



HAL
open science

Matériaux composites poreux pour la conversion du CO₂: synthèse, caractérisation et modélisation

Mathis Duguet

► **To cite this version:**

Mathis Duguet. Matériaux composites poreux pour la conversion du CO₂: synthèse, caractérisation et modélisation. Matériaux. Université Paris-Saclay, 2021. Français. NNT: 2021UPASF024 . tel-03359359

HAL Id: tel-03359359

<https://theses.hal.science/tel-03359359v1>

Submitted on 30 Sep 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Matériaux composites poreux pour la
conversion du CO₂ : synthèse,
caractérisation et modélisation

*Porous composite materials for CO₂ conversion :
synthesis, characterization, modelization*

Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°571 : sciences chimiques : molécules, matériaux,
instrumentation et biosystèmes (2MIB)

Spécialité de doctorat: Chimie

Unité de recherche : Université Paris-Saclay, UVSQ, CNRS, Institut Lavoisier de
Versailles, 78000, Versailles, France

Référent : Université de Versailles-Saint-Quentin-en-Yvelines

**Thèse présentée et soutenue à Paris-Saclay,
le 09/07/2021, par**

Mathis DUGUET

Composition du Jury

| | |
|--|------------------------|
| Talal MALLAH Professeur des Universités, Université Paris-Saclay | Président |
| Guillaume IZZET Chargé de recherche, CNRS, Sorbonne Université | Rapporteur & Examineur |
| Frederik TIELENS Professeur, Vrije Universiteit Brussel | Rapporteur & Examineur |
| Thierry LOISEAU Directeur de recherche, CNRS, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille | Examineur |

Direction de la thèse

| | |
|--|-------------------------|
| Anne DOLBECQ Directrice de recherche, CNRS, Université Paris-Saclay | Directrice de thèse |
| Caroline MELLOTT-DRAZNIKS Directrice de recherche, CNRS, Sorbonne Université | Co-directrice de thèse |
| Pierre MIALANE Professeur des Universités, Université Paris-Saclay | Co-Encadrant / Invité |
| Catherine ROCH-MARCHAL Maîtresse de conférence, Université Paris-Saclay | Co-Encadrante / Invitée |

Sommaire

| | |
|---|----|
| Liste des publications | 1 |
| Liste des abréviations | 2 |
| Introduction générale..... | 6 |
| Chapitre 1 – Repères bibliographiques | 10 |
| 1. Généralités sur les polyoxométallates | 10 |
| 1.1. Structure des POMs | 10 |
| 1.2. Les POMs vus par la chimie théorique | 14 |
| 1.3. Applications des POMs en catalyse | 16 |
| 1.4. Le PW_{12} : un cas d'école qui n'a pas fini de révéler ses secrets. | 18 |
| 2. Généralités sur les Metal-Organic Frameworks | 21 |
| 2.1. Structure des MOFs | 21 |
| 2.2. Applications des MOFs | 22 |
| 2.3. Les MOFs à base de zirconium..... | 24 |
| 3. Encapsulation des POMs dans les MOFs | 30 |
| 3.1. Stratégies d'encapsulation | 30 |
| 3.2. Stratégies de caractérisation..... | 32 |
| 3.3. Caractérisations des POM@MOFs : apport de la chimie théorique..... | 37 |
| 3.4. Applications des POM@MOFs en catalyse | 39 |
| 4. Polymères organiques poreux pour l'hétérogénéisation de catalyseurs moléculaires | 42 |
| Références | 47 |
| Chapitre 2 – $(PW_{12}, Cp^*RhCl)@UiO-67$: apport de la chimie théorique à la résolution des problèmes structuraux et la compréhension des propriétés catalytiques | 66 |
| 1. Du catalyseur moléculaire au matériau composite : état de l'art. | 66 |
| 2. Contribution des collaborateurs – $(PW_{12}, Cp^*Rh)@UiO-67$: synthèse, caractérisation et tests catalytiques..... | 69 |
| 3. Construction du modèle théorique par la méthode SA-DFT..... | 74 |
| 3.1. Méthodologie de calcul..... | 74 |
| 3.2. Application de la méthode au $(PW_{12}, Cp^*Rh)@UiO-67$ | 77 |
| 4. Discrimination entre deux mécanismes catalytiques impliquant le POM par la DFT | 86 |
| 4.1. Méthodologie de calcul : cluster modèle de la matrice globale..... | 87 |
| 4.2. Structures électroniques | 89 |

Sommaire

| | |
|---|-----|
| Références | 93 |
| Chapitre 3 – MOF-545, photocatalyseur de la réduction du CO ₂ : à la recherche du véritable centre catalytique | 100 |
| 1. Mise en contexte et définition des objectifs | 101 |
| 1.1. Etat de l'art : Trois mécanismes proposés pour l'activité photocatalytique des Zr ₆ -TCPP-MOFs pour la réduction du CO ₂ | 101 |
| 1.2. Analyse comparée de la littérature en faveur de l'un des mécanismes proposés | 105 |
| 1.3. Contributions des collaborateurs : tests catalytiques sur le MOF-545-M (M = H ₂ , Cu ^{II} , Co ^{II} , Mn ^{III} , Zn ^{II} , Fe ^{III})..... | 107 |
| 1.4. Définition des stratégies de calcul mises en œuvre pour identifier le véritable centre catalytique de la photoréduction du CO ₂ par le MOF-545..... | 108 |
| 2. Stratégie 1 : Analyse des densités d'états | 110 |
| 2.1. Méthodologie de calcul..... | 110 |
| 2.2. Résultats | 112 |
| 3. Stratégie 2 : Interaction entre le CO ₂ et le MOF-545 à l'état fondamental | 116 |
| 3.1. Méthodologie de calcul..... | 116 |
| 3.2. Résultats | 117 |
| 4. Stratégie 3 : mécanisme catalytique proposé par les collaborateurs..... | 120 |
| Références | 123 |
| Chapitre 4 – Encapsulation du PW ₁₂ dans un MOF porphyrine en synthèse directe : effet structurant du POM sur la phase cristalline | 128 |
| 1. Les MOFs porphyrines dans la littérature : effets des paramètres de synthèse. | 128 |
| 2. Synthèse des Zr ₆ -TCPP-M et PW ₁₂ @Zr ₆ -TCPP-M (M = Ø, Fe) | 133 |
| 3. Caractérisations | 134 |
| 3.1. Analyses DRX, IR et BET | 134 |
| 3.2. Analyses PDF | 139 |
| 3.3. Spectroscopie RMN solide couplée aux calculs théoriques | 142 |
| 4. Propriétés électrochimiques du PW ₁₂ @Zr ₆ -TCPP-Fe-120 : pourquoi les matériaux ne réduisent pas le CO ₂ ?..... | 144 |
| 4.1. Méthodologie..... | 145 |
| 4.2. Caractérisations par voltammétrie cyclique | 145 |
| Références | 149 |
| Chapitre 5 – Les polymères organiques poreux comme supports pour la photocatalyse de la réduction du CO ₂ : étude théorique | 152 |
| 1. Mise en contexte : design du photosensibilisateur | 152 |

Sommaire

| | |
|--|-----|
| 2. Présentations des résultats expérimentaux des collaborateurs – synthèse, caractérisation et tests en photoréduction du CO ₂ de deux nouveaux polymères organiques poreux. | 155 |
| 3. Etude de la structure électronique des Cp*Rh@(Py/Per)BpyCMP | 160 |
| 3.1. Méthodologie de calcul..... | 160 |
| 3.2. Résultats | 161 |
| Références | 165 |
| Conclusion et perspectives | 170 |
| Annexes du chapitre 2 | 174 |
| Annexes du chapitre 3 | 178 |
| Annexes du chapitre 4 | 182 |
| Annexes du chapitre 5 | 186 |

Liste des publications

Articles publiés dans le cadre des travaux de cette thèse dans l'ordre chronologique de sortie :

Florian Michael Wisser, **Mathis Duguet**, Quentin Perrinet, Ashta Chandra Ghosh, Marcelo Alves-Favaro, Yorck Mohr, Chantal Lorentz, Elsje Alessandra Quadrelli, Regina Palkovits, David Farrusseng, Caroline Mellot-Draznieks, Vincent De Waele, and Jérôme Canivet. *Angewandte Chemie International Edition*, **2020**, 59, 2-9. 'Molecular Porous Photosystems Tailored for Long-Term Photocatalytic CO₂ Reduction'

Youven Benseghir, Alex Lemarchand, **Mathis Duguet**, Pierre Mialane, Maria Gomez-Mingot, Catherine Roch-Marchal, Thomas Pino, Minh-Huong Ha-Thi, Mohamed Haouas, Marc Fontecave, Anne Dolbecq, Capucine Sassoie and Caroline Mellot-Draznieks. *Journal of the American Chemical Society*, **2020**, 142, 20. 'Co-immobilization of a Rh Catalyst and a Keggin Polyoxometalate in the UiO-67 Zr-Based Metal–Organic Framework: In Depth Structural Characterization and Photocatalytic Properties for CO₂ Reduction'

Mathis Duguet, Alex Lemarchand, Youven Benseghir, Pierre Mialane, Maria Gomez-Mingot, Catherine Roch-Marchal, Mohamed Haouas, Marc Fontecave, Caroline Mellot-Draznieks, Capucine Sassoie and Anne Dolbecq. *Chemical Communications*, **2020**, 56, 10143-10146. 'Structure-directing role of immobilized polyoxometalates in the synthesis of porphyrinic Zr-based metal–organic frameworks'

Pierre Mialane, Caroline Mellot-Draznieks, Priyanka Gairola, **Mathis Duguet**, Youven Benseghir, Olivier Oms and Anne Dolbecq, *Chemical Society Reviews*, **2021**, In press. 'Heterogenisation of polyoxometalates and other metal-based complexes in metal–organic frameworks: from synthesis to characterisation and applications in catalysis'

Autres articles publiés dans l'ordre chronologique de sortie :

Mathis Duguet, Poléthis, **2019**, 2, 22. 'La chimie fondamentale à l'ombre de la publication scientifique : l'exemple de la synthèse des matériaux.'

Yorck Mohr, Marcelo Alves-Favaro, Rémy Rajapaksha, Gaëlle Hisler, Alisa Ranscht, Partha Samanta, Chantal Lorentz, **Mathis Duguet**, Caroline Mellot-Draznieks, Elsje Alessandra Quadrelli, Florian Michael Wisser and Jérôme Canivet, *ACS Catalysis*, **2021**, 11, 3507-3515. 'Heterogenization of a Molecular Ni Catalyst within a Porous Macroligand for the Direct C–H Arylation of Heteroarenes'

Liste des abréviations

| | |
|-------------------|--|
| ACN | acétonitrile |
| AIM | Atoms in Molecules |
| Ale | Alendronate |
| AQE | Apparent Quantum Efficiency |
| ATG | Analyse Thermogravimétrique |
| BET | Brunauer, Emmett et Teller |
| BIH | 1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazole |
| BNAH | 1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide |
| bpdc | 4,4'-biphényldicarboxylate |
| bpy | bipyridine |
| bpydc | 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylate |
| BpyMP | bipyridine-containing Microporous Polymers |
| cif | Cristallographic Information Files |
| CMP | Conjugated Microporous Polymer |
| CO ₂ R | Réduction du CO ₂ |
| COF | Covalent Organic Frameworks |
| Cp* | pentaméthylcyclopentadiène |
| CPMAS | Cross Polarization Magic Angle Spinning |
| Ct | Contact time |
| CV | Voltammétrie cyclique/Cyclovoltammétrie |
| DFT | Density Functional Theory |
| DMF | diméthylformamide |
| DOS | Density of states |
| DRX/PDRX | Diffraction des Rayons X/sur Poudre |
| EDS/EDX | Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy |
| ESP | Electrostatic Molecular Potential |
| EXAFS | Extended X-Ray Absorption Fine Structure |
| flop | Floating point Operations Per Second |
| FTO | Fluorine-doped Tin Oxide |
| GENCI | Grand Équipement National de Calcul Intensif |
| GGA | Generalized Gradient Approximation |
| HAP | Hydrocarbures Aromatiques Polycyclique |
| HER | Hydrogen Evolution Reaction |
| hétéroPOM | hétéropolyoxométallate |
| HF | Hartree-Fock |
| HKUST | Hong Kong University of Science and Technology |

Liste des abréviations

| | |
|-----------|--|
| HOMA | Harmonic Oscillator Model of Aromaticity |
| HOMO | Highest Occupied Molecular Orbital |
| ICP-MS | Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry |
| ICT | Intramolecular Charge Transfer |
| IR | Infrarouge |
| isoPOM | isopolyoxométallate |
| LE | Local Excited |
| LMCT | Ligand-to-Metal Charge Transfer |
| LUMO | Lowest Unoccupied Molecular Orbital |
| MAS | Magic Angle Spinning |
| MIL | Matériau de l'Institut Lavoisier |
| MMPF | Metal-MetalloPorphyrin Framework |
| MOF | Metal-Organic Framework |
| NBO | Natural Bond Orbital |
| NHE | Normal Hydrogen Electrode |
| NP | Nanoparticule |
| NU | Northwestern University |
| PAW | Projector Augmented Wave |
| PCM | Polarizable Continuum Model |
| PCN | Porous Coordination Network |
| PDF/d-PDF | Pair Distribution Function/différentielle |
| Per | pérylène |
| PL | Photoluminescence |
| POM | Polyoxométallate |
| POP | Polymère Organique Poreux/Porous Organic Polymer |
| PSE | Post-synthetic Ligand Exchange |
| Py | pyrène |
| rGO | reduced Graphene Oxide |
| RMN | Résonance Magnétique Nucléaire |
| RPE | Résonance Paramagnétique Electronique |
| SA | Simulated Annealing |
| ssNMR | Solid-State Nuclear Magnetic Resonance |
| TA | Spectroscopie d'Absorption Transitoire |
| TBA | Tétrabutylammonium |
| TCPP | tetrakis(4-carboxyphényl)porphyrin |
| TCSPC | Time-Correlated Single-Photon Counting |
| TEA | triéthylamine |
| TEOA | triéthanolamine |

Liste des abréviations

| | |
|---------------------------|---|
| TFE | trifluoroéthanol |
| TGCC | Très Grand Centre de Calcul |
| TOF | Turn Over Frequency |
| TON | Turn Over Number |
| UFF | Universal Forcefield |
| UiO | Universitetet i Oslo |
| UV | Ultraviolet |
| VASP | Vienna Ab-initio Simulation Package |
| VdW | Van Der Waals |
| XANES | X-ray Absorption Near Edge Structure |
| XPS | X-ray Photoelectron Spectrometry |
| ZIF | Zeolitic Imidazolate Framework |
| Zr ₆ -MOF | MOF dont les nœuds inorganiques sont Zr ₆ O ₄ (OH) ₄ |
| Zr ₆ -TCPP-MOF | Zr ₆ -MOF dont les ligands sont des TCPP |

Introduction générale

Contrairement aux croyances générales, le dioxyde de carbone n'est pas un polluant. C'est une molécule naturelle, présente partout sur Terre, qui a la capacité d'absorber la radiation thermique solaire et de la réémettre dans toutes les directions. Depuis la fin de la seconde guerre mondiale, l'activité humaine a provoqué une augmentation drastique de sa concentration dans l'atmosphère terrestre, réchauffant le globe en confinant la chaleur à sa surface selon un processus appelé « l'effet de serre ». C'est le réchauffement climatique.¹ La corrélation entre l'augmentation de la concentration du CO₂ dans l'atmosphère et l'augmentation de la température globale est généralement admise dans la communauté scientifique et est exposée à la **Figure 0.1a**. Nous pouvons y voir la variation de la température terrestre globale pour les cent-vingt dernières années comparée à la concentration de CO₂ dans l'atmosphère. Les lignes en bleu indiquent une température inférieure à la température moyenne des 120 années et celles en rouge indiquent le phénomène inverse. Depuis 1980, la température terrestre globale a toujours été supérieure à cette moyenne, et cette tendance est directement corrélée à la progression de la quantité de CO₂. L'augmentation de la quantité de dioxyde de carbone modifie l'acidité des océans, causant des dommages irréversibles sur les écosystèmes marins.² L'effet de serre, conjugué au trou dans la couche d'ozone également d'origine anthropogénique, provoque la fonte des glaciers des pôles, détruisant de nombreux habitats zoologiques et menaçant d'inondation une grande partie des terres habitées. Le traitement de ce CO₂ est donc un enjeu écologique.

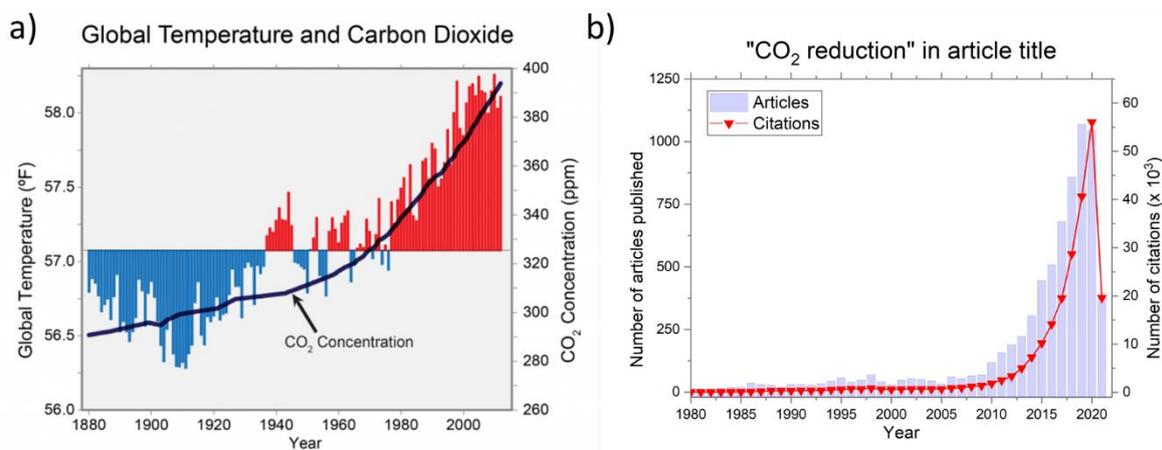


Figure 0.1 a) Evolution conjointe de la température terrestre globale avec la concentration de CO₂ dans l'atmosphère en fonction des années³ ; b) Evolution du nombre d'articles et du nombre de citations d'articles contenant les termes « CO₂ reduction » dans leur titre.

Parmi les traitements possibles du CO₂, nous sommes intéressés par sa conversion chimique, à savoir sa réduction en produit à haute valeur énergétique ajoutée : monoxyde de carbone, méthane et acide formique, principalement. Nous pouvons voir sur la **Figure 0.1b** qu'il y a une augmentation exponentielle du nombre d'articles et de citations d'articles contenant les termes « CO₂ reduction » dans leur titre à partir des années 2000. L'engouement pour une telle chimie est bien sûr motivé par un contexte écologique (le réchauffement climatique), mais également politique (la transition énergétique) et économique (le prix des technologies).

Si la réduction du CO₂ est un sujet aussi important dans la communauté scientifique, c'est également parce que c'est un défi thermodynamique. Le dioxyde de carbone est l'un des produits de la

réaction de combustion. C'est donc une molécule extrêmement stable. Pour réduire le CO₂, l'utilisation d'un catalyseur et d'une source d'énergie externe est nécessaire. Cette thèse a pour thématique l'utilisation de photocatalyseurs hétérogènes pour la réduction du CO₂ basés sur des Metal-Organic Frameworks (MOFs). Ces matériaux sont des solides hybrides cristallins et poreux construits par la coordination d'ions métallates ou d'oxoclusters métalliques avec des ligands organiques polydentates. La grande diversité de métaux et de ligands a permis la synthèse de près de 80 000 MOFs entre la première synthèse reportée dans la littérature vers la fin des années 1980 par Hoskins *et al.*⁴ et l'année 2020. Dans un livre intitulé *Metal-Organic Frameworks* publié en mars 2021 par l'*American Chemical Society*, les auteurs Lars Öhrström et Françoise M. Amomb Noa affirment que ces matériaux seront structurants pour le XXI^{ème} siècle, en particulier grâce à leur propriétés dans les domaines de l'énergie (capture de CO₂, photocatalyse...).⁵ Dans cette thèse, nous verrons notamment que les MOFs peuvent servir de support « trois-en-un » pour la photocatalyse, combinant photosensibilité, porosité pour l'adsorption du CO₂ et centre catalytique pour la conversion du CO₂ adsorbé. Cette versatilité peut présenter une dimension supplémentaire à travers la possibilité de faire des composites de type cat@MOFs, dans lesquels des catalyseurs moléculaires peuvent être hétérogénéisés. L'avantage d'une telle hétérogénéisation est l'augmentation de la stabilité des catalyseurs, ainsi qu'une plus grande facilité de séparation des produits et de recyclage. Nous étudierons l'immobilisation de deux types d'entités dans des MOFs : des polyoxométallates (POMs) et des catalyseurs organométalliques de la réduction du CO₂.

Les travaux exposés dans ce manuscrit s'inscrivent dans une double démarche, expérimentale et théorique. A travers les problèmes purement scientifiques que nous posent les sujets abordés, nous exposerons les intérêts de la pluralité des disciplines de recherche pour les résoudre. En effet, nous verrons que les catalyseurs hétérogènes de la réduction du CO₂ étudiés ici sont des composites hybrides complexes, qui nécessitent une approche pluridisciplinaire pour comprendre l'ensemble de leurs propriétés. Ils peuvent en particulier être envisagés sur plusieurs échelles – de la molécule à la matrice dans son ensemble – et chaque point de vue apporte des éléments-clés à cette compréhension. Nous montrerons qu'il n'est plus possible d'envisager une étude sur de tels objets sans l'apport de nombreuses disciplines de la chimie – chimie organique, chimie des matériaux, chimie physique et analytique, chimie théorique, catalyse, photophysique – pour en comprendre tous les mécanismes de fonctionnement. Une double expertise – théorique et expérimentale – est ainsi un véritable atout pour la compréhension et le développement de nouveaux catalyseurs. Les résultats exposés ici reflètent les intérêts de cette pluridisciplinarité. Ces travaux ont été effectués dans deux laboratoires de la région parisienne et en collaboration avec différents laboratoires que nous citerons en temps voulu. Les synthèses et la plupart des caractérisations ont été effectuées dans l'équipe Molécules, Interactions et Matériaux de l'Institut Lavoisier de Versailles, et les tests catalytiques ainsi que les calculs théoriques dans le Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques du Collège de France.

Le premier chapitre sera consacré à un exposé de la littérature dédiée, dans un premier temps, aux polyoxométallates (POMs), puis aux metal-organic frameworks (MOFs), avant de les rassembler dans une troisième partie concernant les composites POM@MOFs. Enfin, dans une dernière partie, nous nous tournerons vers une autre classe de matériaux d'intérêt pour la photocatalyse : les polymères organiques poreux (POPs). Ces derniers, qui ont été introduits dans nos thématiques de recherches à travers notre collaboration avec l'équipe de recherche de Jérôme Canivet à l'Institut de Recherche sur

la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), présentent des avantages similaires aux MOFs (porosité, hétérogénéisation de catalyseurs moléculaires) tout en étant complètement organiques et amorphes. Dans chacun de ces objets, nous les définirons, étudierons des caractérisations possibles et donnerons certaines de leurs applications, notamment en catalyse et plus particulièrement pour la réduction du CO₂.

Dans un second chapitre, nous aborderons le cas d'un matériau tri-partite composé d'un POM (le PW₁₂) et d'un catalyseur moléculaire (le bpydcCp*Rh), tous deux immobilisés dans la matrice poreuse d'un MOF support (l'UiO-67) formant le composite (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67. Nous présenterons sa synthèse, sa caractérisation et les astuces théoriques et analytiques que nous avons mis en place afin de comprendre ses excellentes performances catalytiques pour la photoréduction du CO₂ en présence d'un photosensibilisateur moléculaire. C'est dans ce chapitre que seront présentées la plupart des techniques théoriques et expérimentales mises en œuvre au cours de cette thèse. Afin de contourner les limites du photosystème, nous évoquerons l'hétérogénéisation du photosensibilisateur en citant les MOFs à base de porphyrines et leur propriétés photocatalytiques.

Dans le chapitre 3, nous étudierons les propriétés photocatalytiques des MOFs à base de porphyrines. Après avoir scrupuleusement examiné et analysé la littérature disponible au sujet des mécanismes catalytiques possibles en jeu dans ces MOFs, nous proposerons trois stratégies de calculs afin d'identifier la nature du site catalytique en jeu dans nos matériaux, et notamment le rôle respectif des porphyrines (métallées ou non) et des nœuds inorganiques du MOF. Nous finirons ce chapitre en proposant un mécanisme catalytique complet et des perspectives expérimentales et théoriques.

Les MOFs à base de porphyrines, auparavant étudiés à la lumière de leurs propriétés photocatalytiques, seront à nouveau abordés au chapitre 4. L'objectif initial de l'étude présentée était d'encapsuler le PW₁₂ dans les pores d'un de ces MOFs pour en observer l'effet sur leurs propriétés de réduction du CO₂. Cette étude a été l'occasion d'approcher une autre problématique de ces MOFs : la difficulté de leur synthèse, fréquemment multiphasique. Nous présenterons l'influence des différents paramètres de synthèse étudiés dans la littérature, avant de proposer nos propres conclusions concernant, notamment, le rôle structurant du POM dans l'obtention de phases spécifiques de MOFs à porphyrines. L'effet du POM sera élucidé à l'aide d'une caractérisation structurale complète par des méthodes à la fois expérimentales et théoriques. Enfin, nous proposerons une explication probable à l'absence de propriétés catalytiques de ces composites.

Enfin, dans le chapitre 5, nous présenterons une étude effectuée en collaboration avec l'équipe lyonnaise citée plus haut, portant sur l'hétérogénéisation de photosensibilisateurs autour du Cp*Rh dans des polymères organiques poreux constitués de bipyridine et de chromophores organiques de type hydrocarbures aromatiques polycycliques. La variation des chromophores a une influence sur les propriétés de réduction du CO₂ de ces photocatalyseurs hétérogènes. Nous avons été sollicités par cette équipe pour effectuer une étude théorique sur ces matériaux afin d'étudier leurs relations structure-propriétés et comprendre ces différences. D'abord à partir de la littérature, nous exposerons les avantages d'utiliser des polymères contenant des photosensibilisateurs hétérogènes et organiques pour la photocatalyse. Puis, à la lumière des résultats expérimentaux en synthèse, caractérisation et catalyse

obtenus par nos collaborateurs, nous présenterons des calculs de structure électronique effectués sur des clusters modèles de ces matériaux. Nous montrerons à nouveau qu'une double approche théorique et expérimentale est nécessaire à la compréhension des propriétés catalytiques de ces matériaux.

Références

- (1) Stocker, T. *Climate Change 2013: The Physical Science Basis: Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Cambridge university press, 2014.
- (2) Orr, J. C.; Fabry, V. J.; Aumont, O.; Bopp, L.; Doney, S. C. Co-Authors. 2005. Anthropogenic Ocean Acidification over the Twenty-First Century and Its Impact on Calcifying Organisms. *Nature* 437 (7059), 681686.
- (3) Global Temperature and Carbon Dioxide <https://www.globalchange.gov/browse/multimedia/global-temperature-and-carbon-dioxide> (accessed Apr 22, 2021).
- (4) Hoskins, B. F.; Robson, R. Infinite Polymeric Frameworks Consisting of Three Dimensionally Linked Rod-like Segments. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, 111 (15), 5962–5964.
- (5) Öhrström, L.; Amombo Noa, F. *Metal-Organic Frameworks*; ACS In Focus; American Chemical Society, 2021.

Chapitre 1 – Repères bibliographiques

Ces travaux de thèse oscillent à la frontière entre la chimie moléculaire et la chimie des matériaux. Les entités utilisées, polyoxométallates (POMs), *Metal-Organic Frameworks* (MOFs), *Porous Organic Polymers* (POPs), sont étudiées dans un but précis : la photoréduction du dioxyde de carbone. Ce chapitre n'est pas une présentation exhaustive de toute la chimie des POMs, MOFs et POPs, mais donne un aperçu de leur place dans la littérature pour leurs applications en catalyse. Il est divisé en 4 sections. La première porte sur les POMs, la seconde sur les MOFs et la troisième traite des matériaux composites rassemblant les deux : les POM@MOFs. Enfin, la quatrième partie s'éloigne de la chimie des MOFs, cristaux ordonnés hybrides, pour étudier le domaine des polymères organiques amorphes coordonnant des complexes organométalliques.

1. Généralités sur les polyoxométallates

Les polyoxométallates (POMs) sont des oxoclusters anioniques de métaux de transition à haut degré d'oxydation. Leur structure particulière, à mi-chemin entre l'ion métallique isolé et l'oxyde métallique infini, leur confère des propriétés inédites, notamment catalytiques, qui seront discutées dans cette section. Historiquement, le premier POM à avoir été découvert est le dodécamolybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$, par Berzelius en 1826.¹ La structure de son homologue $(\text{NH}_4)_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ ne sera déterminée par diffraction des rayons X qu'un siècle plus tard, en 1933, par Keggin, qui lui donnera son nom.² Nous prendrons le temps de décrire ce type de POM, en particulier à la fin de la section 1, car il est présent dans une grande partie des travaux de recherche de cette thèse.

1.1. Structure des POMs

Les POMs sont constitués d'un assemblage de polyèdres MO_x (avec $\text{M} = \text{W}^{\text{VI/V}}$, $\text{Mo}^{\text{VI/V}}$, $\text{V}^{\text{V/IV}}$ en général) reliés entre eux par des sommets, des arêtes, ou plus rarement des faces (impliquant des atomes d'oxygène respectivement de type $(\mu\text{-O})$, $(\mu\text{-O})_2$ et $(\mu\text{-O})_3$), comme représentés dans la **Figure 1.1**. Lorsqu'un atome d'oxygène n'est lié qu'à un seul atome métallique ($\text{M}=\text{O}$), il est appelé terminal ; lorsqu'il lie plusieurs atomes métalliques entre eux (M-O-M), il est dit pontant. Bien que la majorité des polyèdres constituant la brique de construction des POMs soient des octaèdres distordus, il est possible de trouver d'autres environnements métalliques, tels que des pyramides à base carrée ou pentagonale. C'est par exemple le cas de structures au vanadium ou molybdène décrites dans le cas de POMs à valence mixte, où les métaux ne sont pas dans leur plus haut degré d'oxydation.^{3,4} Les POMs sont des espèces anioniques dont la charge est compensée soit par des protons (forme acide), soit par des contre-ions qui peuvent être de nature différente. En général, la présence de cations alcalins assure une solubilité dans l'eau pour la plupart des POMs. L'échange des cations alcalins par des cations organiques comme le tétrabutylammonium $[\text{TBA}]^+$ permet de les rendre solubles dans les solvants organiques. Outre la solubilité, la nature des contre-cations a une influence non négligeable sur les propriétés physicochimiques des POMs.⁵ Il est notamment possible de former des liquides ioniques en associant les polyoxométallates à des cations organiques (imidazolium et autres).⁶

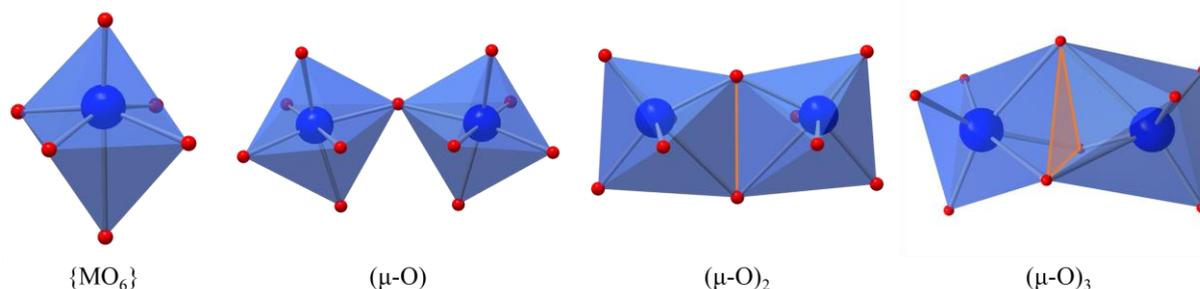


Figure 1.1 Briques de construction des POMs et leur mode d'assemblage par des sommets (μ -O), des arêtes (μ -O)₂ ou des faces (μ -O)₃.

Certains POMs incorporent des hétéroatomes du groupe p -, ou plus rarement d -, du tableau périodique, tels que le phosphore (V), le silicium (IV) ou encore le bore (III). Cette propriété subdivise les POMs en deux grandes catégories : les isopolyoxométallates (isoPOMs), de formule générale $[M_xO_y]^{n-}$, et les hétéropolyoxométallates (hétéropOMs), de formule générale $[X_zM_xO_y]^{n-}$ contenant ces hétéroatomes X. La **Figure 1.2a** présente des exemples d'isoPOMs, dont le Lindqvist $[M_6O_{19}]^{n-}$ constitué d'un assemblage de 6 octaèdres $\{MO_6\}$ reliés entre eux par leurs arêtes. La version étendue du Lindqvist, le décavanadate, est constitué de 10 unités $\{MO_6\}$, tout comme le paratungstate qui rassemble 12 $\{WO_6\}$ liés par leurs arêtes et leurs sommets.

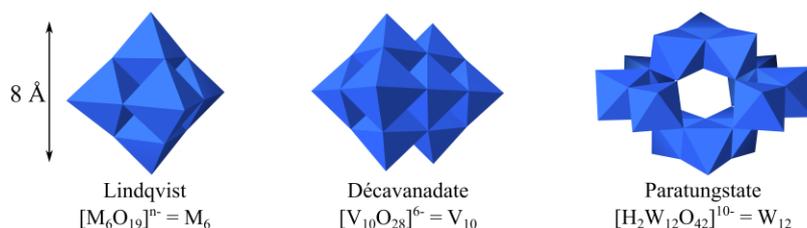
Les POMs présentés **Figure 1.2b** sont des exemples classiques d'hétéropolyoxométallates. Ils se caractérisent tous par la présence d'un ou plusieurs hétéroatomes X au centre d'une cavité tétraédrique ou octaédrique (polyèdre rose). L'Anderson $[XM_6O_{24}]^{n-}$ possède un seul hétéroatome au centre d'une cavité octaédrique, alors que l'anion de Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$, ou encore l'anion de Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$, ont leur(s) hétéroatome(s) dans des sites tétraédriques.

La synthèse des POMs s'effectue dans l'eau par condensation inorganique d'ions métallates, suivant des mécanismes d'olation ou d'oxolation. Elle est donc extrêmement sensible aux conditions de réactions, notamment le pH.⁷ Cette sensibilité est un atout synthétique puisqu'il est possible, en variant le pH, d'effectuer l'hydrolyse partielle d'une ou plusieurs unités $\{MO_x\}$, permettant d'obtenir des POMs à vacance métallique souvent appelés lacunaires, qui offrent une diversité de structure encore plus grande (**Figure 1.2c**). Les atomes d'oxygène ainsi libérés sont nucléophiles ; ils se coordinent à des métaux de transition ou se protonent. Cela confère aux POMs une large gamme de propriétés, applicables notamment en catalyse.⁸ Ainsi, la structure de Keggin peut perdre un à plusieurs centres métalliques, formant des unités telles que $\{XM_{11}\}$ ou $\{XM_9\}$. Ces sous-unités peuvent coordiner des ions métalliques, comme c'est le cas des $[XW_{11}M(H_2O)O_{39}]^{n-}$ ($XW_{11}M$) avec M pouvant entre autres être V, Ti, Fe, Co, Cu, Zr ou Zn. Par exemple, les $PW_{11}Zr$ et $PW_{11}Ti$ sont des catalyseurs de réactions d'oxydation qui montrent de grandes similarités dans leurs mécanismes catalytiques.⁹ Les entités de Keggin trivacants $[XM_9O_{34}]^{n-}$ (XM_9) peuvent servir de ligands polydentates afin de coordiner 2,^{10,11} 4¹² voire 6¹³ métaux de transition, créant la famille appelée communément POMs sandwiches (**Figure 1.2c**). Parmi ceux-ci, le $[(PW_9O_{34})_2Co_4(H_2O)_2]^{9-}$ est constitué de deux unités $\{PW_9\}$ prenant en sandwich 4 ions de cobalt (II).¹² L'incorporation de terres rares au milieu du sandwich est également possible, comme dans les POMs $[Ln(PW_{11}O_{39})_2]^{11-}$. Ces derniers sont constitués de 2 sous-unités $\{PW_{11}\}$ monolacunaires prenant en sandwich un lanthanide, et ont été synthétisés pour la première fois en 1971 par Peacock *et al.*¹⁴ De tels POMs ont de nombreuses propriétés luminescentes, magnétiques ou encore catalytiques.¹⁵

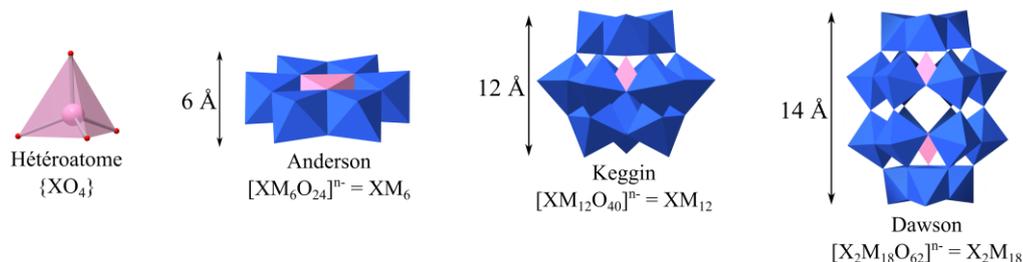
La classe des POMs hybrides organique-inorganique atteint un niveau de complexité supérieur (**Figure 1.2c**). Leur synthèse peut se faire par post-fonctionnalisation de POMs comme des Anderson¹⁶, ou alors par synthèse directe. Ils possèdent des propriétés dans de nombreux domaines, de la catalyse à l'optique non linéaire, voire à la médecine, le ligand organique permettant une meilleure biocompatibilité et pouvant apporter une propriété biologique.¹⁷ Par exemple, le $[\{(PW_9O_{34})Co_3(OH)(H_2O)_2(Ale)\}_2Co]^{14-}$ (Ale = $O_3PC(O)(C_3H_6NH_3)-PO_3$) $\{Co_7Ale_2\}$ est un POM hybride de type sandwich contenant 7 sites cobalt stabilisés par des ligands biphosphonates de type alendronate (Ale).¹⁸ Ce POM possède des propriétés de molécule aimant.

Enfin, il existe une dernière famille de polyoxométallates : celle des POMs géants. Ils étendent les limites de la chimie inorganique moléculaire à l'échelle mésoscopique, avec des tailles de cluster pouvant atteindre plusieurs dizaines d'Angström, comme le « Blue Lemon » contenant 368 atomes de Molybdène et mesurant près de 5,4 nm de long.⁴

a) Isopolyoxométallates

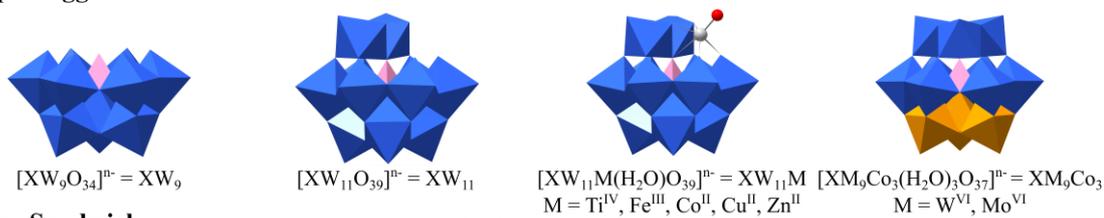


b) Hétéropolyoxométallates

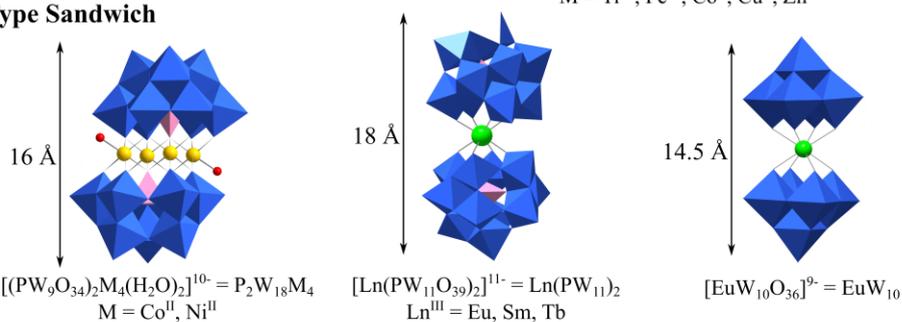


c) POMs lacunaires et substitués

Type Keggin



Type Sandwich



Type Hybride

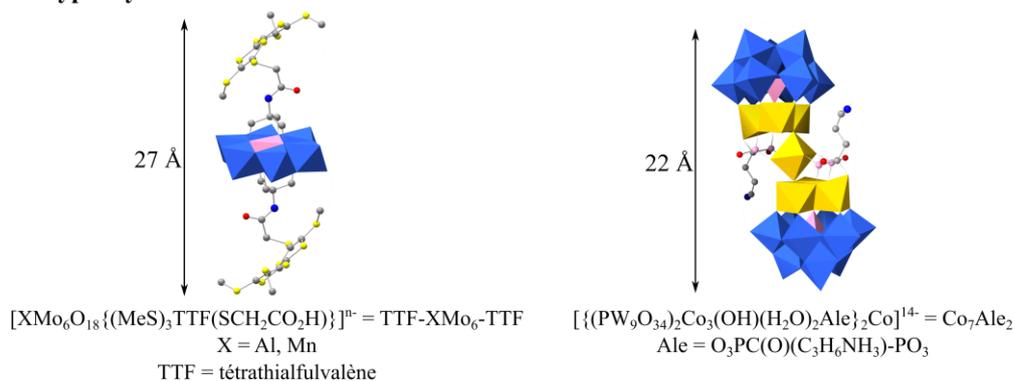


Figure 1.2 Tableau présentant les structures en polyèdre des a) IsoPOMs ; b) HétéropOMs ; c) POMs lacunaires et substitués de type Keggin, type sandwich et type hybride.

1.2. Les POMs vus par la chimie théorique

Ces dernières décennies, la chimie théorique est devenue un outil essentiel pour la rationalisation de résultats expérimentaux, ou encore pour la compréhension des propriétés moléculaires résultant de la structure électronique. Rappelons que si les expériences bénéficient grandement d'un appui théorique, la théorie nécessite en retour un appui expérimental solide pour permettre la validation des modèles employés. Pour ces raisons, la synergie entre les expériences et la théorie est devenue un cadre de travail standard dans les laboratoires, et la chimie des POMs n'y fait pas défaut. Dans cette sous-section, nous retracerons l'histoire de la chimie théorique autour des polyoxométallates.

L'apport de la chimie théorique dans le domaine des POMs n'est pas récent, malgré la grande taille des systèmes, entraînant des coûts computationnels importants. Taketa *et al.* ont été les premiers, au milieu des années 1980, à publier des études théoriques sur des POMs de type Keggin.^{19,20} Ils se sont intéressés en particulier à la structure électronique du dodécaphosphomolybdate $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ afin d'élucider le mécanisme de réduction du POM à la lumière d'expériences en spectroscopie infrarouge. En utilisant la méthode (semi-empirique) du potentiel modèle $X\alpha$,²¹ ils ont démontré que l'HOMO du système est condensée sur les orbitales $2p$ des atomes d'oxygène pontants alors que la LUMO correspond à des orbitales antiliantes $\pi^*_{\text{Mo=O}}$ combinant des électrons provenant de la $2p$ des atomes d'oxygène pontants et des $4d$ des atomes de molybdène. Ces premiers résultats ont pu être étendus à d'autres POMs du même type et sont encore valides de nos jours. Par la suite, de nombreuses études semi-empiriques ont été conduites afin de comprendre les effets relatifs de stabilité entre différents POMs de la même famille²²⁻²⁵, ou encore le mode de coordination du Cu^{II} par un Keggin²⁶ lacunaire, voire même la localisation des électrons dans des POMs réduits.²⁷ Les premières études mécanistiques semi-empiriques impliquant des POMs ont été publiées dans les années 1990, elles ont étudié l'effet du PW_{12} comme catalyseur de la photodimérisation d'alcanes et d'alcènes.^{28,29}

L'essor des techniques de calcul quantique a amené son lot de publications dans les années 1990. Notamment, le groupe de Marc Bénard à Strasbourg a produit une analyse complète des structures électronique de polyoxovanadates. La première structure sur laquelle ils ont travaillé est celle du décavanadate $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$.^{30,31} La fonction d'onde de Hartree-Fock leur a permis d'étudier la basicité relative des atomes d'oxygène *via* l'analyse de la distribution des potentiels électrostatiques moléculaires (ESP) et du laplacien de la densité de charge. À partir de ces études, ils ont publié des analyses sur des POMs plus complexes tels que le $[\text{V}_{12}\text{O}_{32}]^{4-}$, qui possède une structure concave (**Figure 1.3a**). Ils se sont intéressés à la capacité de ce POM à se complexer avec des ligands organiques (H, CH_3 , C_6H_5 , HCN),^{32,33} et ont notamment déterminé deux domaines de stabilité du cyanure d'hydrogène HCN dans le POM suivant l'orientation de celui-ci : soit l'azote vers l'intérieur à $\theta = 0^\circ$, soit vers l'extérieur à $\theta = 180^\circ$ (**Figure 1.3b**).

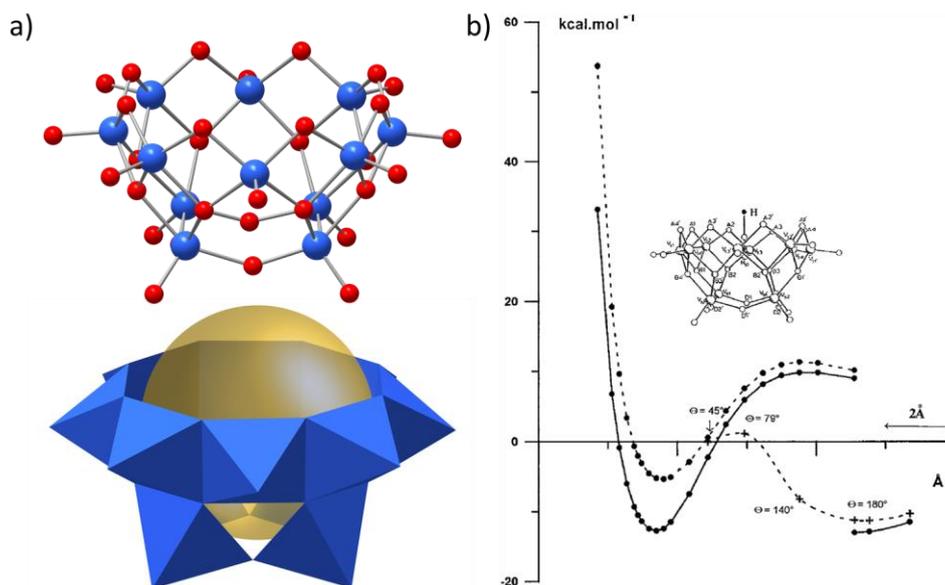


Figure 1.3 a) Structure concave du $[V_{12}O_{32}]^{4-}$, la sphère en jaune représente la zone propice à l'adsorption de petites molécules ; b) Profil d'adsorption d'une molécule de cyanure d'hydrogène HCN au sein du $[V_{12}O_{32}]^{4-}$ reproduit à partir de la référence.³³

L'augmentation des capacités de calcul et le développement des techniques post-HF a totalement changé le paysage de la chimie théorique. Malgré cela, la littérature dans le domaine des POMs s'est peu développée, comparé à d'autres domaines. Cela vient en partie de problèmes intrinsèques aux systèmes : les POMs sont des espèces anioniques composées de nombreux métaux de transition et ils présentent des structures variables, souvent avec des électrons non-appariés (open-shell). Par conséquent, le coût de calcul reste extrêmement élevé du fait de la quantité d'électrons. Dans leur article de revue de 2003, Poblet *et al.* ont appelé au développement du domaine en insistant sur la nécessité de se tourner vers des études DFT implémentant les effets implicites de solvants.³⁴ En effet, jusqu'en 2003, toutes les études étaient effectuées en phase gaz. Lorsque le solvant est implicite, les calculs en phase liquide non seulement réduisent le coût computationnel, mais permettent aussi d'obtenir des données fiables sur ces larges systèmes anioniques.^{35,36} Ces deux dernières décennies, une enquête approfondie de la chimie des POMs a été effectuée aux moyens de la DFT et des modèles de solvation implicite. Des études sur la structure électronique,³⁷⁻⁴² les propriétés redox^{41,43,44} ou acido-basiques,⁴⁵⁻⁴⁷ les propriétés spectroscopiques : IR,^{48,49} UV-Vis,^{37,42,50} RMN⁵¹⁻⁵³ ou encore le magnétisme^{40,42} et la réactivité^{46,47,54-56} des POMs ont été menées. Poblet *et al.* ont résumé dans deux articles de revue, en 2011 et 2012, les avancées effectuées dans le domaine.^{57,58} Xavier Lopez, de la même équipe, a proposé en 2017 un article complet sur les effets de protonation, composition et isomérisation sur les propriétés redox des POMs.⁵⁹

Il est intéressant de noter que d'un point de vue théorique, les POMs classiques sont souvent assimilés à un fragment ionique encapsulé dans une cage d'oxyde métallique neutre. Dans le cas du PW_{12} nous pouvons trouver une notation sous la forme $[PO_4]^{3-}@W_{12}O_{36}$ (@ signifiant « encapsulé dans »).⁵⁹ Cette interprétation permet notamment de discriminer certaines propriétés physico-chimiques des POMs. Notamment, l'effet de changement de l'hétéroatome est largement plus impactant sur la structure électronique que la nature de l'oxyde métallique.⁵⁹ Par exemple, l'isomère β de l'anion de Keggin (dont nous parlerons plus tard) est privilégié par rapport à l'isomère α lorsque la charge du fragment ionique augmente en fonction de la nature de l'hétéroatome et de l'état réduit ou oxydé du

POM ($[\text{SiO}_4]^{8-} > [\text{PO}_4]^{7-} > [\text{AlO}_4]^{5-} > [\text{GaO}_4]^{5-} > [\text{PO}_4]^{3-} @\text{M}_{12}\text{O}_{36}$, $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$), sans influence majoritaire de la nature du métal.⁶⁰

L'utilisation de la très connue fonctionnelle hybride B3LYP,⁶¹ composée de la fonction de corrélation à trois paramètres de Becke⁶² et de la fonction d'échange de Lee, Yang et Parr⁶³ combinée à un modèle de solvant implicite, est souvent la méthode de choix en DFT pour les POMs. Elle permet d'obtenir des géométries précises ainsi que des données énergétiques cohérentes avec des résultats expérimentaux, notamment en réactivité.

Durant cette thèse, des calculs d'optimisation de géométrie et de structure électronique des POMs ont apporté des données clés dans la résolution des problèmes auxquels les projets de POM@MOFs nous ont confrontés.

1.3. Applications des POMs en catalyse

De toutes les applications que peuvent avoir les POMs, en biologie,^{64,65} magnétisme⁶⁶ ou stockage d'énergie,^{67,68} la catalyse n'est pas des moindres (**Figure 1.4**).^{8,67,69,70} En effet, comme expliqué plus haut, les POMs sont constitués de nombreux centres métalliques à haut degré d'oxydation. Selon la classification de Pope,⁷¹ les POMs de type I – dont les octaèdres constitutifs possèdent un seul atome d'oxygène terminal – ne subissent pas de changements structuraux majeurs lorsqu'ils sont réduits, et leur réduction est donc réversible. Ils ont donc été largement utilisés en catalyse et sont considérés comme de véritables réservoirs d'électrons et de protons, puisqu'ils peuvent subir des réductions multiples et complètement réversibles souvent associées à des transferts de protons. Par conséquent, ils sont d'excellents catalyseurs rédox et acido-basique. De nombreux POMs de ce type, en particulier de la famille des POMs sandwich, se sont révélés être de bons catalyseurs de la réaction d'oxydation de l'eau.^{72,73} Quant aux POMs de type II – dont les octaèdres constitutifs possèdent 2 atomes d'oxygènes terminaux – ils subissent des changements structuraux irréversibles lorsqu'ils sont réduits, et sont souvent moins adaptés aux applications catalytiques rédox, bien que quelques exemples existent.^{74,75}

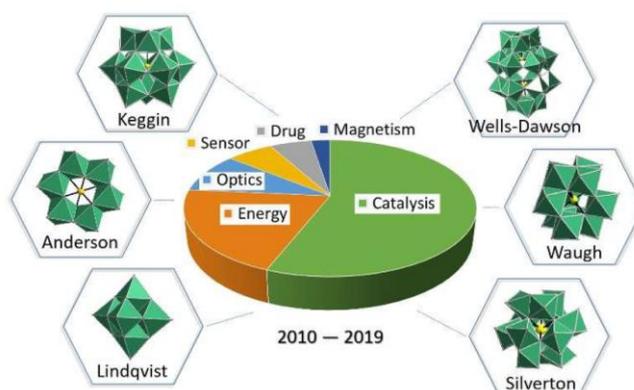


Figure 1.4 Répartition des domaines d'applications des polyoxométallates sur la période 2010-2019 reproduit à partir de la référence.⁶⁹

En 2008 deux équipes ont publié simultanément leurs études sur un POM sandwich contenant du ruthénium $[\text{Ru}_4(\mu\text{-O})_4(\mu\text{-OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]^{10-}$ $\{\text{Ru}_4\}$. Sartorel *et al.* ont utilisé des sels de césium (Cs_{10}POM) ou de lithium (Li_{10}POM), et ont montré qu'en présence de cérium $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ sacrificiel, le POM oxyde l'eau avec un turn-over number (TON) – nombre de moles de substrat qu'une mole de catalyseur peut convertir avant sa désactivation – maximal de 488.⁷⁶ Le groupe de Hill a quant

à lui synthétisé et testé un sel mixte de rubidium et de potassium $\text{Rb}_8\text{K}_2\text{POM}$. Le catalyseur est stable dans les conditions de catalyse à $\text{pH} = 7$ dans l'eau, et présente un TON de 18 lorsqu'il est utilisé seul. Son couplage avec le très connu $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (noté par la suite $\text{Ru}(\text{bpy})_3$) montre un effet co-catalytique amenant le TON à 120.⁷⁷ Les POMs sandwichs $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{XW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{V}$ désignés par $\text{X}_2\text{W}_{18}\text{Co}_4$) (**Figure 1.5a**), ont également été étudiés par le groupe de Hill pour la même réaction en 2014.⁷⁸ Les auteurs ont montré que la version au vanadium produit deux fois plus de dioxygène que celle au phosphore dans les mêmes conditions de réaction (**Figure 1.5b**). L'analyse par DFT de la structure électronique des systèmes $\text{V}_2\text{W}_{18}\text{Co}_4$ et $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Co}_4$ a révélé la contribution des orbitales d du vanadium dans la LUMO du système, alors qu'aucune contribution des orbitales du phosphore n'est détectable dans les orbitales frontières de l'homologue. Les auteurs se sont appuyés sur ces données pour expliquer l'exceptionnelle activité catalytique du $\text{V}_2\text{W}_{18}\text{Co}_4$ par rapport au $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Co}_4$, ce premier présentant une turn-over frequency (TON par unité de temps, TOF) supérieur à 1000 s^{-1} .

