intense).

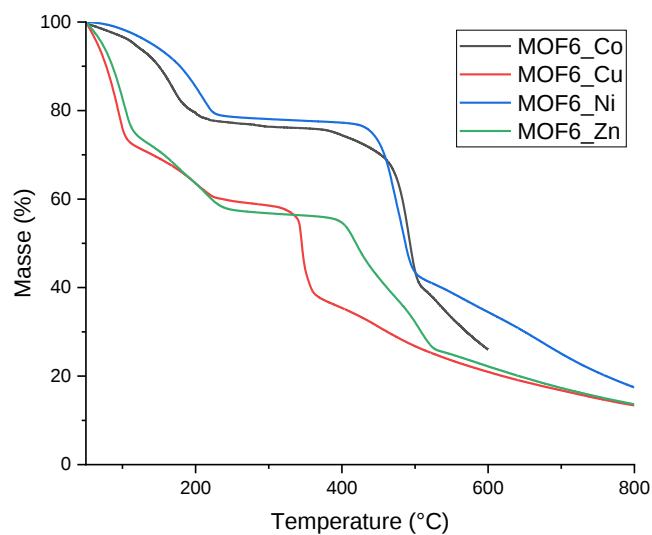
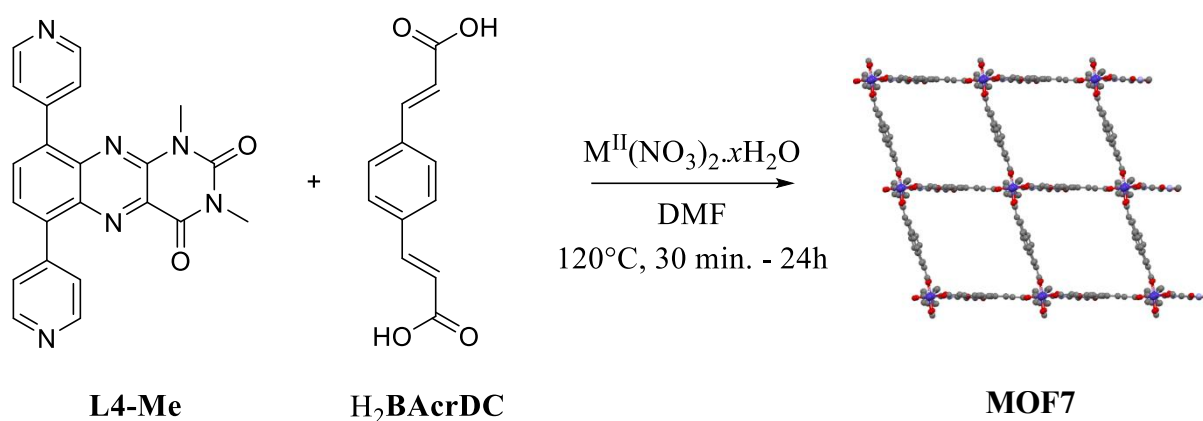


Figure 133: Courbe des mesures ATG de la série **MOF6**

MOF7



Dans un pilulier scellé, H₂BAcrDC (22 mg, 0.1 mmol) a été introduit dans une solution de L4-Me (20 mg, 0.05 mmol) et M^{II}(NO₃)₂.xH₂O (0,1 mmol, M = Co, Ni, Cu, Zn) dans DMF (6 mL). Le mélange réactionnel a été chauffé à 120°C pendant 30 minutes à 24 heures selon le sel métallique impliqué. Un solide s'est formé et le pilulier a été retiré du chauffage et refroidi à l'ambiante. Le composé cristallisé a été filtré puis lavé avec DMF trois fois (10mL) pour obtenir le composé désiré sous forme de poudres vertes (MOF7_Cu & MOF7_Ni) et jaunes (MOF7_Zn) et de cristaux verts (MOF7_Co).

Les mesures d'analyse élémentaires n'ont pas été montrées en raison de valeurs aberrantes.

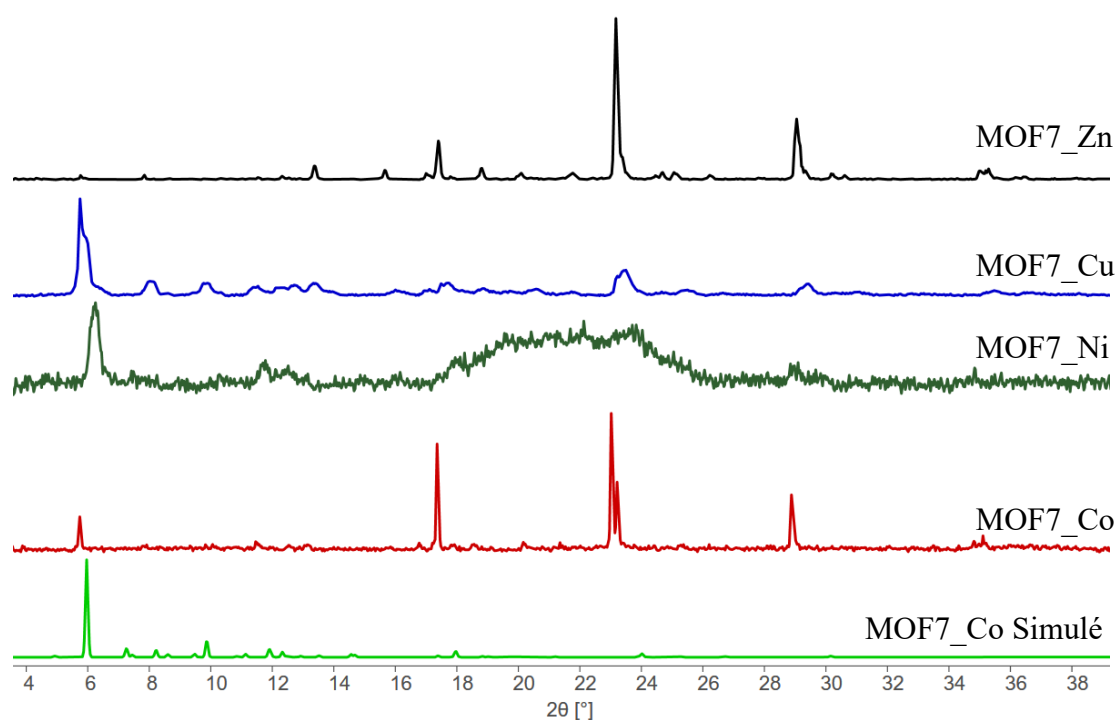


Figure 134: Diagrammes de DRXP à température ambiante de la série **MOF7**, comparés au diagramme simulé obtenu pour la structure **MOF7_Co**

IR (cm⁻¹): 1655 (intense), 1591 (moyenne), 1495 (faible), 1384 (intense), 1253 (faible), 1093 (moyenne), 1061 (faible), 978 (faible), 820 (faible), 712 (faible), 658 (moyenne).

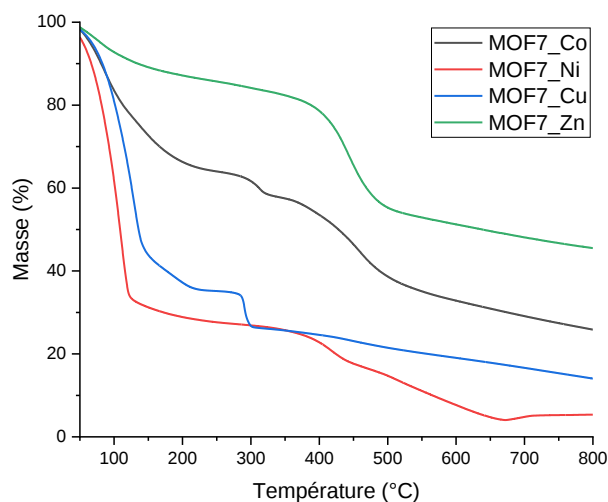
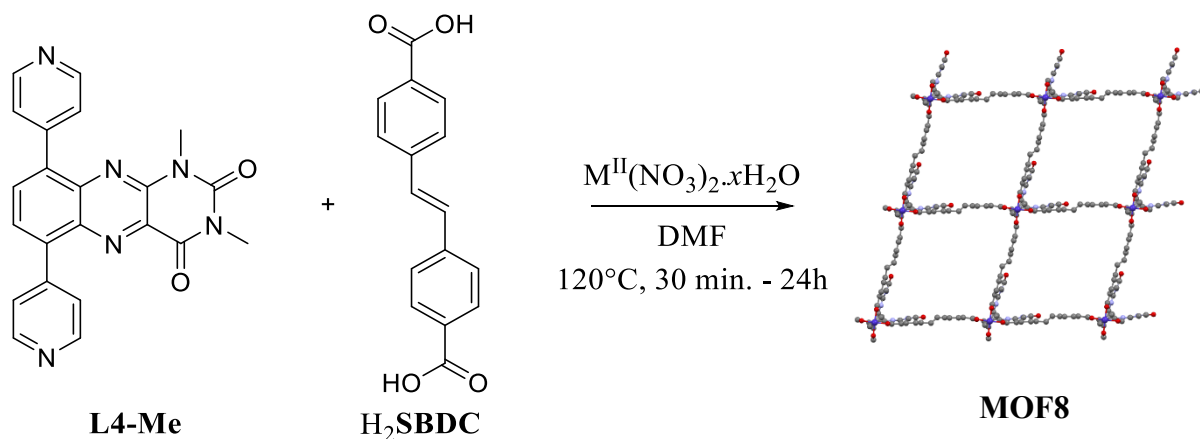


