

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **17 octobre 2025**

Nom de famille et prénom de l'auteur. e : **Madame Fangbing LIU**

Titre de la thèse : Nouveaux MOFs Porphyriniques: conception et synthèse de matériaux poreux stables pour des applications en photocatalyse

Résumé



Au cours des trois dernières décennies, les polymères de coordination MOFs sont apparus comme une classe de matériaux poreux caractérisés par des surfaces spécifiques élevées et des structures, compositions et fonctionnalités hautement ajustables. L'incorporation d'excellents photosensibilisateurs - les porphyrines - en tant que ligands permet d'obtenir des MOFs à base de porphyrine (PMOF), qui sont des matériaux photoactifs prometteurs. La rigidité structurale des macrocycles porphyriniques, ainsi que leur modularité par synthèse (métallation du macrocycle, fonctionnalisation des substituants périphériques), font que la diversité des PMOF attire une attention significative, en particulier pour les applications en photocatalyse. La synthèse de PMOFs hautement stables est essentielle pour leur mise en œuvre dans de telles applications. Ce projet doctoral se concentre sur la conception et la synthèse rationnelles de nouvelles structures MOFs stables à base de porphyrine pour des applications spécifiques via l'assemblage ciblé de ligands de porphyrine fonctionnels et de métaux à haute valence (par exemple, $\text{Al}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$ et $\text{Zr}^{4+}/\text{Ti}^{4+}$). Deux types de ligands porphyriniques ont été conçus pour cette étude : un ligand carboxylate fluoré (F_{16}TCPP) et des ligands à base de polyphénolate ($\text{H}_{10}\text{TCatPP}$, $\text{H}_{14}\text{TGalPP}$). Comparé au ligand TCPP largement étudié, F_{16}TCPP présente potentiellement une hydrophobie et une activité redox intéressantes. La coordination avec Zr^{4+} , Al^{3+} et Ga^{3+} a permis d'obtenir trois nouveaux PMOFs. Les composés à base de Al et Ga sont isostructuraux à ceux reportés avec la TCPP. Le $\text{Zr-F}_{16}\text{TCPP}$ (Zr-F-PMOF) cristallise dans le groupe d'espace P432 avec une topologie ftw. Sa structure comprend des cubes formés de huit unités $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ connectées par six porphyrines F_{16}TCPP , ce qui donne une structure cubique avec une taille de pore approximative de 19,3 Å. De plus, la taille des cristallites a pu être ajustée de 130 nm à 8 μm par synthèse en préservant une cristallinité élevée et une morphologie uniforme. La stabilité chimique des nouveaux matériaux est étudiée et comparée aux analogues non fluorés. Un nouveau PMOF à base de Ti (Ti-CatP MOF) a été synthétisé en utilisant le ligand polyphénolate $\text{H}_{10}\text{TCatPP}$ et des clusters $\text{Ti}_6\text{O}_6(\text{O}^i\text{Pr})_6(4\text{-aminobenzoic acid})_6$ (clusters Ti_6) via

une méthode solvothermale. Le Ti-CatP présente une structure bidimensionnelle (2D) particulièrement complexe à élucider, même si, grâce à l'application de diverses techniques analytiques et à l'approche calculatoire, un modèle structural a été proposé dans lequel les ions Ti adoptent une géométrie de coordination octaédrique. Chaque octaèdre TiO_6 est coordonné par quatre groupes dioxobenzène provenant de liaisons $H_{10}TCatPP$ distinctes. La structure Ti-CatP, qui combine des nœuds Ti-oxo avec des porphyrines photoactives, a démontré des performances exceptionnelles pour la photocatalyse de l'évolution de l'hydrogène, l'évolution de l'oxygène et la réaction globale difficile de séparation de l'eau sans utiliser de co-catalyseur, surpassant la plupart des photocatalyseurs à base de MOF rapportés. Inspirés par ce matériau hautement photoactif, nous avons utilisé un autre ligand phénolique $H_{14}TGalPP$ avec les mêmes clusters Ti_6 , synthétisant avec succès un matériau cristallin. Le travail de caractérisation complète de ce matériau est toujours en cours. Cette thèse fait progresser la synthèse de PMOF stables en présentant une stratégie de conception intégrant des ligands porphyrine élaborés sur mesure avec des métaux de haute valence pour viser à la fois l'efficacité fonctionnelle et la stabilité structurale. Ces nouveaux matériaux contribuent à faire avancer la recherche sur les PMOF pour des applications dans la conversion de l'énergie solaire en carburant. Mots-clés : MOFs, porphyrines, synthèse de matériaux hybrides, études structurales, matériaux poreux, stabilité, métal à haute valence, nanocristal, photocatalyseur, dissociation totale de l'eau.

Mots-clés : Synthèse, MOFs porphyriniques, photocatalyse