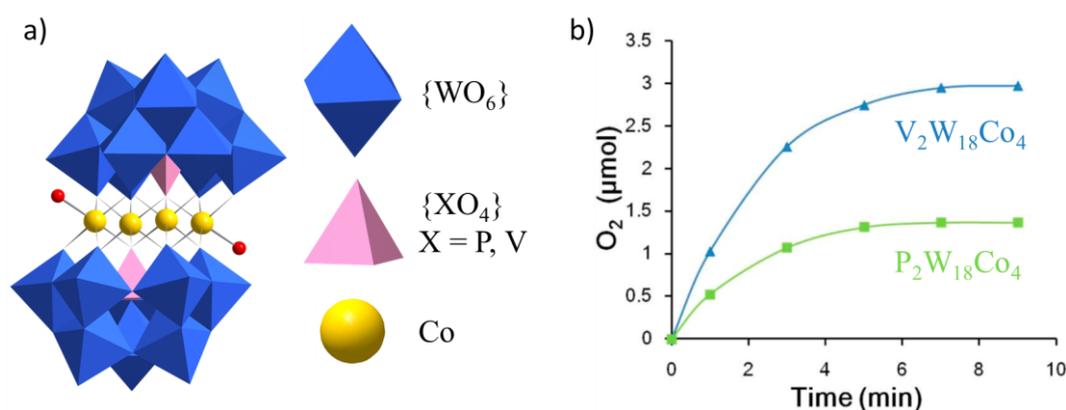


Figure 1.5 a) Structure du $[\text{Co}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{XW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ ($\text{X} = \text{P}, \text{V}$) ; b) Production de dioxygène en fonction du temps pour les deux systèmes au vanadium et phosphore. Figure adaptée de la référence.⁷⁸

Le même groupe a montré que les homologues $[\text{Mn}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{VW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ et $[\text{Ni}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ sont quant à eux capables d'effectuer la réduction de l'eau en dihydrogène.^{79,80} D'autres POMs effectuant la réduction de l'eau ont par la suite été découverts, comme le $[\text{Ni}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3\text{P}_2\text{W}_{16}\text{O}_{59}]^{9-}$ $\{\text{Ni}_3\}$ par Guo *et al.* qui s'apparente plutôt à un Dawson trisubstitué.⁸¹

De très nombreuses applications des POMs en catalyse sont possibles, concernant des réactions intéressantes pour la conversion d'énergie, et nous avons pu montrer comment de légères modifications de composition peuvent grandement influencer les types de réactions catalysées par ces POMs. A ce jour, il n'existe à notre connaissance qu'un nombre limité de polyoxométallates capables de catalyser la réduction du dioxyde de carbone (CO_2R) en photocatalyse ou électrocatalyse.^{8,70} Cela provient certainement, d'un côté, du fait que l'interaction entre le CO_2 et la surface oxydée des POMs n'est pas électrostatiquement favorable,⁸² et de l'autre, que leurs potentiels d'oxydo-réduction ne sont pas suffisamment élevés pour le réduire.⁸³ En 1998, Szczepankiewicz *et al.* avaient déjà suggéré l'utilisation de substituants métalliques possédant des ligands à faible énergie de coordination (ligands H_2O) pour faciliter cette interaction.⁸⁴ En 2001, Hiskia *et al.* ont comparé les niveaux rédox de plusieurs POMs entre eux et avec deux semi-conducteurs WO_3 et TiO_2 , montrant que les états excités des POMs peuvent rarement atteindre des potentiels réducteurs suffisant même pour réduire les protons.⁸³ Cependant, bien avant cela, en 1990, Yamase *et al.* avaient présenté l'activité de photo-réduction du CO_2 du POM de

type Keggin $PW_{10}Ti_2$ sous lumière UV-visible. Ils avaient utilisé le méthanol comme donneur sacrificiel et montré la réduction à 8 protons et 8 électrons du CO_2 en CH_4 par le POM.⁸⁵

Enfin, quelques publications ont présenté des catalyseurs de CO_2R impliquant les POMs comme co-catalyseurs. Ces POMs y sont présentés comme ayant un rôle de relai de protons ou d'électrons, avec un impact non négligeable sur l'activité catalytique. Ettetdgui *et al.* ont étudié en 2011 un catalyseur bifonctionnel constitué d'un complexe de rhénium $[Re^I(L)(CO)_3(MeCN)]^+$ et du POM Keggin (désigné par $MHPW_{12}$ dans l'article) reliés par un ligand phénantroline fonctionnalisé par un éther couronne (L = 5,6-(15-crown-5)-1,10-phenanthroline ; M = Na^+ , H_3O^+) (**Figure 1.6a**). Ce photocatalyseur réduit le dioxyde de carbone en CO sous lumière UV.⁸⁶ En 2016, Ci *et al.* ont exploré théoriquement le rôle de chaque composant du système. Ils ont identifié le site de réduction sur le rhénium, le POM jouant quant à lui le rôle de photosensibilisateur, réservoir à électrons et donneur d'électrons (**Figure 1.6b**).⁸⁷

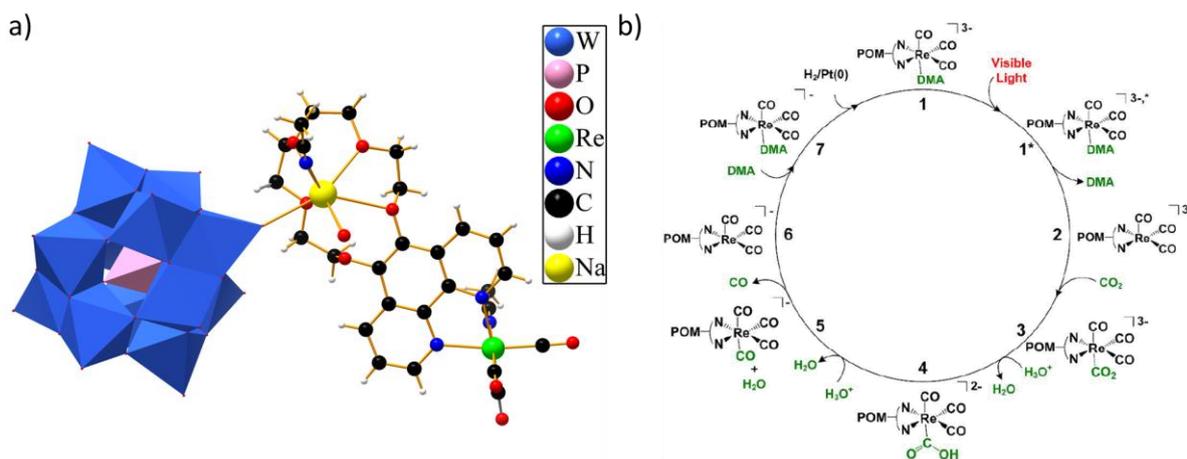


Figure 1.6 a) Système bifonctionnel $[Re^I(L)-(CO)_3(MeCN)][MHPW_{12}]$ reproduit à partir de la structure cristallographique de la référence⁸⁶ ; b) Mécanisme de réduction du CO_2 par le système résolu en DFT : le POM joue le rôle de photosensibilisateur et de réservoir à électrons. Figure reproduite à partir de la référence.⁸⁷

Cette dernière approche de co-catalyse est celle qui a été étudiée durant cette thèse. C'est d'ailleurs le $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ qui a été exclusivement utilisé, du fait de sa robustesse, de sa stabilité, mais aussi de la quantité de littérature disponible à son sujet. Nous prendrons le temps de le décrire plus en détail avant de terminer cette section sur les polyoxométallates.

1.4. Le PW_{12} : un cas d'école qui n'a pas fini de révéler ses secrets.

Le $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$, qu'on désignera la plupart du temps par PW_{12} , possède une structure de type Keggin. Il est constitué de 4 unités $\{W_3O_{13}\}$ entourant un tétraèdre $\{PO_4\}$ (**Figure 1.7a**). Les unités $\{W_3O_{13}\}$, appelés trimères, sont constituées de trois octaèdres $\{WO_6\}$ reliés entre eux par des oxygènes de type $(\mu-O)_2$. Ces trimères se connectent autour de l'hétéroatome *via* des oxygènes $(\mu-O)$. Il existe donc 4 types d'atomes d'oxygène au sein du PW_{12} : les oxygènes terminaux $W=O$, les oxygènes pontant des jonctions $(\mu-O)_2$ à l'intérieur d'un trimère désignés par $W-O_a-W$, ceux pontant des jonctions $(\mu-O)$ désignés par $W-O_b-W$ et enfin les oxygènes centraux reliés à l'hétéroatome $P-O_p$. L'anion de Keggin possède 5 isomères α , β , γ , δ et ϵ , qui diffèrent suivant le nombre de rotations de 60° qu'effectuent ses groupements métalliques (**Figure 1.7b**). Les deux isomères les plus abondants dans la littérature sont le α et le β , les autres étant moins stables.

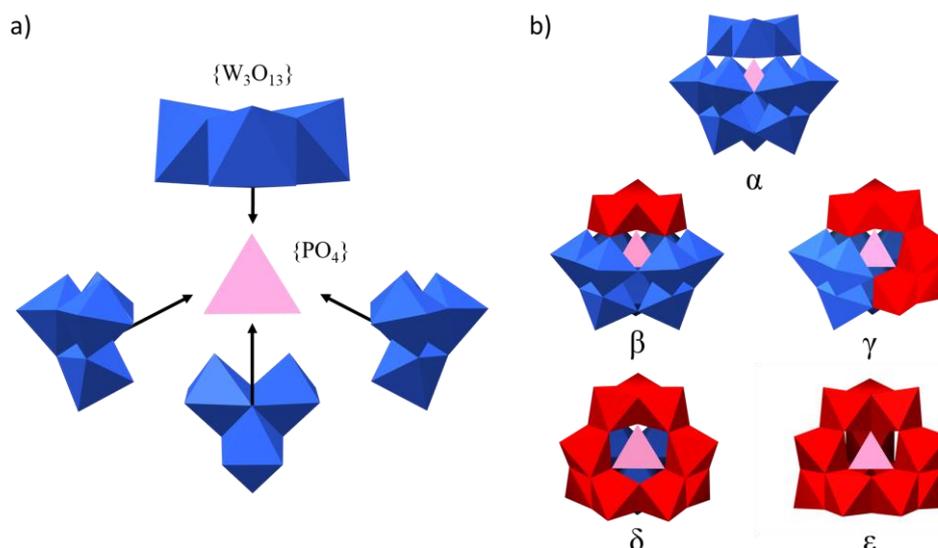


Figure 1.7 a) Vue éclatée du $[\alpha\text{-PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$; b) Structures de 5 isomères du Keggin, les trimères en rouge ont subi une rotation de 60° .

La synthèse du PW_{12} s'effectue par réaction en milieu très acide entre des ions tungstates basiques et de l'acide phosphorique. PW_{12} est la plupart du temps synthétisé comme polyacide H_3PW_{12} : dans ce cas, ses protons sont des acides de Brønsted très forts. Le H_3PW_{12} est d'ailleurs l'acide le plus fort par rapport à ses homologues $\text{H}_3\text{SiW}_{12}$ et $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$.⁸⁸ Il existe un débat dans la communauté scientifique quant à l'emplacement des protons sur la structure H_3PW_{12} . Des analyses de RMN ^{17}O tendent à montrer que les protons se situent sur les atomes d'oxygène terminaux⁸⁹ alors que des analyses infrarouge⁹⁰, cristallographiques⁹¹ et théoriques⁹² ont tendance à les situer sur les atomes d'oxygène pontants. Bardin *et al.* ont effectué une étude poussée utilisant des réactions de sonde catalytique, de la microcalorimétrie d'adsorption d'ammoniac ainsi que des calculs DFT suggérant que le positionnement préférentiel des protons est sur les atomes d'oxygène pontants,⁸⁸ mais le débat n'est pas encore clos.^{93,94} Ce dernier point s'est révélé primordial lors de la création des systèmes modèles pour nos calculs DFT, en particulier pour les études structurales. Nous y reviendrons au chapitre 2.

Il est également possible de trouver le PW_{12} sous forme de sel alcalin (K_3PW_{12} , $\text{Na}_3\text{PW}_{12}$). Un échange de cations post-synthèse pour des sels d'alkylammonium, typiquement le tétrabutylammonium (TBA), permet de le rendre soluble dans les solvants organiques comme le DMF. Cet échange se fait simplement par ajout goutte à goutte d'une solution de POM dans une solution concentrée de TBA^+ . Le $\text{TBA}_3\text{PW}_{12}$ résultant précipite immédiatement et se récupère par filtration. Le nombre de contre-ions est confirmé par analyse thermogravimétrique.

En général, les analyses par spectroscopie infrarouge (IR) et RMN ^{31}P suffisent à caractériser ce POM. En IR, le PW_{12} présente 4 bandes intenses à 1080 cm^{-1} , $990\text{-}985\text{ cm}^{-1}$, $855\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ et $800\text{-}795\text{ cm}^{-1}$, elles correspondent respectivement aux modes de vibrations $\nu(\text{P-O})$, $\nu(\text{W=O})$ terminaux, $\nu(\text{W-O}_b\text{-W})$ entre les octaèdres partageant un sommet et $\nu(\text{W-O}_a\text{-W})$ entre les octaèdres partageant une arête (**Figure 1.8a**).^{95,96} Du fait de leur grande intensité et de leur nombre d'onde faible, ces bandes sont souvent les premières à apporter la confirmation de l'immobilisation du POM dans la matrice d'un MOF. En RMN, le PW_{12} possède un seul atome de phosphore, qui a un déplacement chimique entre -14 et -15 ppm suivant le solvant utilisé (**Figure 1.8b**).⁹⁷ Ce signal caractéristique permet également d'identifier facilement la présence du POM, en particulier après son immobilisation dans un MOF.

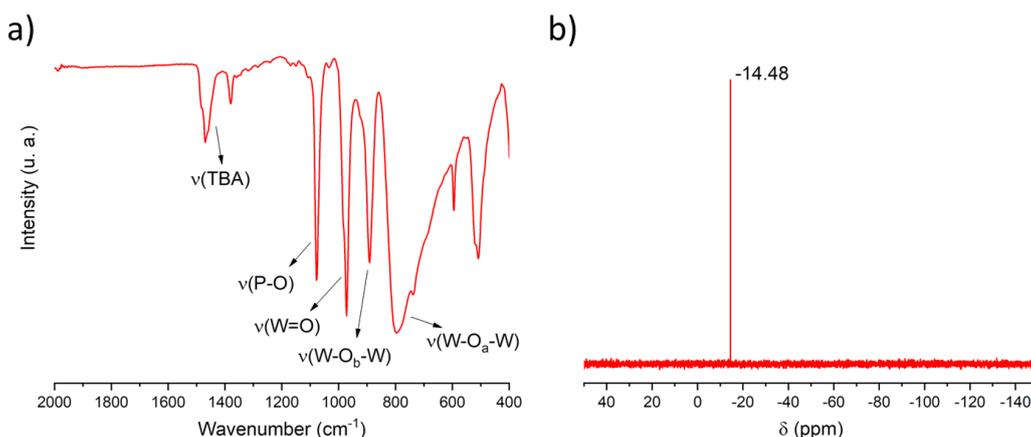


Figure 1.8 a) Spectre infrarouge du $\text{TBA}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ présentant les 4 bandes caractéristiques du POM à 1080 cm^{-1} , $1000\text{-}960\text{ cm}^{-1}$, $890\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ et $800\text{-}760\text{ cm}^{-1}$; b) RMN ^{31}P du H_3PW_{12} dans le D_2O .

Les propriétés d'oxydoréduction des anions de Keggin sont dépendantes de la nature de l'hétéroatome interne : plus l'hétéroatome est petit, plus il est difficile de réduire le POM. Cela provient du fait que la taille de l'hétéroatome contrôle la taille du POM et ainsi la densité de charge répartie sur la cage.⁵⁹ Comme indiqué plus haut, la DFT permet de décrire correctement les propriétés redox des POMs. En 2016, Wu *et al.* ont effectué une série d'essais d'une trentaine de fonctionnelles de tout type (meta-GGA, hybrides, hybride-meta-GGA, long-range-corrected, doubles hybrides) pour déterminer celles qui décrivent le mieux les niveaux électroniques du $\text{Na}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$; ils ont démontré que les fonctionnelles hybrides sont les mieux adaptées à l'exercice. Notamment, B3LYP, B3PW91 et PBE0 calculent un niveau HOMO très proche de l'expérience, la LUMO étant encore surestimée. La LUMO est décrite assez précisément par B3P86, et l'erreur moyenne est globalement moindre pour cette dernière, que les auteurs classent comme la meilleure pour ce type de calculs.⁹⁸

Le PW_{12} a été utilisé dans de très nombreuses applications.⁹⁹ Ses propriétés redox ont été exploitées pour l'époxidation d'oléfines avec du H_2O_2 .¹⁰⁰ Il participe également à de nombreuses réactions en catalyse acide, sous forme de polyacide $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$. Sous cette forme et en milieu anhydre, ses protons peuvent approximer des propriétés de superacide (dont l'acidité est supérieure à celle de l'acide sulfurique 100% pur).⁹³ Il a par exemple été utilisé dans des alkylations de Friedel-Crafts dans l'eau.¹⁰¹ Le PW_{12} sert également de base pour la construction de matériaux fonctionnels, il a été utilisé en tant que supercondensateur lorsqu'il est déposé sur du rGO (reduced graphene oxide),¹⁰² dans des batteries type Li-ion combiné avec de la polyaniline et déposé sur du graphène,¹⁰³ comme catalyseur de la réaction de réduction de l'oxygène combiné à des nanoparticules d'or.¹⁰⁴

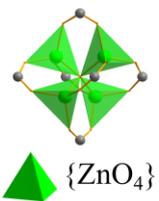
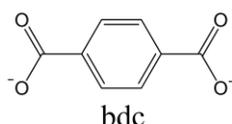
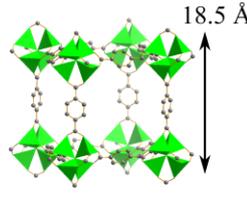
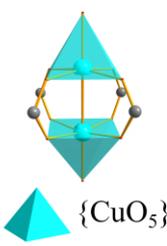
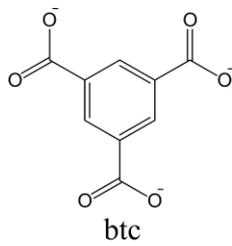
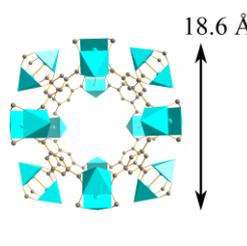
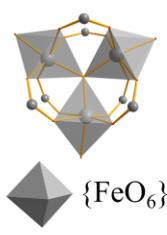
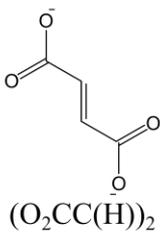
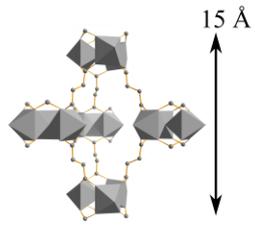
Nous avons pu donner ici une vue d'ensemble sur la chimie des polyoxométallates. Nous avons décrit leurs structures et parcouru l'histoire des études théoriques qui ont pu être menées. Les propriétés des POMs ont été évoquées, notamment les applications de ceux-ci en catalyse, puis nous avons pris le temps de décrire un POM en particulier : le PW_{12} , qui a été le POM exclusivement utilisé durant cette thèse.

2. Généralités sur les Metal-Organic Frameworks

Les Polymères de Coordination Poreux (*Porous Coordination Network*, PCN) tout comme les *Metal-Organic Frameworks* (MOFs) sont des solides cristallins poreux. Ils constituent une famille de matériaux hybrides organiques-inorganiques construits par la coordination d'ions métalliques ou d'oxoclusters métalliques avec des ligands organiques polydentates. La grande diversité de métaux et de ligands alimente une banque considérable de MOFs. De plus, chaque combinaison métal-ligand n'amène pas à une seule structure, mais souvent à plusieurs phases cristallines. Pour faciliter la discussion scientifique, les MOFs ont une nomenclature spécifique : ils sont nommés par un acronyme, un tiret et une série de chiffres. À part quelques exceptions, comme par exemple le ZIF-8 (*Zeolitic imidazolate Framework*) ou le MOF-5, l'acronyme désigne le lieu où le MOF a été découvert et les chiffres sont un classement interne au lieu. Par exemple, le MOF UiO-67, que nous étudierons au chapitre 2, est le 67^e MOF découvert à l'Université d'Oslo (UiO = *Universitatet i Oslo*), le HKUST-1 est le premier MOF découvert à l'Université des sciences et technologie de Hong-Kong (HKUST = *Hong Kong University of Science and Technology*), ou encore le MIL-101 est le 101^e MOF découvert à l'Institut Lavoisier de Versailles (MIL = Matériaux de l'Institut Lavoisier). Dans cette section, nous ferons un point sur la structure des MOFs, puis nous nous intéresserons à leurs applications. Enfin, nous décrirons plus précisément la famille des MOFs à base de zirconium, d'intérêt particulier pour cette thèse.

2.1. Structure des MOFs

Le premier MOF a été synthétisé à la fin des années 1980 par Hoskins *et al.*¹⁰⁵ Les auteurs ont montré qu'il est possible de construire un polymère infini et tridimensionnel par assemblage de ligands 4,4,4,4-tétracyano-tétraphénylméthane entourant des ions cuivre, formant ainsi des tétraèdres {CuN₄}. Cette structure possède une topologie similaire à celle du diamant, et un volume poreux pouvant atteindre 700 Å³. Depuis, de très nombreuses structures ont été découvertes. Les MOFs présentent un très grand intérêt du fait de leur versatilité de synthèse, leur haute porosité et grand volume de pores pouvant atteindre jusqu'à 90% de leur volume total, mais également de leur grande surface spécifique (plusieurs milliers de m².g⁻¹) et de leur grande stabilité thermique (250-500 °C). De nos jours, les ligands carboxylates sont majoritairement utilisés pour leur facilité de synthèse et leur grande capacité de coordination aux nœuds métalliques.¹⁰⁶ De manière générale, la synthèse des MOFs nécessite souvent les mêmes composants : un sel du métal précurseur du nœud inorganique, le ligand organique et un modérateur de croissance cristalline. Le modérateur est une petite molécule organique possédant souvent un groupement fonctionnel similaire à ceux du ligand organique, et qui a pour rôle de réguler la nucléation et la croissance cristalline. Il existe une grande variété de protocoles de synthèse des MOFs, allant de la synthèse solvothermale aux méthodes sol-gel en passant par la synthèse micro-onde, voire même ultrasonique, et de nombreux articles de revue les décrivent.¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ D'ailleurs, la tendance actuelle concernant la synthèse des MOFs est plutôt à des méthodes douces issues de la chimie verte.¹¹⁰ Nous présentons ici trois MOFs illustrant la diversité structurale pouvant être obtenues : le MOF-5,¹¹¹ le HKUST-1¹¹² et le MIL-88,¹¹³ tous trois présentant des nœuds, ligands et topologies différentes (**Figure 1.9**).

| Acronyme | Formule brute | Noeud Metallique | Ligand | Structure |
|----------|--|--|---|---|
| MOF-5 | $[Zn_4O(bdc)_3]$ |  {ZnO ₄ } |  bdc |  18.5 Å |
| HKUST-1 | $[Cu_3(btc)_2L_3]$ L = H ₂ O |  {CuO ₅ } |  btc |  18.6 Å |
| MIL-88 | $[Fe_3OL_3((O_2CC(H))_2)_3]$ L = CH ₃ OH |  {FeO ₆ } |  (O ₂ CC(H)) ₂ |  15 Å |

bdc = 1,4-benzène-dicarboxylate ; btc = 1,3,5-benzène-tricarboxylate

Figure 1.9 Nom, formule brute, constituants et structure de 3 MOFs.

Le MOF-5, synthétisé pour la première fois en 1999 par Yaghi *et al.*, est composé d'oxoclusters de zinc reliés entre eux par des ligands 1,4-benzène-dicarboxylate (bdc). Ce MOF possède une maille cubique avec des pores pouvant contenir une sphère de 18.5 Å de diamètre. Il conserve sa cristallinité même lorsqu'exposé à l'air à 300 °C pendant 24 h.¹¹¹ Le HKUST-1, également désigné sous le nom Cu-BTC dans la littérature, fait partie des MOFs les plus anciens. Synthétisé en 1999 par Chui *et al.*, il est composé d'unités {CuO₅} dimériques connectées par les groupes carboxylates des ligands btc. Des ligands aqua viennent compléter la sphère de coordination des ions Cu^{II} en position axiale. Ce MOF présente des cages hexagonales de 18.6 Å de diamètre avec des ouvertures de 13 Å. La labilité des ligands aqua permet leur substitution facile par d'autres ligands type pyridine.¹¹² Enfin, le MIL-88 est constitué de trimères d'octaèdres de fer connectés par des ligands fumarates. Des molécules de méthanol complètent la sphère de coordination octaédrique des ions Fe^{III} en position axiale. Il présente une flexibilité remarquable puisque ses pores peuvent s'étendre jusqu'à 50% de leur volume initial lorsqu'ils sont remplis de méthanol.^{114,115} Cette propriété dite « de respiration (breathing) » est commune à de nombreux MOFs.¹¹⁶

2.2. Applications des MOFs

L'intérêt des MOFs provient de la variabilité de porosité et des fonctions chimiques des ligands organiques, mais aussi des nœuds inorganiques. L'immobilisation de ligands organiques dans les structures poreuses ne supprime pas leurs propriétés, mais peut au contraire les accroître par effet de concentration. Par exemple, nous verrons à la sous-section suivante que les propriétés photosensibilisatrices des porphyrines sont conservées dans les MOF, ou que le ligand peut également porter une fonction catalytique qui sera alors hétérogénéisé dans la matrice. De ce fait, les MOFs sont

utilisés dans un grand nombre de domaines. Ils peuvent par exemple être conçus pour servir dans des colonnes de séparation de molécules organiques d'intérêt dans le domaine pharmaceutique.¹¹⁷ Les MOFs aux propriétés conductrices sont impliqués dans la création de supercondensateurs,^{118,119} de batteries Li-ion,¹¹⁹ ou dans des détecteurs électrochimiques.^{119,120} Les MOFs luminescents peuvent servir de détecteurs d'ions métalliques.¹²¹ Leur porosité et flexibilité peuvent être exploitées dans le domaine de séparation et stockage de gaz : CO₂,^{122,123} H₂¹²⁴ et d'autres gaz.^{125,126} Ils sont énormément utilisés en catalyse,¹²⁷ photocatalyse,¹²⁸ électrocatalyse,¹¹⁹ ou encore pour la dégradation de polluants.^{129,130} En particulier, la capture, voire la réduction photo- ou électro-catalytique du CO₂, est un enjeu majeur du design de MOFs.^{122,123,131} Pour preuve, sur les deux premiers mois de 2021 seulement, nous avons pu déjà compter 4 articles de revue utilisant les termes « MOF » et « CO₂ reduction » dans leur titre.^{132–135} Puisque la sous-section suivante est dédiée aux MOFs zirconium et que nous présenterons leur utilisation en réduction du CO₂, donnons ici quelques exemples d'autres MOFs capables d'effectuer cette réaction.

En 2012, Fu *et al.* ont démontré que la fonctionnalisation des ligands bdc par un groupement amine du MOF au titane MIL-125 (**Figure 1.10a**) permet la réduction du CO₂ en formiate sous lumière visible en présence de triéthanolamine (TEOA) comme donneur de protons et d'électrons.¹³⁶ Le NH₂-MIL-125 ainsi obtenu produit 8.14 mmol de formiate après 10 h, sans dégradation significative du matériau. Le mécanisme proposé par le groupe (**Figure 1.10b**) suggère qu'après photoexcitation du système, les électrons sont transférés aux centres Ti⁴⁺ *via* une LMCT (*Ligand-to-Metal Charge Transfer*) formant des entités Ti³⁺, détectées en RPE,¹³⁷ qui réduisent le CO₂ en formiate. Le ligand organique regagne un électron grâce au TEOA.

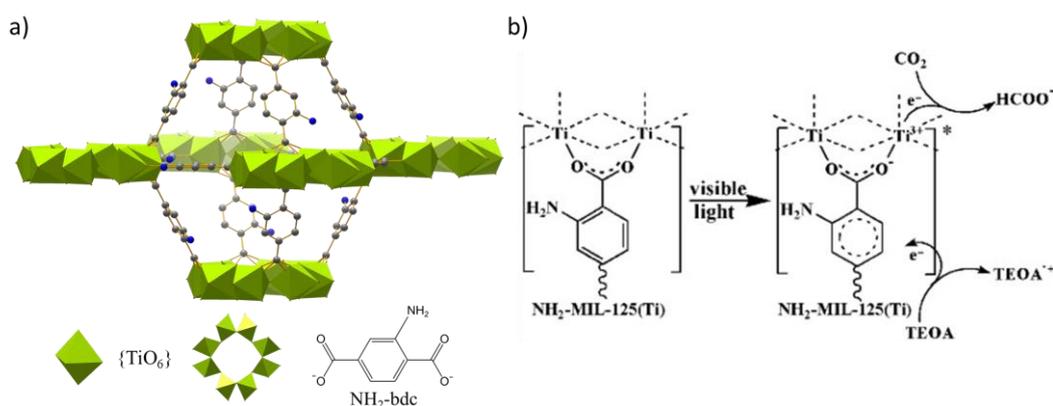


Figure 1.10 a) Structure et constituants du NH₂-MIL-125 ; b) Mécanisme proposé de photoréduction du CO₂ par le NH₂-MIL-125, reproduit à partir de la référence.¹³⁶

Wang *et al.* ont testé 3 MOFs au fer de la série des MILs : MIL-101(Fe), MIL-53(Fe) et MIL-88(Fe).¹³⁸ Ces matériaux présentent tous un ligand bdc mais ont des structures cristallines différentes. Les auteurs ont notamment montré que dans ces cas-ci, les photosensibilisateurs sont les oxoclusters de Fe, et que c'est sur ces sites qu'a lieu la réduction du CO₂ en formiate sous lumière visible. Le MIL-101(Fe) se révèle le meilleur candidat des trois, ce qui se justifie par la présence de sites Fe insaturés dans sa structure. La fonctionnalisation des MOFs par des groupements amines multiplie par 2 à 3 fois la production de formiate. Les auteurs ont donc conjecturé un mécanisme impliquant un double effet photonique avec un photocatalyseur (oxoclusters de Fer) et un photosensibilisateur (NH₂-bdc).

Un exemple intéressant est celui de la réduction de CO₂ en produits pluricarbonés. Il est maintenant bien établi dans la littérature que la production de dérivés C₂ par électroréduction du CO₂ ne

peut s’atteindre qu’avec un seul atome métallique : le cuivre.¹³⁹ Les dimères de cuivre du HKUST-1 sont donc des candidats idéaux pour effectuer cette réaction.^{140–143} La **Figure 1.11** rassemble les résultats de ces quatre publications. En variant les conditions électrocatalytiques ainsi que les métaux dopants¹⁴¹ utilisés dans la synthèse, des produits comme l’acide oxalique, l’éthanol et l’éthylène sont obtenus.

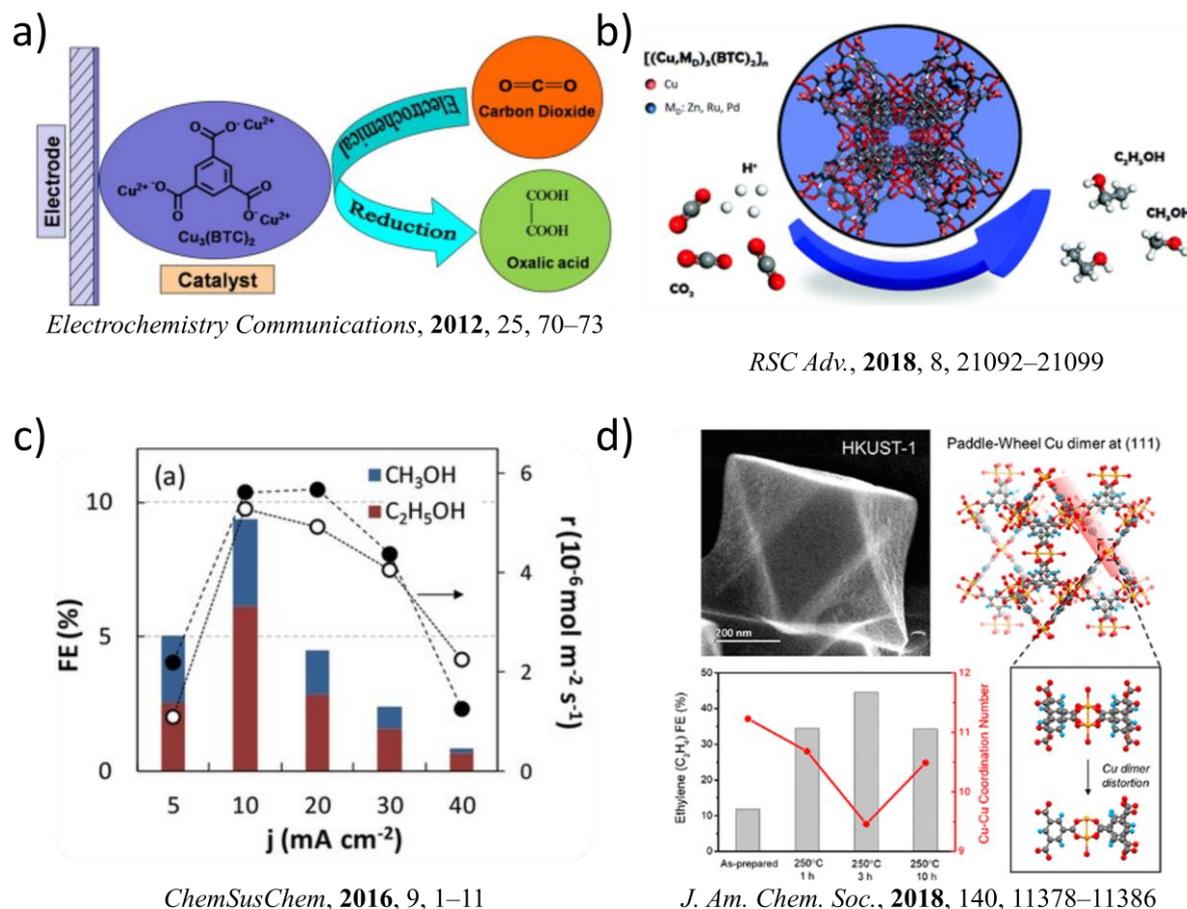


Figure 1.11 Utilisation du HKUST-1 ou de ses dérivés dopés dans le cas **b**, pour la réduction électrocatalytique du CO₂ en produits C₂ ; Les MOFs **a**) produisent de l’acide oxalique ; **b**) et **c**) produisent de l’éthanol et du méthanol en sous-produit ; **d**) produisent de l’éthylène. Les figures sont reproduites à partir des références.^{140–143}

Nous avons vu ici trois exemples d’utilisation de MOFs en catalyse de réduction du CO₂. Ces MOFs font chacun partie d’une famille différente, avec des nœuds métalliques de titane, fer et cuivre. Durant cette thèse, c’est la famille des MOFs au zirconium qui a été utilisée pour son excellente stabilité et adaptabilité, mais également pour la grande variété de structures cristallines et de types de porosité qui existent en son sein. Nous prendrons le temps de les décrire avant de conclure cette section.

2.3. Les MOFs à base de zirconium

Les MOFs zirconium sont une sous-classe de MOFs dont la partie inorganique est constituée d’oxoclusters de zirconium. Il existe plusieurs types d’assemblage Zr_x allant de Zr₃ à Zr₁₂ mais à notre connaissance, seuls Zr₆ et Zr₈ ont été utilisés pour l’instant pour la formation de MOFs.¹⁴⁴ Le plus commun des deux est le Zr₆ et c’est celui qui a été utilisé pour les MOFs de cette thèse (Zr₆-MOFs). Ce cluster de formule Zr₆O₄(OH)₄ (**Figure 1.12a**) a une structure qui varie d’un MOF à l’autre, en fonction du nombre de ligands : les sites zirconium peuvent être totalement coordonnés (12 ligands) comme dans

le cas de l'UiO-67 (**Figure 1.12b**), ou partiellement coordonnés (< 12 ligands) comme pour le MOF-545, qui en possède 8 (**Figure 1.12c**). Dans ce dernier cas, les sites insaturés sont compensés par des groupements hydroxydes et des ligands aqua. Il existe d'ailleurs un débat concernant l'emplacement et la distribution de ces ligands autour du cluster qui a été étudié par plusieurs équipes.¹⁴⁵⁻¹⁴⁹ Cette donnée a été primordiale lors de la construction des modèles théoriques, d'autant que ces ligands ont un rôle non négligeable en catalyse et nous prendrons le temps d'en décrire la nature au chapitre 3.

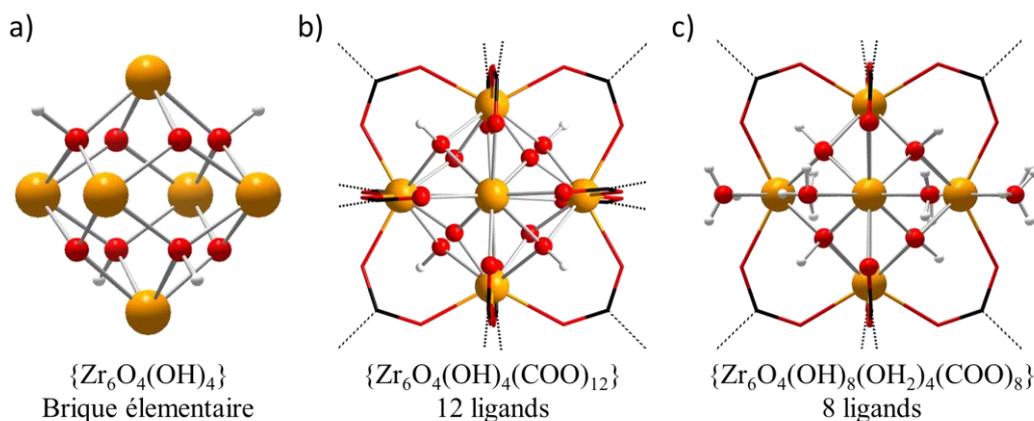


Figure 1.12 a) Brique élémentaire du cluster de zirconium ; b) Cluster de Zr saturé de l'UiO-67 ; c) Cluster de Zr insaturé du MOF-545, les sites sous coordonnés sont compensés par des ligands hydroxydes et aqua. Les lignes pointillées indiquent le prolongement de la structure du MOF.

Cette particularité rend les clusters de Zr, et par extension les Zr_6 -MOFs, particulièrement robustes et stables à l'hydrolyse et aux défauts cristallins pouvant apparaître dans le réseau. Les défauts de ligands sont les imperfections les plus communes des MOFs au zirconium. Une lacune de cluster de Zr, plus rare, entraîne quant à elle la disparition de tous les ligands qu'il coordine.¹⁵⁰⁻¹⁵³ Contre toute attente, ces défauts confèrent à cette famille de matériaux des capacités inédites modifiant leurs propriétés thermiques, mécaniques, d'absorption de gaz, d'acides de Lewis et de Brønsted.^{154,155} Par exemple, l'UiO-66, qui possède un cluster saturé par 12 ligands bdc, garde sa cristallinité jusqu'à 25 % de perte de ligands. Cette perte s'accompagne d'une amélioration considérable de sa capacité d'absorption en CO_2 .¹⁵⁰

Les Zr_6 -MOFs ont des applications dans de nombreux domaines.¹⁵⁵⁻¹⁵⁹ Ils sont utilisés en catalyse acide pour leur propriétés d'acides de Lewis, de Brønsted, en catalyse d'oxydation, électro- et photocatalyse, parmi d'autres.¹⁵⁹

Durant cette thèse deux types de Zr_6 -MOFs ont été utilisés pour être modifiés : l'UiO-67, qui possède des ligands 4,4'-biphényldicarboxylates (bpdc), et les Zr_6 -MOFs à porphyrines (Zr_6 -TCPP-MOFs), qui possèdent des ligands tetrakis(4-carboxyphényl)porphyrin (TCPP).

L'UiO-67, de formule brute $Zr_6O_4(OH)_4(bpdc)_2$, est un variant du l'UiO-66 cité plus haut. Il a été synthétisé pour la première fois en 2008 par Cavka *et al.* en Norvège (UiO = *Universitetet i Oslo*).¹⁶⁰ Comme énoncé précédemment, son cluster de zirconium est saturé et possède 12 ligands qui forment des alternances de cages octaédriques et tétraédriques délimitant des volumes poreux respectivement de 18 Å et 11.5 Å de diamètre (**Figure 1.13a**). Comme pour les ligands bdc, les ligands bpdc de l'UiO-67 peuvent être fonctionnalisés pour leur conférer des propriétés catalytiques. Par exemple, Das *et al.* ont montré que l'ajout de deux groupements amines permet de multiplier l'activité catalytique de l'UiO-67

pour la condensation de Knoevenagel.¹⁶¹ En 2015, Chambers *et al.* ont également montré qu'il est possible d'effectuer un échange de ligand post-synthèse (*Post-Synthetic ligand Exchange*, PSE) pour remplacer une partie des bpdc par des ligands 2,2'-bipyridine-5,5'-dicarboxylate (bpydc). Un rhodium penthaméthylcyclopentadiène chloride (Cp*RhCl) y est ensuite coordonné. Le matériau résultant Cp*Rh@UiO-67 (**Figure 1.13b**) est utilisé pour la photoréduction du CO₂ en formiate en présence de TEOA et Ru(bpy)₃ comme photosensibilisateur.¹⁶² Liao *et al.* ont reproduit ces résultats en 2018. Ils ont alors testé l'influence des groupes substituants sur le Cp*Rh/RuL@UiO-67 (L= Cl, OH₂) et ont montré que l'utilisation de ligands aqua conduit à une meilleure activité photocatalytique pour la réduction du CO₂ en formiate.¹⁶³ La technique de PSE a été également appliquée à l'UiO-67 pour la réduction de protons.^{164,165}

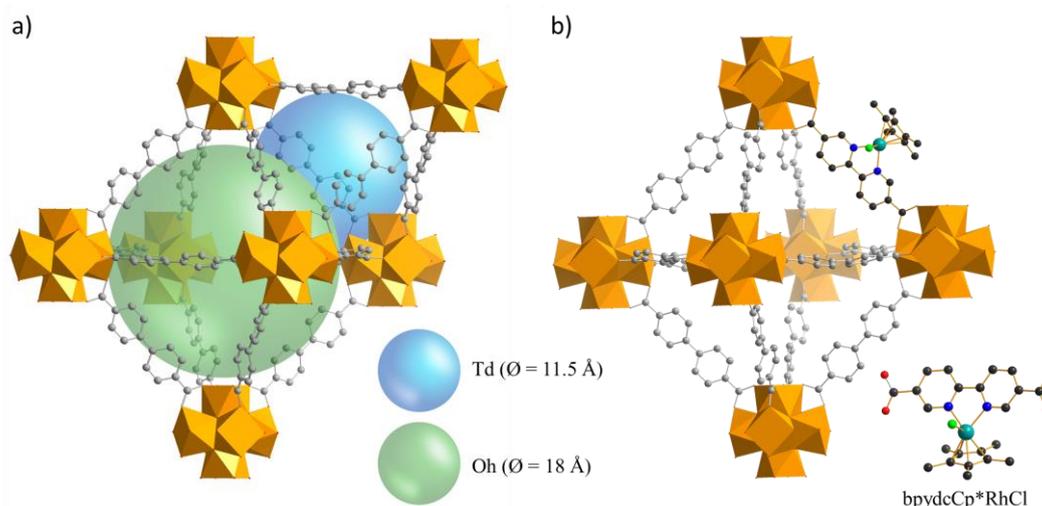


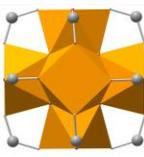
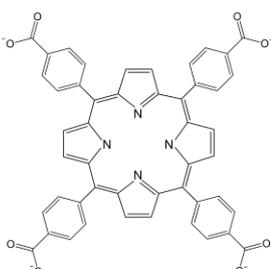
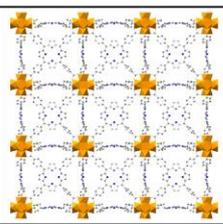
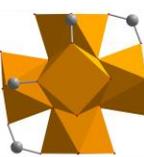
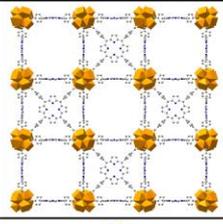
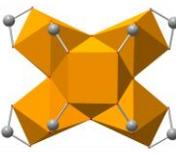
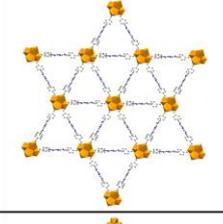
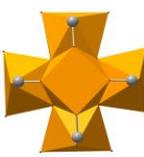
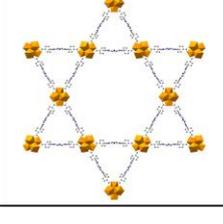
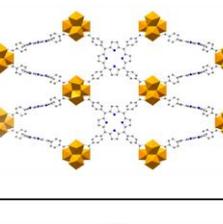
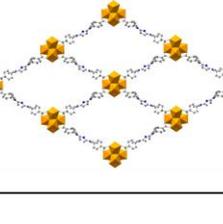
Figure 1.13 a) Structure de l'UiO-67, les sphères représentent le volume poreux avec les pores octaédriques (vert) et les pores tétraédriques (bleu) ; b) Structure du Cp*Rh@UiO-67 telle que décrite dans la référence.¹⁶²

Les Zr₆-TCPP-MOFs se déclinent en une famille complète de structures.¹⁶⁶ L'intérêt majeur de ces matériaux réside dans les porphyrines qui les constituent. Les porphyrines sont des molécules naturelles impliquées dans de nombreux processus biologiques, dont la photosynthèse. Elles possèdent une excellente capacité d'absorption de la lumière visible, ce qui les rend idéales pour des applications en tant que photosensibilisateur dans des cellules solaires.^{167,168} De plus, un atome métallique peut être coordonné en leur centre. L'ajout d'un métal dans la porphyrine, qui est toujours thermodynamiquement favorable,¹⁶⁹ non seulement modifie ses propriétés d'absorption de la lumière,^{170,171} mais lui donne également des propriétés catalytiques exploitables dans de nombreuses réactions.^{172,173} Notamment, l'équipe de Savéant a montré leur efficacité dans la réduction du dioxyde de carbone en faisant varier les substituants autour des molécules.¹⁷⁴⁻¹⁷⁶ Les porphyrines sont donc des candidates idéales à la formation de MOFs pour la réduction du dioxyde de carbone.¹⁷⁷ Leurs propriétés photosensibilisatrices permettent d'avoir une matrice photosensible, de plus elles conservent leur propriétés catalytiques dans les MOFs.

La flexibilité des porphyrines ainsi que les multiples taux de coordination des clusters Zr₆ a permis jusqu'à présent de créer six topologies différentes (**Figure 1.14**) : le **MOF-525** (ou PCN-221),^{178,179} le **PCN-224**,¹⁸⁰ le **PCN-223**,¹⁸¹ le **MOF-545** (ou PCN-222 ou MMPF-6),^{178,182,183} le **PCN-225**,¹⁸⁴ et le **NU-902** (NU = *Northwestern University*).¹⁸⁵ S'ils possèdent parfois plusieurs noms, c'est qu'ils ont été découverts au même moment par trois équipes différentes : l'équipe de Hong-Cai Zhou

(les PCNs = *Porous Coordination Network*), l'équipe de Omar Yaghi (les MOFs) et celle de Shengqian Ma (les MMPFs = *Metal-MetalloPorphyrin Framework*). Par souci de clarté et jusqu'à la fin de cette thèse, les noms employés seront ceux en gras dans la liste précédente. Les MOF-525 et PCN-224 possèdent une maille cubique. Le PCN-224 est une version sous-coordinée du MOF-525 et possède 6 ligands par nœud de Zr à la place de 12 : il en résulte une sur-structure de la maille cubique avec la présence de tunnels dans la structure un cube sur deux (voir figure ci-dessous). La même relation existe entre le PCN-223 et le MOF-545, qui cristallisent dans un réseau hexagonal. Le MOF-545 est une version sous-coordinée du PCN-223 avec 8 ligands par nœuds de Zr, et il présente de larges pores hexagonaux. Enfin, les PCN-225 et NU-902, moins étudiés, ont tous deux 8 ligands par cluster de zirconium. Le premier possède une structure intermédiaire avec une alternance de porphyrines droites et couchées créant des pores en forme de triangle isocèle. Le second a des pores en losange.

Le contrôle de la synthèse de l'une ou l'autre de ces topologies ne fait pas encore consensus dans la communauté scientifique, du fait de la complexité du diagramme de phase des Zr₆-TCPP-MOFs,¹⁸⁶ et de nombreuses publications ont tenté de rationaliser les effets de chacun des paramètres,^{153,185,187-190} y compris dans notre équipe.¹⁹¹ Le chapitre 4 sera dédié à cette dernière étude et nous y ferons un état des lieux de la bibliographie sur le sujet.

| Acronyme | Noeud Metallique | Ligand | Structure |
|------------------------------|--|--|---|
| MOF-525 PCN-221 |  12 ligands |  TCPP |  |
| PCN-224 |  6 ligands | |  |
| PCN-223 |  12 ligands | |  |
| MOF-545 PCN-222 MMPF-6 |  8 ligands | |  |
| PCN-225 |  8 ligands | |  |
| NU-902 |  8 ligands | |  |

TCPP = Tetrakis(4-carboxyphényl)porphyrin

Figure 1.14 Structures des Zr_6 -TCPP-MOFs.

Ces Zr_6 -TCPP-MOFs sont d'excellents exemples de matériaux biomimétiques utilisés dans de nombreux domaines, en particulier en photodynamique,^{192,193} ou en biomédecine.^{193,194} En catalyse, ce sont de très bons candidats pour la réaction de réduction du dioxyde de carbone, en particulier en photocatalyse, car ils possèdent déjà les propriétés photosensibilisatrices.¹⁹⁵ Il existe de nombreux exemples d'utilisation de Zr_6 -TCPP-MOFs pour la réduction du CO_2 . Xu *et al.* ont montré en 2015 que le MOF-545 non métallé réduit le CO_2 en formiate sous lumière visible.¹⁹⁶ Ces résultats ont été reproduits en 2020 par Jiarui Jin, qui a comparé le MOF-545 aux PCN-223 et PCN-224 pour la même réaction, afin d'élucider l'effet de la connectivité des ligands aux clusters de zirconium sur la catalyse.¹⁹⁷

Il a déterminé que pour la version non métallée des porphyrines, le PCN-223 possède une activité catalytique supérieure aux deux autres, alors que lorsque les porphyrines sont métallées avec des ions Zn^{2+} , c'est le MOF-545 qui prend la tête. La réduction du CO_2 par les Zr_6 -TCPP-MOFs ne donne pas les mêmes produits en fonction des conditions catalytiques.^{198,199} Par exemple, Zhang *et al.* ont testé les MOF-525, MOF-525-Co et MOF-525-Zn en photoréduction du CO_2 et ont montré la production de CO et CH_4 .²⁰⁰ Nous voyons donc ici que l'activité catalytique des Zr_6 -TCPP-MOFs varie non seulement avec le taux de coordination des Zr_6 , mais également avec le taux et la nature de la métallation de la porphyrine. Il n'y a pas encore de compréhension claire des mécanismes en jeu, ni même de consensus concernant la nature du centre catalytique dans ces Zr_6 -TCPP-MOFs pour la réduction du CO_2 . Le chapitre 3 de cette thèse sera dédié à ce sujet et nous y aborderons notamment des considérations théoriques.

La caractérisation de choix pour ces matériaux, UiO-67 et Zr_6 -TCPP-MOFs, est la diffraction des rayons X sur poudre. Les MOFs possèdent des pores de grande taille, ce qui se traduit par des profils de diffraction concentrés aux petits angles. Par exemple, pour les MOFs porphyrines, les pics significatifs sortent tous entre 2 et 15° (**Figure 1.15**).

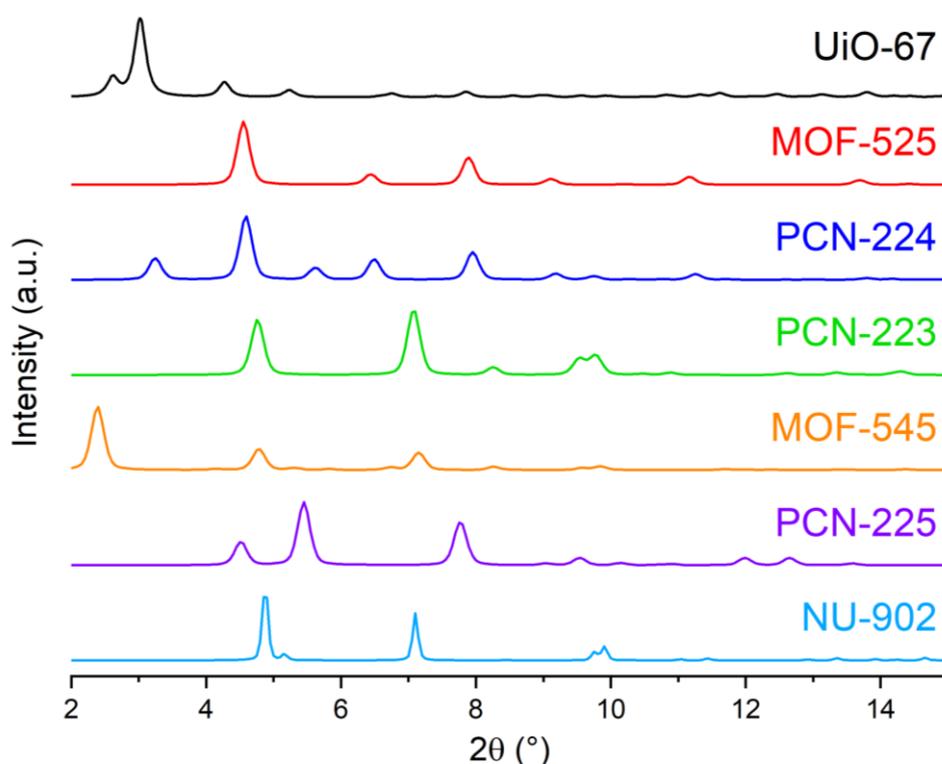


Figure 1.15 Profils de diffraction des rayons X sur poudre simulés de l'UiO-67 et des six topologies de Zr_6 -TCPP-MOFs.

Ainsi, nous avons montré dans cette section tout l'intérêt que représente les *Metal-Organic Frameworks* notamment dans les domaines catalytiques et surtout la réduction du CO_2 . De plus, nous avons pris le temps de décrire précisément la structure et les propriétés de deux familles de MOFs au zirconium qui ont été utilisées durant cette thèse : l'UiO-67, qui sera traité au chapitre 2, et les Zr_6 -TCPP-MOFs, qui seront traités aux chapitres 3 et 4.

3. Encapsulation des POMs dans les MOFs

Leur bonne stabilité chimique et leur large taille de pores rendent les MOFs idéaux pour y encapsuler des catalyseurs et clusters moléculaires comme des POMs. La formation et l'étude de tels POM@MOFs représente le cœur de cette thèse, et nous allons dans cette section effectuer un état de l'art de ces structures. Nous allons explorer les stratégies d'immobilisation d'un POM dans la matrice poreuse d'un MOF ainsi que les différentes méthodes analytiques qui peuvent être mises en place pour comprendre la structure de ces composites. Enfin, les applications en catalyse de ces matériaux seront détaillées notamment pour la réduction du dioxyde de carbone. Nous verrons en particulier que très souvent, l'hétérogénéisation de polyoxométallates dans la matrice des MOFs maintient, voire exalte, leurs propriétés catalytiques.

Nous présenterons principalement dans cette section des sujets d'intérêt pour cette thèse ; une description plus complète des systèmes POM@MOFs pour la catalyse peut être trouvée dans l'article de revue que nous avons publié au début de l'année 2021.²⁰¹

3.1. Stratégies d'encapsulation

Dans la littérature, la synthèse des composites POM@MOFs est globalement effectuée de trois manières différentes (**Figure 1.16**) : par encapsulation, imprégnation ou synthèse *in situ* de l'invité.

L'encapsulation consiste à ajouter le POM avec les précurseurs du matériau, puis à effectuer la synthèse du MOF autour du polyanion. Elle nécessite que le POM soit soluble et stable dans les conditions de synthèse du MOF. Par exemple, les Zr₆-MOFs sont souvent synthétisés dans des conditions solvothermales dans le DMF à 120 °C pendant 6 à 24 h, certaines synthèses durent même 72 h, et l'invité choisi doit pouvoir supporter ces conditions. Le Keggin et ses versions lacunaires sont assez stables pour ces conditions et souvent utilisés pour l'encapsulation. En effet, sur les 79 POM@MOF synthétisés par encapsulation que nous avons recensés dans l'article de revue, seulement 7 ne sont pas des Keggin.²⁰²⁻²⁰⁸ Salomon *et al.* ont encapsulé les PW₁₂, PW₁₁ et P₂W₁₈ dans les pores de l'UiO-67 en 2015 par voie solvothermale dans le DMF à 120 °C pendant 24 h.²⁰³ Feng *et al.* ont montré qu'il est même possible d'encapsuler le PW₁₂ dans les pores presque deux fois plus petits de l'UiO-66 dans les mêmes conditions.²⁰⁹ Nous avons également publié l'encapsulation de ce polyanion dans la maille cubique du MOF-525 dans le DMF à 120 °C pendant 1h, nous en discuterons au chapitre 4.¹⁹¹ Cette méthode est souvent appliquée lorsque les fenêtres des pores du MOF hôte ne sont pas assez larges par rapport à la taille du POM, empêchant celui-ci de diffuser dans la matrice. Une fois le POM immobilisé, il ne peut plus s'échapper, ce qui limite grandement le leaching : un avantage en catalyse.

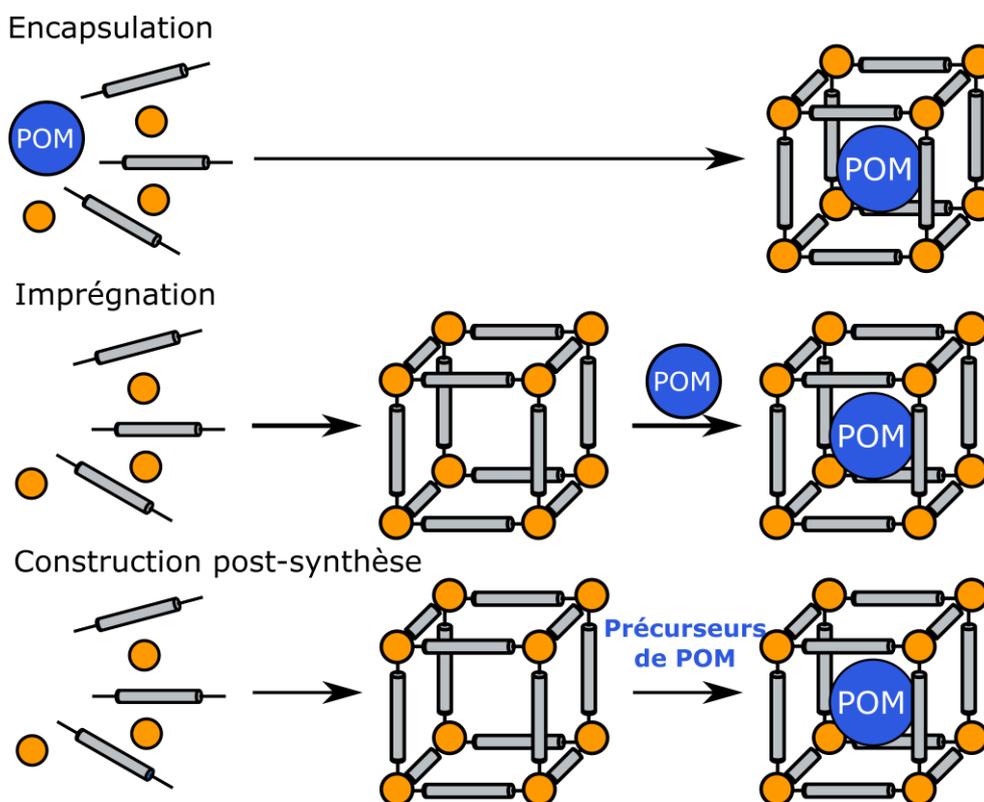


Figure 1.16 Stratégies d'immobilisation d'un POM dans la matrice d'un MOF.