Figure 135: Courbe des mesures ATG de la série **MOF7**

MOF8



Dans un pilulier scellé, H₂SBDC (27 mg, 0.1 mmol) a été introduit dans une solution de **L4-Me** (20 mg, 0.05 mmol) et M^{II}(NO₃)₂.xH₂O (0,1 mmol, M = Co, Ni, Cu, Zn) dans DMF (6 mL). Le mélange réactionnel a été chauffé à 120°C pendant 30 minutes à 24 heures selon le sel métallique impliqué. Un solide s'est formé et le pilulier a été retiré du chauffage et refroidi à

l'ambiante. Le composé cristallisé a été filtré puis lavé avec DMF trois fois (10mL) pour obtenir le composé désiré sous forme de poudres vertes (**MOF8_Cu** & **MOF8_Ni**), de cristaux verts (**MOF8_Co**) et jaunes (**MOF8_Zn**).

Les mesures d'analyse élémentaires n'ont pas été montrées en raison de valeurs aberrantes.

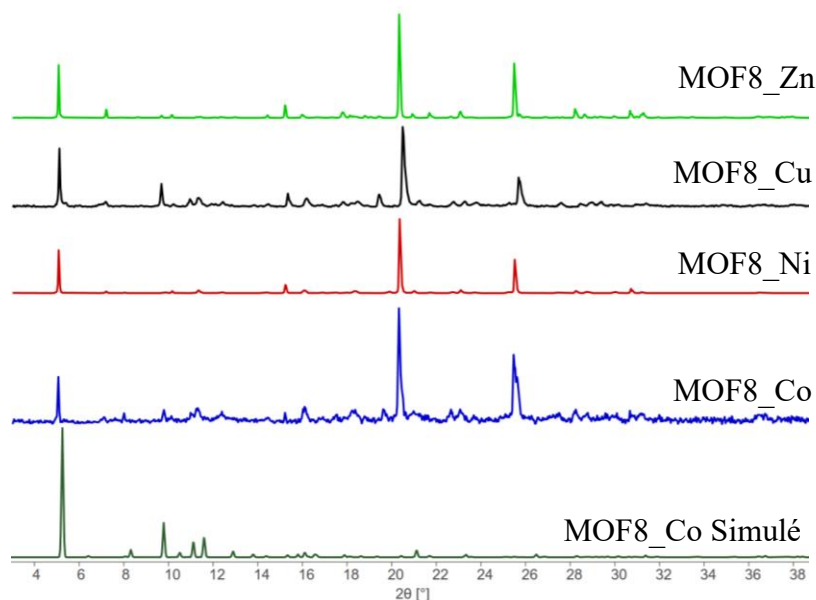


Figure 136: Diagrammes de DRXP à température ambiante de la série **MOF8**, comparés au diagramme simulé obtenu pour la structure **MOF8_Co**

IR (cm^{-1}): 1655 (intense), 1609 (moyenne), 1383 (intense), 1256 (faible), 1093 (moyenne), 1060 (faible), 789 (moyenne), 658 (faible).

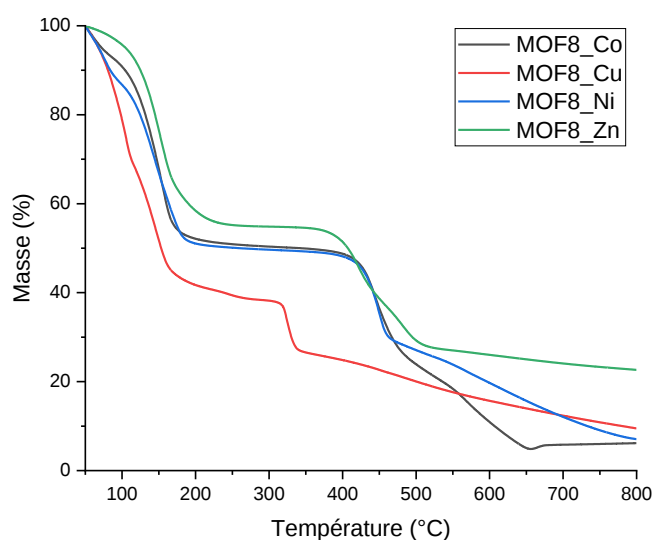
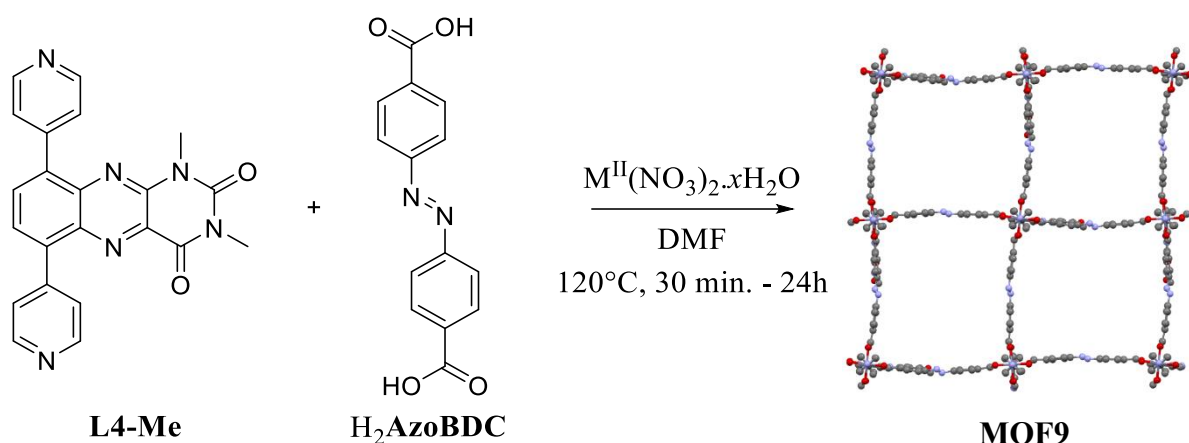


Figure 137: Courbe des mesures ATG de la série **MOF8**

MOF9

Dans un pilulier scellé, H_2AzoBDC (27 mg, 0.1 mmol) a été introduit dans une solution de **L4-Me** (20 mg, 0.05 mmol) et $\text{M}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (0,1 mmol, $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) dans DMF (6 mL). Le mélange réactionnel a été chauffé à 120°C pendant 30 minutes à 24 heures selon le sel métallique impliqué. Un solide s'est formé et le pilulier a été retiré du chauffage et refroidi à l'ambiante. Le composé cristallisé a été filtré puis lavé avec DMF trois fois (10mL) pour obtenir le composé désiré sous forme d'une poudre bleue (**MOF9_Cu**) et de cristaux gris (**MOF9_Ni**), verts (**MOF9_Co**) et oranges (**MOF9_Zn**).

Les mesures d'analyse élémentaires n'ont pas été montrées en raison de valeurs aberrantes.

