

# THESE DE DOCTORAT DE

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596

*Matière, Molécules, Matériaux*

Spécialité : « Chimie Moléculaire et Macromoléculaire »

Par

**Vincent MONNIER**

**Synthèse de nouveaux pérylènes diimides pour l'élaboration de MOF redox-actifs.**

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 09/12/2022

Unité de recherche : Laboratoire CEISAM – UMR CNRS 6230

## Rapporteurs avant soutenance :

Stéphane BAUDRON, Directeur de recherche CNRS, CMC – Université de Strasbourg  
Christine GOZE, Maître de conférences des universités, ICMUB – Université de Bourgogne

## Composition du Jury :

Président : Stéphane BAUDRON, Directeur de recherche CNRS, CMC - Université de Strasbourg  
Examineurs : Jérôme CANIVET, Chargé de recherche CNRS, IRCELYON – Université Lyon 1  
Julien WARNAN, Maître de conférences des universités, Technical University of Munich  
Thomas DEVIC, Directeur de recherche CNRS, IMN – Nantes Université

Dir. de thèse : Fabrice ODOBEL, Directeur de recherche CNRS, CEISAM – Nantes Université

Co-encadrant de thèse : Stéphane DIRING, Chargé de recherche CNRS, CEISAM – Nantes Université

---

**Titre :** Synthèse de nouveaux pérylènes diimides pour l'élaboration de MOFs redox-actifs.

**Mots clés :** Metal-Organic Frameworks (MOFs), pérylènes diimides (PDI), synthèse, électrochimie, spectroscopie d'absorption UV-vis-NIR, spectroélectrochimie.

**Résumé :** Les travaux décrits dans ce manuscrit se divisent en deux parties et concernent la synthèse de nouveaux PDIs. Les différents PDIs synthétisés furent conçus de manière à maximiser leur électrodéficiance. Certaines de ces molécules se classent ainsi parmi les accepteurs d'électrons possédant des énergies de LUMO les plus basses existantes. L'objectif secondaire est d'employer les PDIs pour élaborer des MOFs redox-actifs et étudier ces derniers *via* leurs propriétés électroniques particulières. La première partie de ces travaux se concentre sur l'étude de l'influence de multiples événements redox successifs au sein de MOFs. Cela commence par trois nouveaux ligands PDI dont la synthèse et les propriétés sont objets d'une étude approfondie.

Les propriétés particulières des PDIs induisent un double électrochromisme de type n efficace au sein des MOFs, permettant de suivre précisément l'évolution des différentes espèces redox lors de la conversion électrochimique et donc d'obtenir de précieuses informations quant aux implications de multiples événements redox. La seconde partie fait état de la synthèse d'une nouvelle classe de colorants extrêmement électrodéficients : les PDIs à coeur cationique (PDI-CC). Ces tétracations organiques représentent un défi synthétique et la trivialisaiton de leur obtention est un des objectifs principaux de ces travaux. Ce manuscrit fait également état des tentatives d'incorporation de ces molécules au sein de structures de type MOF.

---

**Title :** Synthesis of new perylene diimide toward the elaboration of redox-active MOFs.

**Keywords :** Metal-Organic Frameworks (MOFs), perylene diimides (PDI), synthesis, electrochemistry, UV-vis-NIR absorption spectroscopy, spectroelectrochemistry.

**Abstract :** This thesis splits in two parts, both related to the synthesis of new PDI. These were designed with the aim of maximizing their electrodefficiency. Some of those hence rank amongst the most low-lying LUMO acceptors. The secondary objective of this work is to use the synthesized PDIs to elaborate redox-active MOFs and study them *via* the specific electronic properties of PDIs. The first part of this work focuses on the influence of multiple successive redox events in MOFs. This begins with the synthesis and in-depth study of three new PDIs ligands. The specific properties of PDIs induce n-type electrochromism in the related MOFs

This allows one to follow precisely the evolution of the three different redox species during the electrochemical conversion, as well as the implications of multiple successive redox events on the MOFs properties. The second part of this thesis reports a new family of PDIs: core-cationic PDI (PDI-CC). These organic tetracations represent a synthetic challenge and the establishment of readily applicable synthetic methods is one the main objectives of this manuscript. Finally, this work also reports the attempts of incorporation of PDI-CC in MOFs.