Comme nous avons pu le voir, les critères de stabilité du POM sont primordiaux pour la stratégie d'encapsulation, ce qui limite grandement le choix du polyanion. Lorsque le POM n'est pas suffisamment stable, une méthode plus douce doit être appliquée pour son immobilisation. La méthode par imprégnation peut s'effectuer dans des conditions douces : à température ambiante et dans des milieux neutres, typiquement dans l'eau ou l'acétonitrile pour les POMs sous forme de sels alcalins ou de TBA respectivement. Elle consiste à faire diffuser le POM dans le MOF en agitant ce dernier en suspension dans une solution du premier. L'imprégnation est réservée à des MOFs possédant de larges fenêtres de pores comme les MIL-101, ou alors les Zr_6 -MOFs à larges pores comme le NU-1000 ou le MOF-545. Buru *et al.* ont immobilisé en 2017 le PW_{12} dans les pores trigonaux du NU-1000 en agitant les deux dans l'eau à température ambiante pendant 72 h.²¹⁰ Ils ont montré l'année suivante qu'il est même possible de faire migrer le POM des pores trigonaux vers les mésopores hexagonaux après un traitement au CO_2 supercritique et en chauffant à 120 °C sous-vide.²¹¹ Ce dernier résultat montre bien la mobilité du POM dans le MOF lorsqu'il est imprégné, ce qui peut amener à du leaching lors de tests catalytiques. La même année, dans notre équipe, Paille *et al.* ont imprégné le $P_2W_{18}Co_4$ au sein des mésopores hexagonaux du MOF-545. L'immobilisation se fait dans l'eau à température ambiante pendant 6 h.²¹² La stabilité du POM n'est cependant pas assurée dans ces conditions. Par exemple, le POM hybride Co_7Al_2 se décompose en $P_2W_{18}Co_4$ lorsqu'il est imprégné dans les pores du MIL-101(Cr).²¹³ La décomposition est probablement provoquée par la présence de sites acides sur la paroi du MOF. Elle pourrait également être due à la perte des contres-cations alcalins. Cela explique peut-être pourquoi il n'y a pas, pour le moment, d'exemples d'imprégnation réussie de POMs hybrides dans des MOFs, ces polyanions étant généralement moins stables que les POMs non-fonctionnalisés par des ligands organiques.

Enfin, la méthode post-synthèse consiste à faire diffuser les précurseurs du POM dans les pores du MOF cible afin de réaliser la synthèse du polyanion directement dans les pores. À notre connaissance, il n'existe qu'un seul exemple de construction post-synthèse de POM dans un MOF réalisé par Yang *et al.* en 2003. Les auteurs ont construit le Keggin SiMo_{12} au sein des pores du HKUST-1 en mélangeant dans l'eau et dans un ordre précis les précurseurs du POM (Na_2MoO_4 , Na_2SiO_3) et du MOF ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ et *etc.*), et en chauffant à 230 °C pendant 1 h.²¹⁴

Pour cette thèse, la méthode d'encapsulation a été utilisée car les fenêtres des pores de l'UiO-67 et du MOF-525 sont trop petites pour permettre la diffusion du PW_{12} .

3.2. Stratégies de caractérisation

Les POM@MOFs sont des structures complexes, multi-échelles et hiérarchisées. Comprendre leur structure et leurs propriétés est une tâche considérable. Il existe un arsenal de techniques analytiques à notre disposition afin de caractériser le plus complètement possible de tels matériaux. Après un bref rappel des méthodes classiques, nous nous focaliserons sur des techniques plus poussées destinées à cibler en particulier le POM, sa structure et son emplacement au sein de la matrice poreuse.

3.2.1 Analyses de composition. La connaissance de la composition exacte des POM@MOFs est essentielle, notamment pour des applications catalytiques où une variation de quelques pour cent d'un élément peut en changer l'activité. En général, plusieurs techniques sont combinées pour déterminer la composition d'un POM@MOF. Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS ou EDX), analyses thermogravimétriques (ATG) et autres analyses élémentaires comme la spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif (*Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, ICP-MS) permettent d'obtenir la quantité de POMs immobilisée. Par exemple, Buru *et al.* ont utilisé l'ICP-MS pour déterminer la quantité de PW_{12} imprégnée dans le NU-1000 en analysant la solution de POM après l'étape d'immobilisation. Ils ont déterminé un maximum de 0.8 POM par nœuds Zr_6 du MOF. L'EDX leur a permis de confirmer ce nombre et de déterminer la distribution de POM dans un cristallite. Enfin, ils ont utilisé l'ATG pour contrôler la quantité de POMs physisorbée vs chimisorbée ainsi que la composition en comparant les courbes avec et sans POM.²¹⁰ Il est cependant à noter qu'une telle interprétation de l'ATG est rarement employée du fait des erreurs possibles concernant la nature des espèces volatilisées.

3.2.2 Spectroscopie Infrarouge. La spectroscopie infrarouge (IR) est utilisée pour sonder les vibrations du polyanion dans le MOF. En effet, les POMs possèdent des bandes de vibration intenses et larges qui peuvent se retrouver dans les spectres infrarouges des matériaux composites. Cette méthode rapide est souvent la première confirmation de l'immobilisation de l'invité dans la matrice poreuse. Par exemple, Salomon *et al.* ont présenté des spectres IR de trois POMs au cobalt immobilisés dans le MIL-101(Cr) (**Figure 1.17a**).²¹³ Les bandes caractéristiques de ces POMs sont bien visibles dans le MOF et leur analyse a notamment permis de confirmer la transformation du Co_7Al_2 en $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Co}_4$, grâce à la disparition de la bande à 1117 cm^{-1} , caractéristique des vibrations P-O du ligand bisphosphonate (Ale) (**Figure 1.17b**). Il est à noter que la spectroscopie infrarouge ne montre pas systématiquement la présence du POM dans le MOF : Paille *et al.* n'ont pas observé de bandes du $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Co}_4$ au sein du MOF-545 en infrarouge bien que sa présence soit confirmée par d'autres méthodes.²¹² Les auteurs se sont tournés dans un second temps vers la spectroscopie Raman qui leur a permis de discriminer entre les bandes du MOF ainsi que celles du POM, même si l'intensité de ces dernières restent très faibles.²¹⁵ Nous montrerons au chapitre 4 qu'une analyse semi-quantitative peut être conduite sur les résultats de spectroscopie infrarouge afin d'obtenir des informations sur les quantités de POMs immobilisés.

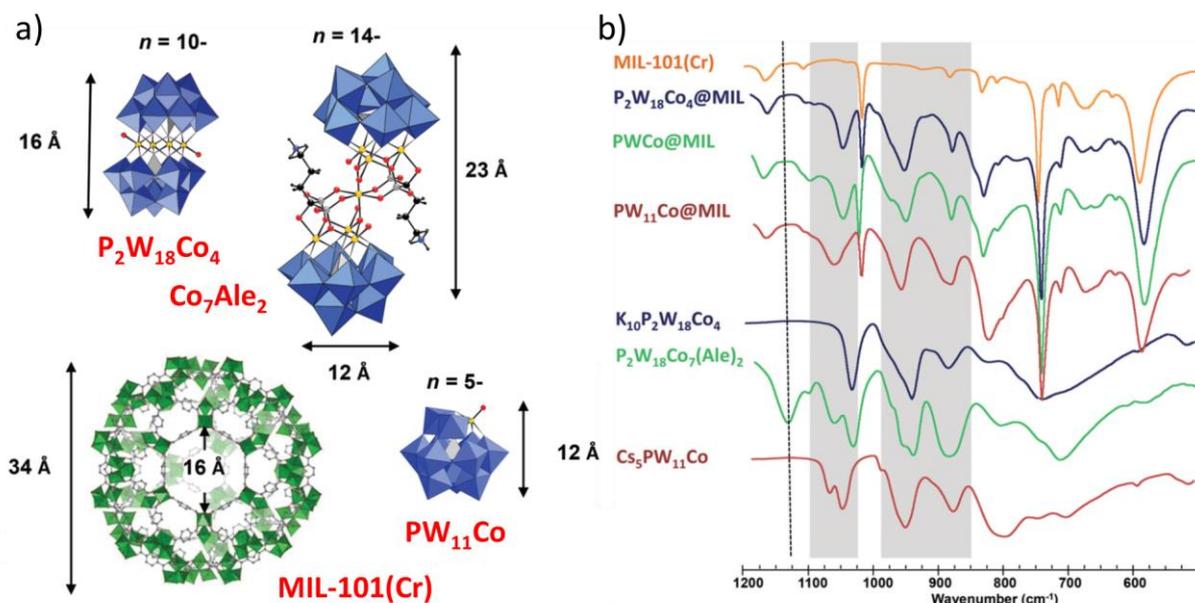


Figure 1.17 a) Structures des POMs au cobalt immobilisés dans le MIL-101(Cr) ; b) Spectres infrarouge des différents POM@MIL-101(Cr), les zones en gris mettent l'accent sur les bandes caractéristiques des POMs (la notation PWCo@MIL fait référence au composite obtenu par immobilisation du POM Co₇Al_e₂). Les figures sont adaptées à partir de la référence.²¹³

3.2.3 Diffraction des rayons X. Les POM@MOFs sont des matériaux cristallins. Les méthodes analytiques classiques de la chimie des matériaux sont essentielles, notamment pour vérifier l'intégrité structurale des composites suite à la catalyse. L'obtention de cristallites assez grands, permettant d'effectuer des enregistrements de Diffraction des Rayons X (DRX) sur monocristal et de résoudre la structure pour déterminer l'emplacement du POM sont rarement obtenus. Nous ne pouvons citer que six exemples²¹⁶⁻²²¹ qui ont tous en commun l'utilisation de MOF au cuivre. Dans ces matrices, les POMs sont ordonnés, ce qui les rend détectables en DRX sur monocristal. Cela provient sûrement de la capacité des POMs utilisés (anions de Keggin) à modérer la croissance des cristallites des Cu-MOFs.²¹⁷ En général, seules les mesures de DRX sur poudre (PDRX) assortie d'une mesure d'adsorption de N₂ peuvent être effectuées en routine afin de confirmer la cristallinité, la porosité et de déterminer la surface spécifique des matériaux. La répartition des POMs dans les matériaux n'est pas ordonnée. Ainsi, seuls deux types de changements peuvent être observés sur les diffractogrammes PDRX de composites POM@MOF : un changement d'intensité relative des pics du MOF, du fait de la présence du POM dans les pores, ou alors un changement de phase du MOF sous l'effet de la présence du POM. Pour le premier cas, Canioni *et al.* ont montré que l'incorporation du PMo₁₂ dans les mésopores du MIL-100(Fe) ne change pas l'allure du diagramme de diffraction du MOF, mais réduit fortement les intensités des premiers pics de diffraction entre 3 et 12° associés aux mésopores du cristal.²²² Pour le second cas, Lin *et al.* ont montré que l'encapsulation du PW₁₂ dans les pores du MOF-808 améliore la cristallinité du matériau tant que la quantité de POMs n'excède pas 32 %. Ils ont attribué cela à un effet de modérateur de croissance cristalline du POM lorsque celui est présent en petite quantité.²²³ Nous avons également montré que la présence du POM peut même impacter le diagramme de phase des Zr₆-TCPP-MOFs : nous détaillerons cet effet dans le chapitre 4.¹⁹¹ Cependant, le désordre de répartition des POMs dans un MOF empêche totalement la localisation de celui-ci en utilisant des méthodes de résolution structurale classique comme la méthode de Rietveld.²²⁴

3.2.4 Pair Distribution Function. La méthode de fonction de distribution de paires atomiques (*Pair Distribution Function*, PDF) la PDF est une technique d'analyse structurale qui permet de sonder l'ordre local atomique. Elle est notamment sensible à la présence de désordre structural au sein d'un matériau. Elle vient donc en complément de la DRX qui donne des informations sur la symétrie et l'ordre à longue distance et qui présente des limites dans le cas de particules de faible taille, de la présence de désordre ou de nanostructuration. Cette méthode est donc une réponse aux limitations de la DRX que nous avons identifiées plus haut concernant la résolution des positions et structures des POMs dans les MOFs. Cette technique avancée de diffraction des rayons X se base sur des mesures de diffusion totale des rayons X qui prend alors le signal des pics de Bragg mais également le signal de diffusion diffuse qui contient les informations sur l'ordre local. La PDF est une fonction de l'espace réel, notée $G(r)$, qui correspond à la probabilité de trouver deux atomes séparés par une distance r dans la structure atomique. De façon simplifiée, la PDF expérimentale d'un matériau est obtenue par transformée de Fourier du signal de diffusion totale corrigé et normalisé (soit la fonction de structure réduite $F(Q)$). L'intégralité du signal de diffusion étant pris en compte, la PDF est alors susceptible de fournir des informations structurales directes sur l'ordre à courte et moyenne distances dans la structure atomique, mais également sur l'ordre à longue distance s'il existe.²²⁵ La PDF d'un matériau se présente sous forme d'un histogramme des distances interatomiques présentes dans le matériau. Chaque pic correspond ainsi à une ou plusieurs distances caractéristiques présente dans la structure atomique du matériau considéré. L'intensité des pics est reliée au nombre d'occurrences de ces distances (multiplicité), mais également au « poids » électronique des atomes en jeu (facteur de diffusion atomique). La largeur des pics est proportionnelle à la présence de désordre dans la structure (**Figure 1.18a**).

Xu *et al.* ont étudié grâce à cette méthode les processus de nucléation de Zr_6 -MOFs. Avant même d'obtenir des cristallites, ils ont été en mesure d'observer les distances interatomiques au sein des oxoclusters de zirconium préformés dans le milieu de synthèse. On peut observer sur la **Figure 1.18b** l'apparition de pics à moyenne puis grande distance (entre 10 et 50 Å) au fur et à mesure du temps, indiquant un phénomène de croissance/structuration des cluster/particules en solution, alors que l'ordre à courte distance reste le même, indiquant que le cluster de Zr_6 ne se déforme pas au cours de la synthèse. Le pic à 1.4 Å correspond à des distances type C-N ou C-C et est interprété comme la migration de ligands en solution pour se fixer dans le matériau cristallin. Les auteurs ont conclu que la construction du MOF s'effectue par un processus de nucléation de type agrégation puis de mise en ordre.²²⁶ Cet exemple démontre la puissance de la PDF qui permet de sonder des phénomènes de nucléation/croissance *in situ* lors des premiers stades de la synthèse, notamment dans le cas des MOF.

Chapman *et al.* ont développé une méthodologie basée sur la méthode de la PDF afin d'analyser l'immobilisation d'espèces invités dans des matrices poreuse, à savoir la méthode de la PDF différentielle (d-PDF). Ainsi, en effectuant la soustraction directe entre la fonction de distribution de paires expérimentale de l'hôte et son invité avec celle de la matrice seule (hôte seul), ils obtiennent un signal PDF correspondant uniquement aux contributions de l'invité et de ses interactions avec l'hôte.²²⁷

L'utilisation de cette technique est très peu répandue et se limite pour le moment aux systèmes impliquant l'adsorption de petites molécules,²²⁷⁻²³⁰ ou la fonctionnalisation de MOFs avec des oxoclusters métalliques.^{231,232} Nous démontrerons aux chapitres 2 et 4 qu'il est possible d'utiliser cette technique pour des systèmes POM@MOF, prouvant avec succès l'intégrité structurale du POM.

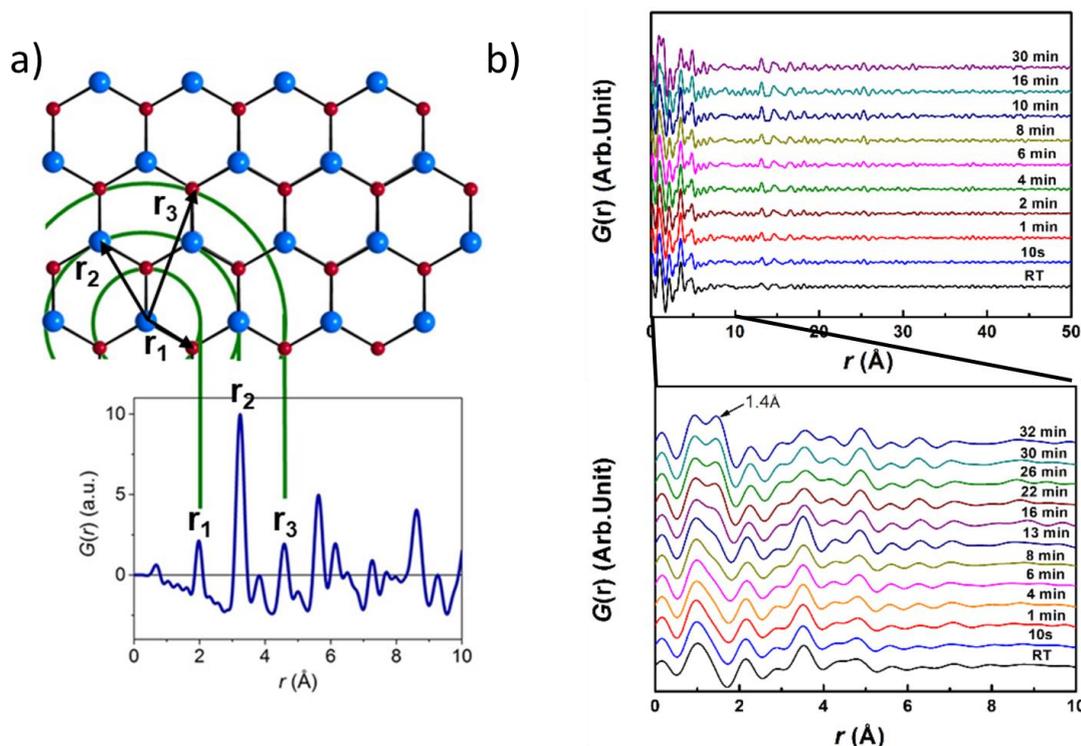


Figure 1.18 Représentation schématique d'une analyse PDF inspiré de la référence.²³³ ; b) PDF expérimentales de suivi de la nucléation de l'UiO-66 reproduit à partir de la référence.²²⁶

3.2.5 Résonance Magnétique Nucléaire à l'état solide. En Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à l'état liquide, la libre rotation des molécules permet d'annuler les interactions anisotropes (dépendantes de l'orientation) entre les dipôles (couplage dipolaire). À l'état solide (*Solid-State Nuclear Magnetic Resonance*, ssNMR), ces interactions dipôles-dipôles sont présentes et peuvent parasiter l'analyse. Le couplage dipolaire (D) est une fonction de l'orientation entre les moments dipolaires avec le champ magnétique selon l'équation : $D \propto 3 \cos^2 \theta - 1$. Par conséquent, D devient nul lorsque $\theta_m = 54.7^\circ$. À cet angle θ_m , appelé angle magique, le couplage dipolaire est grandement réduit, permettant les analyses à l'état solide. Techniquement, le solide est orienté dans l'appareil à exactement 54.7° par rapport au champ magnétique, et une rotation lui est appliquée : c'est pourquoi les techniques de ssNMR sont souvent accompagnées du sigle MAS (pour *Magic Angle Spinning*) et d'une fréquence en kHz indiquant la vitesse de rotation de l'échantillon. La ssNMR est un outil puissant de caractérisation des MOFs, qui permet à la fois de sonder les ligands et les nœuds métalliques, mais aussi les molécules invitées contenues dans les pores.²³⁴

Pour les polyoxométallates contenant du phosphore, la MAS NMR ^{31}P s'avère être une technique extrêmement puissante pour sonder l'intérieur du MOF et établir la stabilité du POM. Maksimshuck *et al.* ont trouvé deux phosphores non équivalents en ^{31}P MAS-NMR après immobilisation du PW_{12} dans le MIL-101(Cr), bien que l'infrarouge ne révèle pas de décomposition du POM après immobilisation. Ils ont conclu que ces deux signaux correspondent à deux types d'interactions du POM avec la matrice.²³⁵ De telles observations ont également été faites sur d'autres solides, comme le $\text{PW}_{12}@MOF-808$ ²²³ ou encore le $\text{PW}_{12}@NU-1000$ ²³⁶ (**Figure 1.19a** et **b** respectivement). Dans ces deux cas, les auteurs ont observé un dédoublement du signal RMN du ^{31}P après immobilisation du POM dans le MOF. Ce signal reste constant après catalyse, confirmant l'hypothèse de la variation d'environnement chimique. Pour le $\text{PW}_{12}@MOF-808$ (**Figure 1.19a**), les

auteurs ont attribué la présence de trois phosphores non équivalents avant catalyse à différents degrés de protonation du POM qui évoluent après la catalyse.²²³ Pour le $\text{PW}_{12}@NU-1000$, les auteurs ont également attribué le dédoublement des phosphores à une protonation variable du POM. Ils ont justifié la diminution du déplacement le plus déblindé après catalyse par le fait que le MOF est complètement déshydraté après la réaction d'isomérisation de l'*o*-xylène.²³⁶ La ssNMR possède des séquences d'analyse qui lui sont propres. Avec la méthode de Cross Polarization (CPMAS), un atome facilement polarisable comme le ^1H est excité puis, par une impulsion de radiofréquence, la polarisation est transférée à un autre atome moins sensible comme le ^{31}P , dont la réponse est enregistrée. La force de cette méthode réside dans le fait que le transfert de polarisation se fait à travers l'espace, et ne fonctionne donc que lorsque le système est rigide. Ainsi, un signal en $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ CPMAS NMR est la preuve que le POM porteur du phosphore est bien fixe dans la matrice.^{203,237} Le temps de la radiofréquence de transfert (temps de contact, C_c) détermine la distance sondée entre les deux atomes : plus le temps de contact est grand et plus la distance entre les deux atomes est grande. Grâce à cette méthode, nous avons été en mesure d'analyser la structure fine de l'interaction entre le POM et le MOF, et ainsi de confirmer des modèles structuraux construit en DFT. Nous développerons cela aux chapitres 2 et 4.

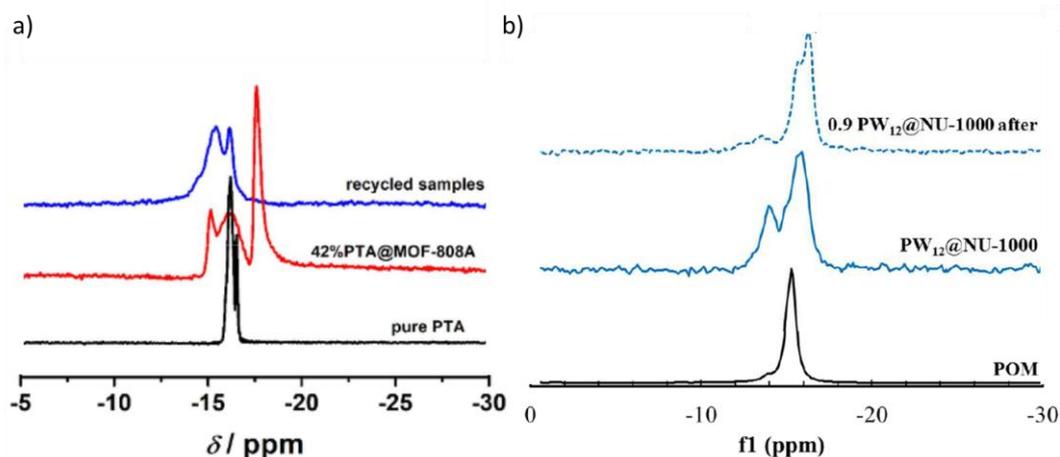


Figure 1.19 Résultats en ^{31}P MAS-NMR pour deux systèmes $\text{PW}_{12}@MOF$ montrant l'évolution du POM avant immobilisation, après immobilisation puis après des tests catalytiques. a) $\text{PW}_{12}@MOF-808$ issu de la référence²²³ ; b) $\text{PW}_{12}@NU-1000$ issu de la référence.²²¹

3.2.6 Voltammétrie cyclique. Les POMs étant des espèces pouvant subir plusieurs processus redox, l'utilisation de l'électrochimie peut s'avérer très utile pour caractériser des systèmes $\text{POM}@MOFs$. Elle souffre cependant d'une limitation : si la quantité d'espèces immobilisées est trop faible ou si le MOF est trop isolant, le signal électrochimique n'est pas bon. La voltammétrie cyclique, ou cyclovoltammétrie (CV), est la méthode privilégiée, car elle permet de sonder avec efficacité les états redox d'une espèce, leur énergie et la réversibilité du processus redox. La première caractérisation de ce genre a été effectuée par De Sousa *et al.* en 2013. Ils ont montré que les PW_{11} et SiW_{11} ne subissent aucun changement dans leurs potentiels redox lorsqu'ils sont encapsulés dans le MIL-101(Cr), bien que la qualité du signal ne soit pas aussi bonne que pour les POMs en solution.²³⁸ Cette conclusion a été corroborée pour le cas du $\text{PW}_{12}@NU-1000$ de Buru *et al.* (**Figure 1.20a**) et du $\text{P}_2\text{W}_{18}@UiO-67$ de Salomon *et al.* (**Figure 1.20b**). Les vagues de réduction des POMs sont inchangées dans le MOF, bien qu'un décalage de la première vague du POM soit observé vers des courants plus anodiques dans les deux cas (approximativement +150/200 mV).

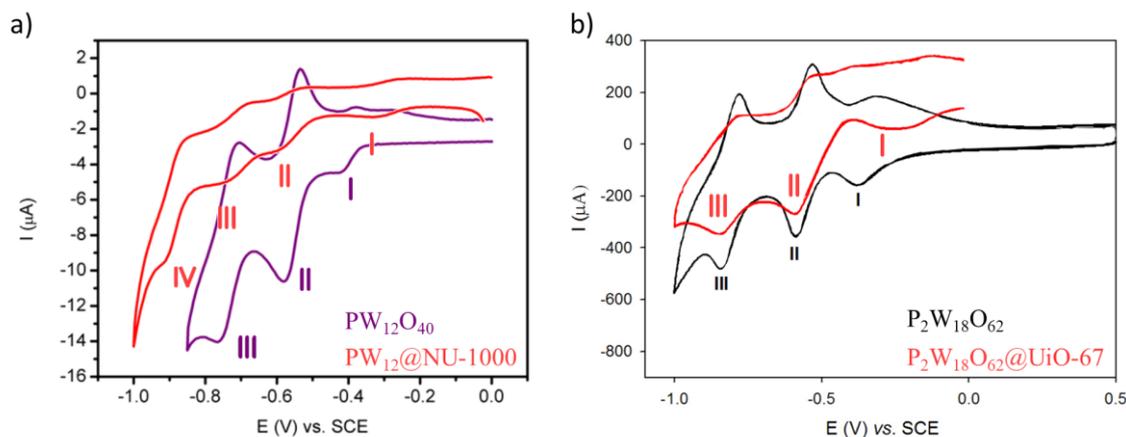


Figure 1.20 Voltammétrie cyclique de a) PW_{12} et $PW_{12}@NU-1000$, la bande IV du POM en solution n'est pas visible à cause de la réduction des protons ; b) P_2W_{18} et $P_2W_{18}@UiO-67$. Dans les deux cas, les bandes correspondent à des processus redox associés au $W^{VI/V}$. Figures adaptées de ²¹⁰ et ²⁰³ respectivement.

3.2.7 Autres techniques. D'autres techniques d'analyse sont mises en place pour la caractérisation de POM@MOF, que nous ne présenterons pas en détail, car nous ne les avons pas utilisées ici. Par exemple, Paille *et al.* ont utilisé la spectroscopie UV-visible pour quantifier la quantité de $P_2W_{18}Co_4$ imprégnée dans le MOF-545 en analysant l'absorption du surnageant.²¹² Dans une autre étude sur le même système, ils ont digéré le MOF dans une solution tampon $B(OH)_3$ à pH 10 afin d'extraire le POM qu'ils ont analysé en RMN ^{31}P liquide, montrant son intégrité.²¹⁵ Des techniques de spectroscopie aux rayons X disponible en labo (XPS)^{239,240} ou au synchrotron (XANES, EXAFS)^{215,240} ont également été utilisées pour caractériser ces matériaux hybrides.

La caractérisation de tels matériaux est un enjeu majeur de la chimie des POM@MOFs, car leurs propriétés catalytiques dépendent grandement de l'intégrité des différents éléments qui les composent et de leurs relations au sein du matériau. La compréhension des relations structures-propriétés dépend en grande partie des connaissances structurales à l'échelle atomique. Comme nous avons pu le voir, les données structurales précises sont peu accessibles du fait de la complexité des matériaux et de la difficulté à obtenir des cristallites suffisamment grands dans lesquels les POMs sont ordonnés, pour une résolution structurale précise sur monocristaux. Dans un tel contexte, l'approche des POM@MOF par la chimie théorique s'est révélée un atout, et nous allons maintenant détailler la littérature du sujet.

3.3. Caractérisations des POM@MOFs : apport de la chimie théorique

La chimie théorique joue un rôle clé dans la résolution structurale et la compréhension des relations structures-propriétés des POM@MOFs. Plus particulièrement, elle peut intervenir dans quatre niveaux de compréhension :

- i) La résolution à l'échelle atomique du positionnement du POM dans le MOF, en sondant la surface d'énergie potentielle de l'interface POM-MOF *via* des méthodes statistiques. Cet aspect peut prendre en compte la méthode d'immobilisation du POM en autorisant ou interdisant l'accès à certains pores du MOF. C'est dans cet axe que la discussion avec les caractérisations physico-chimiques est primordiale pour créer des modèles structuraux les plus proches de la réalité.

- ii) L'examen des interactions entre l'invité et la matrice, afin d'identifier des relations d'intérêt pour l'application catalytique visée.
- iii) Le calcul de la structure électronique et des propriétés dérivées de celle-ci, afin d'appréhender les propriétés du système ou d'étudier les mécanismes catalytiques. Ces données pourront par exemple discriminer les effets du POMs sur la catalyse.
- iv) L'identification des fonctions et interactions améliorant la catalyse pour le design de nouveaux systèmes.

À notre connaissance, les seuls systèmes POM@MOF étudiés par chimie computationnelle sont, pour l'instant, ceux analysés dans notre groupe. Cependant, les méthodes utilisées pour décrire les systèmes d'inclusion d'invités dans des matrices poreuses sont valables, techniquement parlant, pour tous types de systèmes, y compris les POM@MOF.

Pour parer aux coûts de calculs souvent élevés pour de tels systèmes (> 100 atomes dans presque tous les cas), plusieurs niveaux de complexité peuvent être appliqués pour les décrire. Au niveau le moins coûteux, Bogaerts *et al.* ont construit un modèle réduit du système Mn-salen@MIL-101(Al) afin d'étudier ses propriétés d'époxydation énantiosélective.²⁴¹ Après avoir retiré le ligand axial du complexe, les auteurs ont placé celui-ci manuellement au centre d'une cage du MIL-101(Al) au préalable découpée puis optimisée en utilisant le champ de force universel (*Universal Force Field*, UFF). Ils ont ensuite calculé l'interaction complexe-cage, au moyen du programme ONIOM qui consiste à appliquer deux niveaux de théorie à deux parties du système, ici un champ de force générique de type UFF sur la cage et une fonctionnelle hybride OPBE sur le catalyseur. À partir de ces calculs, ils ont déterminé que les propriétés énantiosélectives du complexe se retrouvent inchangées dans le MOF. La limite d'un tel calcul est le placement manuel de l'invité dans le pore. En effet, ce sont souvent les interactions entre l'invité et l'hôte qui sont l'intérêt de tels systèmes. De façon plus élaborée, Sharma *et al.* ont également manuellement placé la porphyrine [Zn^{II}NMeTPyP]⁴⁺[I]₄ dans le PCN-224, mais ont effectué une optimisation complète de géométrie du système sur le logiciel DMol en utilisant la fonctionnelle DFT GGA-PBE corrigée des interactions de Van Der Waals (VdW).²⁴² Les calculs montrent la compatibilité de l'invité avec l'hôte *via* des interactions π - π avec les ligands de la matrice.

Concernant nos systèmes, la méthode appliquée est une combinaison de recuit simulé (*Simulated Annealing*, SA) et de DFT désignée par le terme SA-DFT. Dans un premier temps, la surface d'énergie potentielle des interactions entre le POM et le MOF est sondée en utilisant un calcul Monte-Carlo de recuit simulé utilisant le champ de force *cvff*.²⁴³ Elle permet d'établir une sélection préliminaire des positionnements préférentiels du polyanion dans la matrice poreuse. Le POM y est traité comme un corps rigide et le MOF comme une matrice figée. Les interactions non-covalentes sont implémentées à la fois au niveau des interactions à courte distance *via* des potentiels types Lennard-Jones et, au niveau des interactions électrostatiques, par une sommation d'Ewald *via* la méthode d'équilibrage de charge en utilisant la suite de programmes *Material Studio*. La sélection des positions du POM ainsi obtenue est ensuite optimisée en DFT en utilisant la fonctionnelle GGA-PBE avec les corrections VdW telle qu'implémentée dans le *Vienna Ab-initio Simulation Package* (VASP).^{244,245} Ces calculs permettent d'identifier et classer les positions du POM les plus favorables dans la sélection Monte-Carlo et de les confronter ensuite aux analyses physico-chimiques du système réel. C'est sur la base de tels modèles que des calculs de structure électronique ou encore de mécanismes peuvent être effectués. Par exemple, Wang *et al.* ont immobilisé en 2018 le complexe catalytique [Cp*Rh(bpydc)]²⁺ et le photosensibilisateur [Ru(bpy)₂(bpydc)]²⁺ dans le NH₂-MIL-101(Al) en utilisant la méthode SA-DFT.²⁴⁶ Ils ont montré des

interactions fines de type liaisons hydrogène et π - π entre le $[\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpydc})]^{2+}$ et la matrice. Pour les POM@MOFs, Paille *et al.* ont utilisé la même méthode pour étudier la localisation du POM sandwich $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Co}_4$ dans le Zr_6 -TCPP-MOF MOF-545 (**Figure 1.21a**).²¹² Les calculs proposent un positionnement du POM entre deux clusters Zr_6 et entouré de porphyrines (**Figure 1.21b**). Ce positionnement facilite l'oxydation du polyanion par les porphyrines après photosensibilisation sans pour autant bloquer les sites catalytiques de cobalt qui sont orientés vers l'intérieur hydrophile du MOF, facilitant ainsi l'oxydation de l'eau.

Cette méthode, développée dans notre équipe par Caroline Mellot-Draznieks, sera celle que nous utiliserons pour cette thèse aux chapitres 2 et 4, pour l'immobilisation du PW_{12} dans l'UiO-67 et le MOF-525.

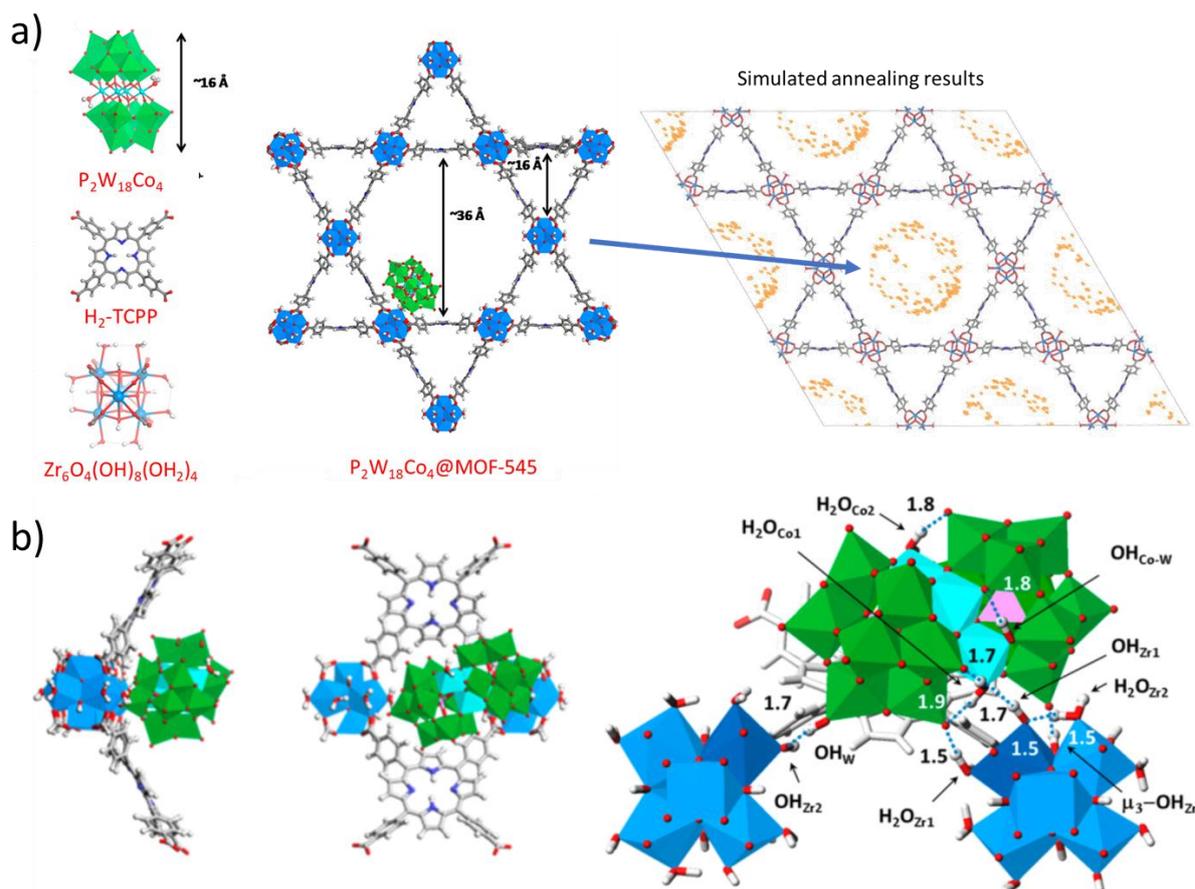


Figure 1.21 a) Les trois constituants moléculaires du système $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Co}_4$ @MOF-545 et résultats des calculs de SA. Les points jaunes permettent de visualiser les sites d'adsorption probable du POM dans le MOF, ils représentent le centre de masse de l'invité tels que calculé par la méthode statistique. b) Structure fine du positionnement du POM dans le MOF-545. Figure adaptée de la référence.²¹²

3.4. Applications des POM@MOFs en catalyse

Lors de nos recherches autour des matériaux composites de type POM@MOFs, nous avons trouvé des exemples de tels matériaux utilisés pour un nombre extrêmement varié de réactions catalytiques : en catalyse d'oxydation, de réduction, acide, base et aussi en photo- et électrocatalyse.²⁰¹ Cela provient en partie de la grande diversité de matériaux disponibles, mais également des propriétés catalytiques exceptionnelles des POMs. Les POMs de type Keggin sont très utilisés pour leurs propriétés catalytiques

mentionnées à la section 1 ; en particulier, le PW_{12} représente à lui seul un tiers de tous les systèmes POM@MOF que nous avons référencés. Nous avons mentionné plus haut la grande utilisation des POM sandwich de type $P_2W_{18}M_4$ pour la photooxydation de l'eau. Le $P_2W_{18}Co_4$ a été hétérogénéisé avec succès dans plusieurs MOFs : MIL-101(Cr),²⁴⁰ MIL-100(Fe),²⁰⁶ et MOF-545.²¹² Dans tous ces composites, l'activité catalytique du POM immobilisé est supérieure à celle du POM en solution (**Figure 1.22**).

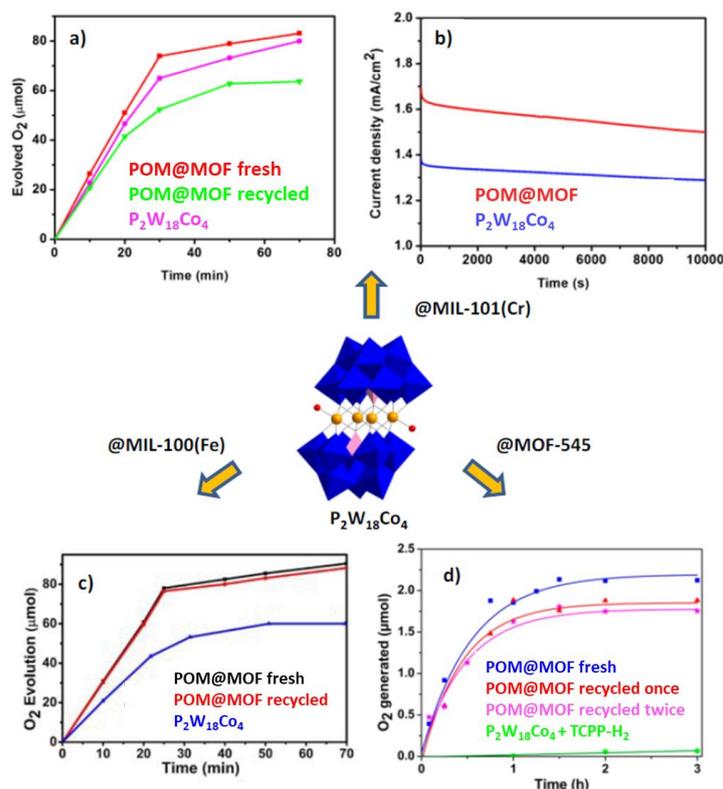


Figure 1.22 Activité catalytique pour la photooxydation de l'eau (OER) de trois systèmes $P_2W_{18}Co_4$ @MOF avec MOF = MIL-101(Cr), MIL-100(Fe) et MOF-545. a) Cinétique de la production d' O_2 pour le POM et le POM@MIL-101(Cr) ; b) Densités de courant pour le POM et le POM@MIL-101(Cr) ; c) Cinétique de la production d' O_2 pour le POM et le POM@MIL-100(Fe) ; d) Cinétique de la production d' O_2 pour le POM et le POM@MOF-545. Figures adaptées des références ^{240,206,212} respectivement.

Pour le POM@MIL-101(Cr), les mesures photocatalytiques montrent un rendement en O_2 de 66 %, alors que le rendement est de 49% pour le POM en solution (**Figure 1.22a**). Les auteurs ont aussi étudié ses propriétés électrocatalytiques. Dans ce régime, le POM@MOF présente un surpotentiel – différence entre le potentiel rédox théorique et celui expérimentalement observé – plus faible, ainsi qu'une densité de courant supérieure au POM en solution (**Figure 1.22b**). Les auteurs ont montré que le POM a tendance à s'échapper de la matrice poreuse en solution et ont attribué ce leaching à la large fenêtre de pore du MOF.²⁴⁰ Shah *et al.* ont utilisé le MIL-100(Fe) qui possède des fenêtres de pores et des pores plus petits que le MIL-101(Cr), et ont trouvé les mêmes résultats catalytiques sans observer de leaching (**Figure 1.22c**).²⁰⁶ Ces deux systèmes souffrent d'une limitation qui est l'utilisation d'un photosensibilisateur le $Ru(bpy)_3$. Afin d'éviter l'utilisation d'un photosensibilisateur externe, Paille *et al.* ont encapsulé le POM dans le MOF-545, qui possède des propriétés photosensibles grâce aux porphyrines qui le constituent. Ils ont montré un excellent effet de confinement du POM dans le MOF,

avec quasiment aucune activité lorsque la porphyrine et le POM sont utilisés en conditions homogènes, alors que la production d' O_2 a lieu en utilisant le composite (**Figure 1.22d**).²¹² Il existe de nombreux autres systèmes dans la littérature présentant des propriétés similaires en électrocatalyse d'oxydation de l'eau : $\text{CoW}_{12}@ZIF-8$,²⁴⁷ $\text{SiW}_9\text{Co}_3@ZIF-67$,²⁴⁸ $(\text{Fe}(\text{salen}), \text{SiW}_{12})@ZIF-8$ ²⁴⁹ – mais nous ne les détaillerons pas ici.

Concernant la réduction des protons (*Hydrogen Evolution Reaction*, HER), Li *et al.* ont immobilisé trois POMs de type Dawson ($\text{P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3$, $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Ni}$, $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$) dans le MIL-101(Cr), montrant la production de H_2 sous lumière visible en présence de $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ comme photosensibilisateur et TEOA comme agent sacrificiel.²⁰⁴ Ils ont non seulement montré, dans les trois cas, que l'activité du matériau composite est toujours supérieure à celle du POM en solution, mais en plus que l'ordre d'efficacité des POMs observée en condition homogène, *i.e.* $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3 > \text{P}_2\text{W}_{17}\text{Ni} > \text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$, est conservée suite à leur immobilisation (**Figure 1.23a**). Ils ont expliqué ces observations par l'affinité particulière des POMs pour le photosensibilisateur, combiné à l'effet de confinement des POMs dans le MOF. Dans cette étude, le POM est le catalyseur de la réaction. Tian *et al.* ont présenté un système $\text{PW}_{12}@ \text{UiO}-66\text{-NH}_2$ synthétisé par encapsulation, dans lequel le POM sert de piège à électrons, empêchant ainsi la recombinaison de charge après photo-excitation. Le POM@MOF réduisant les protons six fois mieux que le MOF seul (**Figure 1.23b**), les auteurs ont proposé un mécanisme où le POM et le MOF sont co-catalyseurs. Il est à noter cependant qu'aucun filtre à lumière UV n'est appliqué à leur source de photons, ce qui ne permet pas d'exclure que le POM soit également photo-excité.²⁵⁰

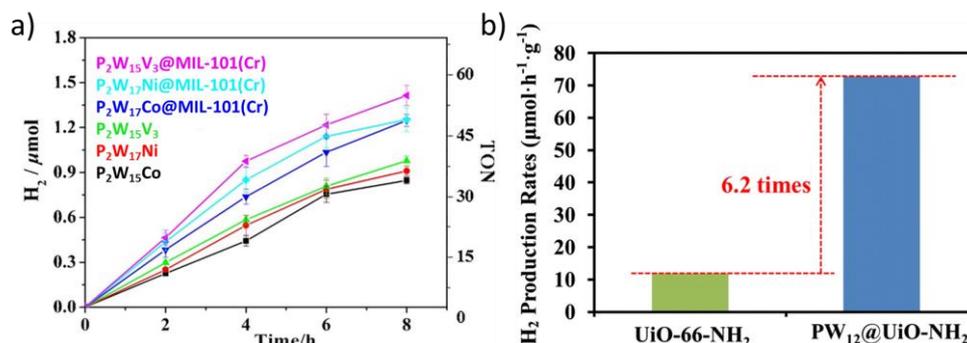


Figure 1.23 a) Production de H_2 en fonction du temps sous lumière visible par les POMs et POM@MIL-101(Cr) (POM = $\text{P}_2\text{W}_{15}\text{V}_3$, $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Ni}$, et $\text{P}_2\text{W}_{17}\text{Co}$) ; b) Vitesse de production de H_2 par $\text{UiO}-66\text{-NH}_2$ et $\text{PW}_{12}@ \text{UiO}-66\text{-NH}_2$. Les figures sont adaptées des références ²⁰⁴ et ²⁵⁰.

Enfin, Liu *et al.* ont synthétisé le $(\text{AuNP}, \text{PW}_{10}\text{Ti}_2)@ \text{HKUST}-1$ (AuNP = nanoparticules d'Or) pour la réduction du CO_2 (**Figure 1.24a**).²²¹ Ils ont décrit le rôle de chaque composant : les AuNPs sont photosensibilisatrices, le HKUST-1 sert de matrice porteuse et de microréacteur concentrant le CO_2 , et le POM se voit attribué le rôle de réservoir à protons, électrons et de centre catalytique. Le choix du $\text{PW}_{10}\text{Ti}_2$ par rapport au PW_{12} a été justifié par son activité de réduction supérieur et sa capacité à se protoner plus facilement, mais également pour ses propriétés de catalyseur pour la réduction du CO_2 reconnues en phase homogène.⁸⁵ Le $(\text{AuNP}, \text{PW}_{10}\text{Ti}_2)@ \text{HKUST}-1$ réduit efficacement le CO_2 en CO et CH_4 avec H_2 comme sous-produit. Les auteurs ont montré que la capacité d'adsorption du CO_2 par HKUST-1 est améliorée par l'ajout des POMs et des nanoparticules (**Figure 1.24b**). Le $\text{PW}_{10}\text{Ti}_2@ \text{HKUST}-1$ a également une activité supérieure à celle du $\text{PW}_{12}@ \text{HKUST}-1$ (surnommés NENU-10 et NENU-3, respectivement) (**Figure 1.24c**).

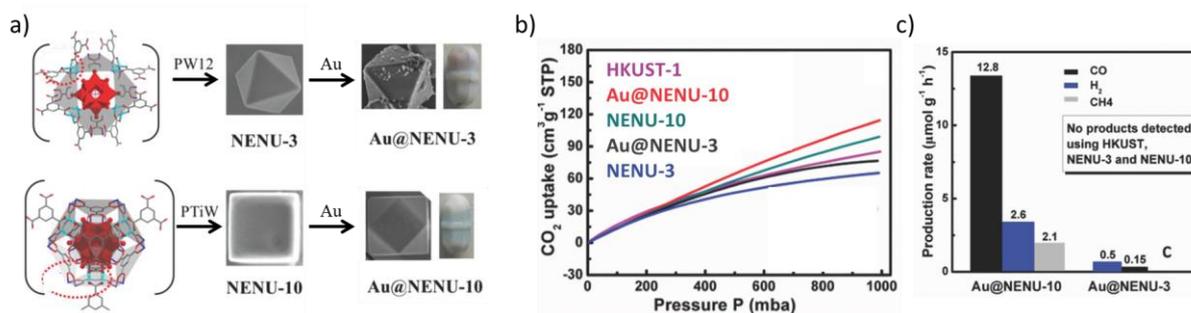


Figure 1.24 a) Structure des (AuNP,PW₁₂)@HKUST-1 et (AuNP,PW₁₀Ti₂)@HKUST-1 dénommés Au@NENU-3 et Au@NENU-10, respectivement ; b) Adsorption du CO₂ en fonction de la pression pour les MOFs, POM@MOF et (AuNP,POM)@MOF ; c) Vitesse de production du CO, H₂ et CH₄ pour les Au@NENU-10 et Au@NENU-3. La figure est adaptée de la référence.²²¹

La synthèse de POM@MOF pour la catalyse présente, comme nous avons pu le voir, des avantages à plusieurs niveaux. Dans un premier temps, elle permet l'hétérogénéisation de catalyseurs moléculaires sans perte de leurs propriétés. Leur immobilisation non seulement facilite la récupération et le recyclage du système, mais stabilise la structure globale des MOFs qui les contiennent. Leur synthèse est facile à mettre en œuvre : une partie se synthétise simplement en ajoutant le POM en solution aux précurseurs du MOF ; l'autre partie se synthétise par imprégnation en conditions douce, par diffusion lente dans les pores de la matrice. Enfin, dans presque tous les cas, les POM@MOF résultants présentent des propriétés catalytiques notables où l'activité du composite est supérieure à l'activité de la somme de ses composants. L'enjeu principal pour de tels matériaux est leur structure atomique et la compréhension des relations structure-propriétés. Un arsenal d'outils analytiques et de méthodes théoriques est employé à ces fins, et cette thèse présente deux exemples fondamentaux de l'utilisation d'une telle pluridisciplinarité.

4. Polymères organiques poreux pour l'hétérogénéisation de catalyseurs moléculaires

Durant cette thèse, nous avons été amenés à collaborer avec l'équipe Ingénierie, du matériau au réacteur de l'Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (IRCELYON). Cette collaboration fructueuse^{251,252} visait à étudier, grâce à la chimie théorique, les propriétés catalytiques de deux polymères organiques poreux, afin de les confronter aux résultats expérimentaux. La dernière section de ce chapitre apportera une introduction au chapitre 5 de cette thèse, consacré à la première des deux études.

Dans le contexte de l'hétérogénéisation de catalyseurs moléculaires, le développement des Polymères Organiques Poreux (POP) s'est fait en parallèle de celui des MOFs.²⁵³⁻²⁵⁶ Leur histoire est étroitement liée à celle de ces derniers. En 1983, Basset *et al.* ont introduit le concept de chimie organométallique de surface, dont le principe est l'hétérogénéisation de complexes organométalliques à la surface de solides comme des oxydes, sulfides ou zéolites, par accrochage *via* des groupements fonctionnels (**Figure 1.25a**).²⁵⁷ Le greffage du complexe à la surface permet l'hétérogénéisation de ses propriétés catalytiques, cette chimie est toujours d'actualité.²⁵⁸ Cependant, l'immobilisation a souvent lieu *via* des liaisons de coordination avec le centre catalytique, et cela peut modifier son activité. Afin d'éviter cela, deux stratégies complémentaires peuvent être envisagées : la diminution de la taille du support et

l'utilisation de liaisons par les ligands. La première permet de contrôler plus efficacement le greffage des catalyseurs, la seconde permet l'utilisation de complexe organométallique comme unité de construction d'une matrice poreuse en utilisant des ligands polydentates (**Figure 1.25b**).²⁵⁹ Dans ce cas, la matrice peut être considérée comme un « macroligand », un concept dérivé de la chimie des polymères.²⁶⁰ De tels matériaux regroupent les avantages à la fois des matériaux et des molécules.

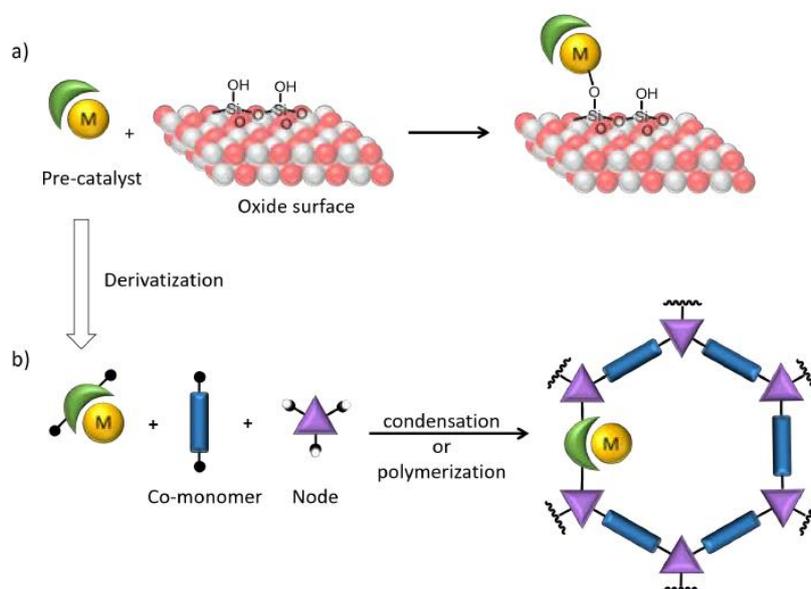


Figure 1.25 a) Principe général de la chimie organométallique de surface ; b) Principe général de la chimie des macroligands poreux. Figure reproduite à partir de la référence.²⁵⁹

Il existe plusieurs stratégies afin de minimiser l'impact du support lors de la construction de tels matériaux. La première, que nous avons largement présentée dans les deux sections précédentes, est la réduction de ce support à des petits oxoclusters de quelques atomes reliés entre eux par des ligands organiques trouvés dans les complexes organométalliques : les MOFs. Mais ce qui nous intéresse plus particulièrement ici est la stratégie qui consiste à s'affranchir du support, en construisant les matériaux sur la base de liaisons covalentes (C-C, C-N, C-O...). Si ces liaisons amènent à des structures ordonnées et cristallines ou semi-cristallines, nous accédons à la famille des *Covalent Organic Frameworks* (COF), faits de liaisons covalentes partiellement réversibles, comme des liaisons C-N ou B-O permettant une réorganisation locale.²⁶¹ Si les liaisons mènent à des matériaux amorphes, nous accédons alors à la famille des *Porous Organic Polymers* (POP), les liaisons étant généralement des couplages C-C irréversibles.²⁵⁵

Dans ce contexte, l'utilisation de ligands coordinants issus de la chimie organométallique, comme les bipyridines, les phénantrolines ou les phosphines, est très développée. En particulier, grâce à sa facilité de synthèse, la diversité de positionnement de leurs substituants et leur stabilité chimique, les 2,2'-bipyridines (bpy) sont d'excellentes unités de construction pour les POP.²⁶² Par exemple, Dai *et al.* ont présenté en 2017 un POP-bpy pour la conversion du CO₂ (**Figure 1.26**).²⁶³ Ce polymère consiste en l'assemblage d'unités 5,5'-divinyl-2,2'-bipyridine par polymérisation radicalaire en conditions solvothermales. Après formation du polymère, les bipyridines ont été complexées par des ions métalliques cuivre, zinc ou cobalt. Le matériau ainsi obtenu a été caractérisé et testé pour la cycloaddition de CO₂ en époxyde. Les auteurs ont montré que le Cu/POP-bpy et son homologue

homogène CuBpy présentent des TON similaires, ce qui prouve le succès de l'hétérogénéisation du complexe.

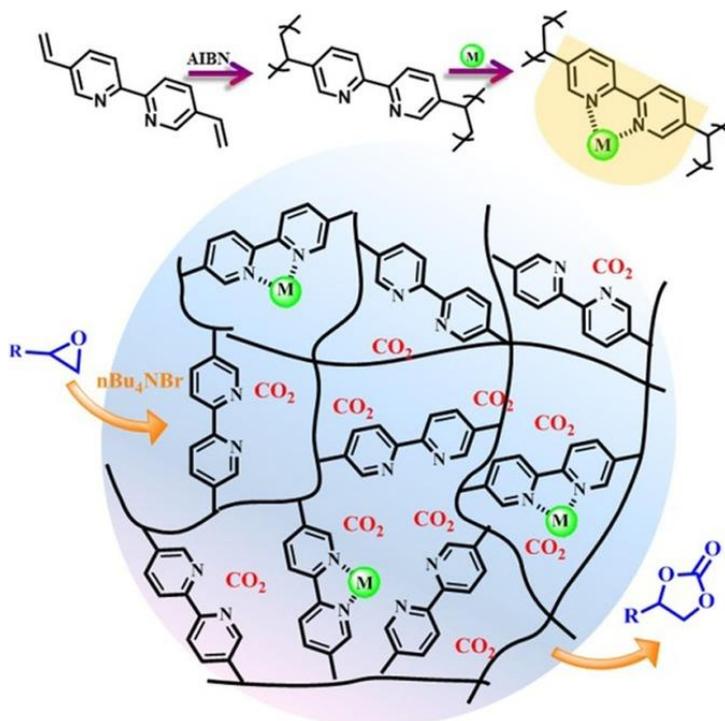


Figure 1.26 Structure du M/POP-bpy représenté à partir de la référence.²⁶³

Le contrôle de la synthèse et de la structure d'un tel matériau n'est pas aisé, et le volume poreux dépend grandement du taux et du mode de polymérisation des unités. Wisser *et al.* ont tenté de mieux maîtriser la structure du matériau en utilisant plus d'une brique unitaire pour la polymérisation.²⁶⁴ En effet, en combinant des unités « ligands » (biphényle ou bipyridines) et des unités « connectrices » appelées tectons (1,3,5-triéthynylbenzene ou tetrakis(éthynyl-phenyl)méthane), ils ont séparé d'un côté le sujet du porteur du centre catalytique et d'un autre côté le sujet de la structure et de la porosité. La synthèse s'effectue par copolymérisation des tectons, avec une quantité stœchiométrique d'un mélange biphényle/bipyridine (75 :25) par couplage de Sonogashira. L'utilisation des quantités stœchiométriques évite l'homocouplage. Une fois le polymère formé, les unités bipyridines sont coordonnées par un rhodium penthaméthylcyclopentadiène chloride (Cp*RhCl), formant ainsi le catalyseur final appelé Cp*Rh@BpyMP (BpyMP = *Bipyridine-containing Microporous Polymer*) (**Figure 1.27a**). Le mélange biphényle/bipyridine permet une meilleure dispersion des sites rhodium et garantit une grande porosité.²⁶⁵ Les bpy sont substituées en positions 3 et 3' avec des ligands amine ou nitro possédant à cette position deux paramètres de Hammett σ_m significativement différents. L'effet de ces substituants à l'échelle moléculaire est bien connu.^{266,267} Pour la réduction du CO₂, les auteurs ont montré non seulement que la fonction TOF = $f(\sigma_m)$ est linéaire pour des complexes moléculaires modèles du POP (**Figure 1.27b**), mais qu'en plus les propriétés catalytiques des matériaux synthétisés suivent la même fonction. Ils ont ajouté, aux données des deux BpyMPs synthétisés, les données catalytiques des MOFs UiO-67 et MOF-253 possédant également des ligands bipyridine (**Figure 1.27c**). La corrélation entre le paramètre de Hammett, descripteur moléculaire, et l'activité catalytique de ces matériaux, est la preuve indiscutable que l'environnement électronique local autour du centre catalytique prévaut sur la structure à grande distance de la matrice poreuse. L'hétérogénéisation des complexes organométalliques est donc

totale et sans effet sur leur activité catalytique. Cette information justifie notamment des études théoriques sur la structure électronique de modèle réduit sans avoir à considérer le matériau dans son ensemble.