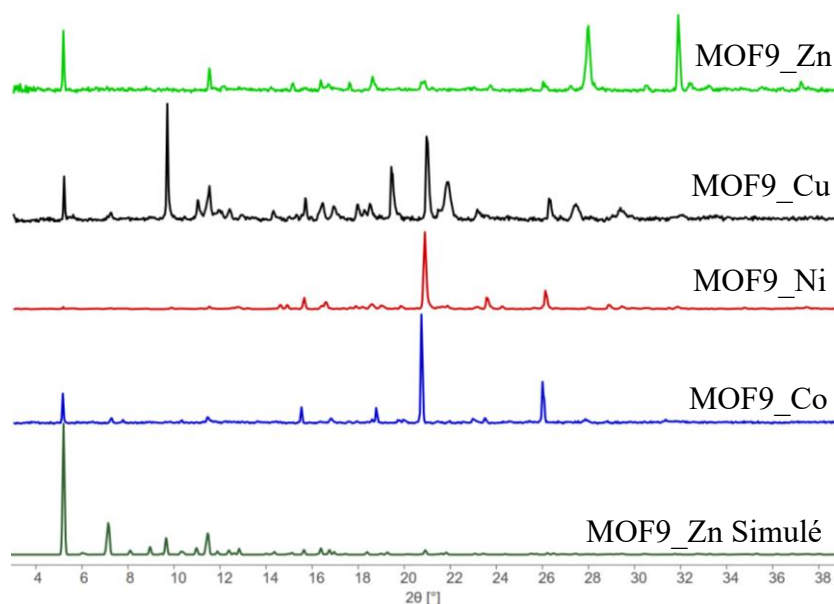


Figure 138: Diagrammes de DRXP à température ambiante de la série **MOF9**, comparés au diagramme simulé obtenu pour la structure **MOF9_Zn**

IR (cm⁻¹): 1666 (intense), 1611 (moyenne), 1567 (moyenne), 1388 (intense), 1253 (faible), 1096 (moyenne), 792 (moyenne), 660 (faible).

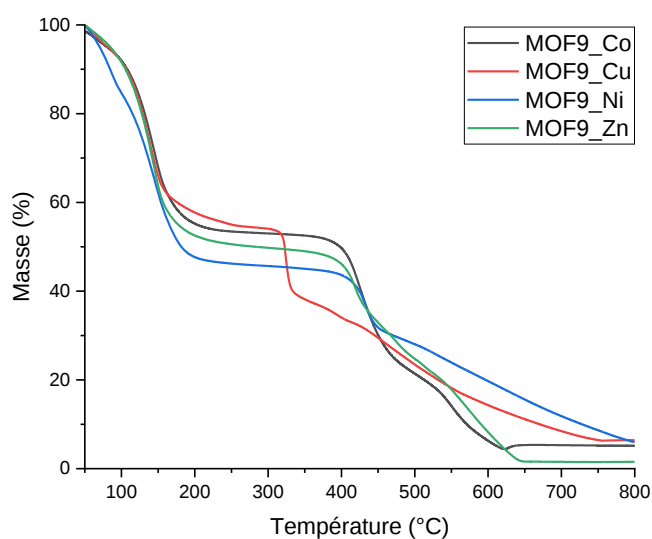
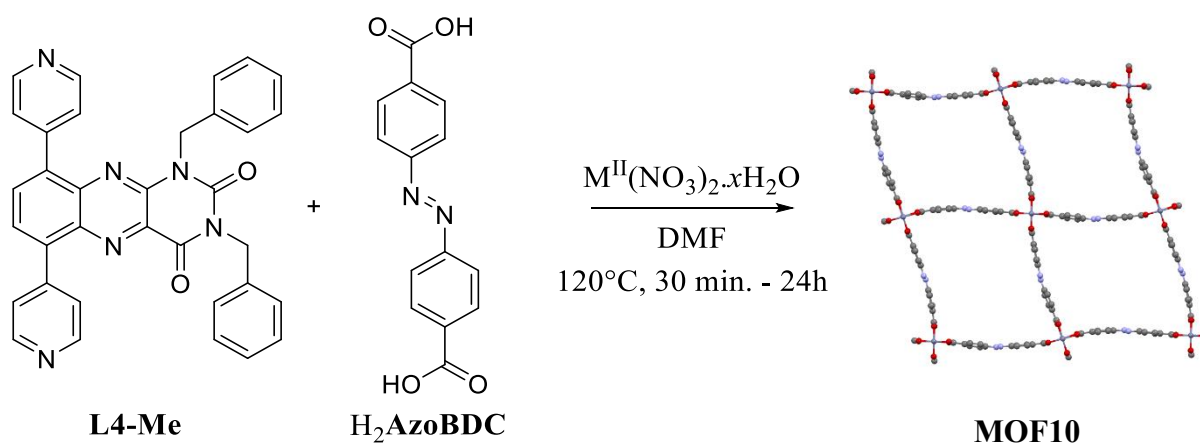


Figure 139: Courbe des mesures ATG de la série **MOF9**

MOF10



Dans un pilulier scellé, H₂AzoBDC (27 mg, 0.1 mmol) a été introduit dans une solution de L4-Bn (27 mg, 0.05 mmol) et M^{II}(NO₃)₂.xH₂O (0,1 mmol, M = Co, Ni, Cu, Zn) dans DMF (6 mL). Le mélange réactionnel a été chauffé à 120°C pendant 30 minutes à 24 heures selon le sel métallique impliqué. Un solide s'est formé et le pilulier a été retiré du chauffage et refroidi à l'ambiante. Le composé cristallisé a été filtré puis lavé avec DMF trois fois (10mL) pour

obtenir le composé désiré sous forme d'une poudre bleue (**MOF10_Cu**) et de cristaux gris (**MOF10_Ni**), verts (**MOF10_Co**) et oranges (**MOF10_Zn**).

Les mesures d'analyse élémentaires n'ont pas été montrées en raison de valeurs aberrantes.

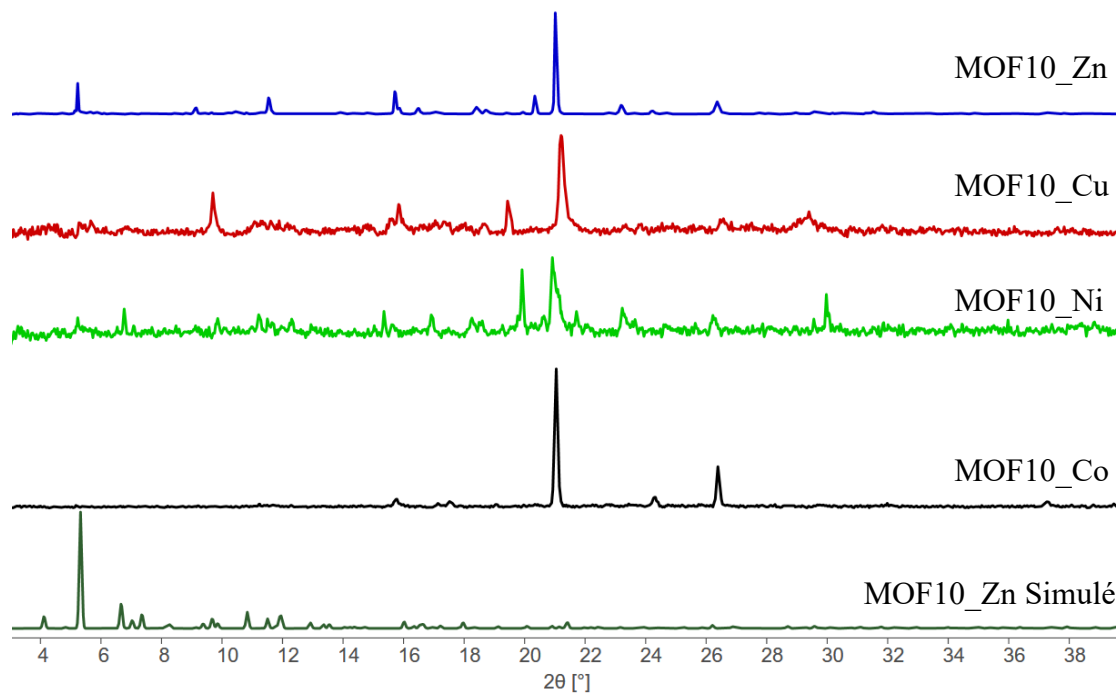


Figure 140: Diagrammes de DRXP à température ambiante de la série **MOF10**, comparés au diagramme simulé obtenu pour la structure **MOF10_Zn**

IR (cm^{-1}) : 1728 (faible), 1667 (intense), 1565 (moyenne), 1494 (faible), 1384 (intense), 1245 (faible), 1092 (moyenne), 1009 (faible), 880 (faible), 826 (faible), 792 (intense), 707 (moyenne), 658 (moyenne), 628 (moyenne), 520 (faible), 425 (moyenne).

