

THESE DE DOCTORAT DE

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences
Spécialité : « Science des matériaux »

Par

Sabrina BENBABAALI

Synthèse de nanoparticules de MOFs à partir de complexes de copolymères hydrosolubles

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 25 Novembre 2025

Unité de recherche : Institut des matériaux de Nantes, Jean Rouxel (IMN), UMR 6502

Rapporteurs avant soutenance :

Anne DOLBECQ Directeur de recherche, CNRS, ILV
Mathias DESTARAC Professeur des universités, Université de Toulouse

Composition du Jury :

Président :

Examinateurs : Thomas DEVIC
Julien REBOUL
Dir. de thèse : Hélène SERIER-BRAULT
Co-dir. de thèse : Corine GERARDIN

Directeur de recherche, CNRS, IMN
Chargé de recherche, LRS, Sorbonne Université
Maitre de conférences HDR, IMN, Nantes Université
Directrice de recherche, CNRS, ICGM

Titre : Synthèse de nanoparticules de MOFs à partir de complexes de copolymères hydrosolubles

Mots clés : MOFs, DHBC, micelles HPIC, lanthanides, nanothermométrie

Résumé : Les MOFs (Metal-Organic Frameworks) sont des matériaux poreux, cristallins et hybrides. Ils présentent un intérêt croissant dans le domaine biomédical. Cependant, pour ces applications, des particules présentant une taille nanométrique contrôlée ainsi qu'une bonne stabilité colloïdale est nécessaire. Classiquement, la synthèse de nanoMOFs est réalisée par voie hydrothermale qui nécessite l'utilisation de ligands organiques. Récemment, des efforts sont déployés pour synthétiser des nanoMOFs en milieux aqueux, mais le contrôle de la taille reste insuffisant. Dans le cadre de cette thèse, nous avons développé une stratégie de synthèse de nanoparticules de MOFs en milieux aqueux en utilisant des copolymères à blocs doublement hydrophiles (DHBCs) comme des agents

de contrôle de taille et stabilisants. Ces copolymères sont composés de deux blocs, ionisable et neutre et connu pour leur capacité à former des micelles HPIC. Le cœur micellaire, formé par la complexation des cations métallique et le bloc ionique du DHBC, joue le rôle de nanoréacteur pour la croissance cristalline des nanoparticules. Nous avons choisi d'étudier un MOF très connu qui est le MIL-53(Al)-NH₂ comme preuve de concept. Le succès des synthèses nous a poussé à étendre notre approche à deux MOFs à base de lanthanides, MIL-103 and Ln(CH₃COO)(1,3-BDC).H₂O dans la perspective de les utiliser comme nanothermomètres luminescents. Les premiers résultats s'avèrent très encourageants mais des optimisations sont nécessaires.

Title : Synthesis of MOFs nanoparticles from a water-soluble copolymer complexes

Keywords : MOFs, DHBC, HPIC micelles, lanthanides, nanothermometry

Abstract : Metal-Organic Frameworks (MOFs) are porous, crystalline and hybrid materials owing to their porosity and high surface area, they hold significant potential in the biomedical field. However, these applications require the synthesis of particles with controlled nanometric size and good colloidal stable. Traditionally, nanoMOFs are synthesized using methods which often rely on the use of organic solvents such as solvothermal method. Recently, some efforts are made to obtain MOFs in water medium, but the size is not sufficiently controlled. To develop a green approach in aqueous media for the synthesis of MOF nanoparticles, we introduced a new strategy utilizing double hydrophilic block copolymers (DHBCs) as size-controlling agents and steric

stabilizers. These copolymers, composed of an ionizable and neutral blocks, are known for their ability to form Hybrid PolyIon Complex micelles (HPIC) in water. The micellar core, resulting from the complexation of metal cations with the ionic block of the DHBC, can play the role of a nanoreactor for the crystallization of inorganic phases. We chose MIL-53(Al)-NH₂, a well-known MOF, as a proof-of-concept. The success of our syntheses encourages us to extend this strategy to two MOF based on lanthanides, MIL-103 and Ln(CH₃COO)(1,3-BDC).H₂O on the perspective to use them as luminescent thermometers in biomedical fields. The first results are very promising but optimization is still needed to enhance the growth of nanocrystals of nano Ln-MOFs.