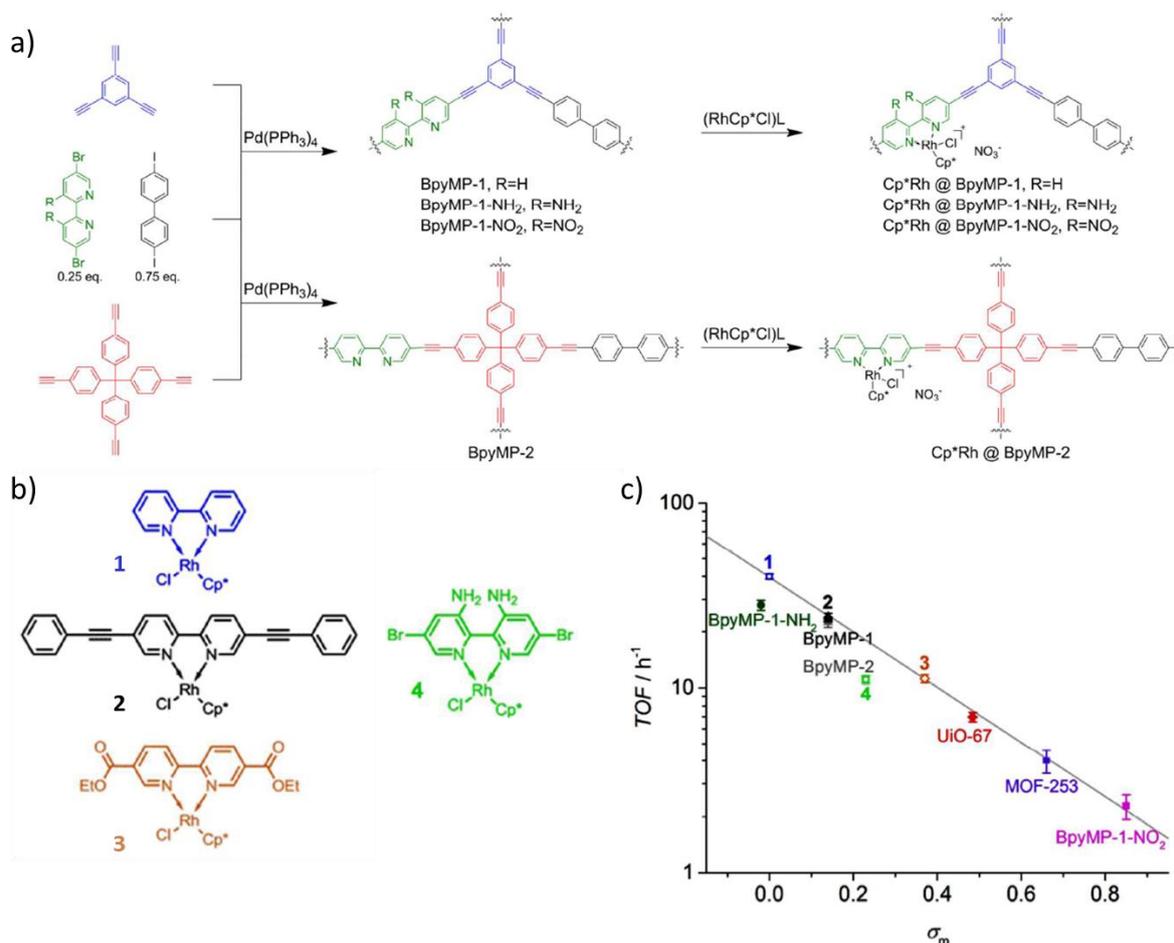


Figure 1.27 a) Synthèse et structure des Cp*Rh@BpyMP ; b) Structure des complexes moléculaires modèles des Cp*Rh@BpyMP ; c) Pour la réduction du CO₂ : TOF = f(σ_m) avec σ_m le paramètre de Hammett des substituants en position méta des bipyridines. Figure adaptée de la référence.²⁶⁴

L'utilisation de modèle réduit des systèmes globaux n'est pas réservée aux seuls POP. Chambers *et al.* ont montré en 2015 que cette méthode est valable pour les MOFs, en comparant les propriétés électroniques des complexes de rhodium bipyridine avec celles de l'UiO-67, dont les ligands bpdc sont substitués par ces complexes.¹⁶² Nous appliquerons cette méthode aux chapitres 2, 3, et au dernier chapitre qui portera sur deux Polymères Organiques Poreux.

Dans ce chapitre de repères bibliographiques, nous avons saisi toute l'étendue de la chimie des POMs, MOF, POM@MOF et POP pour la catalyse. Nous avons détaillé les éléments à considérer pour la suite : la nature, la structure et les propriétés catalytiques des matériaux. En particulier, nous avons exploré les problématiques associées aux caractérisations structurales, et la résolution à l'échelle atomique des différentes entités. Le regard particulier qu'apporte la chimie théorique constitue un avantage démontré aux différentes sections de ce chapitre. De notre point de vue, il est nécessaire, pour un tel niveau de

Chapitre 1 – Repères bibliographiques

complexité structurale, d'effectuer des études qui combinent analyses physico-chimiques et chimie computationnelle. Nous nous efforcerons de soutenir cette démarche dans les différents chapitres qui suivent.

Références

- (1) Berzelius, J. J. Beitrag Zur Näheren Kenntniss Des Molybdäns. *Annalen der Physik* **1826**, 82 (4), 369–392.
- (2) Keggin, J. F. The Structure and Formula of 12-Phosphotungstic Acid. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1934**, 144 (851), 75–100.
- (3) Yu. Monakhov, K.; Bensch, W.; Kögerler, P. Semimetal-Functionalised Polyoxovanadates. *Chemical Society Reviews* **2015**, 44 (23), 8443–8483.
- (4) Müller, A.; Gouzerh, P. From Linking of Metal-Oxide Building Blocks in a Dynamic Library to Giant Clusters with Unique Properties and towards Adaptive Chemistry. *Chemical Society Reviews* **2012**, 41 (22), 7431–7463.
- (5) Misra, A.; Kozma, K.; Streb, C.; Nyman, M. Beyond Charge Balance: Counter-Cations in Polyoxometalate Chemistry. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, 59 (2), 596–612.
- (6) Martinetto, Y.; Pégot, B.; Roch-Marchal, C.; Cottyn-Boitte, B.; Floquet, S. Designing Functional Polyoxometalate-Based Ionic Liquid Crystals and Ionic Liquids. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2020**, 2020 (3), 228–247.
- (7) I. Gumerova, N.; Rompel, A. Polyoxometalates in Solution: Speciation under Spotlight. *Chemical Society Reviews* **2020**, 49 (21), 7568–7601.
- (8) Wang, S.-S.; Yang, G.-Y. Recent Advances in Polyoxometalate-Catalyzed Reactions. *Chemical Reviews* **2015**, 115 (11), 4893–4962.
- (9) Kholdeeva, O. A.; Maksimovskaya, R. I. Titanium- and Zirconium-Monosubstituted Polyoxometalates as Molecular Models for Studying Mechanisms of Oxidation Catalysis. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2007**, 262 (1), 7–24.
- (10) Hou, Y.; Xu, L.; Cichon, M. J.; Lense, S.; Hardcastle, K. I.; Hill, C. L. A New Family of Sandwich-Type Polytungstophosphates Containing Two Types of Metals in the Central Belt: $M'2M2(PW9O34)212-$ ($M' = Na$ or Li , $M = Mn^{2+}$, Co^{2+} , Ni^{2+} , and Zn^{2+}). *Inorganic Chemistry* **2010**, 49 (9), 4125–4132.
- (11) Loose, I.; Droste, E.; Bösing, M.; Pohlmann, H.; Dickman, M. H.; Rosu, C.; Pope, M. T.; Krebs, B. Heteropolymetalate Clusters of the Subvalent Main Group Elements BiIII and SbIII. *Inorganic Chemistry* **1999**, 38 (11), 2688–2694.
- (12) Trakarnpruk, W.; Wannatam, A.; Kongpeth, J. Sandwich-Type Cobalt Tungstophosphate: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity. *Journal of Metals, Materials and Minerals* **2015**, 25 (1).
- (13) Yamase, T.; Fukaya, K.; Nojiri, H.; Ohshima, Y. Ferromagnetic Exchange Interactions for Cu_6^{12+} and Mn_6^{12+} Hexagons Sandwiched by Two $B-\alpha-[XW_9O_{33}]_9-$ ($X = As^{III}$ and Sb^{III}) Ligands in D_{3d} -Symmetric Polyoxotungstates. *Inorganic Chemistry* **2006**, 45 (19), 7698–7704.
- (14) D. Peacock, R.; R. Weakley, T. J. Heteropolytungstate Complexes of the Lanthanide Elements. Part I. Preparation and Reactions. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical* **1971**, 0 (0), 1836–1839.
- (15) Zhao, J.-W.; Li, Y.-Z.; Chen, L.-J.; Yang, G.-Y. Research Progress on Polyoxometalate-Based Transition-Metal–Rare-Earth Heterometallic Derived Materials: Synthetic Strategies, Structural Overview and Functional Applications. *Chemical Communications* **2016**, 52 (24), 4418–4445.

- (16) Boulmier, A.; Vacher, A.; Zang, D.; Yang, S.; Saad, A.; Marrot, J.; Oms, O.; Mialane, P.; Ledoux, I.; Ruhlmann, L.; Lorey, D.; Dolbecq, A. Anderson-Type Polyoxometalates Functionalized by Tetrathiafulvalene Groups: Synthesis, Electrochemical Studies, and NLO Properties. *Inorganic Chemistry* **2018**, *57* (7), 3742–3752.
- (17) V. Anyushin, A.; Kondinski, A.; N. Parac-Vogt, T. Hybrid Polyoxometalates as Post-Functionalization Platforms: From Fundamentals to Emerging Applications. *Chemical Society Reviews* **2020**, *49* (2), 382–432.
- (18) El Moll, H.; Dolbecq, A.; Marrot, J.; Rousseau, G.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Rogez, G.; Wernsdorfer, W.; Keita, B.; Mialane, P. A Stable Hybrid Bisphosphonate Polyoxometalate Single-Molecule Magnet. *Chemistry a European Journal* **2012**, *18* (13), 3845–3849.
- (19) Taketa, H.; Katsuki, S.; Eguchi, K.; Seiyama, T.; Yamazoe, N. Electronic Structure and Redox Mechanism of Dodecamolybdophosphate. *The Journal of Physical Chemistry* **1986**, *90* (13), 2959–2962.
- (20) Eguchi, K.; Seiyama, T.; Yamazoe, N.; Katsuki, S.; Taketa, H. Electronic Structures of $\text{XMo}_{12}\text{O}_{40}$ Heteropolyanions (X= P, As, Si, and Ge) and Their Reduction Behavior. *Journal of Catalysis* **1988**, *111* (2), 336–344.
- (21) Bonifacic, V.; Huzinaga, S. Atomic and Molecular Calculations with the Model Potential Method. I. *Journal of Chemical Physics* **1974**, *60* (7), 2779–2786.
- (22) Wang, S.-H.; Jansen, S. A. The “Alternate” Keggin Ion: A Theoretical Study of the Stability Factors for the .Beta.-Keggin Ion in Comparison with the Corresponding .Alpha.-Keggin Ion. *Chemistry of Materials* **1994**, *6* (11), 2130–2137.
- (23) Wang, S. H.; Jansen, S. A.; Singh, D. J. Substitution and Stability Effects in Heteropolyacids: A Theoretical Analysis of the Diversity of the Keggin Ion. *Journal of Catalysis* **1995**, *154* (1), 137–150.
- (24) Jansen, S. A.; Wang, S.-H.; Eddowes, A. D. Stability and Acidity Contributions of Heteropolymetalates: A Theoretical Study of the Keggin and Dawson Ions. *Supramolecular Science* **1997**, *4* (1–2), 51–58.
- (25) Calhorda, M. J. Bonding of Organometallic Fragments to Polyoxometallates. *Journal of organometallic chemistry* **1994**, *475* (1–2), 149–155.
- (26) Scholz, G.; Lück, R.; Stößer, R.; Lunk, H.-J.; Ritschl, F. Copper–Oxygen Coordination in CuII-Heteropolyanion Compounds: Electron Paramagnetic Resonance Studies and CNDO/2 Calculations. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1991**, *87* (5), 717–725.
- (27) Ritschl, F.; Fricke, R. Electron Spin Resonance Studies of Free and Supported 12-Heteropoly Acids. Part 5.—Elucidation of Structures of Hydrated and of Dehydrated Heteropoly Acids by Quantum Chemical Calculations of Electron Spin Resonance Parameters. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1987**, *83* (4), 1041–1053.
- (28) Awad, M. K.; Anderson, A. B. Photodimerization of Cyclohexene and Methane by Decatungstate Anions: Molecular Orbital Theory. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112* (4), 1603–1606.
- (29) Jen, S. F.; Anderson, A. B.; Hill, C. L. Alkane Reactions with Photoactivated Decatungstate in Neutral and Acid Solution: Molecular Orbital Theory. *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96* (13), 5658–5662.

- (30) Rohmer, M.-M.; Ernenwein, R.; Ulmschneider, M.; Wiest, R.; Benard, M. Ab Initio SCF Calculations on [V10O28]6-: A Benchmark for the Classical Calculation and Processing of Molecular Integrals on Large Gaussian Basis Sets. *International Journal of Quantum Chemistry* **1991**, *40* (6), 723–743.
- (31) Kempf, J. Y.; Rohmer, M. M.; Poblet, J. M.; Bo, C.; Benard, M. Relative Basicities of the Oxygen Sites in [V10O28]6-. An Analysis of the Ab Initio Determined Distributions of the Electrostatic Potential and of the Laplacian of Charge Density. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114* (4), 1136–1146.
- (32) Rohmer, M.-M.; Benard, M. An Interpretation of the Structure of the Inclusion Complexes [RCN. Cntnd.(V12O32) 4-](R= CH3, C6H5) from Electrostatic Potentials. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116* (15), 6959–6960.
- (33) Rohmer, M.-M.; Devémy, J.; Wiest, R.; Bénard, M. Ab Initio Modeling of the Endohedral Reactivity of Polyoxometallates: 1. Host–Guest Interactions in [RCN⊂(V12O32)4-] (R = H, CH3, C6H5). *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118* (51), 13007–13014.
- (34) Poblet, J. M.; López, X.; Bo, C. Ab Initio and DFT Modelling of Complex Materials: Towards the Understanding of Electronic and Magnetic Properties of Polyoxometalates. *Chemical Society Reviews* **2003**, *32* (5), 297–308.
- (35) Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules Oxford Univ. Press; Oxford*, 1989.
- (36) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chemical reviews* **2005**, *105* (8), 2999–3094.
- (37) Fujimoto, S.; Cameron, J. M.; Wei, R.-J.; Kastner, K.; Robinson, D.; Sans, V.; Newton, G. N.; Oshio, H. A Simple Approach to the Visible-Light Photoactivation of Molecular Metal Oxides. *Inorganic Chemistry* **2017**, *56* (20), 12169–12177.
- (38) Zhang, T.; Solé-Daura, A.; Hostachy, S.; Blanchard, S.; Paris, C.; Li, Y.; Carbó, J. J.; Poblet, J. M.; Proust, A.; Guillemot, G. Modeling the Oxygen Vacancy at a Molecular Vanadium(III) Silica-Supported Catalyst. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (44), 14903–14914.
- (39) Busche, C.; Vilà-Nadal, L.; Yan, J.; Miras, H. N.; Long, D.-L.; Georgiev, V. P.; Asenov, A.; Pedersen, R. H.; Gadegaard, N.; Mirza, M. M.; Paul, D. J.; Poblet, J. M.; Cronin, L. Design and Fabrication of Memory Devices Based on Nanoscale Polyoxometalate Clusters. *Nature* **2014**, *515* (7528), 545–549.
- (40) Notario-Estévez, A.; Kozłowski, P.; Linnenberg, O.; Graaf, C. de; López, X.; Yu. Monakhov, K. Decoding the Role of Encapsulated Ions in the Electronic and Magnetic Properties of Mixed-Valence Polyoxovanadate Capsules {X@V₂₂O₅₄} (X = ClO₄⁻, SCN⁻, VO₂F₂⁻): A Combined Theoretical Approach. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2018**, *20* (26), 17847–17858.
- (41) Solé-Daura, A.; Notario-Estévez, A.; Carbó, J. J.; Poblet, J. M.; de Graaf, C.; Monakhov, K. Yu.; López, X. How Does the Redox State of Polyoxovanadates Influence the Collective Behavior in Solution? A Case Study with [I@V18O42]Q⁻ (q = 3, 5, 7, 11, and 13). *Inorganic Chemistry* **2019**, *58* (6), 3881–3894.
- (42) Gao, Y.; Guan, W.; Wang, X.-S.; Jia, R.; Yan, L.-K.; Su, Z.-M. Configuration Effect in Polyoxometalate-Based Dyes on the Performance of DSSCs: An Insight from a Theoretical Perspective. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2020**, *22* (28), 16032–16039.

- (43) Efremenko, I.; Neumann, R. Computational Insight into the Initial Steps of the Mars–van Krevelen Mechanism: Electron Transfer and Surface Defects in the Reduction of Polyoxometalates. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (51), 20669–20680.
- (44) Takazaki, A.; Eda, K.; Osakai, T.; Nakajima, T. Can Electron-Rich Oxygen (O₂⁻) Withdraw Electrons from Metal Centers? A DFT Study on Oxoanion-Caged Polyoxometalates. *The Journal of Physical Chemistry A* **2017**, *121* (40), 7684–7689.
- (45) Jiménez-Lozano, P.; D. Ivanchikova, I.; A. Kholdeeva, O.; M. Poblet, J.; J. Carbó, J. Alkene Oxidation by Ti-Containing Polyoxometalates. Unambiguous Characterization of the Role of the Protonation State. *Chemical Communications* **2012**, *48* (74), 9266–9268.
- (46) Cai, K.; Li, Y.; Shen, H.; Cheng, Z.; Huang, S.; Wang, Y.; Ma, X. A Density Functional Theory Study on the Mechanism of Dimethyl Ether Carbonylation over Heteropolyacids Catalyst. *Frontiers of Chemical Science and Engineering* **2020**, *15*, 319-329
- (47) Ahmad, E.; Khan, T. S.; Alam, Md. I.; Pant, K. K.; Ali Haider, M. Understanding Reaction Kinetics, Deprotonation and Solvation of Brønsted Acidic Protons in Heteropolyacid Catalyzed Synthesis of Biorenewable Alkyl Levulinates. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *400*, 125916.
- (48) Liu, C.-G.; Jiang, M.-X.; Su, Z.-M. Computational Study on M₁/POM Single-Atom Catalysts (M = Cu, Zn, Ag, and Au; POM = [PW₁₂O₄₀]³⁻): Metal–Support Interactions and Catalytic Cycle for Alkene Epoxidation. *Inorganic Chemistry* **2017**, *56* (17), 10496–10504.
- (49) Mir, S.; Yadollahi, B.; Omidyan, R.; Azimi, G. DFT Study of α -Keggin, Lacunary Keggin, and Iron II–VI Substituted Keggin Polyoxometalates: The Effect of Oxidation State and Axial Ligand on Geometry, Electronic Structures and Oxygen Transfer. *RSC Advances* **2020**, *10* (56), 33718–33730.
- (50) Liu, C.-G.; Guan, W.; Song, P.; Su, Z.-M.; Yao, C.; Wang, E.-B. Second-Order Nonlinear Optical Properties of Trisubstituted Keggin and Wells–Dawson Polyoxometalates: Density Functional Theory Investigation of the Inorganic Donor-Conjugated Bridge–Acceptor Structure. *Inorganic Chemistry* **2009**, *48* (17), 8115–8119.
- (51) Vilà-Nadal, L.; Sarasa, J. P.; Rodríguez-Forteza, A.; Igual, J.; Kazansky, L. P.; Poblet, J. M. Towards the Accurate Calculation of ¹⁸³W NMR Chemical Shifts in Polyoxometalates: The Relevance of the Structure. *Chemistry an Asian Journal* **2010**, *5* (1), 97–104.
- (52) Pascual-Borràs, M.; López, X.; Poblet, J. M. Accurate Calculation of ³¹P NMR Chemical Shifts in Polyoxometalates. *Physiscal Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* (14), 8723–8731.
- (53) Ohlin, C. A.; Casey, W. H. Chapter Five - ¹⁷O NMR as a Tool in Discrete Metal Oxide Cluster Chemistry. In *Annual Reports on NMR Spectroscopy*; Webb, G. A., Ed.; Academic Press, 2018; Vol. 94, pp 187–248.
- (54) Soriano-López, J.; Musaev, D. G.; Hill, C. L.; Galán-Mascarós, J. R.; Carbó, J. J.; Poblet, J. M. Tetracobalt-Polyoxometalate Catalysts for Water Oxidation: Key Mechanistic Details. *Journal of Catalysis* **2017**, *350*, 56–63.
- (55) Liu, C.-G.; Chu, Y.-J.; Zhang, L.; Sun, C.; Shi, J. Reduction of N₂O by H₂ Catalyzed by Keggin–Type Phosphotungstic-Acid-Supported Single-Atom Catalysts: An Insight from Density Functional Theory Calculations. *Environmental Science & Technology* **2019**, *53*(21), 12893-12903.

- (56) Du, J.; Lang, Z.-L.; Ma, Y.-Y.; Tan, H.-Q.; Liu, B.-L.; Wang, Y.-H.; Kang, Z.-H.; Li, Y.-G. Polyoxometalate-Based Electron Transfer Modulation for Efficient Electrocatalytic Carbon Dioxide Reduction. *Chemical Science* **2020**, *11* (11), 3007–3015.
- (57) López, X.; Miró, P.; Carbó, J. J.; Rodríguez-Forteza, A.; Bo, C.; Poblet, J. M. Current Trends in the Computational Modelling of Polyoxometalates. *Theoretical Chemistry Accounts* **2011**, *128* (4), 393–404.
- (58) López, X.; Carbó, J. J.; Bo, C.; Poblet, J. M. Structure, Properties and Reactivity of Polyoxometalates: A Theoretical Perspective. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (22), 7537–7571.
- (59) López, X. Effect of Protonation, Composition and Isomerism on the Redox Properties and Electron (de)Localization of Classical Polyoxometalates. *Physical Sciences Reviews* **2017**, *2* (11).
- (60) López, X.; Maestre, J. M.; Bo, C.; Poblet, J.-M. Electronic Properties of Polyoxometalates: A DFT Study of α/β -[XM₁₂O₄₀]_n- Relative Stability (M = W, Mo and X a Main Group Element). *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123* (39), 9571–9576.
- (61) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *The Journal of physical chemistry* **1994**, *98* (45), 11623–11627.
- (62) Becke, A. D. A New Mixing of Hartree–Fock and Local Density-functional Theories. *The Journal of chemical physics* **1993**, *98* (2), 1372–1377.
- (63) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Physical review B* **1988**, *37* (2), 785.
- (64) Guedes, G.; Wang, S.; Santos, H. A.; Sousa, F. L. Polyoxometalate Composites in Cancer Therapy and Diagnostics. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2020**, *2020* (22), 2121–2132.
- (65) Hasenknopf, B. Polyoxometalates: Introduction to a Class of Inorganic Compounds and Their Biomedical Applications. *Front Biosci* **2005**, *10* (1–3), 275.
- (66) Coronado, E. Molecular Magnetism: From Chemical Design to Spin Control in Molecules, Materials and Devices. *Nature Reviews Materials* **2020**, *5* (2), 87–104.
- (67) Zhang, Y.; Liu, J.; Li, S.-L.; Su, Z.-M.; Lan, Y.-Q. Polyoxometalate-Based Materials for Sustainable and Clean Energy Conversion and Storage. *EnergyChem* **2019**, *1* (3), 100021.
- (68) Chen, L.; Chen, W.-L.; Wang, X.-L.; Li, Y.-G.; Su, Z.-M.; Wang, E.-B. Polyoxometalates in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemical Society Reviews* **2019**, *48* (1), 260–284.
- (69) Wang, D.; Liu, L.; Jiang, J.; Chen, L.; Zhao, J. Polyoxometalate-Based Composite Materials in Electrochemistry: State-of-the-Art Progress and Future Outlook. *Nanoscale* **2020**, *12* (10), 5705–5718.
- (70) Cao, Y.; Chen, Q.; Shen, C.; He, L. Polyoxometalate-Based Catalysts for CO₂ Conversion. *Molecules* **2019**, *24* (11), 2069.
- (71) Pope, M. T. Heteropoly and Isopoly Oxometalates. In *Heteropoly and isopoly oxometalates*; Springer: Berlin, 1983; Vol. 8, p 107.
- (72) Lv, H.; Geletii, Y. V.; Zhao, C.; Vickers, J. W.; Zhu, G.; Luo, Z.; Song, J.; Lian, T.; Musaev, D. G.; Hill, C. L. Polyoxometalate Water Oxidation Catalysts and the Production of Green Fuel. *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (22), 7572–7589.
- (73) Geletii, Y. V.; Yin, Q.; Hou, Y.; Huang, Z.; Ma, H.; Song, J.; Besson, C.; Luo, Z.; Cao, R.; O'Halloran, K. P.; Zhu, G.; Zhao, C.; Vickers, J. W.; Ding, Y.; Mohebbi, S.; Kuznetsov, A. E.;

- Musaev, D. G.; Lian, T.; Hill, C. L. Polyoxometalates in the Design of Effective and Tunable Water Oxidation Catalysts. *Israel Journal of Chemistry* **2011**, *51* (2), 238–246.
- (74) Tanaka, S.; Annaka, M.; Sakai, K. Visible Light-Induced Water Oxidation Catalyzed by Molybdenum -Based Polyoxometalates with Mono- and Dicobalt(III) Cores as Oxygen -Evolving Centers. *Chemical Communications* **2012**, *48* (11), 1653–1655.
- (75) Schaming, D.; Allain, C.; Farha, R.; Goldmann, M.; Lobstein, S.; Giraudeau, A.; Hasenknopf, B.; Ruhlmann, L. Synthesis and Photocatalytic Properties of Mixed Polyoxometalate–Porphyrin Copolymers Obtained from Anderson-Type Polyoxomolybdates. *Langmuir* **2010**, *26* (7), 5101–5109.
- (76) Sartorel, A.; Carraro, M.; Scorrano, G.; Zorzi, R. D.; Geremia, S.; McDaniel, N. D.; Bernhard, S.; Bonchio, M. Polyoxometalate Embedding of a Tetraruthenium(IV)-Oxo-Core by Template-Directed Metalation of $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$: A Totally Inorganic Oxygen-Evolving Catalyst. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (15), 5006–5007.
- (77) Geletii, Y. V.; Botar, B.; Kögerler, P.; Hillesheim, D. A.; Musaev, D. G.; Hill, C. L. An All-Inorganic, Stable, and Highly Active Tetraruthenium Homogeneous Catalyst for Water Oxidation. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47* (21), 3896–3899.
- (78) Lv, H.; Song, J.; Geletii, Y. V.; Vickers, J. W.; Sumliner, J. M.; Musaev, D. G.; Kögerler, P.; Zhuk, P. F.; Bacsá, J.; Zhu, G.; Hill, C. L. An Exceptionally Fast Homogeneous Carbon-Free Cobalt-Based Water Oxidation Catalyst. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (26), 9268–9271.
- (79) Lv, H.; Song, J.; Zhu, H.; Geletii, Y. V.; Bacsá, J.; Zhao, C.; Lian, T.; Musaev, D. G.; Hill, C. L. Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution from Water Using a Noble-Metal-Free Polyoxometalate Catalyst. *Journal of Catalysis* **2013**, *307*, 48–54.
- (80) Lv, H.; Guo, W.; Wu, K.; Chen, Z.; Bacsá, J.; Musaev, D. G.; Geletii, Y. V.; Lauinger, S. M.; Lian, T.; Hill, C. L. A Noble-Metal-Free, Tetra-Nickel Polyoxotungstate Catalyst for Efficient Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (40), 14015–14018.
- (81) Guo, W.; Lv, H.; Bacsá, J.; Gao, Y.; Lee, J. S.; Hill, C. L. Syntheses, Structural Characterization, and Catalytic Properties of Di- and Trinickel Polyoxometalates. *Inorganic Chemistry* **2016**, *55* (2), 461–466.
- (82) Streb, C. New Trends in Polyoxometalate Photoredox Chemistry: From Photosensitisation to Water Oxidation Catalysis. *Dalton Transactions* **2012**, *41* (6), 1651–1659.
- (83) Hiskia, A.; Mylonas, A.; Papaconstantinou, E. Comparison of the Photoredox Properties of Polyoxometallates and Semiconducting Particles. *Chemical Society Reviews* **2001**, *30* (1), 62–69.
- (84) Szczepankiewicz, S. H.; Ippolito, C. M.; Santora, B. P.; Van de Ven, T. J.; Ippolito, G. A.; Fronckowiak, L.; Wiatrowski, F.; Power, T.; Kozik, M. Interaction of Carbon Dioxide with Transition-Metal-Substituted Heteropolyanions in Nonpolar Solvents. Spectroscopic Evidence for Complex Formation. *Inorganic Chemistry* **1998**, *37* (17), 4344–4352.
- (85) Yamase, T.; Sugeta, M. Photoreduction of CO₂ to CH₄ in Water Using Ditungstodecatungstophosphate as Multielectron Transfer Catalyst. *Inorganica Chimica Acta* **1990**, *172* (2), 131–134.

- (86) Ettetdgui, J.; Diskin-Posner, Y.; Weiner, L.; Neumann, R. Photoreduction of Carbon Dioxide to Carbon Monoxide with Hydrogen Catalyzed by a Rhenium(I) Phenanthroline–Polyoxometalate Hybrid Complex. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (2), 188–190.
- (87) Ci, C.; Carbó, J. J.; Neumann, R.; Graaf, C. D.; Poblet, J. M. Photoreduction Mechanism of CO₂ to CO Catalyzed by a Rhenium(I)-Polyoxometalate Hybrid Compound. *ACS Catalysis* **2016**, *6* (10), 6422–6428.
- (88) Bardin, B. B.; Bordawekar, S. V.; Neurock, M.; Davis, R. J. Acidity of Keggin-Type Heteropolycompounds Evaluated by Catalytic Probe Reactions, Sorption Microcalorimetry, and Density Functional Quantum Chemical Calculations. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102* (52), 10817–10825.
- (89) Kozhevnikov, I. V.; Sinnema, A.; Van Bekkum, H. Proton Sites in Keggin Heteropoly Acids from ¹⁷O NMR. *Catalysis letters* **1995**, *34* (1), 213–221.
- (90) Lee, K. Y.; Mizuno, N.; Okuhara, T.; Misono, M. Catalysis by Heteropoly Compounds. XIII. An Infrared Study of Ethanol and Diethyl Ether in the Pseudoliquid Phase of 12-Tungstophosphoric Acid. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1989**, *62* (6), 1731–1739.
- (91) Barrows, J. N.; Jameson, G. B.; Pope, M. T. Structure of a Heteropoly Blue. The Four-Electron Reduced. Beta.-12-Molybdophosphate Anion. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107* (6), 1771–1773.
- (92) Moffat, J. B. A Comparison of the Catalytic and Structural Properties of Heteropoly Compounds: Semi-Empirical Calculations. *Journal of molecular catalysis* **1984**, *26* (3), 385–396.
- (93) Yang, J.; Janik, M. J.; Ma, D.; Zheng, A.; Zhang, M.; Neurock, M.; Davis, R. J.; Ye, C.; Deng, F. Location, Acid Strength, and Mobility of the Acidic Protons in Keggin 12-H₃PW₁₂O₄₀: A Combined Solid-State NMR Spectroscopy and DFT Quantum Chemical Calculation Study. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (51), 18274–18280.
- (94) Dec, S. F.; Herring, A. M. Solid-State ¹H NMR Study of Structures and Dynamics of Proton Sites in Group II Salts of 12-Tungstophosphoric Acid and Related Compounds. *Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122* (27), 15539–15557.
- (95) Teague, C. M.; Li, X.; Biggin, M. E.; Lee, L.; Kim, J.; Gewirth, A. A. Vibrational Spectroscopy of a Keggin Polyoxometalate on Metal Electrode Surfaces. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (6), 1974–1985.
- (96) Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Fournier, M.; Franck, R.; Thouvenot, R. Vibrational Investigations of Polyoxometalates. 2. Evidence for Anion-Anion Interactions in Molybdenum(VI) and Tungsten(VI) Compounds Related to the Keggin Structure. *Inorganic Chemistry* **1983**, *22* (2), 207–216.
- (97) Massart, Rene.; Contant, Roland.; Fruchart, J. Marc.; Ciabrini, J. Pierre.; Fournier, Michel. Phosphorus-31 NMR Studies on Molybdic and Tungstic Heteropolyanions. Correlation between Structure and Chemical Shift. *Inorganic Chemistry* **1977**, *16* (11), 2916–2921.
- (98) Wu, H.-N.; Wang, J.; Li, H.; Ma, N.-N.; Zhang, T.; Shi, S.-Q.; Yan, L.-K.; Su, Z.-M. Structure and Frontier Molecular Orbital (FMO) Energies of α -Keggin-Type Polyoxometalate [PW₁₂O₄₀]³⁻: A Systematical Study with Different Functionals of Density Functional Theory. *Computational and Theoretical Chemistry* **2016**, *1089*, 28–34.
- (99) Horn, M. R.; Singh, A.; Alomari, S.; Goberna-Ferrón, S.; Benages-Vilau, R.; Chodankar, N.; Motta, N.; Ostrikov, K. (Ken); MacLeod, J.; Sonar, P.; Gomez-Romero, P.; Dubal, D.

- Polyoxometalates (POMs): From Electroactive Clusters to Energy Materials. *Energy Environmental Science* **2021**.
- (100) Ishii, Y.; Yamawaki, K.; Ura, T.; Yamada, H.; Yoshida, T.; Ogawa, M. Hydrogen Peroxide Oxidation Catalyzed by Heteropoly Acids Combined with Cetylpyridinium Chloride. Epoxidation of Olefins and Allylic Alcohols, Ketonization of Alcohols and Diols, and Oxidative Cleavage of 1, 2-Diols and Olefins. *The Journal of Organic Chemistry* **1988**, *53* (15), 3587–3593.
- (101) Halimehjani, A. Z.; Farvardin, M. V.; Zanussi, H. P.; Ranjbari, M. A.; Fattahi, M. Friedel–Crafts Alkylation of N,N-Dialkylanilines with Nitroalkenes Catalyzed by Heteropolyphosphotungstic Acid in Water. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2014**, *381*, 21–25.
- (102) Dubal, D. P.; Nagar, B.; Suarez-Guevara, J.; Tonti, D.; Enciso, E.; Palomino, P.; Gomez-Romero, P. Ultrahigh Energy Density Supercapacitors through a Double Hybrid Strategy. *Materials Today Energy* **2017**, *5*, 58–65.
- (103) Ni, L.; Yang, G.; Sun, C.; Niu, G.; Wu, Z.; Chen, C.; Gong, X.; Zhou, C.; Zhao, G.; Gu, J.; Ji, W.; Huo, X.; Chen, M.; Diao, G. Self-Assembled Three-Dimensional Graphene/Polyaniline/Polyoxometalate Hybrid as Cathode for Improved Rechargeable Lithium Ion Batteries. *Materials Today Energy* **2017**, *6*, 53–64.
- (104) Xin, J.; Lindenmuth, T.; Shannon, C. Electrocatalytic Oxygen Reduction at Polyoxometalate/Au-Nanoparticle Hybrid Thin Films Formed by Layer-by-Layer Deposition. *Electrochimica Acta* **2011**, *56* (24), 8884–8890.
- (105) Hoskins, B. F.; Robson, R. Infinite Polymeric Frameworks Consisting of Three Dimensionally Linked Rod-like Segments. *Journal of the American Chemical Society* **1989**, *111* (15), 5962–5964.
- (106) Lu, W.; Wei, Z.; Gu, Z.-Y.; Liu, T.-F.; Park, J.; Park, J.; Tian, J.; Zhang, M.; Zhang, Q.; Iii, T. G.; Bosch, M.; Zhou, H.-C. Tuning the Structure and Function of Metal–Organic Frameworks via Linker Design. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (16), 5561–5593.
- (107) Raptopoulou, C. P. Metal-Organic Frameworks: Synthetic Methods and Potential Applications. *Materials* **2021**, *14* (2), 310.
- (108) Khan, N. A.; Jung, S. H. Synthesis of Metal-Organic Frameworks (MOFs) with Microwave or Ultrasound: Rapid Reaction, Phase-Selectivity, and Size Reduction. *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *285*, 11–23.
- (109) Safaei, M.; Foroughi, M. M.; Ebrahimpoor, N.; Jahani, S.; Omidi, A.; Khatami, M. A Review on Metal-Organic Frameworks: Synthesis and Applications. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2019**, *118*, 401–425.
- (110) Kumar, S.; Jain, S.; Nehra, M.; Dilbaghi, N.; Marrazza, G.; Kim, K.-H. Green Synthesis of Metal–Organic Frameworks: A State-of-the-Art Review of Potential Environmental and Medical Applications. *Coordination Chemistry Reviews* **2020**, *420*, 213407.
- (111) Li, H.; Eddaoudi, M.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Design and Synthesis of an Exceptionally Stable and Highly Porous Metal-Organic Framework. *Nature* **1999**, *402* (6759), 276–279.
- (112) Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P. H.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. A Chemically Functionalizable Nanoporous Material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n. *Science* **1999**, *283* (5405), 1148–1150.
- (113) Férey, G.; Serre, C.; Mellot-Draznieks, C.; Millange, F.; Surblé, S.; Dutour, J.; Margiolaki, I. A Hybrid Solid with Giant Pores Prepared by a Combination of Targeted Chemistry, Simulation, and Powder Diffraction. *Angewandte Chemie* **2004**, *116* (46), 6456–6461.

- (114) Serre, C.; Mellot-Draznieks, C.; Surblé, S.; Audebrand, N.; Filinchuk, Y.; Férey, G. Role of Solvent-Host Interactions That Lead to Very Large Swelling of Hybrid Frameworks. *Science* **2007**, *315* (5820), 1828–1831.
- (115) Mellot-Draznieks, C.; Serre, C.; Surblé, S.; Audebrand, N.; Férey, G. Very Large Swelling in Hybrid Frameworks: A Combined Computational and Powder Diffraction Study. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (46), 16273–16278.
- (116) Alhamami, M.; Doan, H.; Cheng, C.-H. A Review on Breathing Behaviors of Metal-Organic-Frameworks (MOFs) for Gas Adsorption. *Materials* **2014**, *7* (4), 3198–3250.
- (117) Li, L.; Chen, Y.; Yang, L.; Wang, Z.; Liu, H. Recent Advances in Applications of Metal–Organic Frameworks for Sample Preparation in Pharmaceutical Analysis. *Coordination Chemistry Reviews* **2020**, *411*, 213235.
- (118) Yue, T.; Xia, C.; Liu, X.; Wang, Z.; Qi, K.; Xia, B. Y. Design and Synthesis of Conductive Metal-Organic Frameworks and Their Composites for Supercapacitors. *ChemElectroChem* **2021**, *8*(6), 1021-1034.
- (119) Xu, Y.; Li, Q.; Xue, H.; Pang, H. Metal-Organic Frameworks for Direct Electrochemical Applications. *Coordination Chemistry Reviews* **2018**, *376*, 292–318.
- (120) Kempahanumakkagari, S.; Vellingiri, K.; Deep, A.; Kwon, E. E.; Bolan, N.; Kim, K.-H. Metal–Organic Framework Composites as Electrocatalysts for Electrochemical Sensing Applications. *Coordination Chemistry Reviews* **2018**, *357*, 105–129.
- (121) Kanan, S. M.; Malkawi, A. Recent Advances in Nanocomposite Luminescent Metal-Organic Framework Sensors for Detecting Metal Ions. *Comments on Inorganic Chemistry* **2021**, *41* (1), 1–66.
- (122) Ding, M.; Flaig, R. W.; Jiang, H.-L.; Yaghi, O. M. Carbon Capture and Conversion Using Metal–Organic Frameworks and MOF-Based Materials. *Chemical Society Reviews* **2019**, *48* (10), 2783–2828.
- (123) Ghanbari, T.; Abnisa, F.; Wan Daud, W. M. A. A Review on Production of Metal Organic Frameworks (MOF) for CO₂ Adsorption. *Science of The Total Environment* **2020**, *707*, 135090.
- (124) Gangu, K. K.; Maddila, S.; Mukkamala, S. B.; Jonnalagadda, S. B. Characteristics of MOF, MWCNT and Graphene Containing Materials for Hydrogen Storage: A Review. *Journal of Energy Chemistry* **2019**, *30*, 132–144.
- (125) Mahmoud, E.; Ali, L.; El Sayah, A.; Alkhatib, S. A.; Abdulsalam, H.; Juma, M.; Al-Muhtaseb, A. H. Implementing Metal-Organic Frameworks for Natural Gas Storage. *Crystals* **2019**, *9* (8), 406.
- (126) Wu, D.; Zhang, P.-F.; Yang, G.-P.; Hou, L.; Zhang, W.-Y.; Han, Y.-F.; Liu, P.; Wang, Y.-Y. Supramolecular Control of MOF Pore Properties for the Tailored Guest Adsorption/Separation Applications. *Coordination Chemistry Reviews* **2021**, *434*, 213709.
- (127) Bavykina, A.; Kolobov, N.; Khan, I. S.; Bau, J. A.; Ramirez, A.; Gascon, J. Metal–Organic Frameworks in Heterogeneous Catalysis: Recent Progress, New Trends, and Future Perspectives. *Chemical Reviews* **2020**.
- (128) Li, D.; Kassymova, M.; Cai, X.; Zang, S.-Q.; Jiang, H.-L. Photocatalytic CO₂ Reduction over Metal-Organic Framework-Based Materials. *Coordination Chemistry Reviews* **2020**, *412*, 213262.
- (129) Gao, Q.; Xu, J.; Bu, X.-H. Recent Advances about Metal–Organic Frameworks in the Removal of Pollutants from Wastewater. *Coordination Chemistry Reviews* **2019**, *378*, 17–31.

- (130) Lu, S.; Liu, L.; Demissie, H.; An, G.; Wang, D. Design and Application of Metal-Organic Frameworks and Derivatives as Heterogeneous Fenton-like Catalysts for Organic Wastewater Treatment: A Review. *Environment International* **2021**, *146*, 106273.
- (131) Li, X.; Zhu, Q.-L. MOF-Based Materials for Photo- and Electrocatalytic CO₂ Reduction. *EnergyChem* **2020**, *2* (3), 100033.
- (132) Ramyashree, M. S.; Priya, S. S.; Freudenberg, N. C.; Sudhakar, K.; Tahir, M. Metal-Organic Framework-Based Photocatalysts for Carbon Dioxide Reduction to Methanol: A Review on Progress and Application. *J. CO₂ Util.* **2021**, *43*, 101374.
- (133) Ikreedeegh, R. R.; Tahir, M. A Critical Review in Recent Developments of Metal-Organic-Frameworks (MOFs) with Band Engineering Alteration for Photocatalytic CO₂ Reduction to Solar Fuels. *J. CO₂ Util.* **2021**, *43*, 101381.
- (134) Nemiwal, M.; Subbaramaiah, V.; Zhang, T. C.; Kumar, D. Recent Advances in Visible-Light-Driven Carbon Dioxide Reduction by Metal-Organic Frameworks. *Sci. Total Environ.* **2021**, *762*, 144101.
- (135) Singh, C.; Mukhopadhyay, S.; Hod, I. Metal-Organic Framework Derived Nanomaterials for Electrocatalysis: Recent Developments for CO₂ and N₂ Reduction. *Nano Conver.* **2021**, *8* (1), 1.
- (136) Fu, Y.; Sun, D.; Chen, Y.; Huang, R.; Ding, Z.; Fu, X.; Li, Z. An Amine-Functionalized Titanium Metal–Organic Framework Photocatalyst with Visible-Light-Induced Activity for CO₂ Reduction. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51* (14), 3364–3367.
- (137) Chambers, M. B.; Wang, X.; Ellezam, L.; Ersen, O.; Fontecave, M.; Sanchez, C.; Rozes, L.; Mellot-Draznieks, C. Maximizing the Photocatalytic Activity of Metal–Organic Frameworks with Aminated-Functionalized Linkers: Substoichiometric Effects in MIL-125-NH₂. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, *139* (24), 8222–8228.
- (138) Wang, D.; Huang, R.; Liu, W.; Sun, D.; Li, Z. Fe-Based MOFs for Photocatalytic CO₂ Reduction: Role of Coordination Unsaturated Sites and Dual Excitation Pathways. *ACS Catalysis* **2014**, *4* (12), 4254–4260.
- (139) Karapinar, D.; Creissen, C. E.; Rivera de la Cruz, J. G.; Schreiber, M. W.; Fontecave, M. Electrochemical CO₂ Reduction to Ethanol with Copper-Based Catalysts. *ACS Energy Letters* **2021**, *6* (2), 694–706.
- (140) Nam, D.-H.; Bushuyev, O. S.; Li, J.; De Luna, P.; Seifitokaldani, A.; Dinh, C.-T.; García de Arquer, F. P.; Wang, Y.; Liang, Z.; Proppe, A. H.; Tan, C. S.; Todorović, P.; Shekhah, O.; Gabardo, C. M.; Jo, J. W.; Choi, J.; Choi, M.-J.; Baek, S.-W.; Kim, J.; Sinton, D.; Kelley, S. O.; Eddaoudi, M.; Sargent, E. H. Metal–Organic Frameworks Mediate Cu Coordination for Selective CO₂ Electroreduction. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (36), 11378–11386.
- (141) Perfecto-Irigaray, M.; Albo, J.; Beobide, G.; Castillo, O.; Irabien, A.; Pérez-Yáñez, S. Synthesis of Heterometallic Metal–Organic Frameworks and Their Performance as Electrocatalyst for CO₂ Reduction. *RSC Advances* **2018**, *8* (38), 21092–21099.
- (142) Albo, J.; Vallejo, D.; Beobide, G.; Castillo, O.; Castaño, P.; Irabien, A. Copper-Based Metal–Organic Porous Materials for CO₂ Electrocatalytic Reduction to Alcohols. *ChemSusChem* **2017**, *10* (6), 1100–1109.

- (143) Senthil Kumar, R.; Senthil Kumar, S.; Anbu Kulandainathan, M. Highly Selective Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide Using Cu Based Metal Organic Framework as an Electrocatalyst. *Electrochemistry Communications* **2012**, *25*, 70–73.
- (144) Feng, L.; Day, G. S.; Wang, K.-Y.; Yuan, S.; Zhou, H.-C. Strategies for Pore Engineering in Zirconium Metal-Organic Frameworks. *Chem* **2020**, *6* (11), 2902–2923.
- (145) Oveisi, A. R.; Delarami, H. S.; Khajeh, M.; Mirjahanshahi, S.; Haghani, A.; Daliran, S.; Ghaffari-Moghaddam, M. Contributions of Metalloporphyrin Linkers and Zr₆ Nodes in Gas Adsorption on a Series of Bioinspired Zirconium-Based Metal-Organic Frameworks: A Computational Study. *Journal of Molecular Structure* **2020**, *1204*, 127559.
- (146) Planas, N.; Mondloch, J. E.; Tussupbayev, S.; Borycz, J.; Gagliardi, L.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; Cramer, C. J. Defining the Proton Topology of the Zr₆-Based Metal–Organic Framework NU-1000. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *5* (21), 3716–3723.
- (147) Yang, D.; Odoh, S. O.; Wang, T. C.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Cramer, C. J.; Gagliardi, L.; Gates, B. C. Metal–Organic Framework Nodes as Nearly Ideal Supports for Molecular Catalysts: NU-1000- and UiO-66-Supported Iridium Complexes. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (23), 7391–7396.
- (148) Yang, D.; Bernales, V.; Islamoglu, T.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Cramer, C. J.; Gagliardi, L.; Gates, B. C. Tuning the Surface Chemistry of Metal Organic Framework Nodes: Proton Topology of the Metal-Oxide-Like Zr₆ Nodes of UiO-66 and NU-1000. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (46), 15189–15196.
- (149) Yang, D.; Odoh, S. O.; Borycz, J.; Wang, T. C.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Cramer, C. J.; Gagliardi, L.; Gates, B. C. Tuning Zr₆ Metal–Organic Framework (MOF) Nodes as Catalyst Supports: Site Densities and Electron-Donor Properties Influence Molecular Iridium Complexes as Ethylene Conversion Catalysts. *ACS Catalysis* **2016**, *6* (1), 235–247.
- (150) Wu, H.; Chua, Y. S.; Krungleviciute, V.; Tyagi, M.; Chen, P.; Yildirim, T.; Zhou, W. Unusual and Highly Tunable Missing-Linker Defects in Zirconium Metal–Organic Framework UiO-66 and Their Important Effects on Gas Adsorption. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (28), 10525–10532.
- (151) Shearer, G. C.; Chavan, S.; Ethiraj, J.; Vitillo, J. G.; Svelle, S.; Olsbye, U.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. Tuned to Perfection: Ironing Out the Defects in Metal–Organic Framework UiO-66. *Chemistry of Materials* **2014**, *26* (14), 4068–4071.
- (152) C. Lawrence, M.; Schneider, C.; J. Katz, M. Determining the Structural Stability of UiO-67 with Respect to Time: A Solid-State NMR Investigation. *Chemical Communications* **2016**, *52* (28), 4971–4974.
- (153) Shaikh, S. M.; Usov, P. M.; Zhu, J.; Cai, M.; Alatis, J.; Morris, A. J. Synthesis and Defect Characterization of Phase-Pure Zr-MOFs Based on Meso-Tetracarboxyphenylporphyrin. *Inorganic Chemistry* **2019**, *58* (8), 5145–5153.
- (154) Taddei, M. When Defects Turn into Virtues: The Curious Case of Zirconium-Based Metal-Organic Frameworks. *Coordination Chemistry Reviews* **2017**, *343*, 1–24.
- (155) Xiang, W.; Zhang, Y.; Chen, Y.; Liu, C.; Tu, X. Synthesis, Characterization and Application of Defective Metal–Organic Frameworks: Current Status and Perspectives. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8* (41), 21526–21546.

- (156) Abánades Lázaro, I.; Forgan, R. S. Application of Zirconium MOFs in Drug Delivery and Biomedicine. *Coordination Chemistry Reviews* **2019**, *380*, 230–259.
- (157) Zhang, H.; Xiong, P.; Li, G.; Liao, C.; Jiang, G. Applications of Multifunctional Zirconium-Based Metal-Organic Frameworks in Analytical Chemistry: Overview and Perspectives. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2020**, *131*, 116015.
- (158) Chen, Z.; Hanna, S. L.; Redfern, L. R.; Alezi, D.; Islamoglu, T.; Farha, O. K. Reticular Chemistry in the Rational Synthesis of Functional Zirconium Cluster-Based MOFs. *Coordination Chemistry Reviews* **2019**, *386*, 32–49.
- (159) Bai, Y.; Dou, Y.; Xie, L.-H.; Rutledge, W.; Li, J.-R.; Zhou, H.-C. Zr-Based Metal–Organic Frameworks: Design, Synthesis, Structure, and Applications. *Chemical Society Reviews* **2016**, *45* (8), 2327–2367.
- (160) Cavka, J. H.; Jakobsen, S.; Olsbye, U.; Guillou, N.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. A New Zirconium Inorganic Building Brick Forming Metal Organic Frameworks with Exceptional Stability. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (42), 13850–13851.
- (161) Das, A.; Anbu, N.; Sk, M.; Dhakshinamoorthy, A.; Biswas, S. Highly Active Bisamino Functionalized Zr(IV)-UiO-67 Metal-Organic Framework for Cascade Catalysis. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2020**, *2020* (29), 2830–2834.
- (162) Chambers, M. B.; Wang, X.; Elgrishi, N.; Hendon, C. H.; Walsh, A.; Bonnefoy, J.; Canivet, J.; Quadrelli, E. A.; Farrusseng, D.; Mellot-Draznieks, C.; Fontecave, M. Photocatalytic Carbon Dioxide Reduction with Rhodium-Based Catalysts in Solution and Heterogenized within Metal-Organic Frameworks. *ChemSusChem* **2015**, *8* (4), 603–608.
- (163) Liao, W.-M.; Zhang, J.-H.; Wang, Z.; Yin, S.-Y.; Pan, M.; Wang, H.-P.; Su, C.-Y. Post-Synthetic Exchange (PSE) of UiO-67 Frameworks with Ru/Rh Half-Sandwich Units for Visible-Light-Driven H₂ Evolution and CO₂ Reduction. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6* (24), 11337–11345.
- (164) Kim, D.; Whang, D. R.; Park, S. Y. Self-Healing of Molecular Catalyst and Photosensitizer on Metal–Organic Framework: Robust Molecular System for Photocatalytic H₂ Evolution from Water. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (28), 8698–8701.
- (165) Hou, C.-C.; Li, T.-T.; Cao, S.; Chen, Y.; Fu, W.-F. Incorporation of a [Ru(Dcbpy)(Bpy)₂]²⁺ Photosensitizer and a Pt(Dcbpy)Cl₂ Catalyst into Metal–Organic Frameworks for Photocatalytic Hydrogen Evolution from Aqueous Solution. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3* (19), 10386–10394.
- (166) Huh, S.; Kim, S.-J.; Kim, Y. Porphyrinic Metal–Organic Frameworks from Custom-Designed Porphyrins. *CrystEngComm* **2016**, *18* (3), 345–368.
- (167) Al Mogren, M. M.; Ahmed, N. M.; Hasanein, A. A. Molecular Modeling and Photovoltaic Applications of Porphyrin-Based Dyes: A Review. *Journal of Saudi Chemical Society* **2020**, *24* (3), 303–320.
- (168) Birel, Ö.; Nadeem, S.; Duman, H. Porphyrin-Based Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): A Review. *Journal of fluorescence* **2017**, *27* (3), 1075–1085.
- (169) Hamad, S.; Hernandez, N. C.; Aziz, A.; Ruiz-Salvador, A. R.; Calero, S.; Grau-Crespo, R. Electronic Structure of Porphyrin-Based Metal–Organic Frameworks and Their Suitability for Solar Fuel Production Photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3* (46), 23458–23465.

- (170) Gouterman, M. Spectra of Porphyrins. *Journal of Molecular Spectroscopy* **1961**, *6*, 138–163.
- (171) Haldar, R.; Batra, K.; Marschner, S. M.; Kuc, A. B.; Zahn, S.; Fischer, R. A.; Bräse, S.; Heine, T.; Wöll, C. Bridging the Green Gap: Metal–Organic Framework Heteromultilayers Assembled from Porphyrinic Linkers Identified by Using Computational Screening. *Chemistry a European Journal* **2019**, *25* (33), 7847–7851.
- (172) Lu, H.; Peter Zhang, X. Catalytic C–H Functionalization by Metalloporphyrins: Recent Developments and Future Directions. *Chemical Society Reviews* **2011**, *40* (4), 1899–1909.
- (173) S. Ananthnag, G.; S. Shetti, V. Synthesis, Structure and Catalysis of Organometallic Porphyrin–Pincer Hybrids: A Review. *Dalton Transactions* **2017**, *46* (41), 14062–14082.
- (174) Costentin, C.; Drouet, S.; Robert, M.; Savéant, J.-M. A Local Proton Source Enhances CO₂ Electroreduction to CO by a Molecular Fe Catalyst. *Science* **2012**, *338* (6103), 90–94.
- (175) Costentin, C.; Passard, G.; Robert, M.; Savéant, J.-M. Ultraefficient Homogeneous Catalyst for the CO₂-to-CO Electrochemical Conversion. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2014**, *111* (42), 14990–14994.
- (176) Azcarate, I.; Costentin, C.; Robert, M.; Savéant, J.-M. Dissection of Electronic Substituent Effects in Multielectron–Multistep Molecular Catalysis. Electrochemical CO₂-to-CO Conversion Catalyzed by Iron Porphyrins. *Journal of Physical Chemistry C* **2016**, *120* (51), 28951–28960.
- (177) Kumar, S.; Wani, Mohmmad. Y.; Arranja, C. T.; De Silva, J. de A.; Avula, B.; Sobral, A. J. F. N. Porphyrins as Nanoreactors in the Carbon Dioxide Capture and Conversion: A Review. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3* (39), 19615–19637.
- (178) Morris, W.; Voloskiy, B.; Demir, S.; Gándara, F.; McGrier, P. L.; Furukawa, H.; Cascio, D.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. Synthesis, Structure, and Metalation of Two New Highly Porous Zirconium Metal–Organic Frameworks. *Inorganic chemistry* **2012**, *51* (12), 6443–6445.
- (179) Liu, T.-F.; Feng, D.; Chen, Y.-P.; Zou, L.; Bosch, M.; Yuan, S.; Wei, Z.; Fordham, S.; Wang, K.; Zhou, H.-C. Topology-Guided Design and Syntheses of Highly Stable Mesoporous Porphyrinic Zirconium Metal–Organic Frameworks with High Surface Area. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (1), 413–419.
- (180) Feng, D.; Chung, W.-C.; Wei, Z.; Gu, Z.-Y.; Jiang, H.-L.; Chen, Y.-P.; Darensbourg, D. J.; Zhou, H.-C. Construction of Ultrastable Porphyrin Zr Metal–Organic Frameworks through Linker Elimination. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (45), 17105–17110.
- (181) Feng, D.; Gu, Z.-Y.; Chen, Y.-P.; Park, J.; Wei, Z.; Sun, Y.; Bosch, M.; Yuan, S.; Zhou, H.-C. A Highly Stable Porphyrinic Zirconium Metal–Organic Framework with **Shp-a** Topology. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (51), 17714–17717.
- (182) Feng, D.; Gu, Z.-Y.; Li, J.-R.; Jiang, H.-L.; Wei, Z.; Zhou, H.-C. Zirconium-Metalloporphyrin PCN-222: Mesoporous Metal–Organic Frameworks with Ultrahigh Stability as Biomimetic Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51* (41), 10307–10310.
- (183) Chen, Y.; Hoang, T.; Ma, S. Biomimetic Catalysis of a Porous Iron-Based Metal–Metalloporphyrin Framework. *Inorganic Chemistry* **2012**, *51* (23), 12600–12602.
- (184) Jiang, H.-L.; Feng, D.; Wang, K.; Gu, Z.-Y.; Wei, Z.; Chen, Y.-P.; Zhou, H.-C. An Exceptionally Stable, Porphyrinic Zr Metal–Organic Framework Exhibiting PH-Dependent Fluorescence. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (37), 13934–13938.