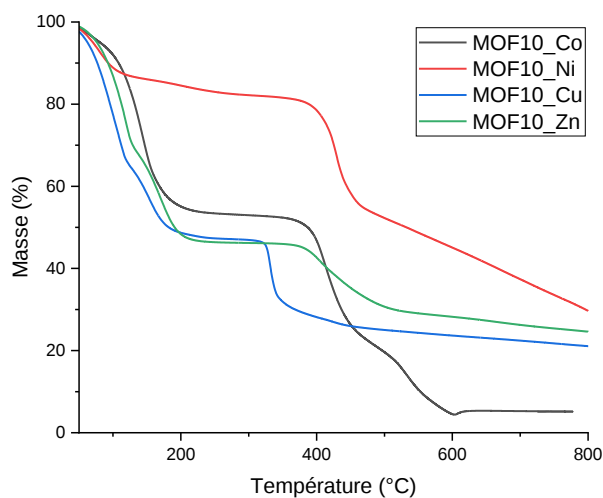
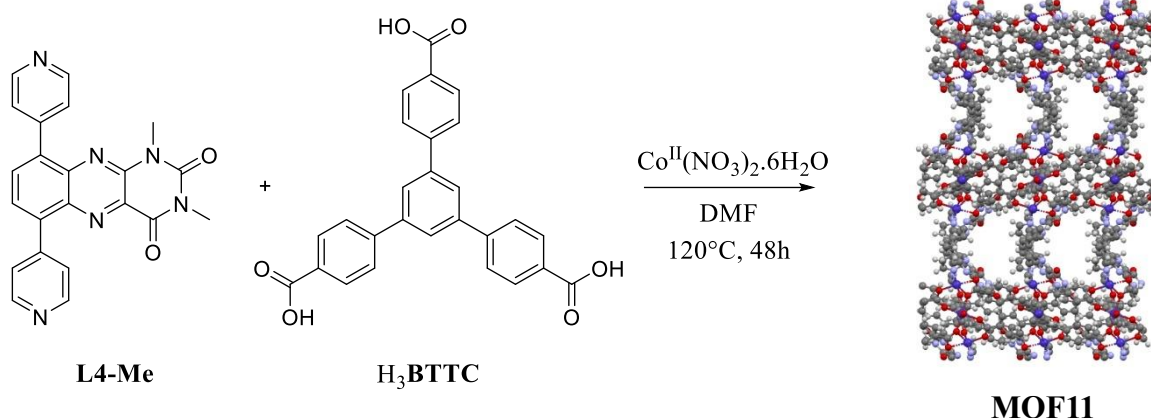


Figure 141: Courbe des mesures ATG de la série **MOF10**

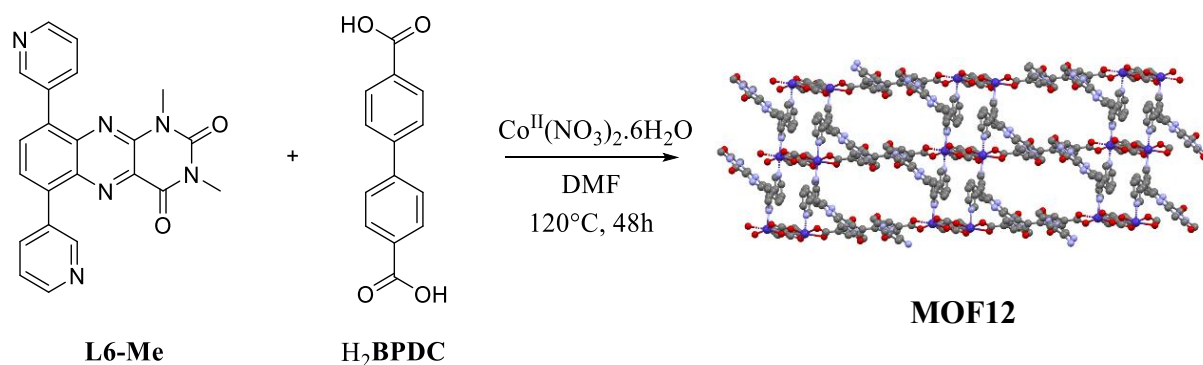
MOF11



Dans un pilulier scellé, H_2BTTC (22 mg, 0.05 mmol) a été introduit dans une solution de **L4-Me** (20 mg, 0.05 mmol) et $\text{Co}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (14,5 mg, 0,05 mmol) dans DMF (6 mL). Le mélange réactionnel a été chauffé à 120°C pendant 48 heures et deux types de cristaux se sont formés. Le pilulier a été retiré du chauffage et refroidi à l'ambiante. Le précipité a été filtré puis lavé avec DMF trois fois (10mL) pour obtenir le composé désiré sous forme de cristaux verts (**MOF11**).

Les mesures d'analyse élémentaires, IR, ATG et DRXP n'ont pas été effectuée en raison de l'obtention de faibles quantités de composé.

MOF12



Dans un pilulier scellé, H_2BPDC (12.1 mg, 0.05 mmol) a été introduit dans une solution de **L6-Me** (20.0 mg, 0.05 mmol) et $\text{Co}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (14.6 mg, 0.05 mmol) dans DMF (6 mL). Le mélange réactionnel a été chauffé à 120°C pendant 48 heures et des cristaux orange se sont

formés. Le pilulier a été retiré du chauffage et refroidi à l'ambiante. Le précipité a été filtré puis lavé avec DMF trois fois (10mL) pour obtenir le composé désiré sous forme de cristaux orange (**MOF12**).

Les mesures d'analyse élémentaires n'ont pas été montrées en raison de valeurs aberrantes.

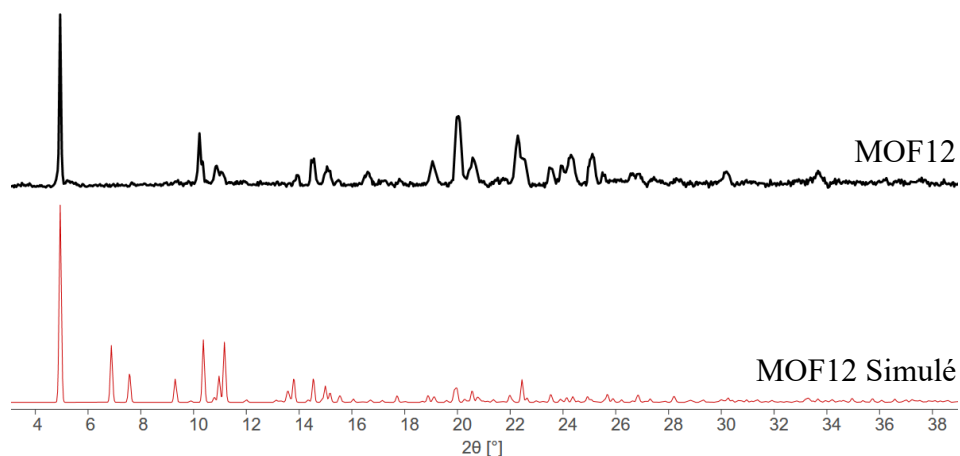


Figure 142: Diagrammes de DRXP à température ambiante de **MOF12**, comparé au diagramme simulé obtenu pour la structure **MOF12**

IR (cm^{-1}): 1657 (intense), 1605 (faible), 1574 (faible), 1381 (intense), 1239 (faible), 1094 (moyenne), 852 (moyenne), 774 (moyenne), 699 (moyenne), 656 (faible).

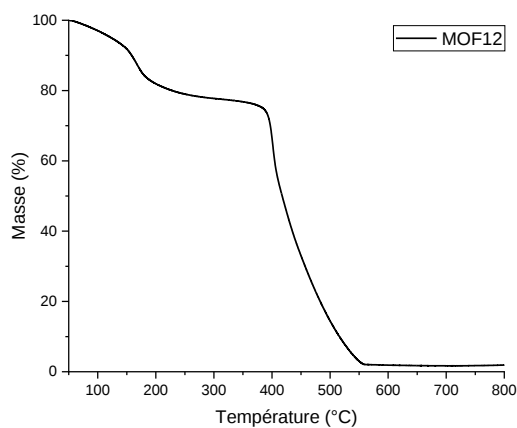
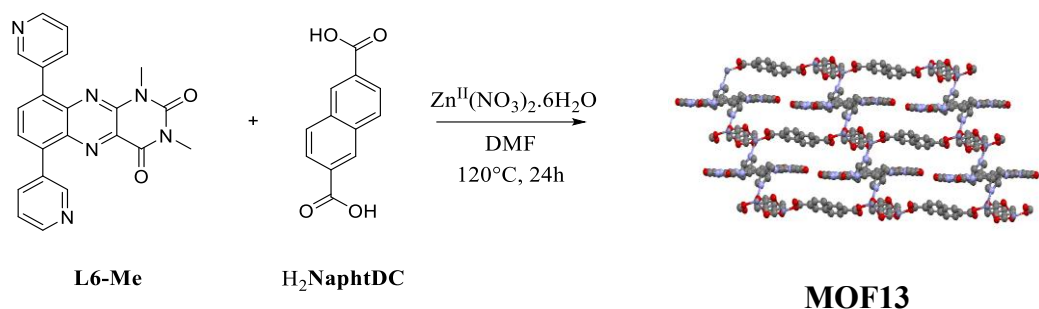


Figure 143: Courbe des mesures ATG de **MOF12**

MOF13



Dans un pilulier scellé, H₂NaphtDC (10.8 mg, 0.05 mmol) a été introduit dans une solution de **L6-Me** (20.0 mg, 0.05 mmol) et Zn^{II}(NO₃)₂·6H₂O (14.5 mg, 0.05 mmol) dans DMF (6 mL). Le mélange réactionnel a été chauffé à 120°C pendant 24 heures et des cristaux jaunes se sont formés. Le pilulier a été retiré du chauffage et refroidi à l'ambiante. Le précipité a été filtré puis lavé avec DMF trois fois (10mL) pour obtenir le composé désiré sous forme de cristaux jaunes (**MOF13**).

Les mesures d'analyse élémentaires, IR et ATG n'ont pas été effectuée en raison de l'obtention de faibles quantités de composé.

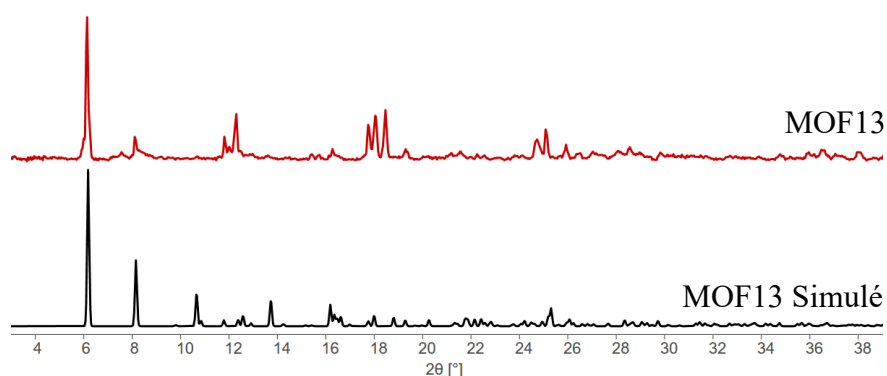
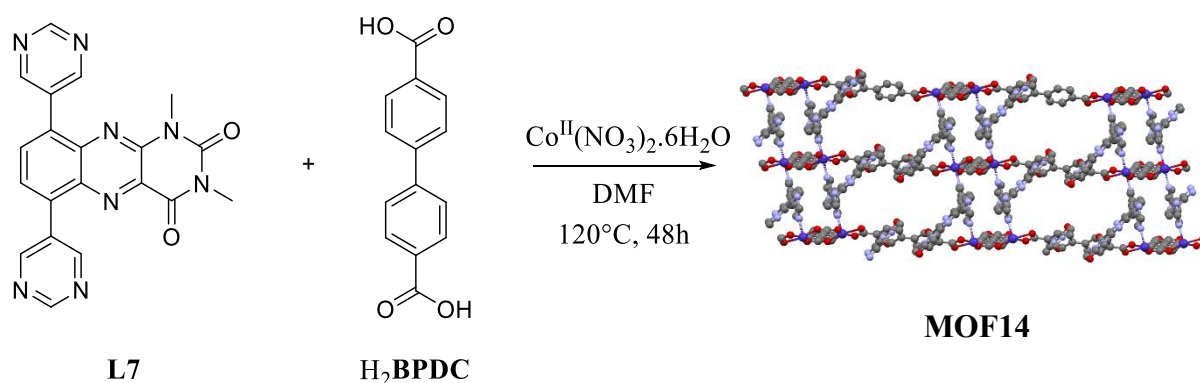


Figure 144: Diagrammes de DRXP à température ambiante de **MOF13**, comparé au diagramme simulé obtenu pour la structure **MOF13**

MOF14

Dans un pilulier scellé, H_2BPDC (12.1 mg, 0.05 mmol) a été introduit dans une solution de **L7** (20.0 mg, 0.05 mmol) et $\text{Co}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (14.5 mg, 0.05 mmol) dans DMF (6 mL). Le mélange réactionnel a été chauffé à 120°C pendant 48 heures et des cristaux orange se sont formés. Le pilulier a été retiré du chauffage et refroidi à l'ambiante. Le précipité a été filtré puis lavé avec DMF trois fois (10mL) pour obtenir le composé désiré sous forme de cristaux oranges (**MOF14**).

Les mesures d'analyse élémentaires et ATG n'ont pas été effectuée en raison de l'obtention de faibles quantités de composé.

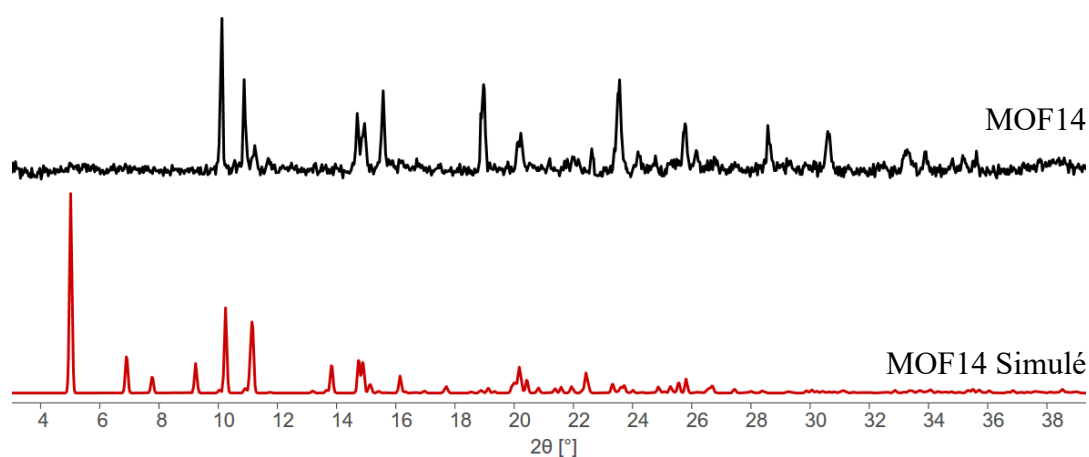
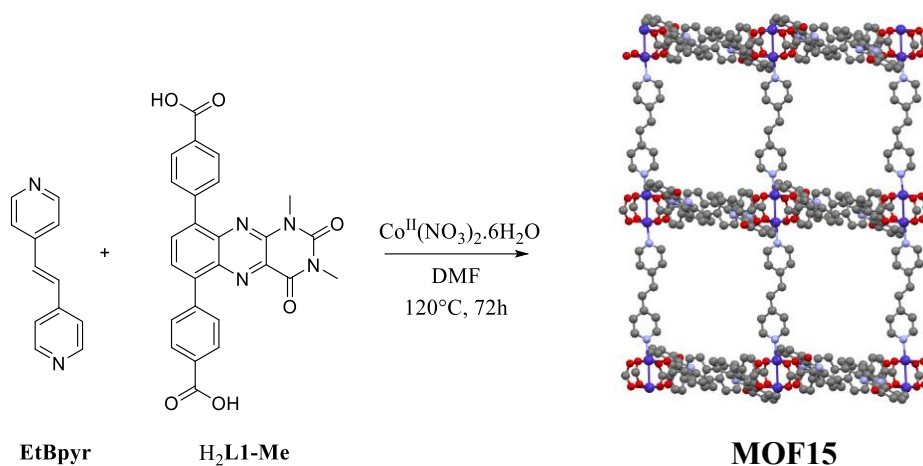


Figure 145: Diagrammes de DRXP à température ambiante de **MOF14**, comparé au diagramme simulé obtenu pour la structure **MOF14**

IR (cm^{-1}): 1727 (intense), 1660 (intense), 1605 (moyenne), 1562 (moyenne), 1499 (faible), 1407 (intense), 1385 (intense), 1287 (moyenne), 1248 (moyenne), 1209 (faible), 1085 (faible),