- (185) Deria, P.; Yu, J.; Balaraman, R. P.; Mashni, J.; White, S. N. Topology-Dependent Emissive Properties of Zirconium-Based Porphyrin MOFs. *Chemical Communications* **2016**, 52 (88), 13031–13034.
- (186) Yu, K.; Won, D.-I.; Lee, W. I.; Ahn, W.-S. Porphyrinic Zirconium Metal-Organic Frameworks: Synthesis and Applications for Adsorption/Catalysis. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2021**, 38 (4), 653–673.
- (187) Deria, P.; Gómez-Gualdrón, D. A.; Hod, I.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Framework-Topology-Dependent Catalytic Activity of Zirconium-Based (Porphinato)Zinc(II) MOFs. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, 138 (43), 14449–14457.
- (188) Hu, Z.; Castano, I.; Wang, S.; Wang, Y.; Peng, Y.; Qian, Y.; Chi, C.; Wang, X.; Zhao, D. Modulator Effects on the Water-Based Synthesis of Zr/Hf Metal–Organic Frameworks: Quantitative Relationship Studies between Modulator, Synthetic Condition, and Performance. *Crystal Growth & Design* **2016**, 16 (4), 2295–2301.
- (189) Gong, X.; Noh, H.; Gianneschi, N. C.; Farha, O. K. Interrogating Kinetic versus Thermodynamic Topologies of Metal–Organic Frameworks *via* Combined Transmission Electron Microscopy and X-Ray Diffraction Analysis. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, 141 (15), 6146–6151.
- (190) Koschnick, C.; Stäglich, R.; Scholz, T.; Terban, M.; Mankowski, A. von; Savasci, G.; Binder, F.; Schökel, A.; Etter, M.; Nuss, J. Disorder and Linker Deficiency in Porphyrinic Zr-MOFs: Resolving the Zr₈O₆ Cluster Conundrum in PCN-221. **2020**.
- (191) Duguet, M.; Lemarchand, A.; Benseghir, Y.; Mialane, P.; Gomez-Mingot, M.; Roch-Marchal, C.; Haouas, M.; Fontecave, M.; Mellot-Draznieks, C.; Sassoie, C.; Dolbecq, A. Structure-Directing Role of Immobilized Polyoxometalates in the Synthesis of Porphyrinic Zr-Based Metal–Organic Frameworks. *Chemical Communications* **2020**, 56 (70), 10143–10146.
- (192) Tian, J. Review of Porphyrin-Based Photodynamic Therapy Materials. **2020**.
- (193) Yu, W.; Zhen, W.; Zhang, Q.; Li, Y.; Luo, H.; He, J.; Liu, Y. Porphyrin-Based Metal–Organic Framework Compounds as Promising Nanomedicines in Photodynamic Therapy. *ChemMedChem* **2020**, 15 (19), 1766–1775.
- (194) Chen, J.; Zhu, Y.; Kaskel, S. Porphyrin-Based Metal–Organic Frameworks for Biomedical Applications. *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, 60 (10), 5010–5035.
- (195) Liang, Z.; Wang, H.-Y.; Zheng, H.; Zhang, W.; Cao, R. Porphyrin-Based Frameworks for Oxygen Electrocatalysis and Catalytic Reduction of Carbon Dioxide. *Chemical Society Reviews* **2021**.
- (196) Xu, H.-Q.; Hu, J.; Wang, D.; Li, Z.; Zhang, Q.; Luo, Y.; Yu, S.-H.; Jiang, H.-L. Visible-Light Photoreduction of CO₂ in a Metal–Organic Framework: Boosting Electron–Hole Separation *via* Electron Trap States. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, 137 (42), 13440–13443.
- (197) Jin, J. Porphyrin-Based Metal–Organic Framework Catalysts for Photoreduction of CO₂: Understanding the Effect of Node Connectivity and Linker Metalation on Activity. *New Journal of Chemistry* **2020**, 44 (36), 15362–15368.
- (198) Wu, L.-Y.; Mu, Y.-F.; Guo, X.-X.; Zhang, W.; Zhang, Z.-M.; Zhang, M.; Lu, T.-B. Encapsulating Perovskite Quantum Dots in Iron-Based Metal–Organic Frameworks (MOFs) for Efficient Photocatalytic CO₂ Reduction. *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, 58 (28), 9491–9495.

- (199) Hod, I.; Sampson, M. D.; Deria, P.; Kubiak, C. P.; Farha, O. K.; Hupp, J. T. Fe-Porphyrin-Based Metal–Organic Framework Films as High-Surface Concentration, Heterogeneous Catalysts for Electrochemical Reduction of CO₂. *ACS Catalysis* **2015**, *5* (11), 6302–6309.
- (200) Zhang, H.; Wei, J.; Dong, J.; Liu, G.; Shi, L.; An, P.; Zhao, G.; Kong, J.; Wang, X.; Meng, X.; Zhang, J.; Ye, J. Efficient Visible-Light-Driven Carbon Dioxide Reduction by a Single-Atom Implanted Metal–Organic Framework. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (46), 14310–14314.
- (201) Mialane, P.; Mellot-Draznieks, C.; Gairola, P.; Duguet, M.; Benseghir, Y.; Oms, O.; Dolbecq, A. Heterogenisation of Polyoxometalates and Other Metal-Based Complexes in Metal–Organic Frameworks: From Synthesis to Characterisation and Applications in Catalysis. *Chemical Society Reviews* **2021**.
- (202) Kong, X.-J.; Lin, Z.; Zhang, Z.-M.; Zhang, T.; Lin, W. Hierarchical Integration of Photosensitizing Metal–Organic Frameworks and Nickel-Containing Polyoxometalates for Efficient Visible-Light-Driven Hydrogen Evolution. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (22), 6411–6416.
- (203) Salomon, W.; Roch-Marchal, C.; Mialane, P.; Rouschmeyer, P.; Serre, C.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Yang, S.; Ruhlmann, L.; Dolbecq, A. Immobilization of Polyoxometalates in the Zr-Based Metal Organic Framework UiO-67. *Chemical Communications* **2015**, *51* (14), 2972–2975.
- (204) Li, H.; Yao, S.; Wu, H.-L.; Qu, J.-Y.; Zhang, Z.-M.; Lu, T.-B.; Lin, W.; Wang, E.-B. Charge-Regulated Sequential Adsorption of Anionic Catalysts and Cationic Photosensitizers into Metal–Organic Frameworks Enhances Photocatalytic Proton Reduction. *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, *224*, 46–52.
- (205) Jarrah, A.; Farhadi, S. K₆P₂W₁₈O₆₂ Encapsulated into Magnetic Fe₃O₄/MIL-101 (Cr) Metal–Organic Framework: A Novel Magnetically Recoverable Nanoporous Adsorbent for Ultrafast Treatment of Aqueous Organic Pollutants Solutions. *RSC Adv.* **2018**, *8* (66), 37976–37992.
- (206) Shah, W. A.; Waseem, A.; Nadeem, M. A.; Kögerler, P. Leaching-Free Encapsulation of Cobalt-Polyoxotungstates in MIL-100 (Fe) for Highly Reproducible Photocatalytic Water Oxidation. *Applied Catalysis A: General* **2018**, *567*, 132–138.
- (207) Zhang, Z.-M.; Zhang, T.; Wang, C.; Lin, Z.; Long, L.-S.; Lin, W. Photosensitizing Metal–Organic Framework Enabling Visible-Light-Driven Proton Reduction by a Wells–Dawson-Type Polyoxometalate. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (9), 3197–3200.
- (208) Salomon, W.; Dolbecq, A.; Roch-Marchal, C.; Paille, G.; Dessapt, R.; Mialane, P.; Serier-Brault, H. A Multifunctional Dual-Luminescent Polyoxometalate@ Metal–Organic Framework EuW10@ UiO-67 Composite as Chemical Probe and Temperature Sensor. *Frontiers in chemistry* **2018**, *6*, 425.
- (209) Feng, J.; Li, M.; Meng, X. Green Oxidation of Cyclohexanone to Adipic Acid over Phosphotungstic Acid Encapsulated in UiO-66. *Catal Lett* **2019**, *149* (6), 1504–1512.
- (210) Buru, C. T.; Li, P.; Mehdi, B. L.; Dohnalkova, A.; Platero-Prats, A. E.; Browning, N. D.; Chapman, K. W.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Adsorption of a Catalytically Accessible Polyoxometalate in a Mesoporous Channel-Type Metal–Organic Framework. *Chemistry of Materials* **2017**, *29* (12), 5174–5181.

- (211) Buru, C. T.; Platero-Prats, Ana. E.; Chica, D. G.; Kanatzidis, M. G.; Chapman, K. W.; Farha, O. K. Thermally Induced Migration of a Polyoxometalate within a Metal–Organic Framework and Its Catalytic Effects. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6* (17), 7389–7394.
- (212) Paille, G.; Gomez-Mingot, M.; Roch-Marchal, C.; Lassalle-Kaiser, B.; Mialane, P.; Fontecave, M.; Mellot-Draznieks, C.; Dolbecq, A. A Fully Noble Metal-Free Photosystem Based on Cobalt-Polyoxometalates Immobilized in a Porphyrinic Metal–Organic Framework for Water Oxidation. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (10), 3613–3618.
- (213) Salomon, W.; Yazigi, F.-J.; Roch-Marchal, C.; Mialane, P.; Horcajada, P.; Serre, C.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Dolbecq, A. Immobilization of Co-Containing Polyoxometalates in MIL-101(Cr): Structural Integrity versus Chemical Transformation. *Dalton Transactions* **2014**, *43* (33), 12698–12705.
- (214) Yang, L.; Naruke, H.; Yamase, T. A Novel Organic/Inorganic Hybrid Nanoporous Material Incorporating Keggin-Type Polyoxometalates. *Inorganic Chemistry Communications* **2003**, *6* (8), 1020–1024.
- (215) Paille, G.; Gomez-Mingot, M.; Roch-Marchal, C.; Haouas, M.; Benseghir, Y.; Pino, T.; Ha-Thi, M.-H.; Landrot, G.; Mialane, P.; Fontecave, M.; Dolbecq, A.; Mellot-Draznieks, C. Thin Films of Fully Noble Metal-Free POM@MOF for Photocatalytic Water Oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (51), 47837–47845.
- (216) Yang, L.; Naruke, H.; Yamase, T. A Novel Organic/Inorganic Hybrid Nanoporous Material Incorporating Keggin-Type Polyoxometalates. *Inorganic Chemistry Communications* **2003**, *6* (8), 1020–1024.
- (217) Li, X.-H.; Liu, Y.-W.; Lu, Y.; Zhang, Z.; Tian, H.-R.; Liu, S.-M.; Liu, S.-X. A Universal Strategy for Fabrication and Morphology Control of Polyoxometalate-Based Metal–Organic Frameworks. *Chemical Communications* **2020**, *56* (11), 1641–1644.
- (218) Sun, C.-Y.; Liu, S.-X.; Liang, D.-D.; Shao, K.-Z.; Ren, Y.-H.; Su, Z.-M. Highly Stable Crystalline Catalysts Based on a Microporous Metal–Organic Framework and Polyoxometalates. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131* (5), 1883–1888.
- (219) Sun, J.-W.; Yan, P.-F.; An, G.-H.; Sha, J.-Q.; Li, G.-M.; Yang, G.-Y. Immobilization of Polyoxometalate in the Metal-Organic Framework Rht-MOF-1: Towards a Highly Effective Heterogeneous Catalyst and Dye Scavenger. *Scientific Reports* **2016**, *6* (1), 25595.
- (220) Wei, P.; Yang, Y.; Li, W.; Li, G. Keggin-POM@rht-MOF-1 Composite as Heterogeneous Catalysts towards Ultra-Deep Oxidative Fuel Desulfurization. *Fuel* **2020**, *274*, 117834.
- (221) Liu, S.-M.; Zhang, Z.; Li, X.; Jia, H.; Ren, M.; Liu, S. Ti-Substituted Keggin-Type Polyoxotungstate as Proton and Electron Reservoir Encaged into Metal–Organic Framework for Carbon Dioxide Photoreduction. *Advanced Materials Interfaces* **2018**, *5* (21), 1801062.
- (222) Canioni, R.; Roch-Marchal, C.; Sécheresse, F.; Horcajada, P.; Serre, C.; Hardi-Dan, M.; Férey, G.; Grenèche, J.-M.; Lefebvre, F.; Chang, J.-S.; Hwang, Y.-K.; Lebedev, O.; Turner, S.; Tendeloo, G. V. Stable Polyoxometalate Insertion within the Mesoporous Metal Organic Framework MIL-100(Fe). *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21* (4), 1226–1233.
- (223) Lin, Z.-J.; Zheng, H.-Q.; Chen, J.; Zhuang, W.-E.; Lin, Y.-X.; Su, J.-W.; Huang, Y.-B.; Cao, R. Encapsulation of Phosphotungstic Acid into Metal–Organic Frameworks with Tunable Window Sizes: Screening of PTA@ MOF Catalysts for Efficient Oxidative Desulfurization. *Inorganic chemistry* **2018**, *57* (20), 13009–13019.

- (224) Rietveld, H. M. The Rietveld Method. *Physica Scripta* **2014**, 89 (9), 098002.
- (225) Egami, T.; Billinge, S. J. *Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials*; Elsevier, 2003.
- (226) Xu, H.; Sommer, S.; Broge, N. L. N.; Gao, J.; Iversen, B. B. The Chemistry of Nucleation: In Situ Pair Distribution Function Analysis of Secondary Building Units During UiO-66 MOF Formation. *Chemistry a European Journal* **2019**, 25 (8), 2051–2058.
- (227) Chapman, K. W.; Chupas, P. J.; Kepert, C. J. Selective Recovery of Dynamic Guest Structure in a Nanoporous Prussian Blue Through In-Situ X-Ray Diffraction: A Differential Pair Distribution Function Analysis. 9.
- (228) Sava Gallis, D. F.; Chapman, K. W.; Rodriguez, M. A.; Greathouse, J. A.; Parkes, M. V.; Nenoff, T. M. Selective O₂ Sorption at Ambient Temperatures *via* Node Distortions in Sc-MIL-100. *Chemistry of Materials* **2016**, 28 (10), 3327–3336.
- (229) Rangwani, S.; Howarth, A. J.; DeStefano, M. R.; Malliakas, C. D.; Platero-Prats, A. E.; Chapman, K. W.; Farha, O. K. Adsorptive Removal of Sb(V) from Water Using a Mesoporous Zr-Based Metal–Organic Framework. *Polyhedron* **2018**, 151, 338–343.
- (230) Sava, D. F.; Rodriguez, M. A.; Chapman, K. W.; Chupas, P. J.; Greathouse, J. A.; Crozier, P. S.; Nenoff, T. M. Capture of Volatile Iodine, a Gaseous Fission Product, by Zeolitic Imidazolate Framework-8. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133 (32), 12398–12401.
- (231) Platero-Prats, A. E.; Li, Z.; Gallington, L. C.; Peters, A. W.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; Chapman, K. W. Addressing the Characterisation Challenge to Understand Catalysis in MOFs: The Case of Nanoscale Cu Supported in NU-1000. *Faraday Discuss.* **2017**, 201, 337–350.
- (232) Platero-Prats, A. E.; League, A. B.; Bernales, V.; Ye, J.; Gallington, L. C.; Vjunov, A.; Schweitzer, N. M.; Li, Z.; Zheng, J.; Mehdi, B. L.; Stevens, A. J.; Dohnalkova, A.; Balasubramanian, M.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Browning, N. D.; Fulton, J. L.; Camaioni, D. M.; Lercher, J. A.; Truhlar, D. G.; Gagliardi, L.; Cramer, C. J.; Chapman, K. W. Bridging Zirconia Nodes within a Metal–Organic Framework *via* Catalytic Ni-Hydroxo Clusters to Form Heterobimetallic Nanowires. *Journal of the American Chemical Society* **2017**, 139 (30), 10410–10418.
- (233) Zobel, M. Nanoparticle Crystallization and Solvent Interface Restructuring Especially for ZnO Nanoparticles in Organic Solvents, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU), 2016.
- (234) Lucier, B. E. G.; Chen, S.; Huang, Y. Characterization of Metal–Organic Frameworks: Unlocking the Potential of Solid-State NMR. *Acc. Chem. Res.* **2018**, 51 (2), 319–330.
- (235) Maksimchuk, N. V.; Kovalenko, K. A.; Arzumanov, S. S.; Chesalov, Y. A.; Melgunov, M. S.; Stepanov, A. G.; Fedin, V. P.; Kholdeeva, O. A. Hybrid Polyoxotungstate/MIL-101 Materials: Synthesis, Characterization, and Catalysis of H₂O₂-Based Alkene Epoxidation. *Inorganic Chemistry* **2010**, 49 (6), 2920–2930.
- (236) Ahn, S.; Nauert, S. L.; Buru, C. T.; Rimoldi, M.; Choi, H.; Schweitzer, N. M.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; Notestein, J. M. Pushing the Limits on Metal–Organic Frameworks as a Catalyst Support: NU-1000 Supported Tungsten Catalysts for *o*-Xylene Isomerization and Disproportionation. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, 140 (27), 8535–8543.
- (237) Ferey, G. A Chromium Terephthalate-Based Solid with Unusually Large Pore Volumes and Surface Area. *Science* **2005**, 309 (5743), 2040–2042.

- (238) de Sousa, P. M. P.; Grazina, R.; Barbosa, A. D. S.; de Castro, B.; Moura, J. J. G.; Cunha-Silva, L.; Balula, S. S. Insights into the Electrochemical Behaviour of Composite Materials: Monovacant Polyoxometalates @ Porous Metal-Organic Framework. *Electrochimica Acta* **2013**, *87*, 853–859.
- (239) Song, X.; Hu, D.; Yang, X.; Zhang, H.; Zhang, W.; Li, J.; Jia, M.; Yu, J. Polyoxomolybdic Cobalt Encapsulated within Zr-Based Metal–Organic Frameworks as Efficient Heterogeneous Catalysts for Olefins Epoxidation. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2019**, *7* (3), 3624–3631.
- (240) Han, J.; Wang, D.; Du, Y.; Xi, S.; Chen, Z.; Yin, S.; Zhou, T.; Xu, R. Polyoxometalate Immobilized in MIL-101(Cr) as an Efficient Catalyst for Water Oxidation. *Applied Catalysis A: General* **2016**, *521*, 83–89.
- (241) Bogaerts, T.; Van Yperen-De Deyne, A.; Liu, Y.-Y.; Lynen, F.; Van Speybroeck, V.; Van Der Voort, P. Mn-Salen@MIL101(Al): A Heterogeneous, Enantioselective Catalyst Synthesized Using a ‘Bottle around the Ship’ Approach. *Chemical Communications* **2013**, *49* (73), 8021.
- (242) Sharma, N.; Dhankhar, S. S.; Nagaraja, C. M. Environment-Friendly, Co-Catalyst- and Solvent-Free Fixation of CO₂ Using an Ionic Zinc(II)–Porphyrin Complex Immobilized in Porous Metal–Organic Frameworks. *Sustainable Energy Fuels* **2019**, *3* (11), 2977–2982.
- (243) Maple, J. R.; Dinur, U.; Hagler, A. T. Derivation of Force Fields for Molecular Mechanics and Dynamics from Ab Initio Energy Surfaces. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1988**, *85* (15), 5350–5354.
- (244) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Physical Review B* **1996**, *54* (16), 11169–11186.
- (245) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Computational materials science* **1996**, *6* (1), 15–50.
- (246) Wang, X.; Wisser, F. M.; Canivet, J.; Fontecave, M.; Mellot-Draznieks, C. Immobilization of a Full Photosystem in the Large-Pore MIL-101 Metal-Organic Framework for CO₂ Reduction. *ChemSusChem* **2018**, *11* (18), 3315–3322.
- (247) Mukhopadhyay, S.; Debgupta, J.; Singh, C.; Kar, A.; Das, S. K. A Keggin Polyoxometalate Shows Water Oxidation Activity at Neutral PH: POM@ZIF-8, an Efficient and Robust Electrocatalyst. *Angewandte Chemie* **2018**, *130* (7), 1936–1941.
- (248) Abdelkader-Fernández, V. K.; Fernandes, D. M.; Balula, S. S.; Cunha-Silva, L.; Freire, C. Oxygen Evolution Reaction Electrocatalytic Improvement in POM@ZIF Nanocomposites: A Bidirectional Synergistic Effect. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3* (3), 2925–2934.
- (249) Mukhopadhyay, S.; Basu, O.; Kar, A.; Das, S. K. Efficient Electrocatalytic Water Oxidation by Fe(Salen)–MOF Composite: Effect of Modified Microenvironment. *Inorganic Chemistry* **2020**, *59* (1), 472–483.
- (250) Tian, P.; He, X.; Li, W.; Zhao, L.; Fang, W.; Chen, H.; Zhang, F.; Zhang, W.; Wang, W. Zr-MOFs Based on Keggin-Type Polyoxometalates for Photocatalytic Hydrogen Production. *J Mater Sci* **2018**, *53* (17), 12016–12029.
- (251) Wisser, F. M.; Duguet, M.; Perrinet, Q.; Ghosh, A. C.; Alves-Favaro, M.; Mohr, Y.; Lorentz, C.; Quadrelli, E. A.; Palkovits, R.; Farrusseng, D.; Mellot-Draznieks, C.; Waele, V. de; Canivet, J. Molecular Porous Photosystems Tailored for Long-Term Photocatalytic CO₂ Reduction. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59* (13), 5116–5122.

- (252) Mohr, Y.; Alves-Favaro, M.; Rajapaksha, R.; Hisler, G.; Ranscht, A.; Samanta, P.; Lorentz, C.; Duguet, M.; Mellot-Draznieks, C.; Quadrelli, E. A.; Wisser, F. M.; Canivet, J. Heterogenization of a Molecular Ni Catalyst within a Porous Macroligand for the Direct C–H Arylation of Heteroarenes. *ACS Catalysis* **2021**, 3507–3515.
- (253) Liang, J.; Huang, Y.-B.; Cao, R. Metal–Organic Frameworks and Porous Organic Polymers for Sustainable Fixation of Carbon Dioxide into Cyclic Carbonates. *Coordination Chemistry Reviews* **2019**, 378, 32–65.
- (254) Cheng, Y.-Z.; Ding, X.; Han, B.-H. Porous Organic Polymers for Photocatalytic Carbon Dioxide Reduction. *ChemPhotoChem* **2021**, In press.
- (255) Kramer, S.; Bennedsen, N. R.; Kegnaes, S. Porous Organic Polymers Containing Active Metal Centers as Catalysts for Synthetic Organic Chemistry. *ACS Catalysis* **2018**, 8 (8), 6961–6982.
- (256) Savateev, A.; Antonietti, M. Heterogeneous Organocatalysis for Photoredox Chemistry. *ACS Catalysis* **2018**, 8 (10), 9790–9808.
- (257) Basset, J. M.; Choplin, A. Surface Organometallic Chemistry: A New Approach to Heterogeneous Catalysis? *Journal of Molecular Catalysis* **1983**, 21 (1), 95–108.
- (258) Samantaray, M. K.; Pump, E.; Bendjeriou-Sedjerari, A.; D’Elia, V.; Pelletier, J. D. A.; Guidotti, M.; Psaro, R.; Basset, J.-M. Surface Organometallic Chemistry in Heterogeneous Catalysis. *Chemical Society Reviews* **2018**, 47 (22), 8403–8437.
- (259) Wisser, F. M.; Mohr, Y.; Quadrelli, E. A.; Canivet, J. Porous Macroligands: Materials for Heterogeneous Molecular Catalysis. *ChemCatChem* **2020**, 12 (5), 1270–1275.
- (260) Pomogailo, A. D.; Wöhrle, D. Synthesis and Structure of Macromolecular Metal Complexes. In *Macromolecule-Metal Complexes*; Ciardelli, F., Tsuchida, E., Wöhrle, D., Eds.; Springer: Berlin, Heidelberg, 1996; pp 11–129.
- (261) Diercks, C. S.; Yaghi, O. M. The Atom, the Molecule, and the Covalent Organic Framework. *Science* **2017**, 355 (6328).
- (262) Kaes, C.; Katz, A.; Hosseini, M. W. Bipyridine: The Most Widely Used Ligand. A Review of Molecules Comprising at Least Two 2,2’-Bipyridine Units. *Chem. Rev.* **2000**, 100 (10), 3553–3590.
- (263) Dai, Z.; Sun, Q.; Liu, X.; Guo, L.; Li, J.; Pan, S.; Bian, C.; Wang, L.; Hu, X.; Meng, X.; Zhao, L.; Deng, F.; Xiao, F.-S. A Hierarchical Bipyridine-Constructed Framework for Highly Efficient Carbon Dioxide Capture and Catalytic Conversion. *ChemSusChem* **2017**, 10 (6), 1186–1192.
- (264) Wisser, F. M.; Berruyer, P.; Cardenas, L.; Mohr, Y.; Quadrelli, E. A.; Lesage, A.; Farrusseng, D.; Canivet, J. Hammett Parameter in Microporous Solids as Macroligands for Heterogenized Photocatalysts. *ACS Catalysis* **2018**, 8 (3), 1653–1661.
- (265) Trunk, M. G.; Herrmann, A.; Bildirir, H.; Yassin, A.; Schmidt, J.; Thomas, A. Copper-Free Sonogashira Coupling for High-Surface-Area Conjugated Microporous Poly(Aryleneethynylene) Networks. *Chemistry—A European Journal* **2016**, 22(21), 7179–7183.
- (266) Himeda, Y.; Onozawa-Komatsuzaki, N.; Sugihara, H.; Kasuga, K. Simultaneous Tuning of Activity and Water Solubility of Complex Catalysts by Acid–Base Equilibrium of Ligands for Conversion of Carbon Dioxide. *Organometallics* **2007**, 26 (3), 702–712.
- (267) Himeda, Y.; Miyazawa, S.; Hirose, T. Interconversion between Formic Acid and H₂/CO₂ Using Rhodium and Ruthenium Catalysts for CO₂ Fixation and H₂ Storage. *ChemSusChem* **2011**, 4 (4), 487–493.

Chapitre 2 – (PW₁₂,Cp*RhCl)@UiO-67 : apport de la chimie théorique à la résolution des problèmes structuraux et la compréhension des propriétés catalytiques

Comme évoqué plusieurs fois lors de l'état de l'art dans le chapitre 1, l'hétérogénéisation des catalyseurs moléculaires permet d'améliorer leur stabilité, leur séparation des produits et leur recyclage.^{1,2} Ce chapitre raconte la co-immobilisation d'un catalyseur au rhodium connu depuis les années 1990 et d'un POM de type Keggin dans un MOF au zirconium, pour conduire à un composite que nous avons appelé (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67, capable de réduire le CO₂.

Les travaux présentés dans ce chapitre sont le fruit d'une collaboration étroite avec Youven Benseghir et Alex Lemarchand, respectivement doctorant et postdoctorant à l'époque de cette étude. Chacun de nous a apporté une expertise unique sur le sujet : Youven Benseghir a effectué l'ensemble des synthèses et tests catalytiques, ainsi que la plupart des analyses physico-chimiques, exceptées les analyses PDF faites par Alex Lemarchand. Ma contribution à ce projet a été à la fois au niveau de la RMN à l'état solide, avec l'aide de Mohammed Haouas, chargé de recherche à Versailles, ainsi que sur l'ensemble des calculs théoriques effectués. Bien sûr, nous mettrons ici un accent particulier sur les considérations théoriques et l'apport fondamental que les calculs ont apporté pour la compréhension du système. Après avoir présenté le contexte du projet, nous introduirons les contributions des collaborateurs en présentant les résultats de synthèse, de caractérisation et de catalyse. Puis nous présenterons en deux temps les résultats des calculs. Dans un premier temps nous montrerons que les efforts communs d'analyses ssNMR et de calculs ont permis une caractérisation à l'échelle atomique du matériau synthétisé. Dans un second temps, nous verrons l'utilisation des modèles ainsi définis pour effectuer des calculs de structure électronique, et ainsi discriminer deux mécanismes possibles de l'activité catalytique du matériau (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67.

Pour les détails concernant la catalyse et la synthèse, on pourra se référer à l'article que nous avons publié en 2020.³ Sauf indication contraire dans les légendes, les figures présentées ici ont été tirées de cet article.

1. Du catalyseur moléculaire au matériau composite : état de l'art.

En 1997, Deronzier et ses collaborateurs ont utilisé les complexes [bpyCp*MCl]⁺ (bpy = bipyridine, M = Ir^{III}, Rh^{III}, noté Cp*M) comme catalyseurs moléculaires pour l'électroréduction du CO₂.⁴ Ils ont dans un premier temps étudié le mécanisme d'activation du catalyseur par réduction réversible à deux électrons du Rh^{III} en Rh^I. Dans un second temps, les auteurs ont montré qu'en présence de CO₂ et d'H₂O, les complexes produisent du formiate et de l'hydrogène. Le complexe Cp*Rh présente un rendement faradique de 50% en formiate dans les conditions optimales de catalyse (à -1.7 V vs Ag/Ag⁺ dans CH₃CN avec 20% d'H₂O). Dans ces mêmes conditions, le complexe Cp*Ir donne un rendement de 20%. Les auteurs ont justifié cette différence entre Ir et Rh par la plus faible stabilité de la version active du catalyseur à l'iridium (Rh^I > Ir^I).

Dans un contexte d'hétérogénéisation de catalyseurs moléculaires, l'utilisation des ligands comme ancre d'attache d'un complexe catalytique dans une matrice poreuse a été explorée à travers plusieurs approches. Dans le chapitre précédent, nous avons surtout évoqué les Polymères Organiques Poreux (POP) comme supports, mais avons également mentionné l'utilisation de MOFs.⁵⁻⁷ Eddaoudi *et*

al. ont introduit le terme de MOF isoréticulaires pour désigner ces matériaux dont la composition, la fonctionnalité et les dimensions moléculaires peuvent être modifiées sans altérer leur topologie.⁸ Cette modification peut être en faveur des propriétés catalytiques, par fonctionnalisation des ligands, comme nous avons pu le voir pour le cas du NH₂-MIL-125.⁹ Il existe de nombreux autres exemples de modifications similaires pour lesquelles nous ne rentrerons pas dans les détails.¹⁰⁻¹⁴ Bloch *et al.*, quant à eux, ont synthétisé un MOF isoréticulaire dont les ligands sont des bipyridines reliées entre elles par des aluminates. Ils coordinent à ces ligands des ions palladate, créant ainsi le premier matériau microporeux constitué de bipyridines.¹⁵

La présence du ligand bipyridine est un avantage certain pour l'hétérogénéisation d'un complexe. En effet, il est stable et utilisé comme ligands pour de nombreux catalyseurs moléculaires,¹⁶ mais il est aussi facilement modulable.^{17,18} Notamment, la fonctionnalisation des positions 5 et 5' par des groupements carboxylate (5,5'-dicarboxylate-2,2'-bipyridine, bpydc) facilite son utilisation comme ligand des MOFs. Il n'existe pas beaucoup d'exemples de MOFs isoréticulaires pour la réduction du CO₂. En 2011, Wang *et al.* ont utilisé l'UiO-67 comme support aux complexes d'Ir, Ru et Re, étudiés jusqu'alors par Deronzier en conditions homogènes.¹⁹ Leur méthode de synthèse, dite méthode du ligand mixte, consiste à ajouter aux ligands biphényldicarboxylate (bpdc) de l'UiO-67 un certain pourcentage de complexes bpydcCp*RhCl (**Figure 2.1a**), afin de former un UiO-67 aux ligands mixtes en synthèse directe (**Figure 2.1b**). Ils ont testé plusieurs types de métaux (M = Ir, Ru, Re) et de ligands (R = Cp*Cl, (CO)₃Cl, bpy) et ont montré que ces structures variées peuvent être utilisées dans de nombreuses réactions d'intérêt pour l'énergie, comme l'oxydation de l'eau ou la réduction du CO₂.

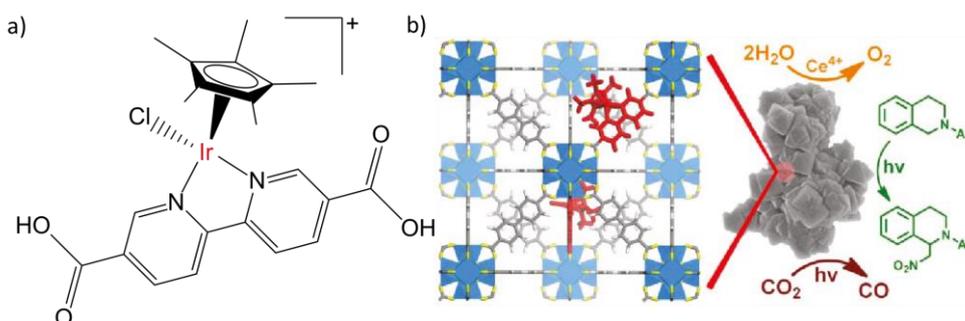


Figure 2.1 a) Complexe [bpydcCp*IrCl]⁺; b) Hétérogénéisation du complexes bpydcCp*IrCl dans la matrice de l'UiO-67 par synthèse ligands mixtes pour la conversion d'énergie solaire. Figure adaptée de la référence.¹⁹

En 2015 dans notre équipe du Collège de France, Chambers *et al.* ont synthétisé le Cp*Rh@UiO-67 pour la photoréduction du CO₂.²⁰ Ce MOF, qui a servi de base pour cette étude, résulte de la modification de l'UiO-67, aux nœuds Zr₆ et ligands bpdc, par la méthode d'échange de ligands post-synthèse (*Post-synthetic ligands exchange*, PSE) développée préalablement par Pullen *et al.*²¹ Dans ce cas, les ligands bpdc du MOF sont échangés par des ligands 5,5'-dicarboxylate-2,2'-bipyridine complexés par des Cp*Rh, par immersion du MOF dans une solution aqueuse du complexe organométallique à température ambiante pendant 24 h (**Figure 2.2a**). Les auteurs ont synthétisé quatre MOFs isoréticulaires de l'UiO-67 avec des taux variables de catalyseur Cp*Rh, 5-10-20-35%, ces taux de métallation ayant été déterminés après la synthèse par ICP. L'homologue UiO-67-bpydc sans métallation a été quant à lui synthétisé par synthèse directe avec l'approche du ligand mixte.¹⁹ En utilisant Ru(bpy)₃Cl₂ comme photosensibilisateur et la triéthanolamine (TEOA) comme agent sacrificiel (donneur d'électron et proton), les auteurs ont montré que le composite Cp*Rh@UiO-67 réduit le dioxyde de carbone en

formiate tout en produisant de l'hydrogène. Ils ont également mis en évidence que l'activité catalytique du composite est comparable à celle du complexe organométallique en solution pour des conditions d'étude similaires (**Figure 2.2b**).

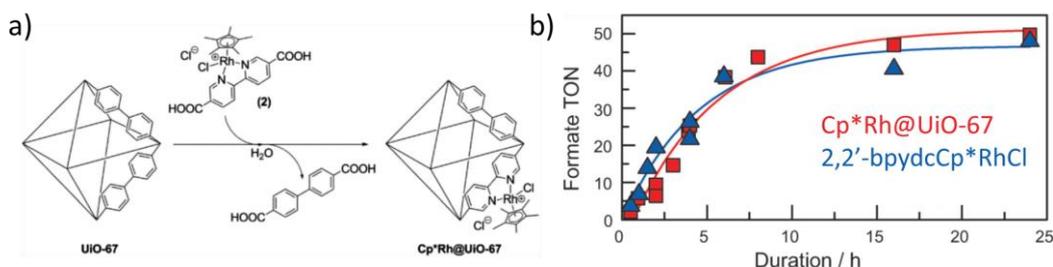


Figure 2.2 a) Protocole de synthèse du Cp*Rh@UiO-67 par échange de ligand post-synthèse ; b) TON de formiate en fonction du temps pour le matériau composite Cp*Rh@UiO-67 ainsi que pour le complexe moléculaire [bpydcCp*RhCl]⁺ en solution. Figures adaptées de la référence.²⁰

Les similarités entre le complexe moléculaire et son homologue solide se retrouvent dans l'étude théorique que les auteurs ont fournie. En effet, ils ont présenté les structures électroniques d'un côté des molécules bpdc, bpydc et bpydcRhCl₃ (le Cp* étant approximé par un chlore pour faciliter les calculs) et d'un autre côté celles de l'UiO-67, UiO-67-bpydc et le Cp*Rh@UiO-67. Les molécules sont optimisées dans le package *FHI-aims*²² en DFT par la fonctionnelle de Perdrew-Burke-Ernzerhof (PBE)²³, puis la structure électronique est calculée par des fonctionnelles hybrides. Ils ont testé 3 fonctionnelles différentes : B3LYP,²⁴⁻²⁶ PBE0²⁷ et HSE06.²⁸ Les potentiels d'ionisation, qui permettent de placer les niveaux électroniques sur une échelle absolue, sont calculés par simple soustraction des énergies électroniques des molécules et de leurs homologues cationiques.

La géométrie des structures cristallines des MOFs ont été optimisées dans le *package* VASP^{29,30} en utilisant la fonctionnelle DFT PBE optimisée pour les solides (PBEsol).³¹ Dans un premier temps, les auteurs ont relaxé les atomes et la maille de l'UiO-67 puis, après avoir manuellement effectué les changements de ligands et l'ajout du rhodium, ils ont réoptimisé les positions atomiques. Ils ont ensuite calculé la structure électronique des composites obtenus en utilisant la fonctionnelle hybride HSE06.²⁸ L'alignement des résultats en énergie absolue n'est pas aussi aisée que dans le cas des molécules. Les auteurs ont utilisé une méthode développée par Butler *et al.* qui consiste à échantillonner le potentiel électrostatique du vide au centre du pore du MOF.³²

La fonctionnelle de Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) a été choisie dans les deux cas pour plusieurs raisons. A l'origine, elle a été créée pour répondre à un besoin de fonctionnelle hybride pour les solides,²⁸ avant d'être portée plus tard pour des calculs non-périodiques.³³ Elle a ainsi été mise en œuvre à la fois dans les logiciels de calculs périodiques (VASP) et non-périodiques (Gaussian) rendant la comparaison entre les résultats plus aisée. Henderson *et al.* ont montré en 2009 que HSE06 est tout à fait adaptée pour calculer les propriétés dépendantes à grandes distances (excitation de Rydberg, activité Raman, polarisabilité).³⁴ Elle est donc particulièrement adaptée pour décrire à l'échelle moléculaire un système périodique *via* l'utilisation de modèles moléculaire de la structure. Enfin, elle a la réputation de calculer des niveaux électroniques avec une très haute précision.^{35,36}

Les résultats obtenus sont sans équivoque : les propriétés électroniques des MOFs sont dictées par celles des molécules qui les constituent, sans influence majeure de l'ordre à grande distance du MOF (**Figure 2.3**).

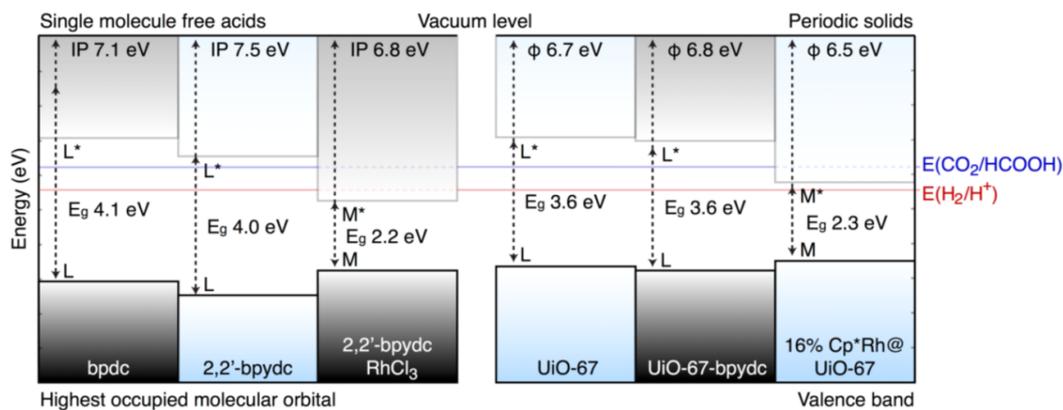


Figure 2.3 Niveaux électroniques des MOFs UiO-67, UiO-67-bpydc et Cp*Rh@UiO-67 (droite) comparés aux niveaux électroniques des molécules organiques les constituant : bpdc, bpydc et bpydcRhCl₃ (gauche) respectivement. Figure reproduite de la référence.²⁰

Les enseignements que nous pouvons tirer d'une telle étude sont multiples. Tout d'abord, il s'agit d'une preuve tant expérimentale que théorique que la structure électronique locale prévaut sur l'ordre à grande distance, dans le cas de l'hétérogénéisation de catalyseurs organométalliques. De plus, les potentiels d'ionisation des complexes et molécules modèles permettent une description juste et précise des propriétés électroniques du système périodique. Enfin, la méthodologie théorique choisie par Chambers *et al.* (niveau de théorie, construction des modèles) est suffisamment détaillée pour qu'on puisse s'en inspirer pour notre propre étude, et qu'on puisse y comparer nos résultats.

A la même époque, dans notre laboratoire de l'Institut Lavoisier de Versailles, Salomon *et al.* ont synthétisé pour la première fois une série de POM@UiO-67 (POM = PW₁₂, PW₁₁ et P₂W₁₈) par encapsulation directe.³⁷ La spectroscopie infrarouge, la voltammétrie cyclique ainsi que la ssNMR ont permis de confirmer la présence des POMs dans le MOF, tandis que l'ordre à grande distance de la matrice poreuse a été vérifiée par diffraction des rayons X. Les auteurs ont notamment montré l'interaction particulière entre le POM et la matrice porteuse à l'aide de la ssNMR.

En 2020, nous avons décidé de réunir ces deux études fondamentales afin de construire un nouveau matériau composite appelé (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67. Ce matériau nous a servi de terrain pour le développement de nos techniques d'analyse physico-chimique et théorique ; il a également révélé les capacités du PW₁₂ à exacerber les propriétés catalytiques du Cp*Rh@UiO-67. La contribution des collaborateurs Youven Benseghir et Alex Lemarchand est présentée à la section suivante.

2. Contribution des collaborateurs – (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67 : synthèse, caractérisation et tests catalytiques

Le composite (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67 est synthétisé en deux étapes. Dans un premier temps, le PW₁₂@UiO-67 est synthétisé suivant la méthode solvothermale de Salomon *et al.*³⁷ Dans un second temps, le matériau est immergé dans une solution aqueuse de bpydcCp*RhCl₂ et laissé à réagir sous agitation à température ambiante pendant 24 h. À cette étape, l'échange de ligand a lieu et une partie des bpdc est remplacée par des ligands fonctionnalisés bpydcCp*RhCl (**Figure 2.4**).


Figure 2.4 Protocole de synthèse du (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67

La combinaison de l'EDS et de l'analyse élémentaire a permis d'estimer une formule brute du (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67 : $Zr_6O_4(OH)_4(C_{14}O_4H_8)_{5.45}(RhC_{22}H_{21}N_2O_4Cl)_{0.44}(PW_{12}O_{40})_{0.22}.7DMF$. La méthode de calcul de la formule brute considère que pour un nœud de zirconium (12 charges formelles positives), chaque bpdc compense pour 2 charges, chaque Cp*Rh pour 1 charge et chaque PW₁₂ pour 3 charges. Ces calculs sont en accord avec la littérature qui démontre que les défauts dans l'UiO-67, dans son homologue isoréticulaire l'UiO-66 et plus généralement dans les Zr-MOF, sont majoritairement des défauts de ligands, la disparition d'un nœud Zr₆ entraînant la perte de 12 ligands.³⁸⁻⁴¹

Ainsi, ces analyses indiquent qu'il y a à peu près un complexe Cp*Rh tous les deux pores octaédriques et un POM PW₁₂ toutes les quatre. Comme pour le composite PW₁₂@UiO-67, l'ordre à grande distance, *i.e.* la cristallinité, du MOF est confirmé par DRX sur poudre (**Figure 2.5a**) et les spectres infrarouge montrent bien la présence du POM à chaque étape (**Figure 2.5b**). L'évolution des isothermes d'adsorption/désorption d'azote avant et après ajout des composants démontre le remplissage des pores par le PW₁₂ puis le Cp*Rh. Toutes ces analyses confirment donc l'intégrité du matériau dans son ensemble avant mais également après catalyse.

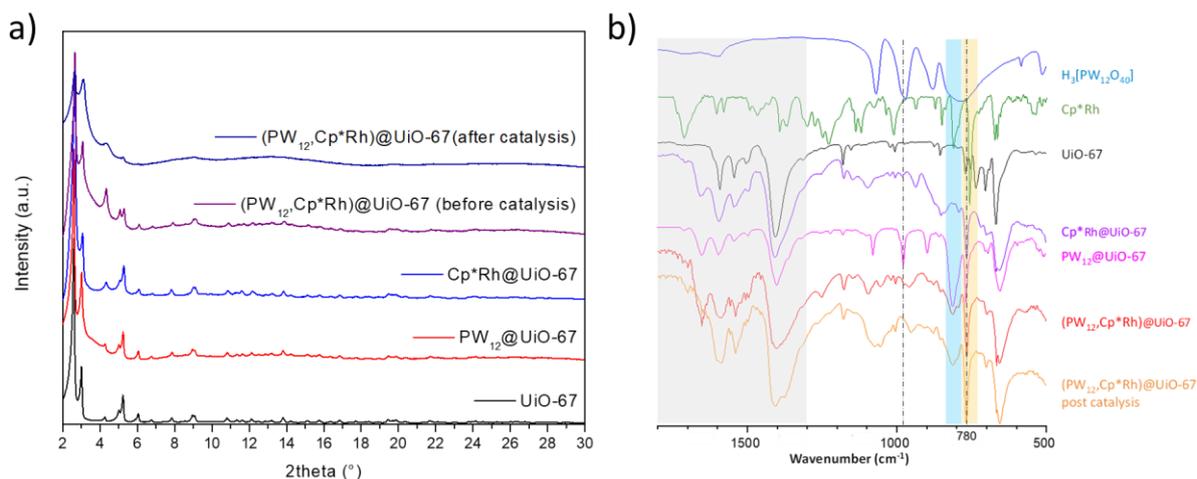


Figure 2.5 a) Diffractogrammes des rayons X sur poudre des différents matériaux : UiO-67, PW₁₂@UiO-67, Cp*Rh@UiO-67, (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67 avant et après catalyse ; b) Spectres infrarouge des différents matériaux : PW₁₂, Cp*Rh, UiO-67, PW₁₂@UiO-67, Cp*Rh@UiO-67, (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67 avant et après catalyse. La zone en jaune est caractéristique du Cp*Rh dans les spectres, celle en bleu du PW₁₂, celle en gris du MOF.

Le matériau (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67 a été utilisé pour la photoréduction du CO₂. La solution a été éclairée avec une lampe Xe, dont les ultraviolets et les infrarouges sont filtrés respectivement par un

filtre en verre à 415 nm et un filtre dynamique à eau (20°C). Le milieu de réaction était constitué d'un mélange 5:1 molaire de CH₃CN:TEOA saturé en CO₂. L'acétonitrile a servi de solvant, le TEOA d'agent sacrificiel donneur de protons et d'électrons. Ru(bpy)₃Cl₂ a été utilisé comme photosensibilisateur de la réaction. Les tests catalytiques ont été effectués dans des conditions statiques et les produits de réaction, H₂ et formiate, ont été quantifiés respectivement par chromatographie gazeuse et ionique.

Les résultats des tests photocatalytiques sont sans équivoque : la présence du PW₁₂ dans le composite (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67 exalte la production d'H₂ et de formiate par rapport à la version sans POM : Cp*Rh@UiO-67. Non seulement le matériau composite produit plus des deux produits, mais il les produit également plus vite (**Figure 2.6ab**). De plus, les tests blancs avec l'UiO-67 et le PW₁₂@UiO-67 ne montrent aucune production de formiate et une légère production d'H₂, assimilée à l'activité catalytique de Ru(bpy)₃Cl₂ confirmée par les tests sans composite. Les *Turn Over Numbers* (TONs) calculés au bout de 3 h montrent que la présence du PW₁₂ triple le TON en H₂ et double celui en formiate (**Figure 2.6c**). La perte d'activité au cours du temps ne dépend que de la décomposition de Ru(bpy)₃Cl₂, comme le montre un simple test consistant à rajouter du photosensibilisateur (**Figure 2.6d**).

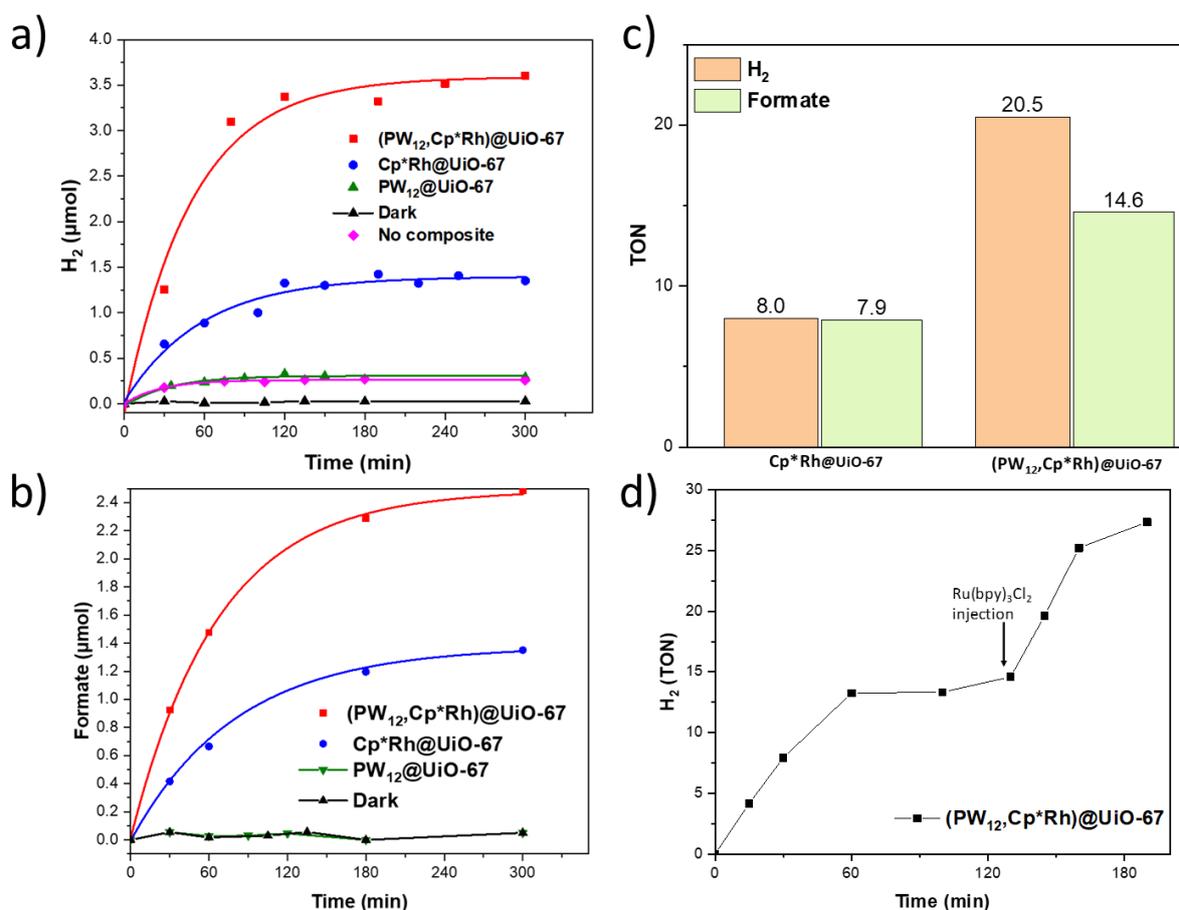


Figure 2.6 Production en a) H₂ et b) formiate en fonction du temps de (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67, Cp*Rh@UiO-67, PW₁₂@UiO-67 ainsi que (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67 dans le noir. c) Turn over number (TON) en H₂ et formiate après 3h d'illumination pour Cp*Rh@UiO-67 et (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67. d) Relance de la production de H₂ par ajout de Ru(bpy)₃Cl₂ en cours de catalyse.

Nous sommes donc en présence d'un nouveau matériau composé de POMs et de catalyseurs moléculaires hétérogénéisés dans un MOF. Le POM et le catalyseur semblent avoir une relation

synergique qui améliore l'activité photocatalytique du matériau pour la réduction du CO₂. Nous avons donc décidé d'effectuer une étude structurale approfondie du matériau, pour essayer d'identifier les interactions à l'échelle atomique que peuvent avoir les différents éléments composant ce matériau, et ainsi tenter de rationaliser les relations structures – propriétés responsables de ces effets.

Les techniques d'analyse déjà présentées ne suffisent pas à résoudre la structure du matériau composite à l'échelle atomique. Pour scruter avec précision la position relative du POM et du catalyseur dans le MOF, nous avons dû nous tourner vers des techniques d'analyse plus poussées permettant d'avoir accès à l'ordre atomique local. La méthode de la fonction de distribution de paires atomiques (*Pair Distribution Function*, PDF), et en particulier la méthode de la PDF différentielle (d-PDF) que nous avons présenté au chapitre précédent, a apporté un niveau d'informations supplémentaire à propos de la structure du POM. Elle a consisté dans le cas présent à acquérir le signal de diffusion total du POM@MOF ainsi que celui du MOF seul. Les PDFs expérimentales ont été extraites de ces signaux et celle du MOF seul a été soustraite à celle du POM@MOF. L'histogramme des distances interatomiques ainsi obtenu est caractéristique de l'espèce immobilisée à l'intérieur des pores du MOF et éventuellement de ses interactions avec la matrice. À notre connaissance, c'est la première fois que cette technique est utilisée pour un système de type cat@MOF incluant de grosses molécules comme les polyanions.

Afin de valider la pertinence de notre méthode, l'analyse d-PDF du POM a tout d'abord été effectuée sur le système PW₁₂@UiO-67 (**Figure 2.7a**). La méthode la plus simple pour analyser cette courbe a consisté à comparer celle-ci avec une PDF théorique, simulée à partir d'un fichier cristallographique publié (*Cystallographic Information Files*, cif). Ici, l'invité étant le PW₁₂, la PDF théorique a été calculée à partir du fichier cif publié par Kremenovic *et al.* (H₃PW₁₂O₄₀.6H₂O).⁴² La PDF a été calculée à partir de la forme déprotonée du POM et la largeur des pics a été fixée arbitrairement lors du calcul afin de mimer aux mieux l'allure de la d-PDF expérimentale. Cette PDF théorique (noir) est superposé à la d-PDF expérimentale (bleu) dans la **Figure 2.7b**. Pour aller plus loin qu'une simple comparaison les données structurales ont été affinés (rouge) et les pics de la d-PDF expérimentale ont été labélisés de A à F. Enfin, la d-PDF du matériau final (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67 a été acquise avant et après les tests catalytiques (**Figure 2.7d**).