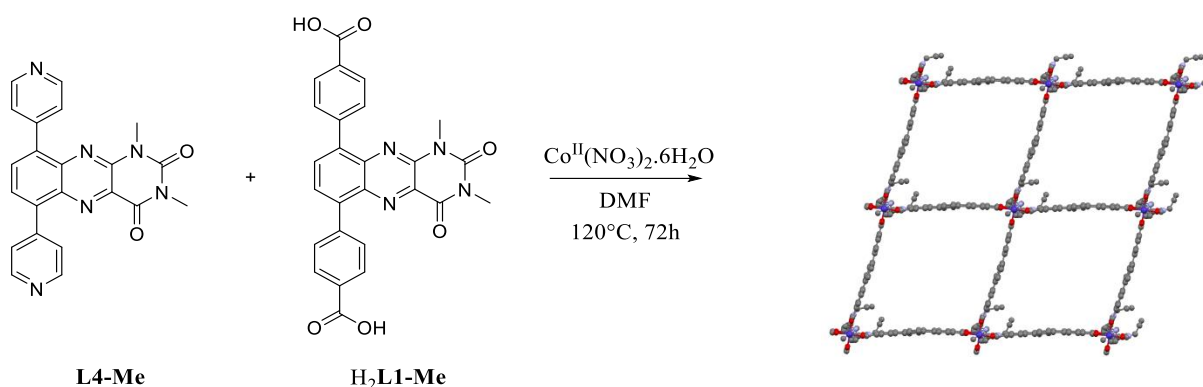
940 (faible), 845 (moyenne), 774 (intense), 717 (moyenne), 641 (moyenne), 557 (faible), 416 (intense).

MOF15



Dans un pilulier scellé, H₂L1-Me (20 mg, 0.04 mmol) a été introduit dans une solution de EtBpyr (9.1 mg, 0.02 mmol) et Co^{II}(NO₃)₂·6H₂O (0,04 mmol) dans DMF (6 mL). Le mélange réactionnel a été chauffé à 120°C pendant 72 heures selon le sel métallique impliqué. Un solide s'est formé et le pilulier a été retiré du chauffage et refroidi à l'ambiante. Le composé cristallisé a été filtré puis lavé avec DMF trois fois (10mL) pour obtenir le composé désiré sous forme de cristaux verts (**MOF15**).

Les mesures d'analyse élémentaires, IR, ATG et DRXP n'ont pas été effectuée en raison de l'obtention de faibles quantités de composé.

MOF16

Dans un pilulier scellé, **H₂L1-Me** (48.2 mg, 0.1 mmol) a été introduit dans une solution de **L4-Me** (20.0 mg, 0.05 mmol) et $\text{Co}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (29.0 mg, 0.1 mmol) dans DMF (6 mL). Le mélange réactionnel a été chauffé à 120°C pendant 72 heures et des cristaux vert se sont formés. Le pilulier a été retiré du chauffage et refroidi à l'ambiante. Le précipité a été filtré puis lavé avec DMF trois fois (10mL) pour obtenir le composé désiré sous forme de cristaux verts (**MOF16**).

Les mesures d'analyse élémentaires n'ont pas été montrées en raison de valeurs aberrantes.

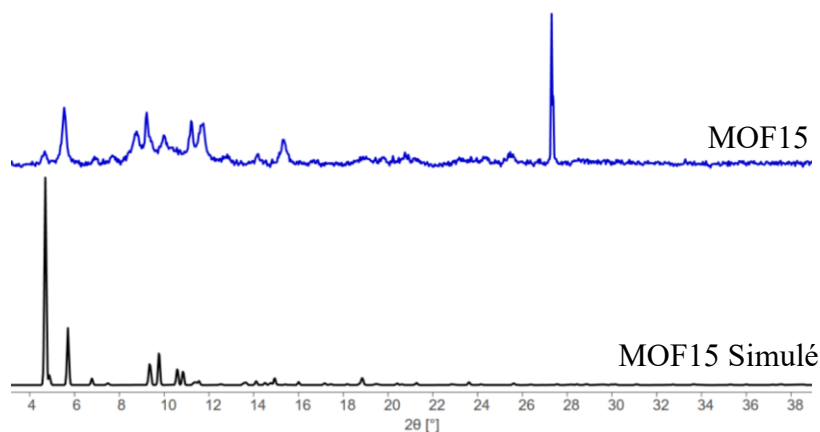
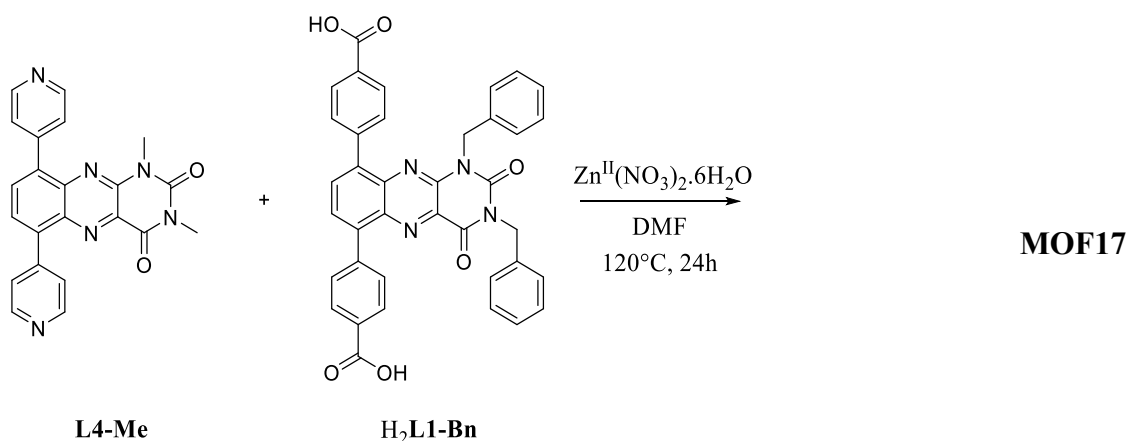


Figure 146: Diagrammes de DRXP à température ambiante de **MOF15**, comparé au diagramme simulé obtenu pour la structure **MOF15**

IR (cm^{-1}): 1656 (intense), 1610 (moyenne), 1495 (faible), 1385 (intense), 1256 (faible), 1090 (faible), 840 (faible), 771 (moyenne), 680 (faible), 659 (moyenne), 450 (moyenne).

MOF17



Dans un pilulier scellé, **H₂L1-Bn** (63.5 mg, 0.1 mmol) a été introduit dans une solution de **L4-Me** (20.0 mg, 0.05 mmol) et $\text{Zn}^{\text{II}}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (29.0 mg, 0.1 mmol) dans DMF (6 mL). Le mélange réactionnel a été chauffé à 120°C pendant 24 heures et un précipité jaune s'est formé. Le pilulier a été retiré du chauffage et refroidi à l'ambiante. Le précipité a été filtré puis lavé avec DMF trois fois (10mL) pour obtenir le composé désiré sous forme de cristaux jaunes (**MOF17**).

Les mesures d'analyse élémentaires et ATG n'ont pas été effectuée en raison de l'obtention de faibles quantités de composé.

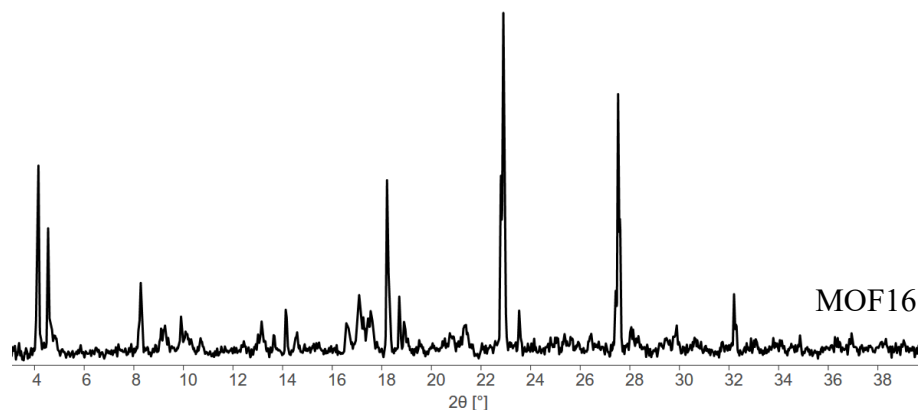


Figure 147: Diagrammes de DRXP à température ambiante de **MOF16**

IR (cm^{-1}): 1666 (intense), 1601 (moyenne), 1558 (faible), 1384 (intense), 1257 (faible), 1092 (moyenne), 845 (faible), 783 (moyenne), 699 (moyenne), 660 (moyenne), 511 (moyenne).

Tables Cristallographiques

	3a	L4-Me	L8
Formula	C ₁₂ H ₈ Br ₂ N ₄ O ₂	C ₂₂ H ₁₆ N ₆ O ₂	C ₂₄ H ₁₆ N ₆ O ₂
Molecular weight (g·mol ⁻¹)	351.13	396.41	420.43
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	<i>P</i> 2/n	<i>P</i> 2/n	<i>C</i> 2/c
a(Å)	8.5523(10)	7.0403(19)	29.9802(14)
b(Å)	11.4110(12)	12.390(3)	7.0881(3)
c(Å)	13.0742(16)	21.660(5)	21.5838(13)
α(deg)	90	90	90
β(deg)	98.091(4)	96.373(9)	117.907(4)
γ(deg)	90	90	90
V(Å ³)	1263.2(3)	1877.7(8)	4053.2(4)
Z	4	4	8
Colour	yellow	yellow	red
Crystal dim (mm ³)		0.20 x 0.12 x 0.10	
D _{calc} (g·cm ⁻³)	1.846	1.402	1.378
F(000)	684	824	1744
μ (mm ⁻¹)	3.256	0.095	0.092
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Temperature (K)	173	173	296.15
Number of data meas.	2757	4219	4749
Number of data with I > 2σ(I)	3551	1662	3046
R (%)	0.0517	0.0977	0.0618
R _w (%)	0.0742	0.2413	0.1031
GOF	0.968	1.010	0.982
Largest peak in final difference (e·Å ⁻³)	2.073 and -1.700	0.237 and -0.295	0.605 and -0.360

	L10	CP1	CP2
Formula	C ₄₄ H ₃₂ N ₁₂ O ₄	C _{33.50} H ₂₃ CoN ₁₁ O ₉	C ₃₃ H ₂₅ Cl ₃ N ₈ O ₈ Zn + CHCl ₃
Molecular weight (g·mol ⁻¹)	792.81	782.56	857.35
Crystal system	monoclinic	monoclinic	orthorhombic
Space group	<i>C</i> 2/c	<i>P</i> 2 ₁ /c	<i>P</i> bca
a(Å)	36.825(3)	13.2044(8)	21.4795(11)
b(Å)	6.1061(5)	15.6405(8)	11.2956(5)
c(Å)	18.472(2)	27.5508(19)	33.2944(18)
α(deg)	90	90	90
β(deg)	114.952(4)	97.081(3)	90
γ(deg)	90	90	90
V(Å ³)	3765.9(6)	5646.5(6)	8078.0(7)
Z	4	4	8
Colour	yellow	orange	yellow
Crystal dim (mm ³)		0.03 x 0.03 x 0.02	0.20 x 0.18 x 0.10
D _{calc} (g·cm ⁻³)	1.398	0.921	1.410
F(000)	1648	1600	3488
μ (mm ⁻¹)	0.095	0.348	0.864
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073	0.71073
Temperature (K)	296.15	173	120
Number of data meas.	5637	16604	9657
Number of data with I > 2σ(I)	3088	8517	7005
R (%)	0.0611	0.0899	0.1780
R _w (%)	0.1269	0.1490	0.1994
GOF	1.021	1.056	1.034
Largest peak in final difference (e·Å ⁻³)	0.210 and -0.251	0.637 and -0.631	2.032 and 0.233

	CP3	CP4	CP5
Formula	C ₄₆ H ₃₄ Cl ₆ CoN ₁₄ O ₁₀ S ₂	C ₄₄ H ₃₆ N ₁₄ NiO ₁₂	C ₁₅₆ H ₉₆ ClN ₂₄ O ₃₇ Zn ₄
Molecular weight (g·mol ⁻¹)	1278.62	1011.58	3195.49
Crystal system	monoclinic	monoclinic	trigonal
Space group	C2/c	C2/c	P-3c1
a(Å)	23.769(3)	22.860(3)	17.5177(5)
b(Å)	20.4728(19)	21.159(3)	17.5177(5)
c(Å)	18.3410(18)	15.207(2)	34.0398(14)
α(deg)	90	90	90
β(deg)	116.978(3)	100.690(4)	90
γ(deg)	90	90	120
V(Å ³)	7953.9(14)	7227.6(16)	9046.3(6)
Z	8	4	2
Colour	orange	green	yellow
Crystal dim (mm ³)		0.19 x 0.16 x 0.16	0.20 x 0.08 x 0.08
Dcalc (g·cm ⁻³)	2.135	0.930	1.173
F(000)	5192	2088	3266
μ (mm ⁻¹)	1.035	0.319	1.346
Wavelength (Å)	1.54178	0.71073	1.54178
Temperature (K)	296.15	120	120
Number of data meas.	11684	8730	5327
Number of data with I > 2σ(I)	4525	4155	3924
R (%)	0.3611	0.1091	0.3535
Rw (%)	0.4666	0.1659	0.3748
GOF	2.582	1.023	5.980
Largest peak in final difference (e·Å ⁻³)	7.586 and -1.419	1.232 and -0.724	3.021 and -2.893

	MOF1	MOF2	MOF4
Formula	C ₅₀ H ₃₂ Co ₂ N ₆ O ₁₀ + [solvent]	C ₅₂ H ₃₆ N ₆ O ₁₀ Zn ₂ + 6DMF	C ₆₄ H ₄₂ Co ₆ N ₁₀ O ₁₂ + [solvent]
Molecular weight (g·mol ⁻¹)	994.70	1035.61	1253.60
Crystal system	monoclinic	monoclinic	monoclinic
Space group	C2/m	C2/c	C2/c
a(Å)	20.986(3)	41.062(9)	40.031(2)
b(Å)	22.125(3)	23.237(4)	29.8841(19)
c(Å)	18.018	19.484(4)	24.2772(15)
α(deg)	90	90	90
β(deg)	103.574(4)	116.617(10)	126.565(2)
γ(deg)	90	90	90
V(Å ³)	8133(2)	16620(6)	23327(3)
Z	8	8	4
Colour	Green	colourless	Green
Crystal dim (mm ³)	0.2 x 0.18 x 0.16	0.15 x 0.15 x 0.13	0.18 x 0.16 x 0.14
Dcalc (g·cm ⁻³)	0.812	0.828	1.140
F(000)	2032	4240	8232
μ (mm ⁻¹)	0.445	1.028	0.487
Wavelength (Å)	0.71073	1.54178	0.71073
Temperature (K)	120	120	120
Number of data meas.	45395	14583	199804
Number of data with I > 2σ(I)	9670	6401	27146
R (%)	0.1704	0.1295	0.1104
Rw (%)	0.2106	0.1981	0.1876
GOF	1.086	1.137	1.013
Largest peak in final difference (e·Å ⁻³)	3.633 and -1.282	1.780 and -1.381	2.027 and -1.408

	MOF4 Activé	MOF5	MOF6
Formula	C ₄₀ H ₂₀ N ₆ O ₁₀ Zn ₂	C ₄₁ H ₃₀ N ₆ O ₆ Zn	C ₄₆ H ₂₈ Co ₂ N ₆ O ₁₀ + DMF
Molecular weight (g·mol ⁻¹)	875.36	768.08	942.63
Crystal system	Orthorhombic	Tetragonal	Triclinic
Space group	<i>Pmna</i>	<i>P4₁</i>	<i>P</i> -1
a(Å)	26.6817(5)	15.2421(17)	13.0876(6)
b(Å)	18.2278(7)	15.2421(17)	13.1041(6)
c(Å)	13.4952(6)	38.340(5)	18.1140(7)
α(deg)	90	90	79.537(2)
β(deg)	90	90	77.788(2)
γ(deg)	90	90	88.674(2)
V(Å ³)	6563.4(4)	8907(2)	2985.4(2)
Z	6	8	2
Colour	yellow	yellow	Green
Crystal dim (mm ³)		0.20 x 0.09 x 0.08	0.1 x 0.08 x 0.06
Dcalc (g·cm ⁻³)	1.329	1.146	1.130
F(000)	2652	3168	1040
μ (mm ⁻¹)	0.994	1.155	0.610
Wavelength (Å)	0.67163	1.54178	0.1704
Temperature (K)	120	173	120
Number of data meas.	9085	12635	114435
Number of data with I > 2σ(I)	6524	6711	14323
R (%)	0.2378	0.1819	0.0642
Rw (%)	0.2718	0.2646	0.0790
GOF	4.109	2.567	1.021
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	1.791 and -2.000	2.635 and -2.781	1.120 and -1.333