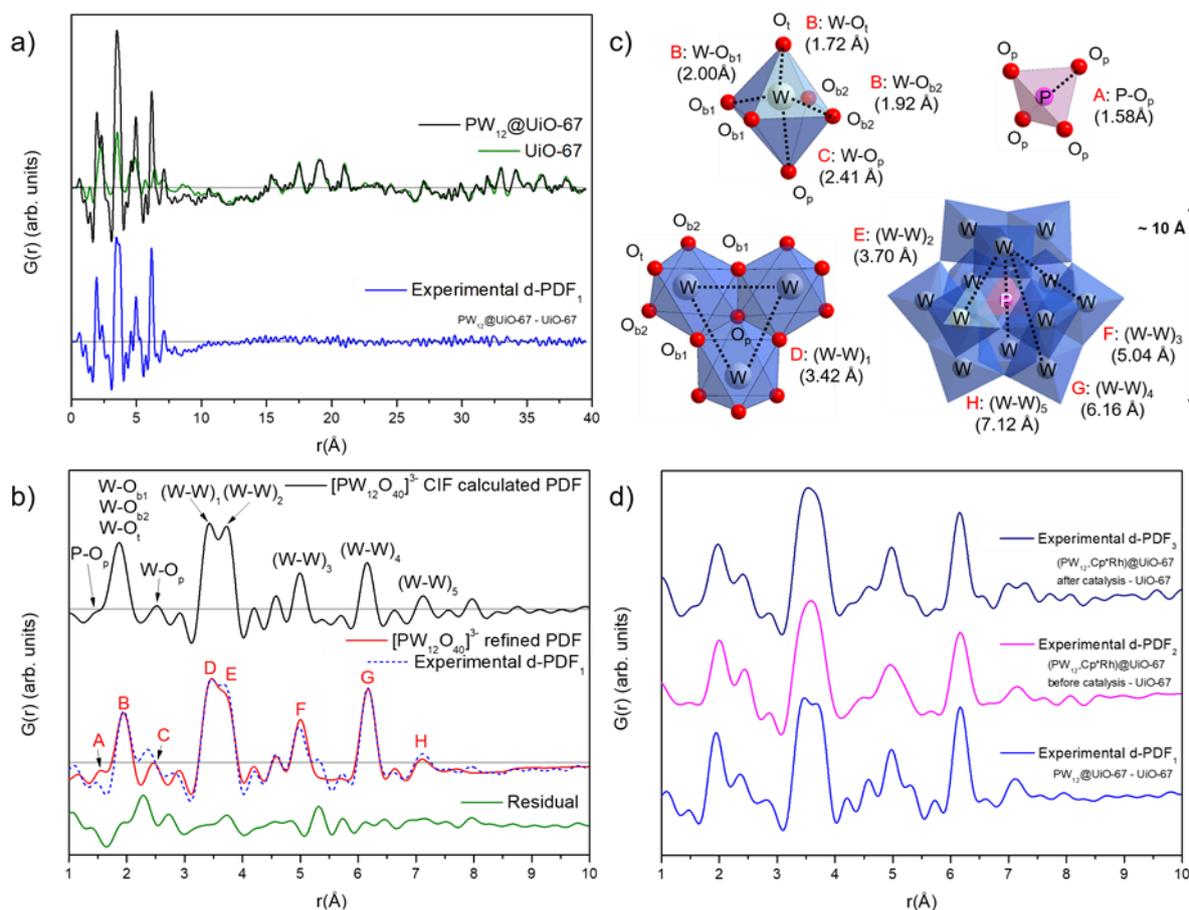


Figure 2.7 a) PDF expérimentale pour le PW₁₂@UiO-67 (noir) et l'UiO-67 (vert), la courbe en bleu correspond à la soustraction des deux autres ; b) Comparaison entre la PDF calculée d'un [PW₁₂O₄₀]³⁻ isolé (noir) et de la PDF différentielle obtenue pour le PW₁₂@UiO-67 (pointillé bleu). Cette dernière est superposée avec la PDF simulée du [PW₁₂O₄₀]³⁻ avec des paramètres d'affinement. Les distances indiquées en rouge correspondent en c) aux distances interatomiques à l'intérieur du [PW₁₂O₄₀]³⁻. d) d-PDF des (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67 avant (rose) et après (marine) catalyse comparée à la d-PDF du PW₁₂@UiO-67 (bleu). Les *Crystallographic Information Files* (cif) cités sont tirés du fichier cristallographique JCPDS 00-050-0304.⁴²

On peut tout d'abord noter qu'il y a une réelle différence entre la PDF de l'UiO-67 et celle du composite POM@MOF (**Figure 2.7a**). Nous retrouvons à grande distance le signal de l'UiO-67, preuve de l'intégrité du MOF. Cependant, à courtes et moyennes distance nous observons l'apparition de pics très intenses qui ne correspondent pas à l'UiO-67. Cette différence est significative de la présence du polyanion, puisque les diffractogrammes des deux matériaux sont similaires (**Figure 2.5a**) indiquant la conservation à grande distance de la structure du MOF. Par ailleurs, la d-PDF expérimentale (bleu) présente un signal uniquement aux courtes et moyennes distances (0 – 10 Å). Aux grandes distances (> 10 Å) elle oscille autour de zéro témoignant de l'absence de corrélation. Cela signifie qu'il n'y a pas de modification majeure de la structure du MOF, mais qu'un élément ayant des distances propres est présent dans la matrice : le POM. Cela se confirme tout d'abord par simple comparaison entre (**Figure 2.7b**) la PDF théorique du POM isolé (noir) avec la d-PDF expérimentale obtenue (pointillé bleu). L'affinement supplémentaire effectué sur la structure du POM théorique en rouge confirme sans ambiguïté son intégrité structurale puisque les deux courbes (rouge et bleu) sont quasi-superposables. Les distances interatomiques mesurées par l'expérience correspondent donc bien au polyoxométallate,

et chacune d'elle est attribuée à une distance caractéristique du POM isolé (**Figure 2.7c**) : les distances P – O et W – O entre 1.58 et 2.41 Å, puis les distances W – W à 3.42 Å au sein des trimères W₃O₁₃ notées W – W₁, et juste après les W – W à 3.70 Å entre deux octaèdres voisins, mais n'appartenant pas au même trimère notées W – W₂. Enfin, les distances entre des tungstènes plus éloignés sont observables à partir de 4 Å et jusqu'à 7.12 Å. Il est à noter qu'à part aux courtes distances entre 1.58 et 2.41 Å, les pics des distances P – O et W – O ne sont plus assez intenses pour pouvoir être attribués, et qu'aucune distance O – O n'est observée. Cette particularité vient du fait que l'intensité d'un signal PDF ne dépend pas seulement du nombre de fois qu'une distance interatomique est observée (donc de l'ordre dans la structure), mais aussi du facteur de diffusion atomique f de chaque atome, tel que défini en diffraction des rayons X, avec $f_W \gg f_Z \gg f_P > f_O > f_C$.⁴³ L'importance qu'ont les pics relatifs aux tungstènes par rapport aux autres atomes plus légers explique pourquoi peu de différences ont été observées entre les trois d-PDF de la **Figure 2.7d** suite à l'échange de ligand. Ces similitudes montrent également les faibles changements structuraux que subit le POM entre les différentes étapes de synthèse et de catalyse.

Ainsi, la PDF différentielle est une méthode extrêmement puissante qui nous a permis de prouver sans ambiguïté que le polyanion est bien structuralement intègre dans le MOF, tout en démontrant la conservation de l'ordre à grande distance dans le matériau. Toutes les distances interatomiques caractéristiques du POM sont présentes dans la différence entre les PDF du PW₁₂@UiO-67 et de l'UiO-67. Cependant, du fait du facteur de diffusion important des atomes de tungstène, du désordre de localisation du POM et de son faible taux d'occupation, il n'a pas été possible d'observer des distances relatives aux interactions POM – MOF au sein du matériau. Le manque d'informations concernant la localisation du POM dans le MOF a donc motivé la construction d'un modèle théorique.

3. Construction du modèle théorique par la méthode SA-DFT

Nous avons évoqué au chapitre précédent la méthode combinée de *Simulated Annealing* avec des calculs de *Density Functional Theory* (SA-DFT), dont nous pouvons nous servir pour sonder la surface de potentiel d'interaction entre un invité et son hôte. Avant d'appliquer cette méthode au PW₁₂@UiO-67 puis au (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67, quelques éléments restent à éclaircir. Les résultats obtenus en catalyse indiquent que les propriétés des systèmes viennent d'interactions inédites ayant lieu entre les invités et la matrice. Si nous avons pris le temps d'effectuer des calculs de Monte-Carlo et d'isoler plusieurs structures candidates du (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67, c'est que l'objectif était de construire un modèle structural le plus proche possible de ce qu'il y avait dans les béchers de nos collègues. Ainsi, à chaque étape, nous nous sommes servis des analyses physico-chimiques pour confirmer la théorie et *vice versa*. Dans cette section, nous présentons la construction d'un tel modèle et les analyses physico-chimiques qui le confirment.

3.1. Méthodologie de calcul

Les trois étapes du calcul sont schématisées à la **Figure 2.8**.

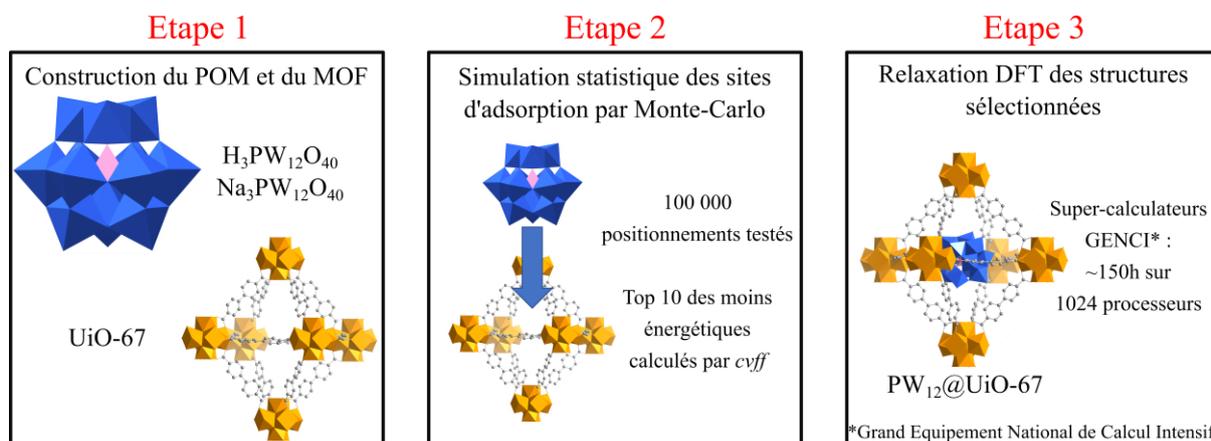


Figure 2.8 Méthodologie de calculs SA-DFT : exemple de la construction du PW₁₂@UiO-67

L'étape 1 consiste à construire les différents éléments qui forment le composite pour, d'un côté, effectuer l'assemblage, et d'un autre optimiser, sur ces composants distincts, des paramètres qui seraient trop coûteux à faire varier sur le matériau fini. Par exemple, c'est à cette étape qu'ont été décidés des paramètres comme la méthode de compensation de charge des composés ioniques, ou encore qu'ont été testés différents couples de fonctionnelles/bases. Les structures ont été construites soit à la main soit à partir de structures publiées. Les positions atomiques, le volume et les paramètres de maille des MOFs ont été relaxés dans VASP suivant le **Protocole 2.1 en annexe**. L'étape d'optimisation du volume et des paramètres de maille de la matrice vide est importante, car une fois le POM ajouté, seules leurs positions atomiques sont relaxées. Cela a été motivé par le fait que les analyses de diffraction des rayons X ne montraient pas de changement majeur dans les paramètres de maille après inclusion du POM. Concernant les POMs, une optimisation suivant le **Protocole 2.1** a également été effectuée. Le choix d'un tel protocole, plutôt adapté à une structure périodique, a nécessité de placer le polyanion dans une maille fictive assez grande pour que les POMs n'interagissent pas entre eux.⁴⁴ Une telle optimisation a été rapide pour les POMs qui, comme mentionné au chapitre 1, sont de grosses molécules constituées de nombreux centres métalliques, mais serait beaucoup plus coûteuse en temps computationnel par les techniques de calcul moléculaire, par exemple sur Gaussian. De plus, en suivant ce protocole, l'invité est préoptimisé au même niveau de théorie que lorsque le système complet POM@MOF sera optimisé, diminuant ainsi le coût de calcul de l'étape 3. À la fin de cette étape, nous avons donc obtenu les différents constituants du système (MOF, POM, petites molécules) indépendamment minimisés par DFT. L'étape suivante a consisté à les assembler.

L'étape 2 correspond à la recherche des positionnements préférentiels du POM au sein du MOF par une technique de recuit simulé (*Simulated Annealing*, SA). Le SA est un algorithme d'optimisation qui a été développé par des chercheurs de la société IBM en 1983. Le recuit simulé consiste à chercher le minimum global d'une fonction donnée, ici celle qui décrit la surface d'énergie potentielle d'interactions entre le POM et le MOF, en combinant une recherche statistique de type Monte-Carlo, avec des cycles de montée en température et refroidissement lents du système.⁴⁸ Comme son nom l'indique, cette méthode s'inspire de la technique de recuit appliquée en métallurgie, qui consiste à faire subir une température élevée à un matériau pour apporter de la mobilité à ses atomes, suivie d'un refroidissement lent pour amener le système vers un équilibre thermodynamique. Ainsi, le POM est laissé libre d'explorer en position et orientation le réseau poreux du MOF lors de plusieurs cycles de chauffage/refroidissement, abaissant et augmentant respectivement la barrière énergétique de passage d'un puits de potentiel à l'autre. Les positions du POM dans le MOF les plus stables déterminées par un

calcul de champ de force sont ensuite listés. Le champ de force choisi est le *cvff*.⁴⁹ Ce champ de force est explicitement adapté pour les calculs de mécanique et dynamique moléculaire, et décrit correctement les surfaces d'énergie potentielle. De plus, il a la réputation de bien décrire les molécules organiques. Or comme le POM interagit avec le MOF *via* ses atomes d'oxygène et le MOF interagit avec le POM *via* ses ligands, nous avons considéré qu'il était adapté à la description des interactions POM – MOF que nous modélisons, en maintenant le POM et le MOF par ailleurs rigides. Ce champ de force n'est donc pas adapté pour décrire à la fois les forces intramoléculaires du POM et du MOF, et les interactions faibles POM – MOF. De plus, les structures avaient déjà été minimisées par DFT, et nous savons que l'inclusion du POM influence peu la structure du MOF. Le POM a donc été associé à un corps rigide (sans relaxation intramoléculaire) et les positions atomiques du MOF ont été figées. Les interactions non-covalentes invités-hôtes sont décrites par le champ de force cité. Elles sont calculées par des potentiels de Lennard-Jones pour les interactions à courtes distances de type Van Der Waals et par la méthode d'équilibration des charges partielles des atomes du MOF et du POM pour les interactions électrostatiques.⁵⁰ Ces différents termes assurent que les interactions principales entre le POM et le MOF ont bien été sondées dans leur ensemble. À l'issue du calcul, une liste des positions du POM favorisées à la température finale du recuit a été obtenue. Après observation, comparaison, et discrimination des structures, les meilleurs candidats sont passés à l'étape 3. Les aspects techniques du SA sont décrits au **Protocole 2.2 en annexe**.

La dernière étape consiste à relaxer les structures obtenues par calcul DFT (**Protocole 2.1**). Contrairement à Chambers *et al.*, qui ont utilisé une version de la fonctionnelle de Perdew, Burke et Ernzerhof modifiée pour les solides (PBEsol) pour décrire le Cp*Rh@UiO-67²⁰, nous avons trouvé que la fonctionnelle GGA-PBE était plus adaptée à la description de nos systèmes. En effet, alors que PBEsol améliore la résolution à grande distance (paramètres de maille, énergies de surface), elle est remise en question concernant son efficacité à calculer les énergies totales et atomiques.³¹ Cette dernière donnée est pourtant critique pour nos systèmes ayant des interactions non-covalentes fines. Les différents paramètres de convergence utilisés (cutoff de 400 eV pour la construction des fonctions d'ondes, 10⁻⁵ eV pour la relaxation électronique et 0.02 eV.Å⁻¹ pour la relaxation ionique) permettent d'obtenir des géométries suffisamment précises, tout en gardant le coût de calcul le plus bas possible pour des systèmes aussi imposants avec des volumes de mailles de plusieurs milliers d'Å³. Ces calculs d'optimisation ont donc permis d'évaluer la pertinence des positions calculées à l'étape 2 par des calculs quantiques beaucoup plus précis. Les structures ainsi obtenues ont pu être comparées aux analyses physico-chimiques et utilisées pour des calculs plus poussés, notamment de structure électronique, que nous présenterons à la section suivante.

Ces calculs sont néanmoins extrêmement coûteux et dépendent grandement de la taille du système (nombre d'atomes et taille/volume de la maille cristalline). Relaxer une structure comme le PW₁₂@UiO-67 (~650 atomes dans une maille primitive de 19x19x19 Å) n'est pas envisageable sur une station de travail locale et les calculs ont été effectués sur les supercalculateurs du Grand Équipement National de Calcul Intensif (GENCI). Les deux supercalculateurs utilisés sont ceux du Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur (CINES) à Montpellier nommé OCCIGEN, d'une puissance de 3.5 Pflops/s (flop = Floating point Operations Per Second), et celui du Très Grand Centre de Calcul (TGCC) du CEA, nommé Joliot-Curie et d'une puissance de 6.86 Pflops/s. À titre de comparaison, un ordinateur de bureau moderne a une puissance de 40 Gflops/s, soit près d'un million de fois moins puissant. Sur de tels calculateurs à hautes performances, la relaxation d'une structure de type PW₁₂@UiO-67 a pris une

trentaine d’heures sur 1024 processeurs travaillant en parallèle. La relation entre la taille du système et le temps de calcul n’est pas linéaire. Pour le (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67 (~1200 atomes dans la maille primitive de 38x19x19 Å), le temps de calcul a pris entre 180 et 280 h avec le même nombre de processeurs.

Une fois les structures cristallines relaxées, l’énergie d’interaction E_{inter} entre le POM et l’UiO-67 ou le Cp*Rh@UiO-67 a été estimée par simple calcul *single point* au même niveau de théorie. Elle a été calculée par la formule suivante : $E_{inter} = E_{POM@MOF} - (E_{POM} + E_{MOF})$, le nombre d’atomes d’un côté de la soustraction étant égal au nombre d’atomes de l’autre côté, l’énergie calculée est représentative du gain ($E_{inter} > 0$) ou de la perte ($E_{inter} < 0$) d’énergie issue de l’ajout du POM dans le MOF.

3.2. Application de la méthode au (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67

Nous avons trois éléments à construire ici : le PW₁₂, l’UiO-67 et le Cp*Rh@UiO-67. Le système devait impérativement être électriquement neutre pour représenter la réalité et diminuer le coût de calcul. Or, à part l’UiO-67 qui est un solide neutre, le polyanion et le complexe organométallique sont chargés : le Cp*Rh possède une charge +1 et le PW₁₂ -3. Bien qu’il soit fort probable que la compensation de charge dans le composite (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67 ait lieu *via* l’introduction de défauts de ligands dans la maille comme calculé lors de l’analyse de composition, il n’était pas envisageable ici de développer un modèle tenant compte de ces défauts. En effet, cela aurait rendu les calculs extrêmement coûteux, et surtout trop nombreux pour explorer toutes les possibilités d’emplacement des défauts et les positions des POMs correspondantes. De plus, le manque d’informations expérimentales concernant ces défauts empêchait toute validation structurale. Enfin, les défauts sont différents suivant la présence ou l’absence du POM, ce qui aurait impliqué la construction de deux modèles de défauts, un avec le POM et un sans, tout comparaison étant par la suite rendue impossible. Nous avons donc exploré deux stratégies de neutralisation : 1) rendre toutes les espèces neutres indépendamment, ou 2) neutraliser les éléments par compensation :

- Stratégie 1 – la charge de PW₁₂ est compensée par 3 protons et la charge d’une maille primitive Cp*Rh@UiO-67 est compensée par un PF₆⁻
- Stratégie 2 – la charge de PW₁₂ est compensée par la charge positive du complexe dans le composite Cp*Rh@UiO-67 et par 2 Na⁺ supplémentaires

L’avantage de la première était qu’il était alors possible d’optimiser et étudier les éléments individuellement, le désavantage était qu’on s’éloignait de la réalité. La seconde technique souffrait de l’exact inverse. Chaque stratégie avait ainsi un intérêt particulier pour notre étude. La présence des protons sur le PW₁₂ ne modifiant que très peu sa structure atomique, c’est plutôt la stratégie 1 qui a été utilisée pour résoudre les modèles structuraux (*cf.* cette sous-section). À la section suivante, on verra comment la stratégie 2, privilégiée pour sa plus forte proximité avec la réalité, a été adoptée pour tenter d’élucider le rôle du POM dans la catalyse.

Construction du H₃PW₁₂O₄₀. La motivation pour l’utilisation d’un tel POM tient en deux points. Tout d’abord, le caractère covalent de liaisons H – O introduites nous a permis, lors de l’étape de recherche statistique, de n’avoir à considérer qu’un seul corps rigide plutôt qu’un POM avec des cations autour, dont nous ne connaissons pas *a priori* la position. De plus, la forme polyacide du POM est celle qui a été utilisée lors de la synthèse. Au premier chapitre de cette thèse, nous nous sommes attardés à la section 1.4 sur un débat existant dans la communauté des POMs concernant l’emplacement des protons sur la

structure du H₃PW₁₂O₄₀. Suivant les techniques utilisées (RMN ¹⁷O, DFT, IR, DRX), les auteurs trouvaient ces protons sur les oxygènes terminaux^{51–53} ou pontants^{52,54–57} du PW₁₂. Comme aucune tendance claire dans la littérature ne nous permettait de trancher, nous avons effectué nos propres calculs dans les conditions exactes où nous ferions nos calculs avec le MOF par la suite (**Protocole 2.1**). Le [PW₁₂O₄₀]³⁻ a été placé au centre d'un cube vide ayant un paramètre de maille optimisé à 19.41 Å, taille minimale pour laquelle les POMs étaient assez éloignés pour être considérés comme isolés. Les protons ont été ajoutés à la main sur les oxygènes de choix et leurs positions ont été manuellement ajustées en réglant la liaison covalente O – H à ~1 Å. Toutes les positions atomiques ont ensuite été relaxées dans VASP suivant le **Protocole 2.1**. Cette méthode avait déjà montré sa capacité à prédire avec précision la structure de l'anion de Keggin dans des conditions similaires par Janik *et al.*⁴⁴

Quatre structures de POM différentes ont été construites. La première structure possède ses trois protons sur des oxygènes en position terminale (**Figure 2.9a**), pour la seconde seuls les oxygènes W-O_a-W entre deux octaèdres {WO₆} reliés par une arête sont protonés (**b**), et seuls les oxygènes W-O_b-W entre deux octaèdres {WO₆} reliés par un sommet pour la troisième (**Figure 2.9c**). Enfin, la dernière structure est un mélange des deux précédentes où les protons sont aléatoirement placés sur les oxygènes W-O_b-W et W-O_a-W (**Figure 2.9d**). La structure **d** possède l'énergie la plus basse. Les énergies électroniques calculées des systèmes sont comparées à ce système et les ΔE_{elec} résultants sont indiquées sous chaque structure de la **Figure 2.9**. Les deux POMs **b** et **c**, également avec des protons sur les oxygènes pontants, ont respectivement des énergies électroniques plus élevées de 13 et 17 kJ/mol. Celui avec les protons sur les oxygènes terminaux est quant à lui beaucoup plus déstabilisé par rapport à **d**, puisque la différence d'énergie entre les deux est de 53 kJ/mol. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Yang *et al.* en 2005 utilisant la même technique théorique, mais une méthode légèrement dérivée puisqu'ils ont testé l'acidité de chaque proton en présence d'une molécule d'acétone pour comparer leurs résultats à des expériences de ssNMR.⁵² Davis *et al.* ont également corroboré ce résultat par une méthode de calcul moléculaire utilisant le potentiel d'échange-corrélation de Vosko, Wilk et Nusair⁵⁸ tel qu'implémenté dans le code *Amsterdam Density Functional*.⁵⁹ Ils ont évalué la basicité relative des 4 types d'oxygènes du PW₁₂ et ont conclu que les sites de coordinance préférentiels des protons étaient sur les oxygènes pontants. Nous avons donc utilisé cette structure optimisée pour l'ensemble des calculs de cette thèse.

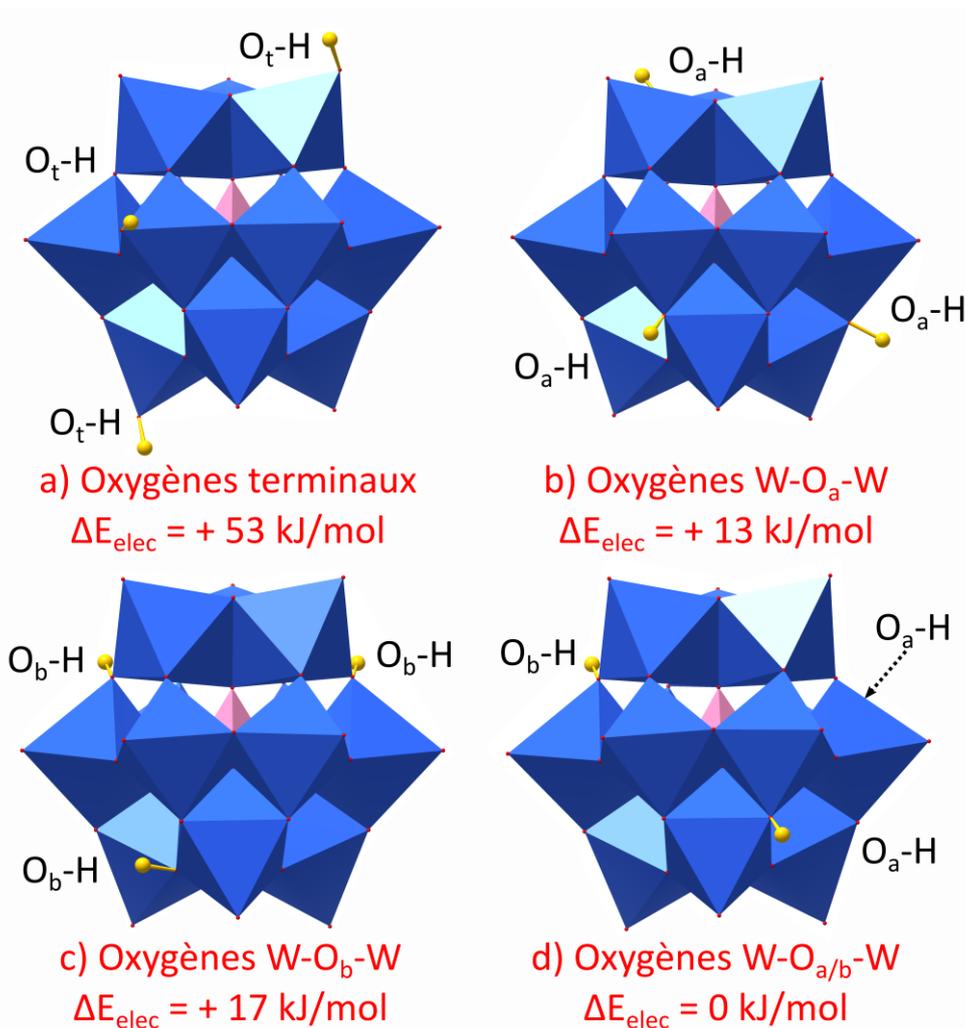


Figure 2.9 Positionnement des hydrogènes (sphères jaunes) du H₃PW₁₂O₄₀. 4 positions sont testées : a) sur les oxygènes terminaux ; b) sur les oxygènes pontants W-O_a-W ; c) sur les oxygènes pontants W-O_b-W ; d) sur les oxygènes pontants aléatoirement répartis entre les W-O_a-W et W-O_b-W. La différence d'énergies électroniques entre la structure la plus stable (d) et les autres (ΔE_{elec} en kJ/mol) calculées après relaxation des positions atomiques sont indiquées sous chaque structure.

Construction du [Cp*Rh@UiO-67][PF₆]. Le Cp*Rh@UiO-67 a été construit manuellement à partir de la maille cristallographique de l'UiO-67 (**Figure 2.10a**). Pour être représentatif du système réel tout en minimisant la taille du système, un seul ligand bpdc a été remplacé dans l'UiO-67 original. Ce simple remplacement a néanmoins nécessité de doubler la taille du système : deux cages octaédriques ainsi que deux cages tétraédriques ont dû être relaxées. Le pore vers lequel le Cp*Rh est orienté est appelé le pore « IN », l'autre est appelé le pore « OUT » (**Figure 2.10b**). La charge positive de la structure a été compensée par l'introduction d'un groupement hexafluorophosphate, PF₆⁻. Le choix de cet anion a été motivé par sa taille et son inertie chimique. En effet, en choisissant un contre-anion assez gros, nous sommes assurés qu'il n'allait pas s'intercaler entre le POM et le Cp*Rh dans la structure finale. De plus, des calculs préliminaires sur le complexe moléculaire [bpydcCp*RhCl][A] (A = Cl⁻, PF₆⁻) ont révélé que les orbitales atomiques du Cl⁻, tel qu'utilisées par Chambers *et al.*,²⁰ ont une contribution non négligeable dans les orbitales frontières moléculaires du complexe, alors que celles du PF₆⁻ n'ont pas d'influence (voir les densités électroniques à la **Figure 2.S1 en annexe**). Pour placer ce dernier dans le

Cp*Rh@UiO-67, le **Protocole 2.2** de recuit simulé a été appliqué. Les charges partielles du MOF et de l'anion ont été réparties sur les atomes et les calculs nous ont permis d'obtenir deux positionnements du PF₆⁻ optimaux : dans le pore IN ou dans le pore OUT. Dans le pore IN, il est étonnamment éloigné du Cp*Rh et interagit avec la paroi du MOF proche d'un nœud Zr. Dans le pore OUT, il se place derrière le complexe en interaction avec le bipyridine. La structure représentée à la **Figure 2.10b** montre la version où l'anion se situe dans le pore IN.

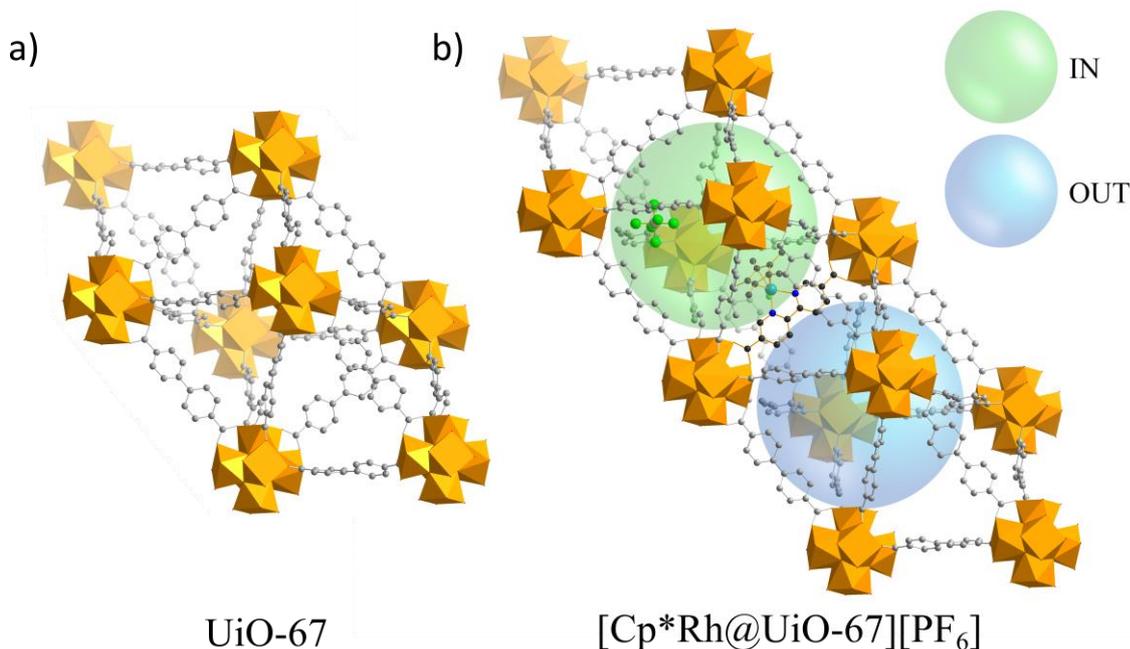


Figure 2.10 a) Maille primitive de l'UiO-67 ; b) Maille primitive du [Cp*Rh@UiO-67][PF₆], la sphère verte est inscrite dans le pore octaédrique vers lequel le Cp*Rh est tourné (pore IN), la sphère bleue est inscrite dans le pore octaédrique adjacent (pore OUT).

Une fois que les structures ont été construites et optimisées en DFT à l'aide du **Protocole 2.1**, le H₃PW₁₂O₄₀ a été placé au sein des deux mailles représentées à la **Figure 2.10**. Pour cela, le SA a été à nouveau utilisé (**Protocole 2.2**). À l'issue du calcul, les positionnements favorables du POM dans le MOF ne présente pas des structures très différentes les unes des autres. En effet, la compatibilité entre la taille du POM (~12 Å de diamètre) et le volume poreux du MOF conditionne son emplacement dans le pore octaédrique de 18 Å de diamètre, le pore tétraédrique (11.5 Å) étant de volume trop petit pour accueillir le POM. Nous distinguons trois structures différentes du POM@MOF à la fin de l'étape 2 pour les calculs DFT (**Figure 2.11a**) : une structure PW₁₂@UiO-67 et deux structures (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67 où le POM est alternativement trouvé dans le pore IN et le pore OUT. Pour obtenir ces deux dernières, nous avons utilisé alternativement les structures préalablement calculées dans lesquelles le PF₆⁻ était dans le pore IN ou OUT, ces positions du contre-anions contraignant le POM à aller dans la cavité opposé. Dans le PW₁₂@UiO-67 (**Figure 2.11b**), le POM est au centre de la cavité et interagit de manière égale avec les 12 ligands bpdc de la cage octaédrique. Il est stabilisé par un réseau de liaisons de type Debye (interactions dipôle permanent – dipôle induit) entre les atomes d'oxygène terminaux du POM et deux atomes d'hydrogène aromatiques de chaque ligand. L'ensemble de ces interactions non-covalentes stabilise le système PW₁₂@UiO-67 d'environ 203 kJ.mol⁻¹. Le POM est également au centre du pore dans le (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67 – OUT (**Figure 2.11c**), pour lequel des

interactions similaires à celle du système sans rhodium sont observées. Deux à deux, les hydrogènes aromatiques des douze ligands de la cavité octaédrique interagissent avec les oxygènes terminaux du polyoxométallate. L'énergie d'interaction est relativement similaire à celle du premier système avec un effet stabilisant calculé de 220 kJ.mol⁻¹. Enfin, les calculs SA-DFT ont révélé l'existence d'une situation particulièrement favorable, où le POM et le Cp*Rh sont dans la même cavité. Dans ce cas de figure, le PW₁₂ n'est plus au centre de la cage mais déplacé vers le complexe catalytique en interagissant fortement avec le Cp* du complexe organométallique (**Figure 2.11d**). Les oxygènes à la fois terminaux et pontants du PW₁₂ sont également en interaction avec le ligand organique de la charpente du MOF (**Figure 2.11e**). Les calculs ont montré que ce positionnement est le plus favorable des trois, avec un effet stabilisant des interactions POM – complexe de 266 kJ.mol⁻¹, soit supérieur de près de 50 kJ.mol⁻¹ aux deux autres systèmes.

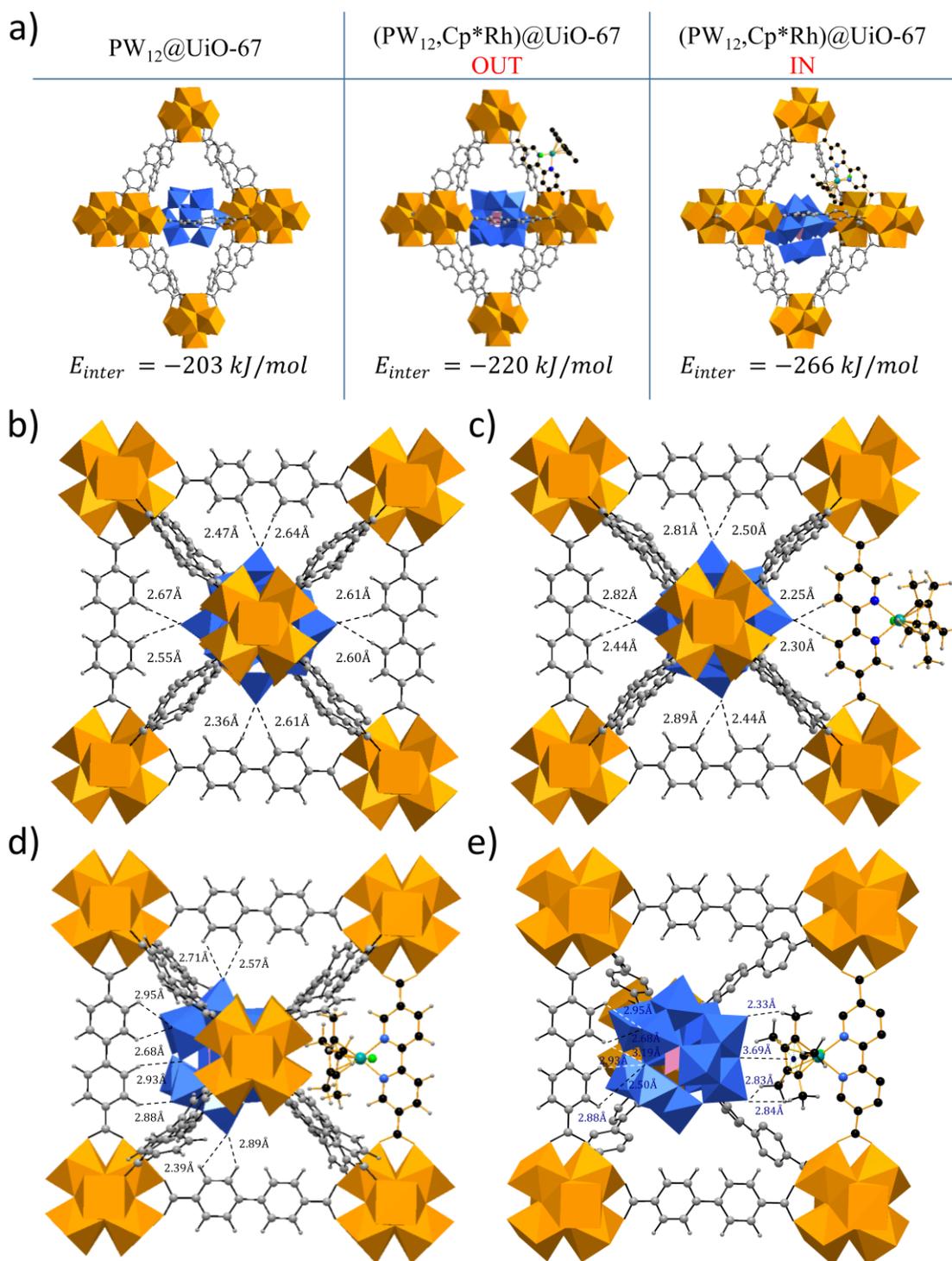


Figure 2.11 a) Structures des PW₁₂@UiO-67, (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67 – OUT et (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67 – IN obtenues par méthode SA-DFT. Les énergies d’interactions sont indiquées sous chaque système b) PW₁₂@UiO-67 , c) (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67 – OUT, d) et e) (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67 – IN , Distances interatomiques entre le POM et les ligands du MOF pour chacun des systèmes calculés.

Ces calculs sont très en accord avec les analyses de ³¹P{¹H} RMN MAS RMN à l’état solide. En effet, alors que le spectre du PW₁₂@UiO-67 ne présente qu’un seul phosphore équivalent ayant un déplacement chimique de -15.1 ppm (**Figure 2.12a**), le (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67 présente quant à lui deux phosphores non équivalents à -14.4 et -15.2 ppm (**Figure 2.12b**), ce qui traduit la présence de deux

environnements chimiques différents autour du POM. Comme évoqué dans le chapitre 1, cette interprétation est commune dans la littérature, notamment lorsque toutes les autres analyses physico-chimiques (IR, PDF) tendent à montrer une intégrité structurale du POM dans la matrice.⁶⁰⁻⁶²

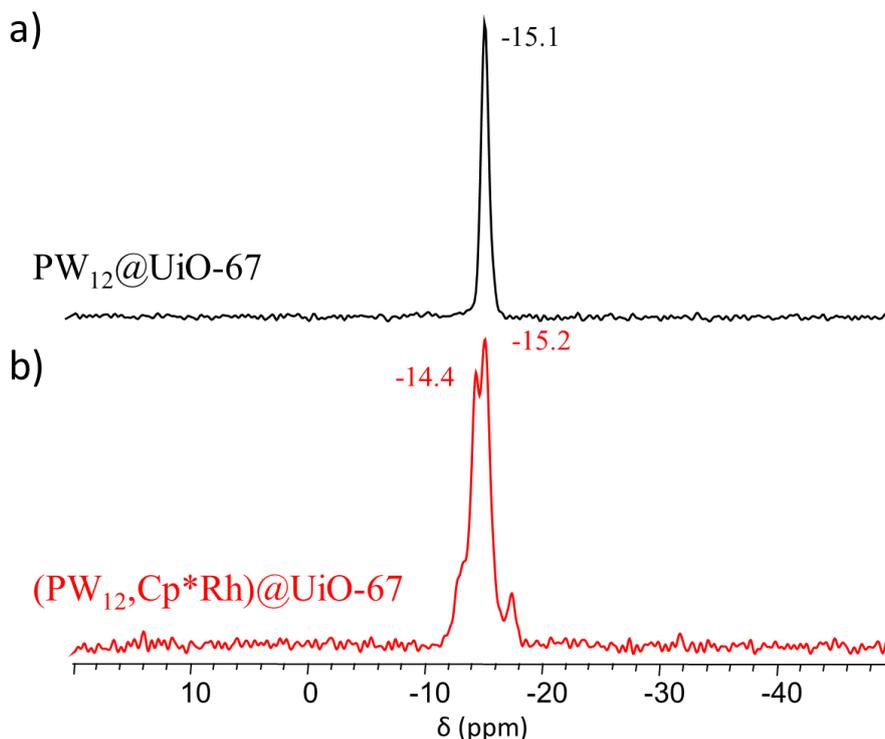


Figure 2.12 Spectres ³¹P{¹H} RMN MAS à 10 kHz du a) PW₁₂@UiO-67 et b) (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67.

Compte tenu des résultats obtenus en DFT, une analyse de *Cross Polarization Magic Angle Spinning* (CPMAS) a été effectuée sur le (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67 pour obtenir plus d'informations concernant l'environnement du POM. Cette technique avancée d'analyse en RMN consiste à transférer la polarisation d'un noyau (ici ¹H) à un autre (ici ³¹P) à travers l'espace. Elle est donc réservée à la ssNMR et uniquement pour des systèmes rigides. L'expérience en deux dimensions suivante a été effectuée à plusieurs temps de transfert de polarisation (*Contact Time*, C_t) ce qui a permis de sonder différentes distances entre les protons et les noyaux du phosphore. De manière générale, plus le C_t est long, plus grandes sont les distances sondées. Lorsque le temps de contact est le plus court (C_t = 1 ms), nous observons que le phosphore à -14.4 ppm interagit avec les protons du Cp* alors que le phosphore à -15.2 ppm interagit plutôt avec les protons aromatiques de la matrice du MOF (**Figure 2.13**). Nous attribuons donc le premier signal au POM le plus proche du Cp*, à savoir la version IN, et le second signal à la version OUT. Cette observation est en excellent accord avec les déplacements chimiques du ³¹P en MAS car le PW₁₂ dont les interactions s'apparentent le plus au système sans rhodium est le POM placé en position OUT, dont le déblindage est similaire au phosphore du PW₁₂@UiO-67 (*i.e.* -15.1 ppm) comme vu à la **Figure 2.12a**. Il est à noter que l'augmentation du temps de contact pour ce même système marque l'apparition de l'interaction du ³¹P du PW₁₂ OUT avec le Cp* tandis que le PW₁₂ IN se met à interagir avec les hydrogènes aromatiques. (Voir **Figure 2.S2** en annexe) Ces résultats sont en accord avec la littérature. Notamment, Salomon *et al.* ont montré en 2015, à l'aide de la même technique 2D qu'alors que le PW₁₂ et le P₂W₁₈ sont en contact avec les ligands de l'UiO-67, le PW₁₁ se coordine aux nœuds inorganiques de Zr formant une structure apparentée au PW₁₁Zr.³⁷

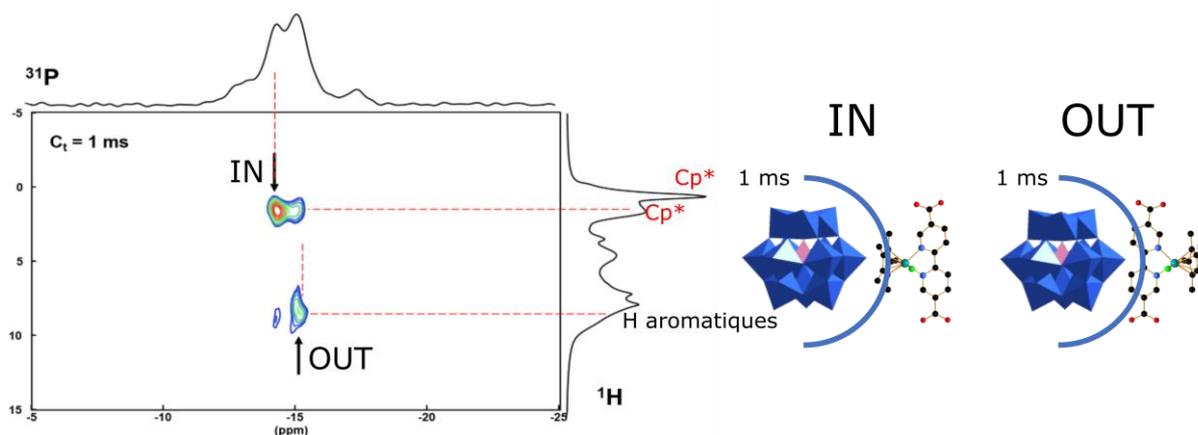


Figure 2.13 Spectre à deux dimensions $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ HETCOR RMN CP MAS à 10kHz avec un temps de contact de 1 ms. À droite du spectre sont schématisées les interactions observées pour les versions IN et OUT du (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67.

Enfin, ces structures ont pu être utilisées pour apporter un regard nouveau sur la d-PDF. La structure PW₁₂@UiO-67 calculée par la méthode SA-DFT a été utilisée pour simuler une PDF différentielle théorique. L'ordre à courte distance (1 – 8 Å) est similaire entre la PDF expérimentale et la PDF théorique (**Figure 2.14a**). En effet, tous les pics des deux courbes peuvent être attribués aux mêmes distances interatomiques caractéristiques de la structure du POM. Cependant, à plus grande distance (> 8 Å), des contributions supplémentaires que nous n'avons pas sur la PDF expérimentale peuvent être observées dans le cas de la d-PDF simulée (**Figure 2.14b**). Puisque la différentielle entre la PDF du POM@MOF et du MOF efface les pics de l'UiO-67 (**Figure 2.7a**), seules les contributions du PW₁₂ à savoir les interactions POM – POM et POM – MOF sont représentées à partir de cette distance (**Figure 2.14c**). L'absence de ces interactions dans la d-PDF expérimentale provient du fait que les POMs sont désordonnés dans la réalité, et ordonnés dans les cavités du MOF dans les calculs DFT du fait de la périodicité de notre modèle. En effet, lors des calculs, un remplissage d'un PW₁₂ par maille a été utilisé. Ainsi, les POMs s'étendent à l'infini et sont tous orientés de la même manière. L'absence de similarités à partir de 8 Å entre la d-PDF expérimentale et la d-PDF théorique démontre donc que l'immobilisation du POM dans l'UiO-67 est bien aléatoire.

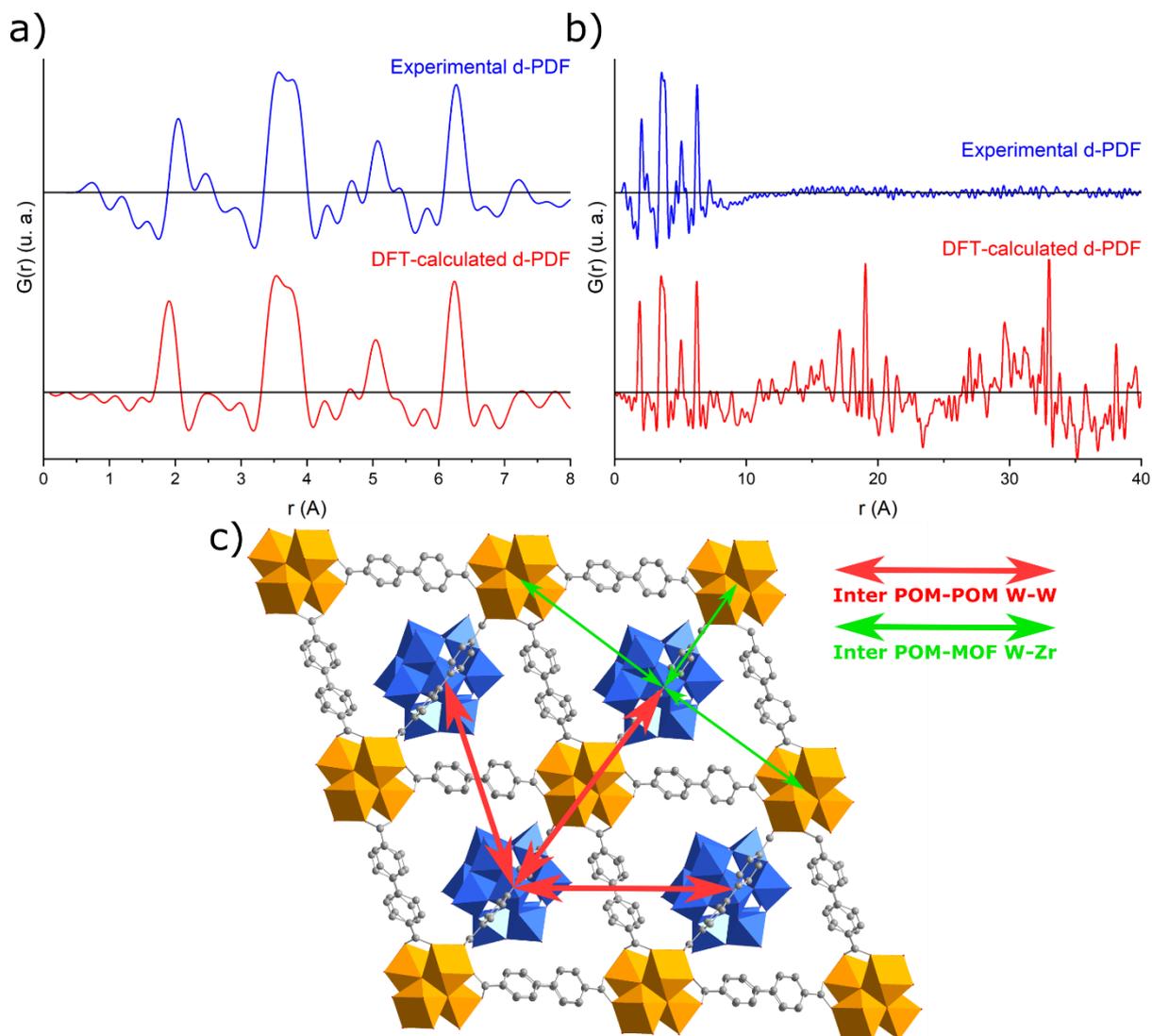


Figure 2.14 Comparaison entre la d-PDF expérimentale et la d-PDF simulée à partir des calculs DFT à a) courte et b) moyenne et grande distances. c) Modèle structural du $PW_{12}@UiO-67$ obtenu en DFT, les flèches rouges surlignent les distances POM-POM inter-POM, celles en vert les distances POM-MOF, qui contribuent artificiellement au signal PDF calculé à longue distance.

Ainsi, nous avons ici une preuve que les modèles structuraux construits par la méthode SA-DFT sont corrects du point de vue de l'environnement local du POM. La combinaison des techniques d'analyse physico-chimique avec les calculs théoriques a permis la validation à chaque étape, et sans ambiguïté, de la structure du matériau synthétisé. Nous avons donc pu nous servir de ces modèles pour rechercher les relations structures-propriétés afin d'élucider l'effet du POM sur la catalyse de photoréduction du CO_2 . Pour cela, nous avons dû nous tourner vers une représentation plus proche de la réalité du $(PW_{12}, Cp^*Rh)@UiO-67$. Nous avons considéré une stratégie de compensation de charges entre les différents éléments du système plutôt que la stratégie de neutralisation individuelle qui était plus adaptée au contexte de cette section. Le modèle globalement compensé a été construit à partir du $[H_3PW_{12}, Cp^*Rh@UiO-67][PF_6]$ final. C'est la version IN des structures qui a été choisie puisque c'est elle qui montrait la plus forte interaction entre le POM et le complexe organométallique. Nous détaillerons à la section suivante la méthodologie employée pour passer de la stratégie 1 à la stratégie 2 puis nous tenterons de discriminer l'effet du POM sur la catalyse.

4. Discrimination entre deux mécanismes catalytiques impliquant le POM par la DFT

Comme nous avons vu dans les tests photocatalytiques de réduction du dioxyde de carbone effectués au Collège de France par Youven Benseghir, la présence du PW₁₂ améliore l'activité du système en termes de production d'acide formique et H₂ (**Figure 2.6**). Il est à noter que lorsque le PW₁₂@UiO-67 sans rhodium a été testé dans les mêmes conditions, aucune catalyse n'a été observée. Dans un effort de rationalisation, deux mécanismes catalytiques, dérivés de celui proposé par Liao *et al.* pour le système sans POM, Cp*Ru/Rh@UiO-67,⁶³ et incluant le polyanion, ont été envisagés : un mécanisme où le POM joue le rôle de relais d'électrons (**Figure 2.15a**) et un autre où il joue le rôle de relais de protons (**Figure 2.15b**).

- Dans le premier mécanisme, le POM est réduit par le photosensibilisateur, et réduit à son tour le rhodium du complexe catalytique, qui effectue la réaction de transformation du CO₂ en formiate. Ce mécanisme a été envisagé par Ci *et al.* dans le cas du composite moléculaire MHPW₁₂ – [Re^I(L)(CO)₃(MeCN)]⁺ pour la photoréduction du CO₂ en CO.^{64,65} En effet, la capacité du PW₁₂ à subir une à plusieurs réductions sans perdre en stabilité peut faciliter la catalyse. Il sert ainsi de passerelle de transfert d'électrons rapide et successif pendant que la réduction effective du CO₂ s'effectue au niveau du rhodium.
- Dans le second mécanisme, le photosensibilisateur réduit le rhodium, qui à son tour réduit le CO₂, et le POM agit ici comme la source des protons qui participeront à la formation du formiate. La capacité des polyoxométallates à conduire les protons a en effet été explorée de nombreuses fois dans la littérature.^{66,67} De plus, il a été montré que leur immobilisation dans des matrices poreuses comme des MOFs exacerbait leur propriété de conducteurs de protons.^{68,69} Ce second mécanisme semble également en accord avec les résultats catalytiques obtenus puisqu'après l'ajout du POM, la production en dihydrogène est plus augmentée que celle en formiate. *A priori*, si le POM agit comme relais d'électron, il n'aura pas autant d'influence sur la sélectivité. Enfin, des études mécanistiques récentes sur le [(R-bpy)Cp*RhCl]⁺ (R = OCH₃, CH₃, H, COOC₂H₅, CF₃, NH₂, or COOH) ont montré qu'une étape clé de la photoréduction du CO₂ par ce complexe était la formation d'un hydrure Rh – H.⁷⁰ Cet état de transition peut tout à fait être stabilisé par la présence du POM, facilitant ainsi la catalyse.

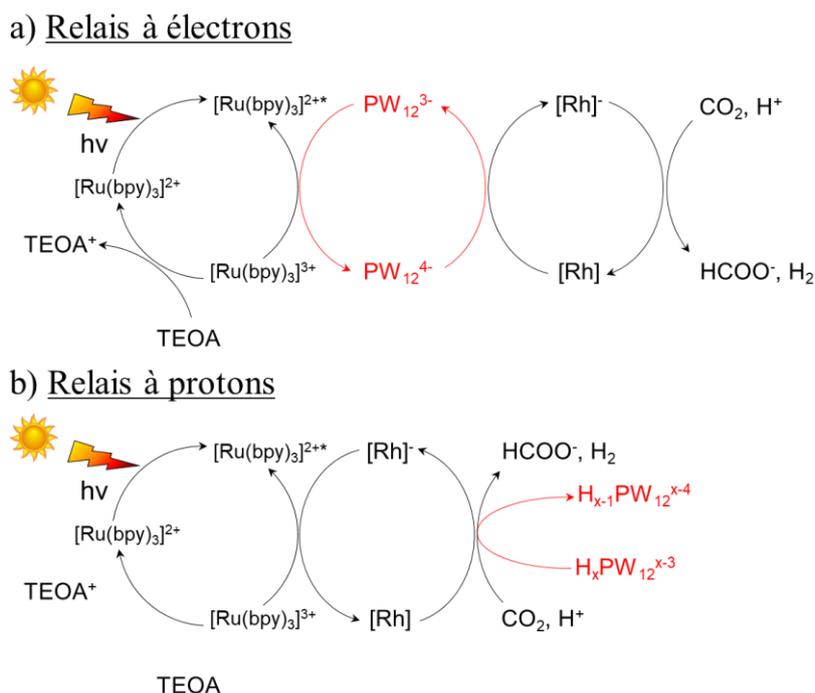


Figure 2.15 Deux mécanismes de photoréduction du CO₂ effectuée par le (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67 envisageant le rôle du POM comme a) relais à électrons ou b) relais à protons.

Au vu de la littérature et des résultats catalytiques, le mécanisme de relais de protons semble privilégié. Il n'est cependant pas exclu que le PW₁₂ possède les deux rôles et agisse à la fois comme relais de protons et d'électrons, comme envisagé par Wang *et al.* dans le cas d'un autre hybride PW₁₂ – Re(bpy)(CO)₃ déposé sur une surface graphitique enrichie en azote.⁶⁵ Dans ce dernier cas, il faudrait que, d'un point de vue électronique, ses niveaux d'énergie soient stratégiquement placés par rapport aux niveaux électroniques du complexe organométallique, pour que le POM agisse comme relais d'électrons, *i.e.* que la LUMO du POM et les orbitales avoisinantes soient plus hautes en énergie que celles du Cp*Rh, pour qu'un transfert électronique favorable à la catalyse ait lieu. La nature particulièrement oxydante du POM laisse penser que ce n'est pas le cas.⁷¹ Nous pouvons néanmoins d'un côté envisager un recouvrement entre les orbitales du POM et celles du complexe qui favoriserait le transfert d'électron, et d'un autre que la réduction photochimique du POM augmenterait suffisamment sa LUMO pour atteindre ces niveaux de transfert électronique. Nous avons donc effectué des calculs de structure électronique sur un cluster modèle des systèmes, présentés à la section précédente, en utilisant tout d'abord le POM dans sa configuration oxydée. Des calculs sur sa forme réduite sont actuellement réalisés par Albert Sole-Dora, chercheur post-doctorant au Collège de France. Après avoir introduit la méthodologie utilisée pour fabriquer ces modèles nous détaillerons les résultats obtenus.

4.1. Méthodologie de calcul : cluster modèle de la matrice globale

Afin d'utiliser un POM déprotoné, nous avons modifié les systèmes suivant la stratégie numéro 2 de compensation de charge, exposée à la section précédente. Cette stratégie a consisté à compenser la charge globale du système (POM³⁻ + Rh⁺ = -2) en ajoutant deux cations Na⁺. Pour cela, nous avons utilisé la structure [H₃PW₁₂O₄₀,Cp*Rh@UiO-67][PF₆]⁻ IN obtenue à la fin de la section précédente. La méthode a été la suivante : les trois protons du POM et le PF₆⁻ ont supprimés puis, après avoir recalculé les charges partielles, un recuit simulé a été utilisé pour placer 2 Na⁺ dans la structure, suivant le

Protocole 2.2. Le modèle ainsi obtenu est relaxé en DFT (**Protocole 2.1**). Une rapide vérification en comparant la d-PDF simulée de ce [Na₂][PW₁₂,Cp*Rh@UiO-67] à la d-PDF expérimentale a montré que cela n’entraînait aucun changement majeur du signal PDF.

Afin d’étudier la structure électronique du POM@MOF, nous avons considéré un modèle réduit du cluster POM – complexe. Il a été montré dans la littérature que l’environnement électronique local autour du centre catalytique prévaut sur la structure à grande distance de la matrice poreuse, comme nous l’avons évoqué plusieurs fois précédemment.^{20,72} Par conséquent, nous pouvons considérer que la synergie catalytique entre le polyanion et le complexe organométallique ne dépend pas de la structure globale, mais de l’environnement chimique immédiat autour du centre catalytique (**Figure 2.16**).

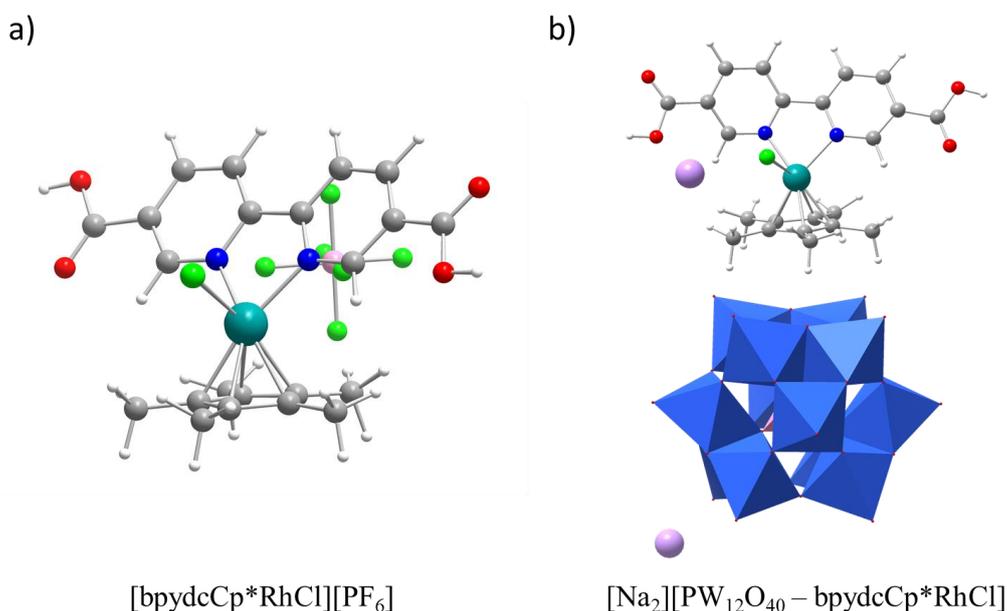


Figure 2.16 Structure des clusters modèles neutres a) $[bpydcCp^*RhCl][PF_6]$ et b) $[Na_2][PW_{12}O_{40} - bpydcCp^*RhCl]$.

Si l'on considère l'étude sur cluster réduit effectuée sur le système Cp*Rh@UiO-67, Chambers *et al.* ont utilisé le $bpydcRhCl_3$, considérant ainsi le ligand échangé comme suffisamment représentatif du complexe.²⁰ Comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, cette considération semble adéquate pour décrire le Cp*Rh@UiO-67 (**Figure 2.3**) ; cependant l'utilisation de 3 chlorures – un pour représenter le Cp*, un servant de ligand au Rh et un pour compenser la charge – ne peut pas être appliquée dans notre cas. Tout d'abord, le remplacement du Cp* par un atome Cl modifierait les interactions POM – complexe, qui sont essentielles à la stabilisation du système dans l'UiO-67. De plus, Liao *et al.* ont montré l'influence non-négligeable des ligands du rhodium sur l'activité catalytique en échangeant le Cl⁻ par un ligand aqua dans le même système.⁶³ Aussi, comme mentionné plus haut, des calculs entre Cl⁻ et PF₆⁻ pour la compensation des charges du complexe ont révélé la contribution majeure des orbitales atomiques du Cl⁻ dans la HOMO du catalyseur. Nous avons donc conservé le Cp* sur notre modèle de cluster. Pour les calculs du complexe sans POM, le PF₆⁻ a été conservé comme contre-anion. Enfin, concernant la prise en compte des groupements carboxylates, Todorova *et al.* ont montré en 2019 que l'influence des groupements substituant de la bipyridine sur l'activité catalytique n'est pas anecdotique.⁷⁰ Nous les avons donc conservés.

Ainsi, les deux plus petits systèmes suffisamment représentatifs du matériau que nous pouvons construire avec et sans POM sont [Na₂][PW₁₂ – bpydcCp*RhCl] (**Figure 2.16a**) et [bpydcCp*RhCl][PF₆] (**Figure 2.16b**). La construction de tels systèmes a été faite par la méthode exposée au **Protocole 2.3 en annexe**.

4.2. Structures électroniques

Plusieurs fonctionnelles ont été testées pour calculer les structures électroniques : B3P86,⁷⁴⁻⁷⁶ B3LYP,²⁴⁻²⁶ APFD⁷⁷ et HSE06.²⁸ Les deux premières ont été choisies pour leur capacité à représenter les niveaux électroniques du PW₁₂, tel que montré par Wu *et al.* dans leur banc d'essai de fonctionnelles spécifiquement pour ce contexte.⁷⁸ Ils ont notamment montré que B3LYP approximait très bien le niveau de la HOMO du POM, mais que l'énergie de la LUMO était surestimée par rapport à l'expérience, alors que B3P86 faisait l'inverse. La fonctionnelle APFD a également été testée car elle inclut une correction de la fonction d'échange pour la dispersion, paramètre clé pour décrire des systèmes qui interagissent sur de grandes distances. Enfin, la fonctionnelle HSE06 a été testée pour tenter de reproduire puis d'étendre les résultats obtenus par Chambers *et al.* en 2015.²⁰ Nous avons présenté au début de ce chapitre l'intérêt que présentait cette dernière dans notre contexte. Concernant le complexe de rhodium, de nombreuses études théoriques⁷⁹⁻⁸² ont également utilisé B3LYP, qui est probablement la fonctionnelle la plus utilisée pour les molécules. Il est possible de trouver d'autres études utilisant des fonctionnelles plus exotiques, adaptées à des études plus spécifiques (mécanisme, étude des états excités en *Time Dependent* -DFT).^{70,81,83} Le positionnement des orbitales moléculaires frontière du PW₁₂ étant clé dans la compréhension du mécanisme, nous avons dû tester la pertinence de APFD et HSE06 pour décrire les niveaux du POM, puisqu'elles n'étaient pas testées par Wu *et al.* dans leur banc d'essai.⁷⁸ Nous avons donc refait les calculs de ces auteurs dans les mêmes conditions, en incluant ces deux fonctionnelles. Pour cela, le Na₃PW₁₂O₄₀ a été utilisé. Les tungstènes ont été décrits par la base LanL2DZ, et leurs électrons de cœur par un pseudopotentiel du même type. Les bases 6-31g(d,p) pour l'optimisation et 6-311++g(d,p) pour la structure électronique ont été utilisées pour les autres atomes (Na, P et O). Un modèle de solvant implicite a été implémenté par l'utilisation du *Polarizable Continuum Model* (PCM)⁸⁴ et l'eau a été choisie comme solvant.

À la **Figure 2.17** les niveaux électroniques des orbitales frontières du Na₃PW₁₂O₄₀ calculées par les différentes fonctionnelles peuvent être comparés aux données expérimentales mesurées par Hiskia *et al.*⁸⁵ Les résultats énoncés par Wu *et al.* sont tout d'abord bien reproductibles, le niveau de l'HOMO est correctement calculé par B3LYP et celui de la LUMO par B3P86. La fonctionnelle APFD, quant à elle, surestime et sous-estime respectivement la LUMO et l'HOMO et ne semble donc pas adaptée à un tel système. Enfin, HSE06 nous indique des résultats tout à fait intéressants : la valeur de la HOMO s'apparente à celle calculée par B3LYP et celle de la LUMO à celle calculée par B3P86. HSE06 est donc la fonctionnelle de choix dans nos conditions pour simuler les niveaux électroniques du PW₁₂.

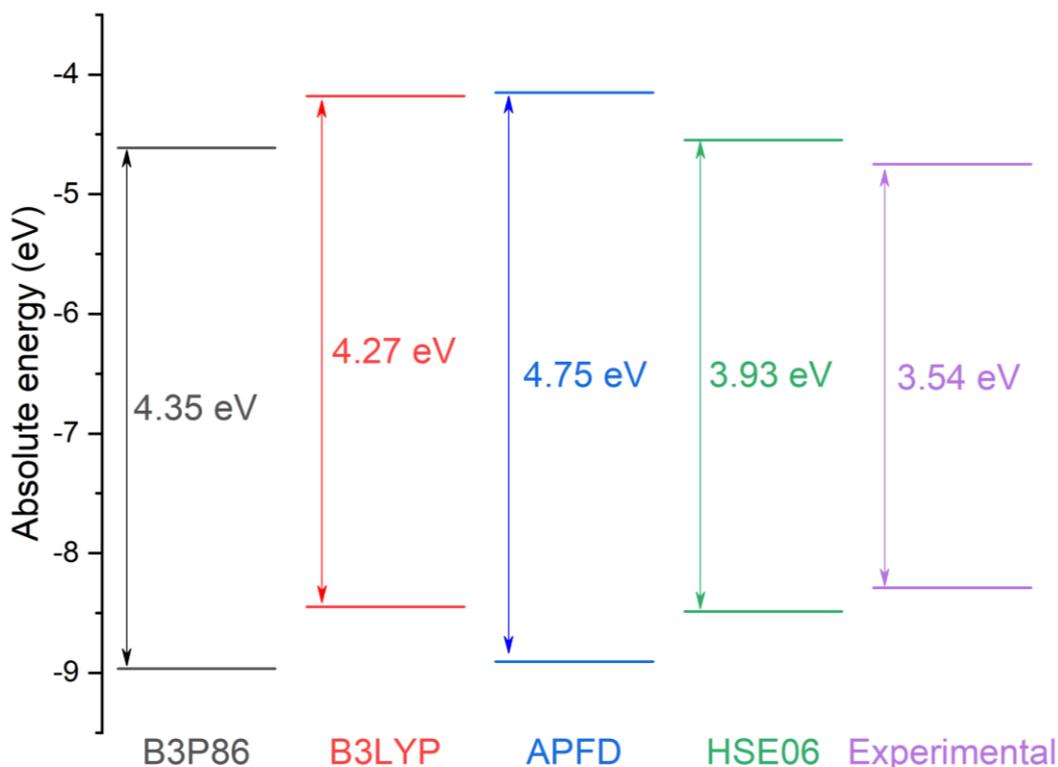


Figure 2.17 Niveaux d'énergies des orbitales frontières du Na₃PW₁₂O₄₀ calculé par X/6-311++g(d,p)/LanL2DZ (X = B3P86, B3LYP, APFD, HSE06) comparés aux valeurs expérimentales tirées de la référence.⁸⁵

L'étape suivante a consisté à placer les niveaux énergétiques des orbitales frontières du POM par rapport à ceux du complexe. Les tests catalytiques étant effectués dans l'acétonitrile, nous avons utilisé ce solvant pour les calculs suivants. Enfin, les contributions des orbitales atomiques relatives au POM et au complexe ont été isolées *via* l'analyse des densités d'état totales et partielles en utilisant le logiciel Multiwfn.⁸⁶

Les calculs de la **Figure 2.18** ne montrent aucun changement significatif, ni dans la distribution et le niveau énergétique absolu de l'HOMO, ni de la LUMO du complexe de rhodium en présence du PW₁₂. Aucun recouvrement orbitalaire n'est observé entre les orbitales moléculaires frontières du POM dans son état fondamental et celle du catalyseur. En effet, les surfaces représentant les densités électroniques de l'HOMO et la LUMO autour du Cp*Rh sont inchangées avec et sans POM. De plus, comme attendu,⁷¹ le niveau de la LUMO du POM est plus stabilisé que celui du complexe, empêchant tout transfert électronique favorable à la catalyse. Enfin, les potentiels de réduction du CO₂ en formiate et des protons en dihydrogène calculés dans l'acétonitrile par la méthode de Trasatti⁸⁷ indiquent qu'à son état fondamental, le POM n'est pas en mesure d'effectuer la réaction, ce qui a bien été observé dans les tests catalytiques du PW₁₂@UiO-67, qui est inactif pour la CO₂RR. Il est à noter que ces résultats ont été reproduits avec les trois autres fonctionnelles citées plus haut.

Bien sûr, ces calculs ne sont pas la preuve irréfutable que le POM ne peut pas contribuer à la réduction du catalyseur. Notamment, Du *et al.* ont montré, par les calculs et des expériences d'électrochimie et de photophysique, que la réduction successive de plusieurs anions de Keggin (SiW₁₂, PW₁₂ et PMo₁₂) relève suffisamment leur niveau énergétique excité pour permettre le transfert d'électrons du POM à un complexe de manganèse pour la réduction du CO₂.⁸⁸ Ils ont calculé que le gain de potentiel nécessaire pour que les électrons du PW₁₂ puissent être transférés au complexe est de l'ordre

de +2 eV, ce qui est atteint, dans leur article, en conditions électrochimiques. Les auteurs ont aussi montré qu'en utilisant le silicotungstate SiW₁₂ le gain de potentiel nécessaire devient +1 eV. Nous pourrions envisager des expériences avec cet anion pour observer un effet encore plus important du SiW₁₂ sur la réduction du CO₂ par le Cp*Rh@UiO-67 du fait de la proximité de ses niveaux électroniques avec ceux du complexe. Les calculs actuellement effectués par Albert Sole-Dora semblent montrer que ces transferts électroniques sont également possibles lorsque le POM est réduit, ce qui renforce la théorie du relai d'électron.

Le rôle de POM en tant que relais de protons n'est pas à exclure. Plusieurs expériences et calculs supplémentaires nous permettraient de soutenir la théorie du POM agissant comme relai de protons. Des mesures de conductivité protoniques, comme effectuées dans de nombreux articles, pourraient démontrer l'interaction forte entre le POM et les protons.⁶⁶⁻⁶⁹ Nous pourrions également envisager des calculs thermochimiques afin de montrer l'effet stabilisant du POM sur la catalyse, en reproduisant notamment l'état de transition de l'hydrure Rh – H tel que proposé par Todorova *et al.*⁷⁰, voire en testant plusieurs niveaux de protonation du POM.

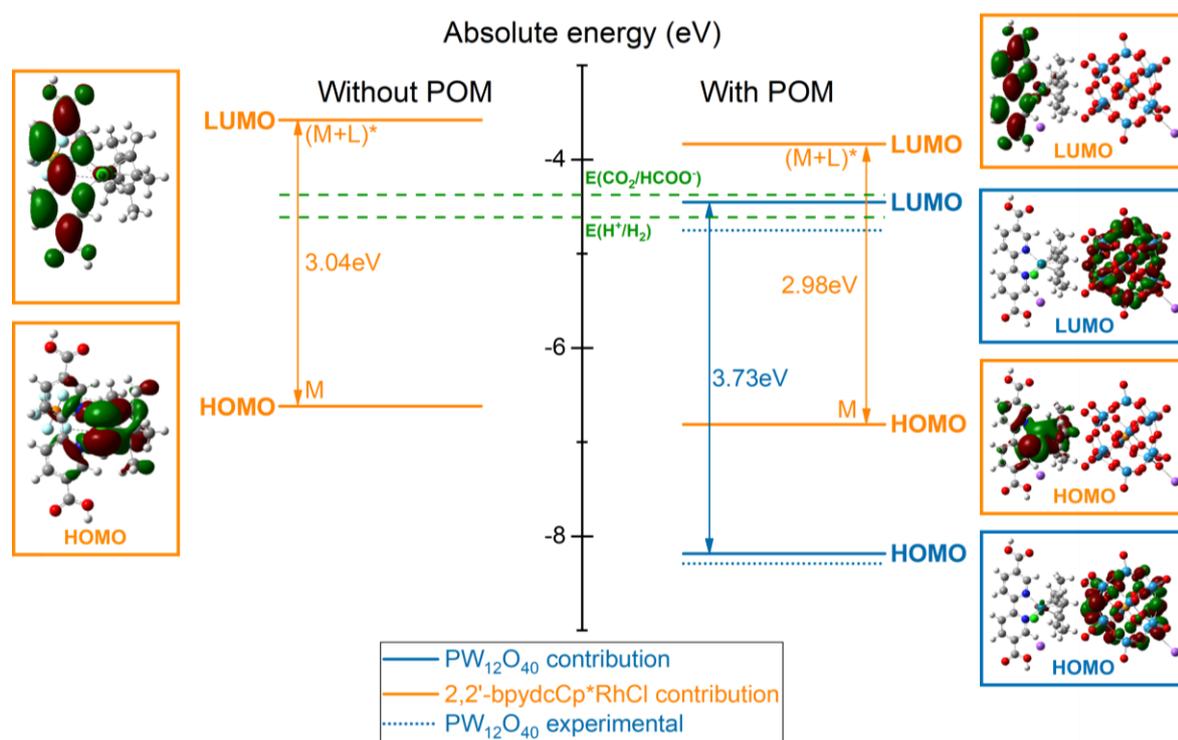


Figure 2.18 Niveaux énergétiques des orbitales frontières des systèmes 2,2'-bpydcCp*RhCl et PW₁₂O₄₀ – 2,2'-bpydcCp*RhCl calculés au niveau de théorie HSE06/6-311++g(d,p)/LanL2DZ. Les niveaux HOMO et LUMO du POM expérimentaux sont tirés de la référence⁸⁵. Les potentiels de réduction du CO₂ en formiate et des protons en dihydrogènes sont reportés dans l'acétonitrile.⁸⁷

En conclusion, nous avons montré l'étroite collaboration nécessaire entre les expériences et la chimie théorique pour résoudre, à l'échelle atomique, la structure d'un système tripartite POM – complexe – MOF : le (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67. En effet, la PDF a tout d'abord montré l'intégrité structurale du POM dans le MOF. Afin de compenser les limitations de cette technique pour l'obtention de la localisation de l'invité, nous avons construit trois modèles théoriques du (POM,complexe)@MOF : un modèle sans complexe, un modèle où le POM est en interaction avec le Cp*Rh (IN), et un dernier modèle où le POM n'interagit pas avec le complexe (OUT). Les expériences de RMN 2D ont confirmé les structures théoriques. Dans un second temps, afin de rationaliser l'effet non négligeable du POM sur l'activité catalytique, nous avons effectué des calculs de structure électronique sur des clusters modèles.

Ce chapitre nous a permis d'introduire la plupart des techniques analytiques, catalytiques et théoriques que nous utiliserons au cours de cette thèse, mais également les différents composants chimiques (le PW₁₂, le bpydcCp*RhCl) que nous retrouverons respectivement aux chapitres 4 et 5. Une autre façon d'hétérogénéiser le complexe Cp*Rh sera explorée dans ce dernier chapitre par incorporation de ce complexe dans des polymères organiques poreux (POP), dont les tectons sont constitués d'hydrocarbures aromatiques polycycliques photosensibilisants.

D'un point de vue de design de catalyseur, le (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67 souffre de deux inconvénients majeurs. Tout d'abord le rhodium et le ruthénium, utilisés comme constituants respectivement du catalyseur et du photosensibilisateur, sont des métaux nobles qui coûtent cher et ont un impact environnemental non négligeable. Ensuite, l'utilisation d'un photosensibilisateur moléculaire, qui plus est limitant de l'activité catalytique à long terme (**Figure 2.6d**), empêche un développement purement hétérogène du catalyseur pour une application industrielle.

Connaissant les capacités photocatalytiques des Zr₆-TCPP-MOFs, MOF porphyriniques, comme présentées au chapitre précédent, nous avons envisagé de les utiliser comme matrice pour immobiliser le PW₁₂, afin de tenter d'observer un effet similaire en réduction du CO₂. En effet, les Zr₆-TCPP-MOFs possédant des photosensibilisateurs intégrés (ligands porphyrines) et présentant des propriétés intrinsèques en photocatalyse en CO₂RR, ils sont des candidats idéaux pour étudier les effets de l'ajout d'un POM sur les performances catalytiques. Cependant, il n'existe pas encore de compréhension claire des propriétés catalytiques des Zr₆-TCPP-MOFs, et nous ne pouvons espérer comprendre les effets du POM sur celles-ci avant de les appréhender seules. Nous tenterons, au chapitre 3, de rationaliser les propriétés catalytiques des Zr₆-TCPP-MOFs, puis nous étudierons, dans le chapitre 4, l'incorporation du PW₁₂ dans des MOF porphyriniques, et son effet sur la réduction du CO₂.

Références

- (1) C. Collis, A. E.; T. Horváth, I. Heterogenization of Homogeneous Catalytic Systems. *Catalysis Science & Technology* **2011**, *1* (6), 912–919.
- (2) Mak, C. H.; Han, X.; Du, M.; Kai, J.-J.; Tsang, K. F.; Jia, G.; Cheng, K.-C.; Shen, H.-H.; Hsu, H.-Y. Heterogenization of Homogeneous Photocatalysts Utilizing Synthetic and Natural Support Materials. *Journal of Materials Chemistry A* **2021**, *9* (8), 4454–4504.
- (3) Benseghir, Y.; Lemarchand, A.; Duguet, M.; Mialane, P.; Gomez-Mingot, M.; Roch-Marchal, C.; Pino, T.; Ha-Thi, M.-H.; Haouas, M.; Fontecave, M.; Dolbecq, A.; Sassoie, C.; Mellot-Draznieks, C. Co-Immobilization of a Rh Catalyst and a Keggin Polyoxometalate in the UiO-67 Zr-Based Metal–Organic Framework: In Depth Structural Characterization and Photocatalytic Properties for CO₂ Reduction. *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142* (20), 9428–9438.
- (4) Caix, C.; Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A. Electrocatalytic Reduction of CO₂ into Formate with [(H₅□Me₅C₅)M(L)Cl]⁺ Complexes (l = 2,2'-Bipyridine Ligands; m □ Rh(III) and Ir(III)). *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1997**, *434* (1), 163–170.
- (5) Díaz, U.; Boronat, M.; Corma, A. Hybrid Organic–Inorganic Structured Materials as Single-Site Heterogeneous Catalysts. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2012**, *468* (2143), 1927–1954.
- (6) Zhao, X. S.; Bao, X. Y.; Guo, W.; Lee, F. Y. Immobilizing Catalysts on Porous Materials. *Materials Today* **2006**, *9* (3), 32–39.
- (7) Chen, Q. Recent Advances of Immobilized Catalysts for Enantioselective Processes. *Current Organic Chemistry* **2013**, *17* (12), 1303–1324.
- (8) Eddaoudi, M.; Kim, J.; Rosi, N.; Vodak, D.; Wachter, J.; O’Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Systematic Design of Pore Size and Functionality in Isorecticular MOFs and Their Application in Methane Storage. *Science* **2002**, *295* (5554), 469–472.
- (9) Fu, Y.; Sun, D.; Chen, Y.; Huang, R.; Ding, Z.; Fu, X.; Li, Z. An Amine-Functionalized Titanium Metal–Organic Framework Photocatalyst with Visible-Light-Induced Activity for CO₂ Reduction. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51* (14), 3364–3367.
- (10) J. Ingleson, M.; Barrio, J. P.; Guilbaud, J.-B.; Z. Khimyak, Y.; J. Rosseinsky, M. Framework Functionalisation Triggers Metal Complex Binding. *Chemical Communications* **2008**, *0* (23), 2680–2682.
- (11) Zhang, X.; Llabrés i Xamena, F. X.; Corma, A. Gold(III) – Metal Organic Framework Bridges the Gap between Homogeneous and Heterogeneous Gold Catalysts. *Journal of Catalysis* **2009**, *265* (2), 155–160.
- (12) Chavan, S.; Vitillo, J. G.; Uddin, M. J.; Bonino, F.; Lamberti, C.; Groppo, E.; Lillerud, K.-P.; Bordiga, S. Functionalization of UiO-66 Metal–Organic Framework and Highly Cross-Linked Polystyrene with Cr(CO)₃: In Situ Formation, Stability, and Photoreactivity. *Chemistry of Materials* **2010**, *22* (16), 4602–4611.
- (13) Bhattacharjee, S.; Yang, D.-A.; Ahn, W.-S. A New Heterogeneous Catalyst for Epoxidation of Alkenes via One-Step Post-Functionalization of IRMOF-3 with a Manganese(II) Acetylacetonate Complex. *Chemical Communications* **2011**, *47* (12), 3637–3639.

- (14) Canivet, J.; Aguado, S.; Schuurman, Y.; Farrusseng, D. MOF-Supported Selective Ethylene Dimerization Single-Site Catalysts through One-Pot Postsynthetic Modification. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (11), 4195–4198.
- (15) Bloch, E. D.; Britt, D.; Lee, C.; Doonan, C. J.; Uribe-Romo, F. J.; Furukawa, H.; Long, J. R.; Yaghi, O. M. Metal Insertion in a Microporous Metal–Organic Framework Lined with 2,2'-Bipyridine. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132* (41), 14382–14384.
- (16) Kaes, C.; Katz, A.; Hosseini, M. W. Bipyridine: The Most Widely Used Ligand. A Review of Molecules Comprising at Least Two 2,2'-Bipyridine Units. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (10), 3553–3590.
- (17) Himeda, Y.; Miyazawa, S.; Hirose, T. Interconversion between Formic Acid and H₂/CO₂ Using Rhodium and Ruthenium Catalysts for CO₂ Fixation and H₂ Storage. *ChemSusChem* **2011**, *4* (4), 487–493.
- (18) Himeda, Y.; Onozawa-Komatsuzaki, N.; Sugihara, H.; Kasuga, K. Simultaneous Tuning of Activity and Water Solubility of Complex Catalysts by Acid–Base Equilibrium of Ligands for Conversion of Carbon Dioxide. *Organometallics* **2007**, *26* (3), 702–712.
- (19) Wang, C.; Xie, Z.; deKrafft, K. E.; Lin, W. Doping Metal–Organic Frameworks for Water Oxidation, Carbon Dioxide Reduction, and Organic Photocatalysis. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (34), 13445–13454.
- (20) Chambers, M. B.; Wang, X.; Elgrishi, N.; Hendon, C. H.; Walsh, A.; Bonnefoy, J.; Canivet, J.; Quadrelli, E. A.; Farrusseng, D.; Mellot-Draznieks, C.; Fontecave, M. Photocatalytic Carbon Dioxide Reduction with Rhodium-Based Catalysts in Solution and Heterogenized within Metal–Organic Frameworks. *ChemSusChem* **2015**, *8* (4), 603–608.
- (21) Pullen, S.; Fei, H.; Orthaber, A.; Cohen, S. M.; Ott, S. Enhanced Photochemical Hydrogen Production by a Molecular Diiron Catalyst Incorporated into a Metal–Organic Framework *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135*(45), 16997–17003.
- (22) Blum, V.; Gehrke, R.; Hanke, F.; Havu, P.; Havu, V.; Ren, X.; Reuter, K.; Scheffler, M. Ab Initio Molecular Simulations with Numeric Atom-Centered Orbitals. *Computer Physics Communications* **2009**, *180* (11), 2175–2196.
- (23) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters* **1996**, *77* (18), 3865–3868.
- (24) Becke, A. D. A New Mixing of Hartree–Fock and Local Density-functional Theories. *The Journal of chemical physics* **1993**, *98* (2), 1372–1377.
- (25) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Physical review B* **1988**, *37* (2), 785.
- (26) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *The Journal of physical chemistry* **1994**, *98* (45), 11623–11627.
- (27) Perdew, J. P.; Ernzerhof, M.; Burke, K. Rationale for Mixing Exact Exchange with Density Functional Approximations. *Journal of Chemical Physics* **1996**, *105* (22), 9982–9985.
- (28) Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential. *Journal of Chemical Physics* **2003**, *118* (18), 8207–8215.
- (29) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Physical Review B* **1996**, *54* (16), 11169–11186.

- (30) Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Computational materials science* **1996**, *6* (1), 15–50.
- (31) Perdew, J. P.; Ruzsinszky, A.; Csonka, G. I.; Vydrov, O. A.; Scuseria, G. E.; Constantin, L. A.; Zhou, X.; Burke, K. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Physical Review Letters* **2008**, *100* (13), 136406.
- (32) Butler, K. T.; Hendon, C. H.; Walsh, A. Electronic Chemical Potentials of Porous Metal–Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (7), 2703–2706.
- (33) Izmaylov, A. F.; Scuseria, G. E.; Frisch, M. J. Efficient Evaluation of Short-Range Hartree-Fock Exchange in Large Molecules and Periodic Systems. *Journal of Chemical Physics* **2006**, *125* (10), 104103.
- (34) Henderson, T. M.; Izmaylov, A. F.; Scalmani, G.; Scuseria, G. E. Can Short-Range Hybrids Describe Long-Range-Dependent Properties? *Journal of Chemical Physics* **2009**, *131* (4), 044108.
- (35) Deák, P.; Aradi, B.; Frauenheim, T.; Janzén, E.; Gali, A. Accurate Defect Levels Obtained from the HSE06 Range-Separated Hybrid Functional. *Physical Review B* **2010**, *81* (15), 153203.
- (36) Heyd, J.; Peralta, J. E.; Scuseria, G. E.; Martin, R. L. Energy Band Gaps and Lattice Parameters Evaluated with the Heyd-Scuseria-Ernzerhof Screened Hybrid Functional. *Journal of Chemical Physics* **2005**, *123* (17), 174101.
- (37) Salomon, W.; Roch-Marchal, C.; Mialane, P.; Rouschmeyer, P.; Serre, C.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Yang, S.; Ruhlmann, L.; Dolbecq, A. Immobilization of Polyoxometalates in the Zr-Based Metal Organic Framework UiO-67. *Chemical Communications* **2015**, *51* (14), 2972–2975.
- (38) Wu, H.; Chua, Y. S.; Krungleviciute, V.; Tyagi, M.; Chen, P.; Yildirim, T.; Zhou, W. Unusual and Highly Tunable Missing-Linker Defects in Zirconium Metal–Organic Framework UiO-66 and Their Important Effects on Gas Adsorption. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (28), 10525–10532.
- (39) Shearer, G. C.; Chavan, S.; Ethiraj, J.; Vitillo, J. G.; Svelle, S.; Olsbye, U.; Lamberti, C.; Bordiga, S.; Lillerud, K. P. Tuned to Perfection: Ironing Out the Defects in Metal–Organic Framework UiO-66. *Chemistry of Materials* **2014**, *26* (14), 4068–4071.
- (40) C. Lawrence, M.; Schneider, C.; J. Katz, M. Determining the Structural Stability of UiO-67 with Respect to Time: A Solid-State NMR Investigation. *Chemical Communications* **2016**, *52* (28), 4971–4974.
- (41) Shaikh, S. M.; Usov, P. M.; Zhu, J.; Cai, M.; Alatis, J.; Morris, A. J. Synthesis and Defect Characterization of Phase-Pure Zr-MOFs Based on Meso-Tetracarboxyphenylporphyrin. *Inorganic Chemistry* **2019**, *58* (8), 5145–5153.
- (42) Kremenović, A.; Spasojević-de Biré, A.; Dimitrijević, R.; Sciau, P.; Mioč, U. B.; Colombari, P. Keggin's Ion Structural Modification and Expansion of Dodecatungstophosphoric Acid Hexahydrate Induced by Temperature Treatment: In Situ X-Ray Powder Diffraction and Raman Investigations. *Solid State Ionics* **2000**, *132* (1–2), 39–53.
- (43) Egami, T.; Billinge, S. J. *Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials*; Elsevier, **2003**.
- (44) Janik, M. J.; Campbell, K. A.; Bardin, B. B.; Davis, R. J.; Neurock, M. A Computational and Experimental Study of Anhydrous Phosphotungstic Acid and Its Interaction with Water Molecules. *Applied Catalysis A: General* **2003**, *256* (1), 51–68.

- (45) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. *The Journal of chemical physics* **2010**, *132* (15), 154104.
- (46) Blöchl, P. E. Projector Augmented-Wave Method. *Physical review B* **1994**, *50* (24), 17953.
- (47) Kresse, G.; Joubert, D. From Ultrasoft Pseudopotentials to the Projector Augmented-Wave Method. *Physical review b* **1999**, *59* (3), 1758.
- (48) Kirkpatrick, S.; Gelatt, C. D.; Vecchi, M. P. Optimization by Simulated Annealing. *Science* **1983**, *220* (4598), 671–680.
- (49) Maple, J. R.; Dinur, U.; Hagler, A. T. Derivation of Force Fields for Molecular Mechanics and Dynamics from Ab Initio Energy Surfaces. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1988**, *85* (15), 5350–5354.
- (50) Rappe, A. K.; Goddard, W. A. Charge Equilibration for Molecular Dynamics Simulations. *Journal of Physical Chemistry* **1991**, *95* (8), 3358–3363.
- (51) Kozhevnikov, I. V.; Sinnema, A.; Van Bekkum, H. Proton Sites in Keggin Heteropoly Acids from 17 O NMR. *Catalysis letters* **1995**, *34* (1), 213–221.
- (52) Yang, J.; Janik, M. J.; Ma, D.; Zheng, A.; Zhang, M.; Neurock, M.; Davis, R. J.; Ye, C.; Deng, F. Location, Acid Strength, and Mobility of the Acidic Protons in Keggin 12-H₃PW₁₂O₄₀: A Combined Solid-State NMR Spectroscopy and DFT Quantum Chemical Calculation Study. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (51), 18274–18280.
- (53) Dec, S. F.; Herring, A. M. Solid-State 1H NMR Study of Structures and Dynamics of Proton Sites in Group II Salts of 12-Tungstophosphoric Acid and Related Compounds. *Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122* (27), 15539–15557.
- (54) Lee, K. Y.; Mizuno, N.; Okuhara, T.; Misono, M. Catalysis by Heteropoly Compounds. XIII. An Infrared Study of Ethanol and Diethyl Ether in the Pseudoliquid Phase of 12-Tungstophosphoric Acid. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1989**, *62* (6), 1731–1739.
- (55) Barrows, J. N.; Jameson, G. B.; Pope, M. T. Structure of a Heteropoly Blue. The Four-Electron Reduced. Beta.-12-Molybdophosphate Anion. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107* (6), 1771–1773.
- (56) Moffat, J. B. A Comparison of the Catalytic and Structural Properties of Heteropoly Compounds: Semi-Empirical Calculations. *Journal of molecular catalysis* **1984**, *26* (3), 385–396.
- (57) Bardin, B. B.; Bordawekar, S. V.; Neurock, M.; Davis, R. J. Acidity of Keggin-Type Heteropolycompounds Evaluated by Catalytic Probe Reactions, Sorption Microcalorimetry, and Density Functional Quantum Chemical Calculations. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102* (52), 10817–10825.
- (58) Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. Accurate Spin-Dependent Electron Liquid Correlation Energies for Local Spin Density Calculations: A Critical Analysis. *Canadian Journal of physics* **1980**, *58* (8), 1200–1211.
- (59) Velde, G. te; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Guerra, C. F.; Gisbergen, S. J. A. van; Snijders, J. G.; Ziegler, T. Chemistry with ADF. *Journal of Computational Chemistry* **2001**, *22* (9), 931–967.
- (60) Maksimchuk, N. V.; Kovalenko, K. A.; Arzumanov, S. S.; Chesalov, Y. A.; Melgunov, M. S.; Stepanov, A. G.; Fedin, V. P.; Kholdeeva, O. A. Hybrid Polyoxotungstate/MIL-101 Materials:

- Synthesis, Characterization, and Catalysis of H₂O₂-Based Alkene Epoxidation. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49* (6), 2920–2930.
- (61) Lin, Z.-J.; Zheng, H.-Q.; Chen, J.; Zhuang, W.-E.; Lin, Y.-X.; Su, J.-W.; Huang, Y.-B.; Cao, R. Encapsulation of Phosphotungstic Acid into Metal–Organic Frameworks with Tunable Window Sizes: Screening of PTA@ MOF Catalysts for Efficient Oxidative Desulfurization. *Inorganic chemistry* **2018**, *57* (20), 13009–13019.
- (62) Ahn, S.; Nauert, S. L.; Buru, C. T.; Rimoldi, M.; Choi, H.; Schweitzer, N. M.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; Notestein, J. M. Pushing the Limits on Metal–Organic Frameworks as a Catalyst Support: NU-1000 Supported Tungsten Catalysts for o-Xylene Isomerization and Disproportionation. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (27), 8535–8543.
- (63) Liao, W.-M.; Zhang, J.-H.; Wang, Z.; Yin, S.-Y.; Pan, M.; Wang, H.-P.; Su, C.-Y. Post-Synthetic Exchange (PSE) of UiO-67 Frameworks with Ru/Rh Half-Sandwich Units for Visible-Light-Driven H₂ Evolution and CO₂ Reduction. *Journal of Materials Chemistry A* **2018**, *6* (24), 11337–11345.
- (64) Ettetdgui, J.; Diskin-Posner, Y.; Weiner, L.; Neumann, R. Photoreduction of Carbon Dioxide to Carbon Monoxide with Hydrogen Catalyzed by a Rhenium(I) Phenanthroline–Polyoxometalate Hybrid Complex. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133* (2), 188–190.
- (65) Ci, C.; Carbó, J. J.; Neumann, R.; Graaf, C. D.; Poblet, J. M. Photoreduction Mechanism of CO₂ to CO Catalyzed by a Rhenium(I)-Polyoxometalate Hybrid Compound. *ACS Catalysis* **2016**, *6* (10), 6422–6428.
- (66) Zhai, L.; Li, H. Polyoxometalate–Polymer Hybrid Materials as Proton Exchange Membranes for Fuel Cell Applications. *Molecules* **2019**, *24* (19), 3425.
- (67) Kolokolov, D. I.; Kazantsev, M. S.; Luzgin, M. V.; Jobic, H.; Stepanov, A. G. Direct ²H NMR Observation of the Proton Mobility of the Acidic Sites of Anhydrous 12-Tungstophosphoric Acid. *ChemPhysChem* **2013**, *14* (9), 1783–1786.
- (68) Liu, Y.; Yang, X.; Miao, J.; Tang, Q.; Liu, S.; Shi, Z.; Liu, S. Polyoxometalate-Functionalized Metal–Organic Frameworks with Improved Water Retention and Uniform Proton-Conducting Pathways in Three Orthogonal Directions. *Chemical Communications* **2014**, *50* (70), 10023–10026.
- (69) Lai, X.; Liu, Y.; Yang, G.; Liu, S.; Shi, Z.; Lu, Y.; Luo, F.; Liu, S. Controllable Proton-Conducting Pathways *via* Situating Polyoxometalates in Targeting Pores of a Metal–Organic Framework. *Journal of Materials Chemistry A* **2017**, *5* (20), 9611–9617.
- (70) Todorova, T. K.; Huan, T. N.; Wang, X.; Agarwala, H.; Fontecave, M. Controlling Hydrogen Evolution during Photoreduction of CO₂ to Formic Acid Using [Rh(R-Bpy)(Cp*)Cl]⁺ Catalysts: A Structure–Activity Study. *Inorganic Chemistry* **2019**, *58* (10), 6893–6903.
- (71) López, X.; Bo, C.; Poblet, J. M. Electronic Properties of Polyoxometalates: Electron and Proton Affinity of Mixed-Addenda Keggin and Wells–Dawson Anions. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124* (42), 12574–12582.
- (72) Wissler, F. M.; Berruyer, P.; Cardenas, L.; Mohr, Y.; Quadrelli, E. A.; Lesage, A.; Farrusseng, D.; Canivet, J. Hammett Parameter in Microporous Solids as Macroligands for Heterogenized Photocatalysts. *ACS Catalysis* **2018**, *8* (3), 1653–1661.

- (73) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H. Gaussian 16 Revision B. 01, 2016. *Gaussian Inc. Wallingford CT* **2016**, 1.
- (74) Perdew, J. P. Density-Functional Approximation for the Correlation Energy of the Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review B* **1986**, 33 (12), 8822–8824.
- (75) Subramanian, V.; Venkatesh, K.; Sivanesan, D.; Ramasami, T. Comparative Study of Density Functional Theory and Conventional Ab Initia Methods: Electronic Structure of Si₂C Cluster. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences: Chemical Sciences* **1998**, 110 (2), 127–132.
- (76) Jursic, B. S. Density Functional Theory Study of Radical Hydrogen Abstraction with Hydrogen and Hydroxyl Radicals. *Chemical Physics Letters* **1996**, 256 (6), 603–608.
- (77) Austin, A.; Petersson, G. A.; Frisch, M. J.; Dobek, F. J.; Scalmani, G.; Throssell, K. A Density Functional with Spherical Atom Dispersion Terms. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, 8 (12), 4989–5007.
- (78) Wu, H.-N.; Wang, J.; Li, H.; Ma, N.-N.; Zhang, T.; Shi, S.-Q.; Yan, L.-K.; Su, Z.-M. Structure and Frontier Molecular Orbital (FMO) Energies of α -Keggin-Type Polyoxometalate [PW₁₂O₄₀]³⁻: A Systematical Study with Different Functionals of Density Functional Theory. *Computational and Theoretical Chemistry* **2016**, 1089, 28–34.
- (79) Hou, C.; Jiang, J.; Zhang, S.; Wang, G.; Zhang, Z.; Ke, Z.; Zhao, C. Hydrogenation of Carbon Dioxide Using Half-Sandwich Cobalt, Rhodium, and Iridium Complexes: DFT Study on the Mechanism and Metal Effect. *ACS Catalysis* **2014**, 4 (9), 2990–2997.
- (80) Graf, M.; Gothe, Y.; Metzler-Nolte, N.; Czerwieniec, R.; Sünkel, K. Bis-Cyclometalated Rhodium- and Iridium-Complexes with the 4,4'-Dichloro-2,2'-Bipyridine Ligand. Evaluation of Their Photophysical Properties and Biological Activity. *Inorganica Chimica Acta* **2017**, 463, 36–43.
- (81) Pal, S.; Joy, S.; Paul, H.; Banerjee, S.; Maji, A.; Zangrando, E.; Chattopadhyay, P. Understanding the Difference in Photophysical Properties of Cyclometalated Iridium(III) and Rhodium(III) Complexes by Detailed Time-Dependent Density Functional Theory and Frontier Molecular Orbital Supports. *Journal of Physical Chemistry C* **2017**, 121 (21), 11632–11642.
- (82) Castillo, C. E.; Stoll, T.; Sandroni, M.; Gueret, R.; Fortage, J.; Kayanuma, M.; Daniel, C.; Odobel, F.; Deronzier, A.; Collomb, M.-N. Electrochemical Generation and Spectroscopic Characterization of the Key Rhodium(III) Hydride Intermediates of Rhodium Poly(Bipyridyl) H₂-Evolving Catalysts. *Inorganic Chemistry* **2018**, 57 (17), 11225–11239.
- (83) Iron, M. A.; Martin, J. M. L.; van der Boom, M. E. Cycloaddition Reactions of Metalloaromatic Complexes of Iridium and Rhodium: A Mechanistic DFT Investigation. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, 125 (38), 11702–11709.
- (84) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chemical reviews* **2005**, 105 (8), 2999–3094.
- (85) Hiskia, A.; Mylonas, A.; Papaconstantinou, E. Comparison of the Photoredox Properties of Polyoxometallates and Semiconducting Particles. *Chemical Society Reviews* **2001**, 30 (1), 62–69.
- (86) Lu, T.; Chen, F. Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer. *Journal of Computational Chemistry* **2012**, 33 (5), 580–592.
- (87) Trasatti, S.; Heusler, K. E.; Trasatti, S.; Justice, J. C.; Niki, K.; Bewick, A.; Budevski, E.; Gritzner, G.; Heusler, K. E.; Holtan, H.; Keddah, M.; Koryta, J.; Landolt, D.; Memming, R.; Miller, B.;

- Niki, K.; Parsons, R.; Arvia, A. J.; Rabockay, T.; Conway, B. E.; Horányi, G.; Rangarajan, K.; Gileadi, E.; Tomlinson, J. W.; Zembura, Z.; Paul, R. L.; Africa, S.; Mattsson, E.; Covington, A. K.; Draíé, D. THE ABSOLUTE ELECTRODE POTENTIAL: AN EXPLANATORY NOTE. **1986**, 12.
- (88) Du, J.; Lang, Z.-L.; Ma, Y.-Y.; Tan, H.-Q.; Liu, B.-L.; Wang, Y.-H.; Kang, Z.-H.; Li, Y.-G. Polyoxometalate-Based Electron Transfer Modulation for Efficient Electrocatalytic Carbon Dioxide Reduction. *Chemical Science* **2020**, 11 (11), 3007–3015.

Chapitre 3 – MOF-545, photocatalyseur de la réduction du CO₂ : à la recherche du véritable centre catalytique

A la fin du chapitre précédent, deux principaux problèmes ont été relevés pour un système comme le (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67, qui utilise le Ru(bpy)₃ comme photosensibilisateur de la réaction de réduction du CO₂ : l'utilisation de métaux nobles (Rh, Ru), et celle d'un photosensibilisateur moléculaire externe. Les solides à charpente hybrides à base de porphyrines, Zr₆-TCPP-MOFs, permettent de résoudre ces deux problèmes puisqu'ils sont constitués de sous-unités inorganiques à base de Zirconium et de ligands organiques tetrakis(4-carboxyphényl)porphyrin (TCPP), qui présentent des propriétés catalytiques¹⁻³ et photosensibilisatrices⁴ bien connues. Comme présenté au premier chapitre de cette thèse, la variété des types de coordination des nœuds inorganiques (*i.e.* 6, 8 ou 12 ligands par nœud) ainsi que la relative flexibilité des porphyrines, ont pour l'instant permis la synthèse de six topologies différentes : MOF-525,^{5,6} PCN-224,⁷ PCN-223,⁸ MOF-545,^{5,9,10} PCN-225,¹¹ et NU-902¹² (**Figure 3.1**). Toutes ces topologies ont été découvertes entre 2012 et 2016.

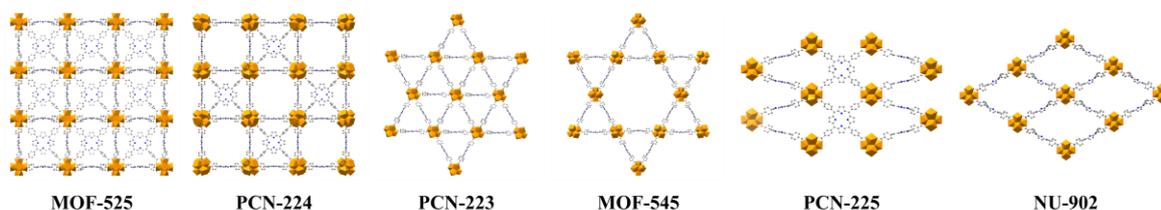


Figure 3.1 Topologies des six Zr₆-TCPP-MOFs synthétisés à ce jour.

La diversité des Zr₆-TCPP-MOFs provient aussi du fait que les porphyrines peuvent être fonctionnalisées par des ions métalliques pour former des métallo-porphyrines. Ainsi, un grand nombre de ces MOFs peuvent être déclinés avec des taux de métallation différents,¹³ ou encore avec des métaux de natures différentes (porphyrines bimétalliques), dont nous ne trouvons pour l'instant qu'un seul exemple dans la littérature¹⁴ et que nous avons testé au laboratoire dans un autre contexte.

Les Zr₆-TCPP-MOFs sont en particulier connus depuis 2015 pour être des photocatalyseurs de la réduction du CO₂.¹⁵⁻¹⁷ Malgré l'apparition, ces deux dernières années, d'une littérature abondante autour des recherches sur les Zr₆-TCPP-MOFs pour la photoréduction du CO₂,^{13,18-20} une véritable rationalisation des effets des différentes topologies cristallines et de la métallation de la porphyrine fait encore défaut. Les différentes équipes de recherche ont utilisé les quatre premiers MOFs de la **Figure 3.1** – MOF-525, MOF-545, PCN-223 et PCN-224 – avec des métallations différentes de la porphyrine – H₂, Zn, Co, Rh. Ils ont notamment obtenu des produits de réduction différents (CO,¹⁷ CH₄,¹⁷ ou formiate^{13,15,16,21}) en fonction des métallations et topologies utilisées. Plus que les performances catalytiques de ces MOFs, nous nous sommes intéressés en particulier aux éventuels mécanismes catalytiques proposés dans la littérature pour expliquer ces variations de sélectivité. Nous y distinguons trois tendances concernant la nature du centre catalytique de ces Zr₆-TCPP-MOFs :

- La porphyrine est photosensibilisée et, par un transfert de charge, les ions zirconium effectuent la réaction catalytique.
- La porphyrine est le photocatalyseur.
- Les deux voies mécanistiques précédentes ont lieu en même temps.

Après avoir exposé l'état actuel de la littérature, nous présenterons nos stratégies de calculs employées pour comprendre la nature du centre catalytique dans nos matériaux, afin de rationaliser le mécanisme de catalyse de ces MOFs. Nous exposerons les résultats obtenus pour deux stratégies de calculs. Enfin, un mécanisme catalytique complet, établi à partir de ces résultats par un chercheur post-doctorant dans notre groupe, Albert Solé-Daura, sera brièvement présenté afin de mettre ce travail en perspective.

1. Mise en contexte et définition des objectifs

Dès 2013, l'intérêt des Zr₆-TCPP-MOFs pour le traitement du CO₂ a été repéré à travers trois types de réactions possibles : sa cycloaddition sur l'oxyde de propylène,^{7,22,23} sa réduction électrocatalytique donnant exclusivement du CO,^{24,25} et enfin sa réduction photocatalytique donnant, étonnamment, des produits divergeant suivant les articles (CO, CH₄ ou formiate).^{13,15-17,21} Après avoir présenté brièvement la littérature concernant les deux premières, nous nous intéresserons en particulier à la troisième, et notamment – du fait des différences de sélectivité observées par les auteurs – aux mécanismes catalytiques et aux arguments pour expliquer cette sélectivité qui soutiennent cette thèse.

1.1. Etat de l'art : Trois mécanismes proposés pour l'activité photocatalytique des Zr₆-TCPP-MOFs pour la réduction du CO₂.

Pour la réaction de cycloaddition du CO₂, Feng *et al.* ont utilisé le PCN-224 dans des conditions solvothermales (2 MPa de CO₂ à 100 °C).⁷ Parmi les métallations de la porphyrine (H₂, Co^{II}, Ni^{II} et Fe^{III}), ils ont déterminé que le PCN-224-Co^{II} est le meilleur catalyseur, avec un taux de conversion de 42 % et un *turn over frequency* (TOF) de 115 h⁻¹. Carasco *et al.* ont publié des résultats similaires en 2019 avec le MOF-545-Co^{II}.²² Epp *et al.* ont quant à eux montré que le taux de coordination des nœuds de zirconium influence également l'activité catalytique des Zr₆-TCPP-MOFs pour la même réaction.²³ Ils ont trouvé que le MOF avec le moins de connections par nœud Zr₆, *i.e.* le PCN-224 avec 6 ligands par Zr₆, possède une activité supérieure aux MOF-545 (8 ligands par Zr₆) et MOF-525 (12 ligands par Zr₆). La métallation de la porphyrine par du Mn^{III} augmente significativement l'activité du MOF-525. Les auteurs ont donc suggéré une double voie catalytique où le CO₂ réagit à la fois sur la porphyrine et sur les Zr₆.

Concernant la réaction d'électroréduction du CO₂ Hod *et al.* ont déposé par électrophorèse du MOF-525-Fe^{III} sur une électrode d'oxyde d'étain dopé au fluor (*fluorine-doped tin oxide*, FTO), dès 2015.²⁴ Les auteurs ont montré que l'activité électrocatalytique bien connue des porphyrines Fe^{III}CITCPP pour cette application¹⁻³ est conservée dans le MOF, et qu'elles réduisent le CO₂ en CO tout en produisant du H₂ à un potentiel de -1.3 V vs. NHE (*Normal Hydrogen Electrode*). Récemment, Zhang *et al.*, ont montré des produits similaires pour cette même réaction avec du PCN-223-Co^{II} déposé sur du papier de carbone.²⁵ Ils ont préparé trois électrodes à taux variable de défaut de ligand, en faisant varier la nature du modérateur de croissance cristalline, (*i.e.* acide acétique, formique et benzoïque). Ils ont déterminé, par spectroscopie UV-visible et chromatographie liquide à haute performance (HPLC), que lorsque l'acide acétique est utilisé, un très faible taux de zirconium insaturé est observé, et que ce taux augmente avec l'acide formique et encore plus avec l'acide benzoïque. Enfin, ils ont trouvé que les performances catalytiques de ces trois MOFs avaient une corrélation négative avec le taux de coordination des Zr, c'est-à-dire que moins il y a de défauts et plus l'efficacité faradique en production de CO est élevée (acide benzoïque = 76.8 %, acide formique = 81 %, acide acétique = 90,7 %). Ils ont

donc conclu que les sites sous-coordinés de zirconium jouent un rôle critique dans la sélectivité de la réduction électrocatalytique du CO₂.

Dans le contexte de la photoréduction du CO₂, qui nous occupera pour ce chapitre, Xu *et al.* ont publié pour la première fois en 2015 l'utilisation d'un Zr₆-TCPP-MOF pour la réduction photocatalytique du CO₂.¹⁵ Les auteurs ont utilisé le MOF-545 sans métallation de la porphyrine pour réduire le CO₂ en formiate sous lumière visible en présence de TEOA comme donneur de proton et d'électron. Ils ont montré que le matériau hybride photocatalyse la réduction du CO₂ et produit beaucoup plus de formiate que la porphyrine seule en condition homogène (**Figure 3.2a**). Les auteurs ont suggéré que cette différence provient de la présence de sites servant à piéger (*trap states*) les électrons photoexcités dans le MOF, qui ne sont pas présent en conditions homogènes (**Figure 3.2b**). Ils ont mis en évidence l'existence de ces *trap states* par spectroscopie d'absorption transitoire (TA) et *quenching* de photoluminescence à l'équilibre (PL). Notamment, un *quenching* de l'émission de la H₂TCPP dans le cas du MOF-545 suggère la suppression de la recombinaison radiative électron-trou justifiant l'activité supérieure du matériau hybride par rapport à celle du catalyseur moléculaire. Les auteurs ne se sont pas avancés quant à la nature de ces sites pièges. Ils ont cependant précisé qu'ils considéraient un mécanisme où la porphyrine aurait un rôle de photosensibilisateur et les oxoclusters inorganiques de zirconium seraient des centres catalytiques (**Figure 3.2c**). Des analyses par résonance paramagnétique électronique (RPE) suggèrent la formation d'ions Zr³⁺ lors de l'illumination du matériau.¹⁵ De tels résultats en RPE et PL font écho à ceux obtenus par Sun *et al.* pour le MOF NH₂-UiO-66, qui catalyse la même réaction.²⁶ En se basant sur les mêmes résultats, Gao *et al.* ont substitué 90 % des Zr^{IV} par des Ti^{IV} au sein des oxoclusters du MOF-525.¹⁸ Le Ti/Zr-MOF-525 ainsi obtenu réduit le CO₂ en CO et CH₄ dans des conditions de photocatalyse en phase gazeuse sous lumière visible et en présence de vapeur d'eau. Des études RPE ont montré la formation des espèces réductrices Ti^{III} que les auteurs ont supposé être les sites catalytiques. La production en CH₄ est 18 fois plus importante avec le MOF substitué Ti/Zr-MOF-525 qu'avec le Zr-MOF-525 d'origine.

Toutes ces publications considèrent donc les nœuds inorganiques des Zr₆-TCPP-MOFs comme les centres catalytiques de la réduction du CO₂. Elles envisagent un mécanisme impliquant la photoexcitation du ligand porphyrine, suivi d'un transfert de charge vers les zirconiums qui réduisent le dioxyde de carbone tel que représenté à la **Figure 3.2c**.