	MOF7	MOF8	MOF9
Formula	C ₄₆ H ₃₂ Co ₂ N ₆ O ₁₀ + 7DMF	C ₂₇ H ₁₈ CoN ₃ O ₅	C ₅₀ H ₃₂ N ₁₀ O ₁₀ Zn ₂
Molecular weight (g·mol ⁻¹)	946.66	523.37	1063.59
Crystal system	Triclinic	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	<i>P</i> -1	<i>Cmcm</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
a(Å)	15.343(3)	21.240(3)	18.3049(8)
b(Å)	15.420(2)	27.503(4)	23.4195(15)
c(Å)	18.080(3)	18.045(2)	24.6531(18)
α(deg)	96.526(5)	90	90
β(deg)	92.575(5)	90	90
γ(deg)	104.604(5)	90	90
V(Å ³)	4100.6(11)	10541(2)	10568.6(11)
Z	2	8	4
Colour	Green	green	red
Crystal dim (mm ³)	0.16 x 0.14 x 0.12	0.22 x 0.14 x 0.14	0.20 x 0.18 x 0.16
Dcalc (g·cm ⁻³)	0.767	0.660	0.668
F(000)	968	2144	2168
μ (mm ⁻¹)	0.440	0.346	0.828
Wavelength (Å)	0.71073	0.71073	1.54178
Temperature (K)	120	120	120
Number of data meas.	111585	6693	18544
Number of data with I > 2σ(I)	19099	5099	7241
R (%)	0.0940	0.2419	0.1634
Rw (%)	0.1265	0.2647	0.2273
GOF	1.051	4.483	1.118
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	1.426 and -1.314	3.248 and -2.300	2.865 and -0.869

	MOF10	MOF11	MOF12
Formula		$C_{98}H_{62}Co_3N_{12}O_{16} + 2DMF$	$C_{36}H_{24}CoN_6O_6$
Molecular weight (gmol ⁻¹)			695.54
Crystal system	Monoclinic	Orthorombic	Triclinic
Space group	<i>C2/c</i>	<i>Pbca</i>	<i>P-1</i>
a(Å)	41.2621(19)	25.978(2)	8.8143(4)
b(Å)	26.4989(13)	16.9462(14)	13.4906(6)
c(Å)	21.2964(11)	29.647(3)	18.5224(9)
α(deg)	90	90	75.9190(10)
β(deg)	117.712(2)	90	80.518(2)
γ(deg)	90	90	76.694(2)
V(Å ³)	20614.6	13051.6(19)	2065.13(17)
Z		4	2
Colour	red	Green	orange
Crystal dim (mm ³)		0.14 x 0.1 x 0.04	0.16 x 0.06 x 0.04
Dcalc (gcm ⁻³)		1.011	1.119
F(000)		4092	714
μ (mm ⁻¹)		3.417	0.460
Wavelength (Å)	1.54178	0.1704	0.71073
Temperature (K)	120	120	120
Number of data meas.		93888	9947
Number of data with I > 2σ(I)		11475	7293
R (%)		0.0753	0.0561
Rw (%)		0.1126	0.0804
GOF		1.036	1.054
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)		1.006 and -0.552	0.644 and -0.955

	MOF13	MOF14	MOF15
Formula	$C_{23}H_{14}N_3O_5Zn + \frac{1}{2} DMF$	$C_{34}H_{22}CoN_8O_6 + DMF$	$C_{64}H_{42}Co_6N_{10}O_{12} + [solvent]$
Molecular weight (gmol ⁻¹)	1028.58	770.62	
Crystal system	Triclinic	Triclinic	Monoclinic
Space group	<i>P-1</i>	<i>P-1</i>	<i>C2/c</i>
a(Å)	8.4380(16)	8.9421(4)	40.031(2)
b(Å)	11.252(2)	13.4518(6)	29.8841(19)
c(Å)	14.351(3)	18.0188(8)	24.2772(15)
α(deg)	84.630(7)	78.258(2)	90
β(deg)	87.724(7)	83.131(2)	126.565(2)
γ(deg)	75.057(7)	75.200(2)	90
V(Å ³)	1310.4(4)	2046.43(16)	23327(3)
Z	1	2	4
Colour	incolore	orange	Green
Crystal dim (mm ³)	0.18 x 0.16 x 0.14	0.18 x 0.14 x 0.10	0.18 x 0.16 x 0.14
Dcalc (gcm ⁻³)	1.303	1.251	1.140
F(000)	526	794	8232
μ (mm ⁻¹)	1.645	0.475	0.487
Wavelength (Å)	1.54178	0.71073	0.71073
Temperature (K)	120	120	120
Number of data meas.	4455	9813	199804
Number of data with I > 2σ(I)	4353	8244	27146
R (%)	0.0703	0.0607	0.1104
Rw (%)	0.716	0.0718	0.1876
GOF	1.078	1.022	1.013
Largest peak in final difference (eÅ ⁻³)	2.616 and -0.712	1.018 and -0.740	2.027 and -1.408

	MOF16	MOF17
Formula		$C_{98}H_{68}IN_{14}O_{14}Zn_2$
Molecular weight (g mol ⁻¹)		1923.30
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic
Space group	<i>Cm</i>	<i>Pm</i>
<i>a</i> (Å)	30.9615(13)	19.464(2)
<i>b</i> (Å)	23.6989(11)	18.2250(19)
<i>c</i> (Å)	18.0918(7)	19.493(2)
α (deg)	90	90
β (deg)	89.971(2)	99.021(7)
γ (deg)	90	90
<i>V</i> (Å ³)	13274.9	6829.1(14)
<i>Z</i>		4
Colour		yellow
Crystal dim (mm ³)		0.18 x 0.16 x 0.14
<i>D</i> calc (g cm ⁻³)		1.871
<i>F</i> (000)		3916
μ (mm ⁻¹)		5.202
Wavelength (Å)	0.71073	1.54178
Temperature (K)	120	120
Number of data meas.		23498
Number of data with <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)		17743
<i>R</i> (%)		0.4872
<i>R</i> w (%)		0.5304
GOF		0.781
Largest peak in final difference (e Å ⁻³)		1.532 and -2.411

MOFs élaborés à partir de dérivés d'alloxazine : Illustration de l'activité Redox

Résumé

Ce projet traite de l'élaboration de Metal Organic Frameworks (MOFs) à partir de ligands dérivés d'un cœur redox organique bio-inspiré, l'alloxazine, et leurs applications. La synthèse de 16 ligands originaux incorporant le cœur alloxazine ainsi que la caractérisation de ces composés en solution, comme à l'état solide, ont été décrites. Les propriétés électrochimiques de ces composés ont été étudiées par VC et RPE/VC. Par la suite, ces nouveaux ligands combinés avec des métaux de la série 3d ont montré la formation de 6 Polymères de Coordination originaux. Pour amplifier le nombre de structures accessibles, une méthode à trois composants a été utilisée permettant d'accéder à la formation de MOFs dits « piliers ». Ainsi une série de 47 nouveaux MOFs piliers a été mise en évidence par Diffraction des Rayons X (DRX). Des études d'adsorption de gaz ont été effectuées sur ces composés. La formulation d'électrode à partir de ces matériaux et leur utilisation dans des systèmes de batterie au Lithium-ion (LIB) a aussi été sondée montrant une possibilité d'insertion d'ions alcalins dans la structure a été montrée.

Mots Clés : Alloxazine, MOFs, MOF pilier, CPs, Électrochimie, Adsorption de gaz, LIBs.

Résumé en anglais

This project deals with the development of Metal Organic Frameworks (MOFs) obtained from ligands derived from a bio-inspired organic redox core, alloxazine, and their applications. In this manuscript, the synthesis of 16 original ligands incorporating the alloxazine core and the characterization of these compounds in solution as well as in the solid state, have been described. Electrochemical studies of these compounds were led by VC and EPR/VC. Subsequently, these new ligands combined with 3d metals showed the formation of 6 original Coordination Polymers. To increase the number of accessible structures, a three-component strategy was used to access the formation of MOFs pillar. 47 new pillar MOFs were highlighted by X-ray Diffraction (XRD). Gas sorption studies were carried out on these compounds. The formulation of electrodes from these materials and their use in lithium-ion battery (LIB) systems was also investigated, showing the possibility of alkali ions insertion into the material.

Key Words: Alloxazine, MOFs, MOF pillar, CPs, Electrochemistry, Gas Sorption, LIBs.