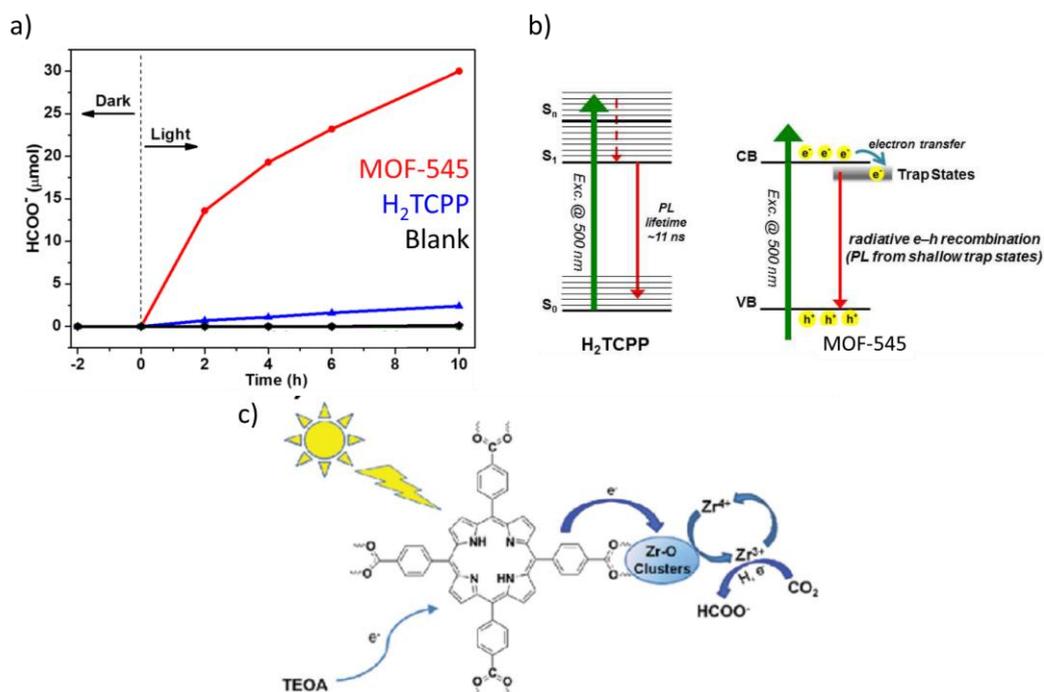


Figure 3.2 a) Production de formiate en fonction du temps pour le MOF-545 (rouge), la porphyrine H₂TCPP (bleu) et trois tests blancs à savoir sans MOF, sans agent sacrificiel et sans CO₂ (noir), solvant ACN/TEOA 10 :1, irradiation 420-800 nm ; b) Mécanisme proposé de photoexcitation et piégeage des électrons dans la porphyrine (gauche) et le MOF-545 (droite) ; c) Mécanisme proposé de photoréduction du CO₂ par le MOF-545.

Figures adaptées de la référence.¹⁵

D'autres auteurs ont plutôt suggéré que la porphyrine était le centre catalytique de ces systèmes.^{13,16,17} Cette hypothèse a été exposée par Zhang *et al.* en 2016.¹⁷ Dans cette étude, les chercheurs ont utilisé les MOF-525, MOF-525-Co^{II} et MOF-525-Zn^{II} pour réduire le CO₂ sous lumière visible en CO et CH₄ en présence de TEOA. Ils ont montré que la nature du métal au centre des porphyrines a une influence non négligeable sur l'activité catalytique et ont établi que le MOF-525-Co^{II} est le meilleur catalyseur des trois (**Figure 3.3a**). Des analyses PL ont montré, comme pour Xu *et al.*,¹⁵ qu'il y a un *quenching* de l'émission de la porphyrine dans le MOF. Les auteurs ont suggéré ici qu'un transfert de charge a lieu de la porphyrine vers les Zr^{IV}, en identifiant l'apparition d'un signal RPE d'un facteur *g* de 2.0048 attribué à la formation de Zr^{III} sous illumination, coïncidant avec la formation de Co^I (facteur *g* de 1.9984). Cependant, des analyses sous illumination et en présence de CO₂ montrent la disparition de ces espèces Zr^{III}, ainsi qu'une régénération des Co^{II}, que les auteurs ont interprétée comme une annulation des transferts de charges des TCPPs vers les Zr₆ en présence de CO₂. Malgré quelques doutes, ils ont donc conclu que la réaction avait bien lieu au niveau des porphyrines après une excitation lumineuse (**Figure 3.3b**). Pour s'en assurer ils ont calculé en DFT, à l'aide de la suite de programme Gaussian, les énergies d'adsorption et d'activation de la liaison C-O d'une molécule de CO₂ sur une CoTCPP avant et après réduction, *i.e.* en utilisant successivement Co^{II} et Co^I. Ils ont montré que lors de l'injection de l'électron dans la porphyrine, l'énergie d'adsorption du CO₂ augmente de 0.865 eV à 2.189 eV, et que la barrière d'activation de la liaison C-O s'abaisse de 4.13 eV à 3.08 eV. Ils ont considéré ce dernier résultat comme une excellente preuve de la nature catalytique des porphyrines.

La porphyrine, en tant que centre catalytique, semble au premier abord la solution évidente à la recherche des propriétés catalytiques des Zr₆-TCPP-MOFs, en particulier du fait de son activité

catalytique bien établie en conditions homogènes qui produit du CO.¹⁻³ De plus, il n'existe pour l'instant aucun exemple en catalyse homogène montrant que des clusters moléculaires de zirconium de type Zr₆O₄(OH)₄ peuvent effectuer la réduction photocatalytique du CO₂.

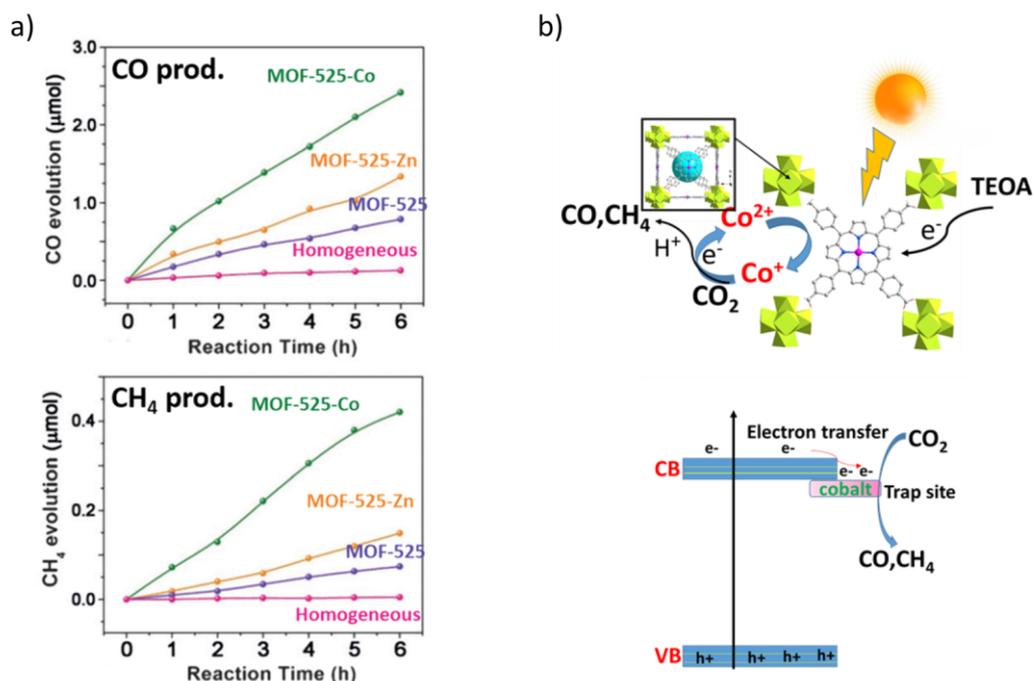


Figure 3.3 a) Production de CO (haut) et CH₄ (bas) par les MOF-525, MOF-525-Zn et MOF-525-Co ainsi que la porphyrine en conditions photocatalytiques homogènes, solvant ACN/TEOA 4 :1, irradiation 400-800 nm ; b) Mécanisme proposé de photoréduction du CO₂ par le MOF-525-Co^{II}. Figures adaptées de la référence.¹⁷

Enfin, une dernière version des mécanismes de photoréduction du CO₂ par les Zr₆-TCPP-MOFs, impliquant les deux composants comme suggéré plus tôt²³, a été proposée en 2018 par Liu *et al.*²¹ Ils ont utilisé le PCN-224-Rh^{III} pour réduire le CO₂ en formiate sous lumière visible en présence de TEOA. Des analyses des orbitales frontières de systèmes moléculaires TCPP – Zr₆O₄(OH)₄ et Rh^{III}TCPP – Zr₆O₄(OH)₄ montrent que la densité électronique entre la HOMO-2 et la LUMO+2 est exclusivement répartie sur la porphyrine. La comparaison des niveaux électroniques avec les potentiels de réduction du CO₂ leur a permis de conclure, dans un premier temps, que la porphyrine peut jouer le rôle de catalyseur (**Figure 3.4a**). Ces résultats sont d'ailleurs en accord avec des calculs effectués par Hamad *et al.* pour des Al₄-(M)TCPP-MOFs (M = H₂, Co, Cu, Fe, Ni et Zn), que nous détaillerons plus bas.²⁷ Des analyses de recuit simulé, similaires à celles présentées au chapitre 2, ont été effectuées pour calculer statistiquement et par un champ de force les zones privilégiées d'adsorption du CO₂ dans le PCN-224 (**Figure 3.4b**). Les résultats montrent que le dioxyde de carbone est distribué entre les porphyrines et les Zr₆O₈, avec des interactions privilégiées avec les oxygènes nucléophiles du nœud inorganique, ainsi qu'avec les atomes de rhodium des porphyrines. Ils ont donc conclu, dans un second temps, que les zirconiums doivent assister la réduction du CO₂, et ont proposé un mécanisme basé sur une double voie catalytique où la porphyrine et le nœud inorganique agissent tous deux comme centres catalytiques (**Figure 3.4c**). Cette vision du mécanisme à double voie est partagée par Jin.^{13,16} Dans deux articles publiés en 2020, l'auteur a étudié dans un premier temps l'effet de la coordination des nœuds de Zr sur la photoréduction du CO₂ en faisant des tests catalytiques avec trois Zr₆-TCPP-MOFs différents : PCN-224 (6 ligands par Zr₆), MOF-545 (8 ligands par Zr₆) et PCN-223 (12 ligands par Zr₆).¹⁶ Dans un second

temps, il a étudié l'effet de taux variables de métallation de la porphyrine par des ions Zn^{II}.¹³ Dans ces deux études, la suspension de MOF dans l'éthylène glycol est irradiée sous lumière visible, en présence d'eau comme agent sacrificiel. Lorsque les MOFs ne sont pas métallés, c'est le PCN-223 qui a la meilleure activité catalytique, alors que quand les MOFs sont au zinc, c'est le MOF-545. Partant de cette observation que les deux types de variations (taux de coordination et métallation de la porphyrine) modifient l'activité catalytique, il a effectué des calculs DFT pour mesurer l'énergie d'adsorption d'une molécule de CO₂ sur un cluster modèle d'un nœud Zr₆O₄(OH)₄ avec ses 6, 8 et 12 ligands. Il a montré que la variation du nombre de ligands et la métallation au zinc de la porphyrine modifient l'adsorption du CO₂. Les tendances des énergies calculées semblent suivre celles des performances catalytiques. Elles montrent notamment que l'ajout de Zn^{II} augmente l'énergie d'adsorption de tous les MOFs, et que le MOF-545-Zn^{II} a la meilleure affinité CO₂-porphyrine.¹⁶ Comme Zhang *et al.*¹⁷ l'auteur se sert de cet argument pour justifier le fait que la porphyrine a un rôle catalytique. Nous tenons cependant à soulever le manque de détails et de clarté, en particulier concernant les calculs effectués par cet auteur, et nous permettons une certaine distance d'interprétation vis-à-vis de ses deux publications de 2020.^{13,16}

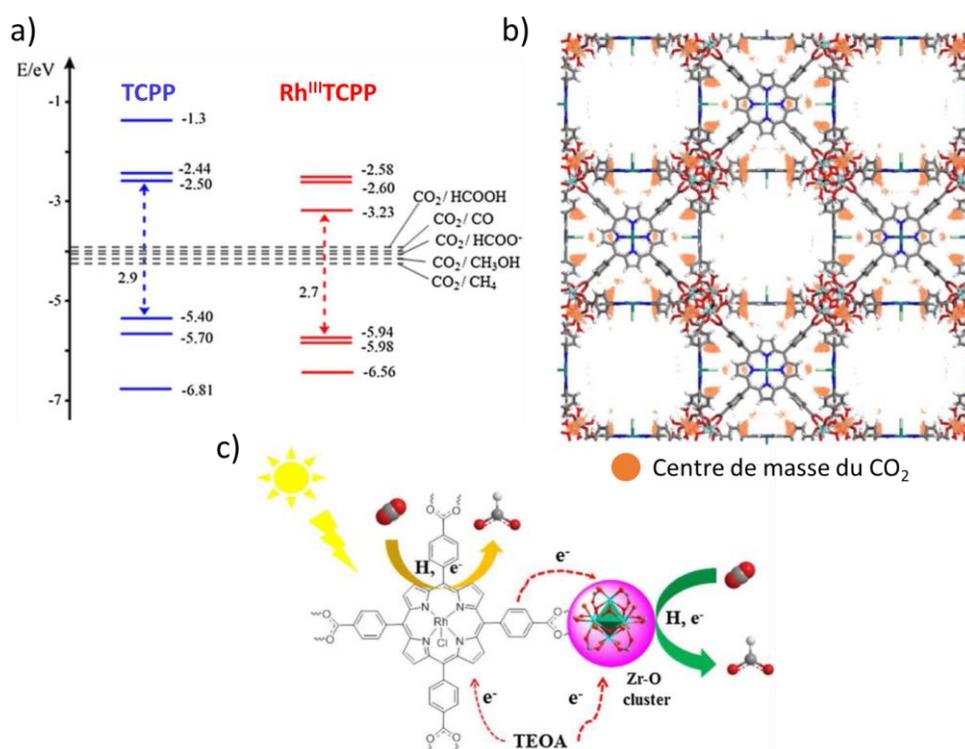


Figure 3.4 a) Niveaux électroniques des orbitales frontières des TCPP – Zr₆O₈ et Rh^{III}TCPP – Zr₆O₈ ; b) Résultats de la recherche statistique des zones d'adsorption préférentielle du CO₂ dans le PCN-224-Rh^{III}. Les points orange désignent le centre de masse du CO₂ c) Mécanisme de photoréduction du CO₂ par le PCN-224-Rh^{III} proposé impliquant une double voie catalytique. Figures adaptées de la référence.²¹

1.2. Analyse comparée de la littérature en faveur de l'un des mécanismes proposés

Nous avons vu dans la littérature qu'il n'y a pas encore de consensus global concernant la nature du centre catalytique, ni du mécanisme exact pour CO₂RR dans les Zr₆-TCPP-MOFs. Il existe des preuves analytiques, catalytiques et théoriques pour chacune des voies proposées, mais aucune ne présente un mécanisme catalytique défini. Nous nous sommes donc proposés de rationaliser les résultats obtenus par les différents auteurs à travers une première analyse fonctionnelle du système avant photoexcitation qui,

comme on le verra à la fin de ce chapitre, servira de base à l'établissement d'un mécanisme catalytique clair. Pour cela, notre hypothèse de travail a été la suivante : lorsque le formiate est le seul produit de réduction observé, la porphyrine joue uniquement le rôle de photosensibilisateur de la réaction, et c'est le zirconium qui est le catalyseur. Cela fait écho aux conclusions du chapitre précédent, qui ont proposé que l'immobilisation d'un catalyseur moléculaire dans une matrice poreuse ne modifie pas son activité catalytique, et que la structure électronique locale prévaut sur les effets de structuration à grande distance. En effet, la porphyrine produisant du CO et du CH₄ en conditions homogènes,¹⁻³ si elle était le centre de la catalyse après avoir été immobilisée dans un MOF, elle devrait en produire également. Il y a bien sûr le cas de la porphyrine au Rh^{III} qui produit du formiate en conditions homogènes,²¹ cependant la sélectivité du rhodium pour le formiate est un fait bien établi dans la littérature.^{28,29} Outre les arguments avancés par les auteurs cités précédemment^{13,15,16,21,26} des considérations générales peuvent corroborer cette théorie.

En effet, l'analyse de la littérature, du point de vue des produits de réduction, amène à deux situations : les auteurs ayant obtenu du CO et du CH₄ prétendent que la catalyse est effectuée par les seules porphyrines,¹⁷ alors que ceux qui obtiennent du formiate impliquent le zirconium.^{13,15,16,21,26} Le contrôle de la sélectivité pour la réduction du CO₂ est un défi majeur.³⁰⁻³² Les différents paramètres pouvant influencer la sélectivité sont : les conditions catalytiques (température, nature des phases dans lesquelles se trouvent les réactifs, pression), le solvant et l'agent sacrificiel choisi, la nature de la catalyse (thermo-, photo-, électro-) ou encore la composition et la structure du centre catalytique.

De manière générale dans les articles cités, les conditions nécessaires à l'obtention du formiate comme seul produit de la réduction du CO₂ sont : être en régime photocatalytique, en phase liquide, utiliser le TEOA comme agent sacrificiel, et n'importe quel Zr₆-TCPP-MOFs, excepté le MOF-525 qui donne du CO et du CH₄,¹⁷ est utilisé comme catalyseur. La particularité du MOF-525 par rapport aux autres Zr₆-TCPP-MOFs est sa densité et son degré de coordination des nœuds inorganiques. En effet, il possède 12 ligands par nœud de zirconium, et sa structure cubique fait que ces ligands sont répartis en octaèdre autour du Zr₆O₄(OH)₄, ne laissant qu'un accès restreint pour une coordination supplémentaire. Or, pour que la réaction ait lieu, le CO₂ ou encore l'agent sacrificiel (TEOA) doivent être en mesure de s'approcher du site de réaction. Nous verrons à la fin de ce chapitre que le TEOA joue un rôle fondamental dans le mécanisme catalytique. Comme nous pouvons l'observer sur la **Figure 3.5a**, la fenêtre d'accès à un site de Zr fait 7.5 Å de large, sans compter l'espace occupé par les hydrogènes. Le micropore formé par les 4 ligands périphériques peut contenir une ellipsoïde de 11 Å (petit diamètre) et 15 Å (grand diamètre). La distance entre deux groupes hydroxyles sur la molécule de TEOA avoisine les 8 Å. A titre de comparaison, l'accès à un site Zr dans le MOF-545 n'est pas du tout encombré puisque les sites sont orientés vers l'intérieur du pore hexagonal de 36 Å (**Figure 3.5b**). La deuxième structure Zr₆-TCPP-MOF qui possède aussi un taux de coordination de 12 ligands par nœud de Zr, le PCN-223, cristallise également dans une maille hexagonale et possède une très forte distorsion des porphyrines autour des nœuds inorganiques. Les auteurs publiant la synthèse de ce MOF ont d'ailleurs pris le temps de montrer cette distorsion sur les nœuds inorganiques présentant une ouverture de site Zr^{IV}. C'est pourquoi nous l'avons considéré comme disponible pour la catalyse.⁸ Par conséquent, le MOF-525 est le seul Zr₆-TCPP-MOF ayant une véritable gêne stérique autour de ses zirconiums, ce qui pourrait expliquer sa sélectivité différente, probablement dirigée par les porphyrines.

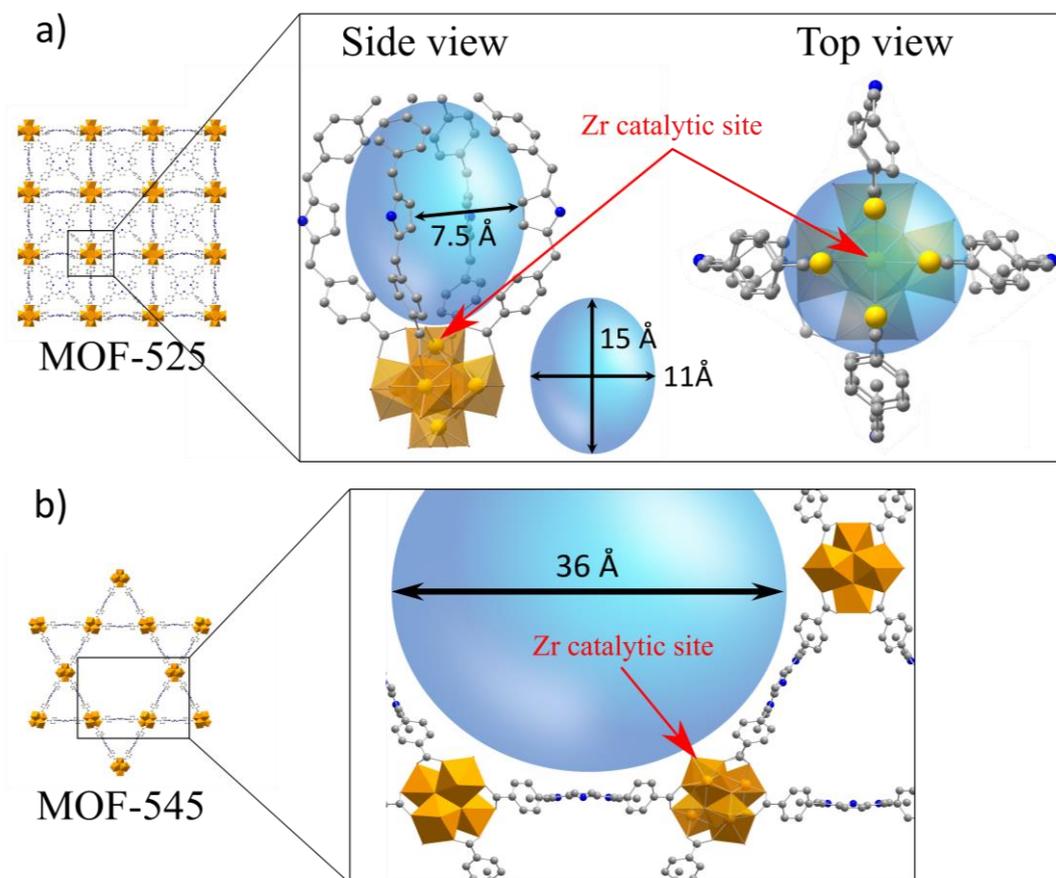


Figure 3.5 a) Représentation vue de côté (gauche) et de haut (droite) d'un site Zr^{IV} saturé du MOF-525 ; b) représentation d'un site Zr^{IV} insaturé du MOF-545.

Enfin, il est maintenant bien établi dans la littérature que les espèces capables d'activer puis de réduire le CO₂ sont les porphyrines complètement réduites (*i.e.* Fe⁰TCPP, Co⁰TCPP, etc).^{33,34} Un tel résultat n'est possible que par électrocatalyse.^{24,25} Dans des conditions photocatalytiques, il est beaucoup plus difficile d'effectuer ces réductions complètes. Dès 1999, Dhanasekaran *et al.* ont montré que la triéthylamine (TEA) n'est pas suffisamment réductrice pour passer du Fe^I en Fe⁰ et du Co^I en Co⁰. Les auteurs ont utilisé le *p*-terphenyl, un second photosensibilisateur, qui en présence de TEA devient suffisamment réducteur pour effectuer cette réaction.³³ Römelts *et al.* ont quant à eux utilisé de l'anthracénide de sodium, un réducteur très fort, pour obtenir cet état complètement réduit des métallo-porphyrines dans des conditions photocatalytiques.³⁴ De telles conditions réductrices n'étaient pas réunies dans nos tests catalytiques. En effet, le TEOA possède une structure électronique très similaire au TEA, et par conséquent ne peut pas réduire avec efficacité la porphyrine pour que celle-ci transforme le CO₂. A la lumière de tels résultats, il n'est pas envisageable que la porphyrine soit le centre catalytique dans les Zr₆-TCPP-MOFs. Pour toutes ces raisons, nous avons envisagé l'oxocluster de zirconium comme centre catalytique de la réaction.

1.3. Contributions des collaborateurs : tests catalytiques sur le MOF-545-M (M = H₂, Cu^{II}, Co^{II}, Mn^{III}, Zn^{II}, Fe^{III})

Pour apporter une dimension supplémentaire à ce projet, des tests catalytiques ont été effectués par un étudiant en thèse de l'équipe, Youven Benseghir. Les MOF-545-M (M = H₂, Cu^{II}, Co^{II}, Mn^{III}, Zn^{II}, Fe^{III}) ont été testés pour la réduction photocatalytique du CO₂ (**Figure 3.6**). La réaction a été faite avec une

lampe Xe dont les ultraviolets et les infrarouges ont été filtrés respectivement par un filtre en verre à 415 nm et un filtre dynamique à eau (20°C). Le milieu de réaction était constitué d'un mélange de CH₃CN:TEOA (10:1) saturé en CO₂. Le seul produit observé dans la phase liquide est le formiate, à l'exclusion de tout autre produit dans la phase gaz. L'effet de la métallation de la porphyrine sur l'activité catalytique est important. Le MOF-545 non-métallé a un TON trois fois inférieur à celui du MOF-545-Fe^{III}, qui est meilleur candidat des tests. Entre ces deux extrêmes viennent s'intercaler les différentes métallations, dans l'ordre suivant : Zn^{II} > Mn^{III} > Co^{II} > Cu^{II}. Ces données semblent en contradiction avec les résultats obtenus par Zhang *et al.* en 2016 sur le MOF-525 puisque ces derniers, dans des conditions photocatalytiques similaires, ont non seulement obtenu du CO et du CH₄, mais ont classé le Co^{II} comme meilleur que le Zn^{II}.¹⁷ Ainsi, le centre catalytique est bien différent entre les deux.

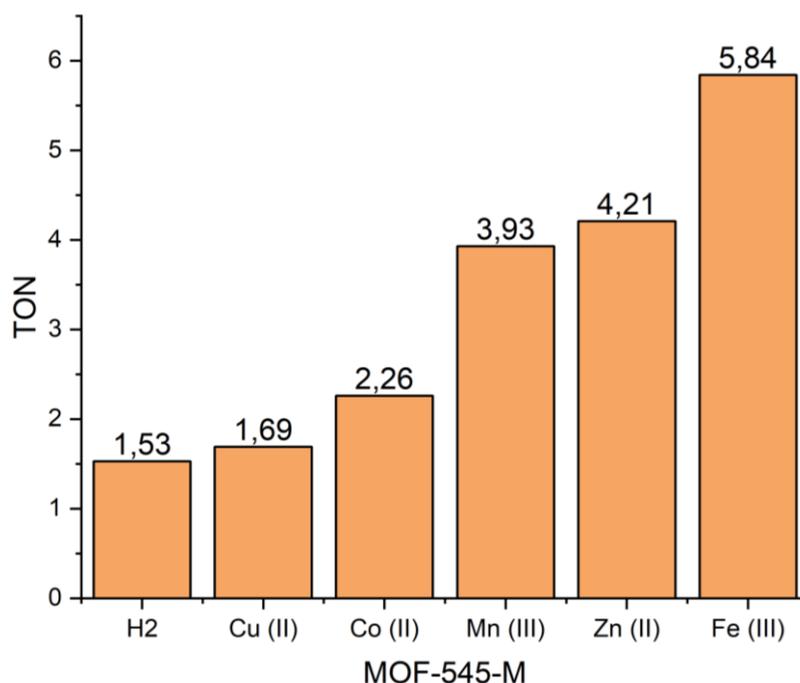


Figure 3.6 Turn over numbers (TON) en formiate des différents MOF-545-M (M = H₂, Cu^{II}, Co^{II}, Mn^{III}, Zn^{II}, Fe^{III}), solvant : ACN/TEOA (10 :1), irradiation 415-800 nm. Ces tests catalytiques ont été effectués par Youven Benseghir au Collège de France.

Au vu des résultats en photocatalyse obtenu par Youven Benseghir sur la série de MOF-545-M (M = H₂, Cu^{II}, Co^{II}, Mn^{III}, Zn^{II}, Fe^{III}), nous avons effectué des calculs quantiques afin d'apporter des arguments à la théorie exposée ici, en étudiant un cluster modèle du MOF-545 composé d'un nœud Zr₆O₄(OH)₄ et d'une porphyrine dont nous varions la fonctionnalisation, *i.e.* H₂, Mn^{III}, Zn^{II}, Cu^{II}, Co^{II}, Ni^{II} et Fe^{III}. Le MOF-545 a été choisi pour faire écho aux tests catalytiques effectués dans le laboratoire. Le MOF-545-Fe^{III}, révélé par ces tests comme le meilleur catalyseur, a été particulièrement scruté et nous nous sommes notamment intéressés à l'évolution des différents résultats de calcul après réduction de la porphyrine en Fe^{II}.

1.4. Définition des stratégies de calcul mises en œuvre pour identifier le véritable centre catalytique de la photoréduction du CO₂ par le MOF-545.

Xu *et al.* ont proposé qu'un transfert électronique de la porphyrine vers les zirconiums ait lieu après photoexcitation.¹⁵ Si ce transfert a effectivement lieu, cela signifie que la porphyrine a des capacités

réductrices suffisantes pour réduire le Zr, et donc que les orbitales frontières de l'oxocluster sont plus stables que celles de la porphyrine. Notre première stratégie de calcul a donc consisté à scruter la structure électronique du cluster modèle du MOF-545 pour identifier les contributions des Zr et TCPP aux orbitales moléculaires (**Figure 3.7a**). La modélisation de la structure électronique des MOFs est un vaste sujet de recherche³⁵ et l'étude que nous présenterons à la section suivante s'inscrit dans une lignée d'études portant sur des sujets similaires.^{21,36,37} Notamment, Hamad *et al.* se sont intéressés en 2015 à la structure électronique de Al₄-MTCPP-MOFs (M = H₂, Co, Cu, Fe, Ni et Zn). Ils ont montré que la variation de la fonctionnalisation de la porphyrine n'a que peu d'influence sur la structure électronique du MOF, excepté dans le cas du fer pour lequel les orbitales *d* participent au niveau occupé le plus élevé.²⁷ Ils ont conclu que le choix du métal pourrait être utilisé pour faire varier d'autres propriétés, comme l'adsorption du CO₂, pour influencer l'activité photocatalytique. Ils ont fait remarqué que, pour toutes les porphyrines, l'alignement des bandes d'énergie est favorable à la réduction du CO₂. Ils n'ont malheureusement pas commenté l'influence des orbitales des nœuds inorganiques sur la structure électronique des MOFs.

Liu *et al.* ont postulé que le CO₂ a des sites spécifiques d'adsorption dans le PCN-224-Rh^{III}.²¹ Ils ont notamment montré, par des analyses statistiques de type Monte-Carlo, que la probabilité de trouver une molécule de CO₂ est plus élevée autour des porphyrine et des nœuds de zirconium. Ces résultats, obtenus uniquement grâce à un calcul de champs de force, n'ont malheureusement pas été détaillés en termes d'énergie, notamment *via* des calculs DFT d'énergie d'adsorption. Dans l'étude de Jin citée plus haut, les énergies d'adsorption du CO₂ ont été calculées en DFT dans les PCN-223, PCN-224 et MOF-545, ainsi que dans leurs versions au zinc.¹⁶ Pour cela, le chercheur a utilisé un cluster modèle d'un nœud de zirconium avec toutes ses porphyrines et a placé le CO₂ sur celles-ci. L'auteur a montré notamment que la métallation de la porphyrine est favorable à l'adsorption du CO₂ dans tous les MOFs. Wannakao *et al.* ont déployé des calculs périodiques pour évaluer les sites de stabilisation des intermédiaires de réduction du CO₂ sur une très grande variété de MTCPP (M = H₂, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ru, Rh, Pd, Ag, Ir, Pt, et Au).³⁸ Ils ont montré que les métaux privilégiant la formation d'acide formique sont le chrome et le manganèse, alors que le cobalt et le fer privilégient la formation de CO. Il est à noter que, dans les deux derniers exemples, aucun commentaire n'a été fait quant aux sites d'adsorption disponibles sur les Zr des nœuds inorganiques.

Une étude beaucoup plus détaillée sur ces sites a été proposée par Oveisi *et al.*.³⁹ Dans cet article, les auteurs se sont intéressés aux capacités d'adsorption de petites molécules gazeuses (CH₄, CO, H₂O, H₂S, NO₂ et NH₃) sur des MOF-545-M (M = Fe^{III}, Mg^{II}, Zn^{II}, Co^{II}, Cu^{II} et Ni^{II}). Leur méthodologie, très bien détaillée, a consisté à étudier les complexes formés d'un côté entre la porphyrine et les petites molécules et d'un autre côté entre un cluster de zirconium isolé et les petites molécules. Ils ont rationalisé les effets de métallation de la porphyrine à l'aide de trois méthodes : la méthode *Atoms in Molecules* (AIM), celle des *Natural Bond Orbital* (NBO) et le modèle d'aromaticité de l'oscillateur harmonique (*harmonic oscillator model of aromaticity*, HOMA). Les deux premières méthodes consistent à analyser les liaisons formées entre l'adsorbat et le site d'adsorption, respectivement *via* la topologie et la distribution de leur densité de charge ; la troisième évalue l'aromaticité autour du pyrrole de la porphyrine. Ils ont conclu que le MOF-545-Fe^{III} semble être un candidat très prometteur pour la capture du NH₃.³⁹ Le CO₂ ne faisait malheureusement pas partie de leur contexte d'intérêt.

Ainsi, une étude systématique et précise sur l'adsorption du CO₂ sur les porphyrines et les nœuds de zirconium manque à la littérature. Notre seconde stratégie de calcul a donc visé à étudier l'évolution de l'énergie d'adsorption du CO₂ sur les différents sites possibles (Zr ou porphyrines) en fonction du taux d'hydratation du nœud inorganique ainsi que de la métallation de la porphyrine (**Figure 3.7b**). Nous exposerons les résultats obtenus à la section 4.

Enfin, il n'existe pas à notre connaissance d'étude sur les mécanismes catalytiques de réduction du CO₂ dans les Zr₆-TCPP-MOFs. La dernière stratégie visant à en proposer un a été développée par Albert Solé-Daura sur la base des résultats des deux stratégies précédentes (**Figure 3.7c**). Le mécanisme proposé est en bonne corrélation avec des mesures de photophysiques effectuées par l'équipe d'Amanda Morris aux Etats-Unis. Nous présenterons ces calculs mécanistiques à la fin de ce chapitre pour mettre le projet en perspective.

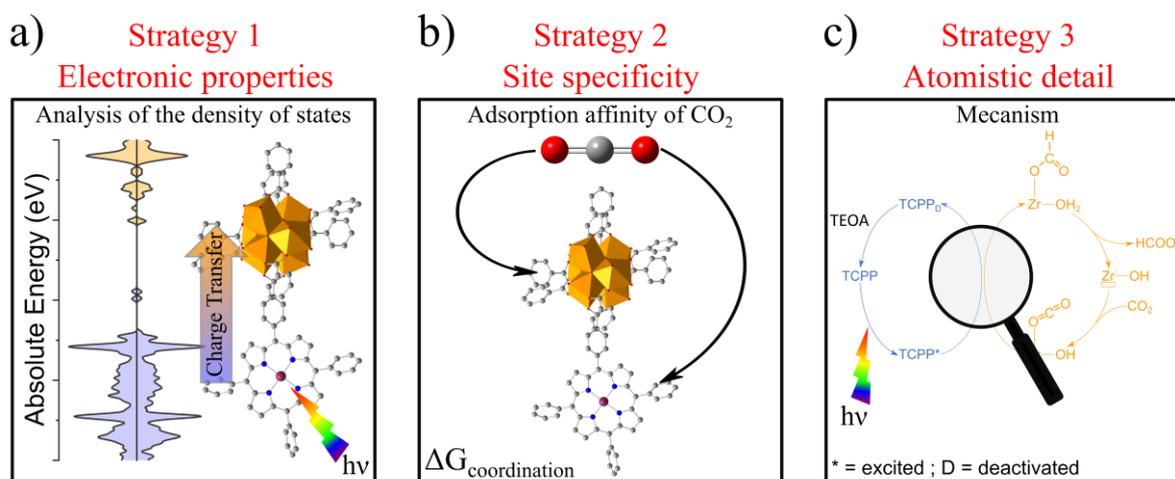


Figure 3.7 Trois stratégies de calculs visant à élucider la nature du centre catalytique du MOF-545 pour la photoréduction du CO₂. a) Etude des propriétés électroniques ; b) Etude des sites d'adsorption ; c) Etude du mécanisme.

2. Stratégie 1 : Analyse des densités d'états

2.1. Méthodologie de calcul

Afin d'étudier les transferts de charge potentiels pouvant avoir lieu entre les zirconiums et la porphyrine, nous avons construit un cluster modèle du MOF-545. Cette méthode, que nous avons également déployée au chapitre 2, nous a permis d'effectuer des calculs théoriques sur la structure électronique de nos systèmes à un coût calculatoire plus faible que celui qu'il aurait fallu pour effectuer le calcul au même niveau de théorie en configuration périodique. De plus, en utilisant un modèle moléculaire, nous avons calculé dans la suite de programme Gaussian, qui offre des avantages considérables (rapidité des calculs, effets de solvants, valeurs propres des fonctions d'ondes sur une échelle absolue) par rapport à l'alternative VASP que nous avons utilisé pour les calculs périodiques.

Pour construire le cluster modèle, nous devons au préalable relaxer la maille et les positions atomiques de la structure du MOF-545. Contrairement à l'UiO-67 qui a des nœuds inorganiques saturés par 12 ligands organiques et 4 protons sur 4 atomes d'oxygènes tri-pontants ($\mu_3\text{-O}$), et dont le cluster Zr₆ a pour formule Zr₆($\mu_3\text{-O}$)₄($\mu_3\text{-OH}$)₄L₁₂ (L = bpdc) (**Figure 3.8a**), le cluster Zr₆ dans le MOF-545 n'est

connecté qu'à 8 ligands organiques. Afin d'arriver à un matériau neutre, l'oxocluster $[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_8\text{O}_8\text{L}_8]^{16-}$ est compensé par des protons, mais la répartition exacte de ces protons pour le MOF-545, et plus généralement les Zr₆-MOFs avec 8 ligands, est un sujet de questionnement dans la littérature. Par exemple, Morris *et al.* ont assigné tous les protons à des ligands aqua terminaux $\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_8(\text{H}_2\text{O})_8\text{L}_8$ (**Figure 3.8b**) via l'analyse de la diffraction sur monocristal⁵; en utilisant la même technique, Feng *et al.* ont plutôt proposé que les protons soient répartis sous forme d'hydroxydes entre les atomes d'oxygènes $\mu_3\text{-O}$ et terminaux $\text{Zr}_6(\mu_3\text{-OH})_8(\text{OH})_8\text{L}_8$ (**Figure 3.8c**).⁹ La répartition des protons autour des nœuds Zr₆ avec 8 ligands organiques a fait l'objet d'une publication concernant un autre Zr₆-MOFs ayant une configuration similaire, le NU-1000.⁴⁰ A l'aide d'une combinaison de calculs DFT et d'analyses de spectres infrarouge, les auteurs ont proposé un nœud mixte combinant des $\mu_3\text{-OH}$ pontants et des OH/H₂O terminaux. Testant plusieurs configurations, ils ont conclu par les calculs que le nœud le plus stable a pour formule $\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4\text{L}_8$, avec une alternance d'hydroxydes et d'aqua sur chaque zirconium (**Figure 3.8d**). C'est cette dernière configuration que nous avons utilisée pour construire le MOF-545.

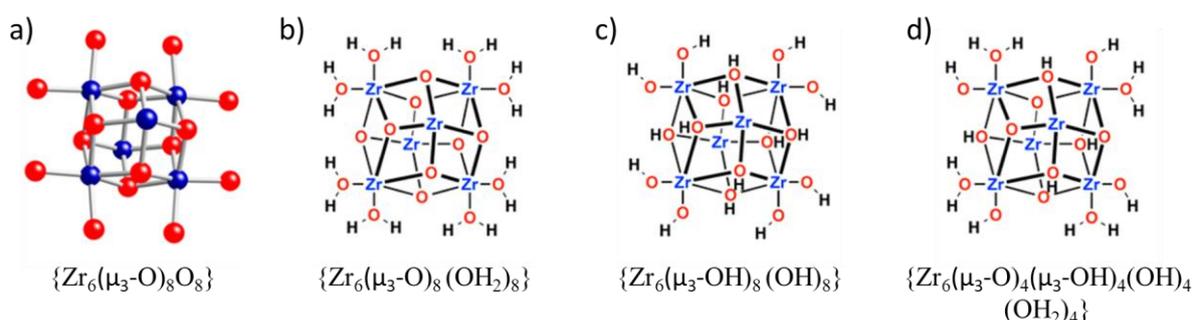


Figure 3.8 a) Structure déprotonée du $[\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_8\text{O}_8]^{8-}$, les sphères bleu représentent les atomes de Zr, les rouges les atomes de O ; b) Compensation de la structure par 16 protons proposée par Morris *et al.*⁵ ; c) Compensation de la structure par 16 protons proposée par Feng *et al.*⁹ ; d) Structure optimale calculée par Planas *et al.*⁴⁰ Figure adaptée de la référence.⁴⁰

La structure du MOF-545 a été relaxée en DFT suivant le **Protocole 2.1** exposé au chapitre 2. Pour construire le cluster modèle nous avons appliqué le **Protocole 2.3** afin de découper une molécule comprenant un cluster de Zirconium et une porphyrine (**Figure 3.S 1 en annexe**). L'optimisation de cette molécule de formule, $\text{Zr}_6(\mu_3\text{-O})_4(\mu_3\text{-OH})_4(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4(\text{PhCOO})_7\text{MTCPP}$ ($\text{M} = \text{H}_2, \text{Mn}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{III}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Cu}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}, \text{Ni}^{\text{II}}$ et Zn^{II}), que nous notons par la suite Zr₆-MTCPP, a été faite en plusieurs étapes suivant le **Protocole 3.1 en annexe**. Cette méthode est inspirée d'une série de travaux sur les nœuds de Zr publiés par Farha et ses collègues entre les années 2014 et 2016.⁴⁰⁻⁴³ Au cours de ces études, les auteurs ont étudié, en chimie théorique, la capacité du nœud inorganique des Zr₆-MOFs à supporter un catalyseur d'iridium. Pour ce faire, ils ont extrait un cluster Zr₆ des MOFs concernés en conservant la première sphère de coordination de ceux-ci, *i.e.* les PhCOO⁻. Ils ont contraint le positionnement des benzoates ainsi formés pour la relaxation du modèle, afin de conserver la topologie générale du MOF et les tensions intramoléculaires engendrés au sein des Zr₆. Cette méthode a été également utilisée par Oveisi *et al.*³⁹

Une fois les clusters optimisés suivant le **Protocole 3.1**, les analyses des structures électroniques ont été faites. Pour tous ces calculs, le niveau de théorie choisi était HSE06 avec la base 6-31g(d,p) pour les petits atomes (C, H, N, O et Cl) et la base SDD avec un pseudopotentiel du même type pour les atomes métalliques (Zr, Mn, Fe, Cu, Co, Ni et Zn), conformément aux bases utilisées par Farha et ses

collègues.⁴⁰⁻⁴³ Nous avons déjà démontré au chapitre précédent que la fonctionnelle HSE06 était idéale pour calculer la structure électronique de clusters moléculaires de MOFs. Néanmoins, des tests avec la fonctionnelle de Minnesota locale M06L,⁴⁴ utilisée par Farha et ses collègues, ont également été faits pour comparer les tendances avec HSE06. Les résultats obtenus avec M06L ne seront pas discutés ici, car ils présentaient des tendances similaires à celles obtenues par HSE06 mais sans la corrélation expérimentale que propose cette dernière. Les effets de solvants ont été pris en compte dans tous les calculs grâce au modèle de polarisation continu (*polarizable continuum model*, PCM) déjà utilisé au chapitre précédent. Le solvant choisi était l'acétonitrile, utilisé durant les tests catalytiques. Les densités d'états électroniques (*Density of States*, DOS) totales et partielles sont analysées à l'aide du logiciel Multiwfn⁴⁵ afin de discriminer les contributions de l'oxocluster et de la porphyrine au DOS total.

2.2. Résultats

Pour obtenir des structures électroniques les plus représentatives, les états de spin des porphyrines ont été choisis avec précaution. Des calculs préliminaires sur les porphyrines isolées au même niveau de théorie ont permis de déterminer les états de spin les plus stables pour chacune des fonctionnalisations. Ces résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

| Porphyrine | Etat de spin |
|--------------------------|---------------------|
| Mn ^{III} CITCPP | Singulet |
| Cu ^{II} TCPP | Doublet |
| Co ^{II} TCPP | Doublet |
| Ni ^{II} TCPP | Singulet |
| Zn ^{II} TCPP | Singulet |
| Fe ^{III} CITCPP | Sextet |
| Fe ^{II} TCPP | Quintet |

Les états de spin calculés sont en accord avec la littérature. Antalík *et al.* ont notamment montré la stabilité de l'état de spin quintet du Fe^{II}TCPP,⁴⁶ et Stavretis *et al.* la stabilité de l'état de spin sextet du Fe^{III}CITCPP.⁴⁷ Pour les autres porphyrines, les résultats sont similaires à ceux obtenus par Hamad *et al.*²⁷

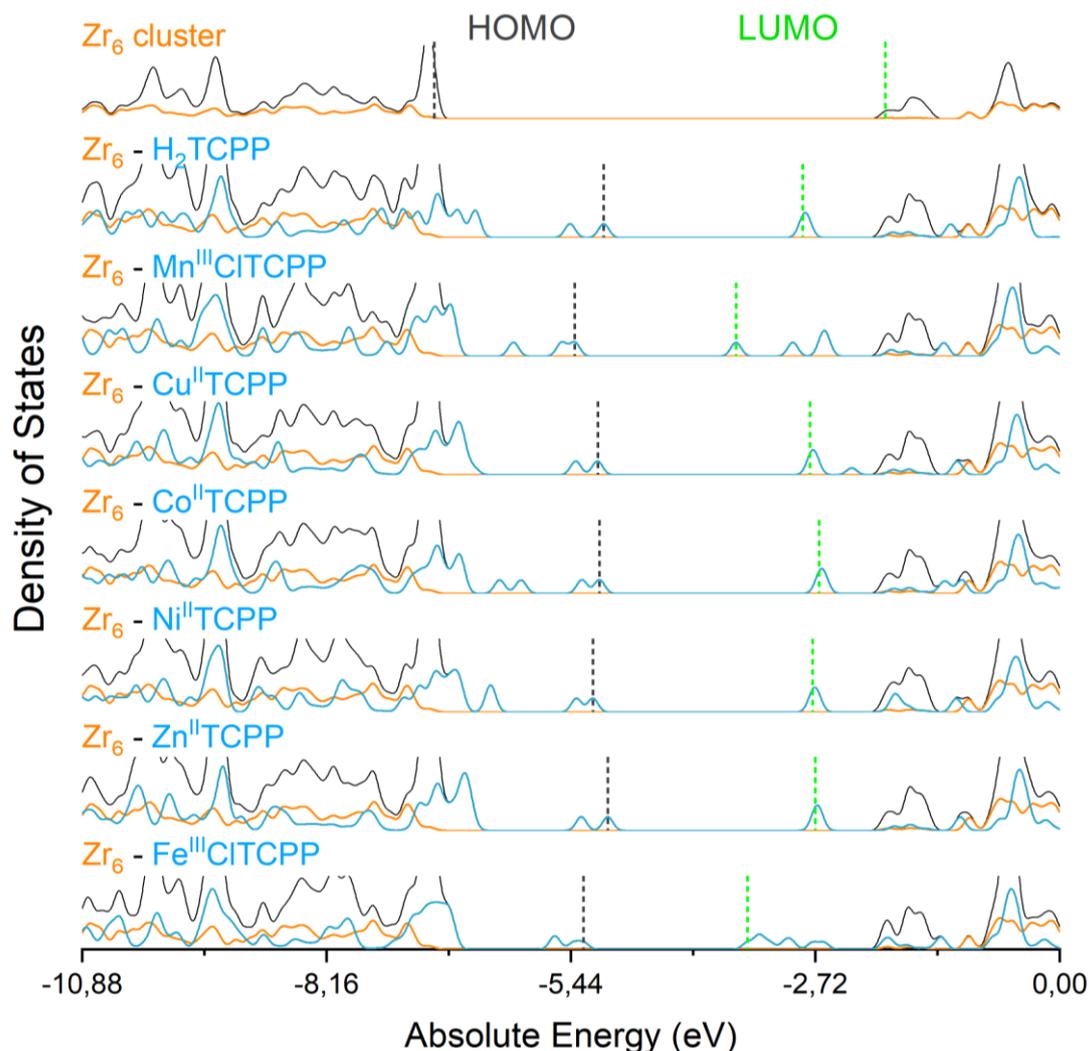


Figure 3.9 Densités d'états électroniques (DOS) totales et partielles d'un cluster de zirconium isolé et des Zr₆-MTCPP (M = H₂, Mn^{III}, Fe^{III}, Cu^{II}, Co^{II}, Ni^{II} et Zn^{II}) calculées au niveau de théorie HSE06/6-31g(d,p)/SDD en prenant en compte l'effet de solvant de l'acétonitrile. Sur chacune des figures, la DOS totale est représentée par une courbe noire et les DOS partielles des Zr₆ et des MTCPP sont respectivement représentées par des courbes orange et bleu. Les orbitales frontières HOMO et LUMO des systèmes sont indiquées par des segments pointillés respectivement noirs et verts.

Les densités d'états électroniques calculées (**Figure 3.9**) montrent dans un premier temps que les orbitales de l'oxocluster de zirconium sont inchangées dans tous les systèmes. En effet, les contributions du Zr₆, en orange sur la figure, sont toutes superposables peu importe la fonctionnalisation de la porphyrine, ou même la présence de celle-ci. Cela signifie qu'il n'y a pas de recouvrement orbitalaire entre le nœud inorganique et le ligand organique du MOF. Dans un second temps, ces calculs montrent que les orbitales frontières des Zr₆-MTCPP sont contrôlées par le ligand organique dans la totalité des cas. Les niveaux HOMO et LUMO de l'oxocluster Zr₆, représentées en haut de la **Figure 3.9**, sont situées à des énergies respectivement plus basses et plus hautes que les énergies des HOMO et LUMO des porphyrines. Ces résultats indiquent que le transfert de charge de la porphyrine vers le cluster de zirconium n'est pas possible. Ils entrent en contradiction avec les mécanismes proposés par les

différents auteurs cités précédemment, qui avaient presque tous envisagé ce transfert. L'impossibilité d'un transfert électronique de la porphyrine vers l'oxocluster rentre notamment en contradiction avec les mécanismes catalytiques présentés aux **Figure 3.2** et **Figure 3.4**. Nous avons envisagé une première réduction de la porphyrine afin de voir si elle rendait le transfert électronique possible. Nous nous sommes alors intéressés à l'évolution de la structure électronique du Zr₆-Fe^{III}CITCPP après sa première réduction en Fe^{II} (**Figure 3.10**). Les niveaux électroniques des orbitales frontières de la porphyrine montent en énergie entre le Fe^{III} et le Fe^{II}, mais restent cependant en-dessous du niveau électronique du cluster inorganique. Notons également que cette évolution n'influence pas la contribution de l'oxocluster à la densité d'état totale. Les représentations des densités électroniques HOMO-LUMO sur la molécule par les lobes montrent clairement la répartition des électrons sur le centre métallique et la couronne de la porphyrine faite de pyrroles. Notamment, très peu de densité est observée sur les groupements phényle extérieur, ce qui montre le manque de recouvrement orbitalaire avec le reste du réseau hybride.

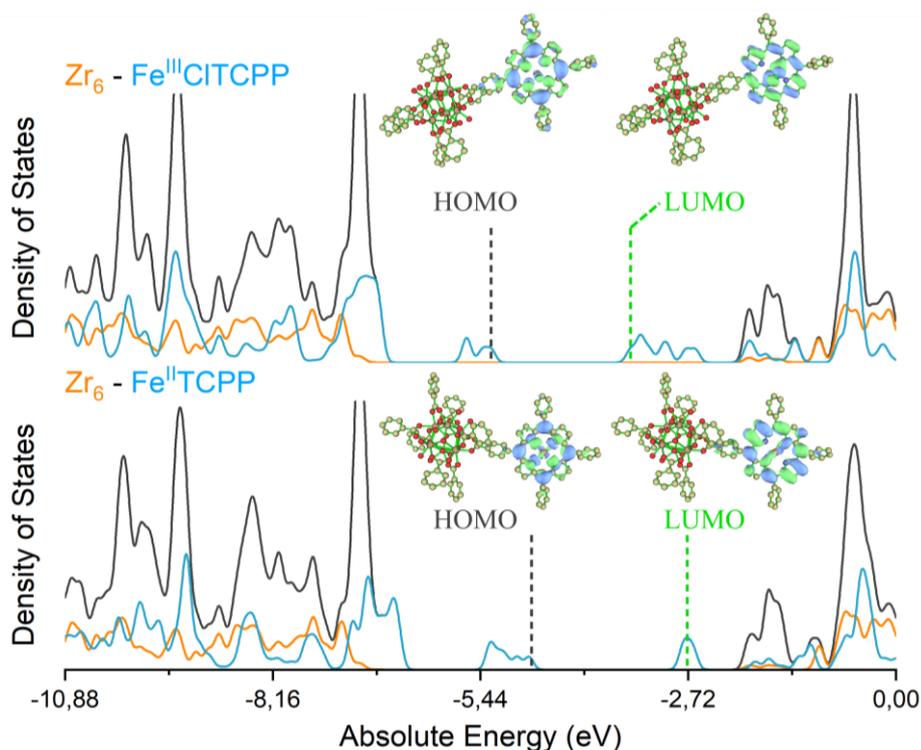


Figure 3.10 Densités d'états électroniques (DOS) totales et partielles et surfaces des orbitales frontières des Zr₆-MTCPP (M = Fe^{III}Cl et Fe^{II}) calculées au niveau de théorie HSE06/6-31g(d,p)/SDD en prenant en compte les effets de solvant de l'acétonitrile. Sur chacune des figures, la DOS totale est représentée par une courbe noire et les DOS partielles des Zr₆ et des MTCPP sont respectivement représentées par des courbes orange et bleu. Les orbitales frontières HOMO et LUMO des systèmes sont indiquées par des segments pointillés respectivement noirs et verts.

Nous pouvons donc conclure qu'un transfert de charge entre la porphyrine et l'oxocluster de zirconium n'est pas possible, non seulement au niveau des énergies relatives des orbitales frontières des deux composants, mais également au niveau du manque de recouvrements orbitaires entre les orbitales du Zr₆ et celles de la porphyrine. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Hamad *et al.* pour les Al₄-MTCPP-MOFs.²⁷ Nous avons pu comparer les niveaux électroniques calculés pour le cluster modèle

aux énergies des bandes obtenues par ces auteurs car ils ont également utilisé la fonctionnelle HSE06, mais cette fois dans un système périodique (VASP). Elle a ainsi été appliquée au MOF complet plutôt qu'à un cluster modèle. Ils ont placé les énergies des bandes de conduction et de valence dans une échelle d'énergie absolue, en sondant le vide au centre du pore du MOF suivant une méthodologie déjà citée au chapitre 2.⁴⁸ Nous testons donc ici la validité de notre cluster modèle, mais également l'effet du zirconium par rapport à l'aluminium. Nous pouvons voir que nos énergies des orbitales frontières sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Hamad *et al.* (**Figure 3.11**). Les niveaux relativement plus stables des Fe^{III} et Mn^{III} sont quant à eux expliqués par l'effet stabilisant du chlore, présent sur ces deux porphyrines. Le modèle Zr₆-MTCPP choisi pour représenter le MOF-545 est donc satisfaisant. Comme détaillé plus haut concernant les résultats de ces auteurs, l'alignement des orbitales frontières avec le potentiel rédox du CO₂ en formiate montre qu'*a priori* tous les MOFs peuvent effectuer la réduction dans leur état fondamental. La Fe^{III}CITCPP (et par extension Mn^{III}CITCPP) a besoin d'une première réduction pour que sa LUMO soit suffisamment réductrice. Cela n'augure en rien du mécanisme catalytique mis en jeu.

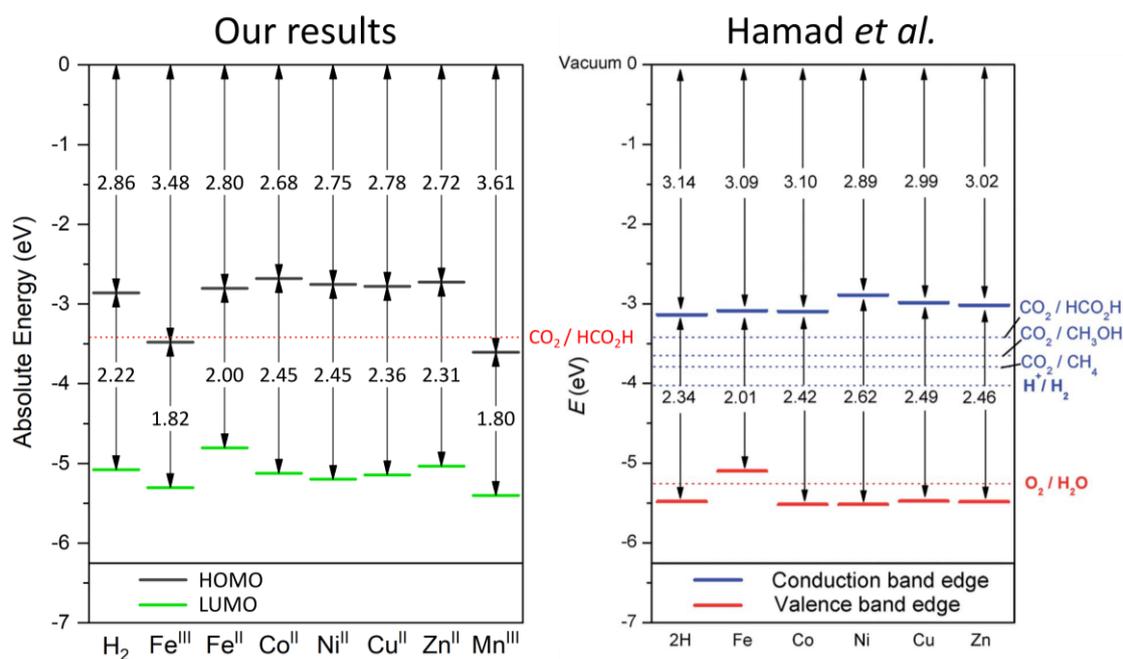


Figure 3.11 Comparaison entre les niveaux énergétiques des orbitales frontières des clusters Zr₆-MTCPP (M = H₂, Fe^{III}, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II}, Zn^{II} et Mn^{III}) calculés au niveau de théorie HSE06/6-31g(d,p)/SDD en prenant en compte les effets de solvant de l'acétonitrile (gauche) et les niveaux de bande de conduction et de valence des Al₄-MTCPP-MOFs (M = H₂, Fe^{II}, Co^{II}, Ni^{II}, Cu^{II} et Zn^{II}) calculés par Hamad *et al.* en calcul périodique avec la fonctionnelle HSE06 (droite). La figure de droite est tirée de la référence.²⁷

Nous avons cité, au début de ce chapitre, des travaux en photophysique qui montraient qu'un *quenching* de la photoluminescence après photoexcitation de la porphyrine était détectable.^{15,17} Ce *quenching* a été attribué à un transfert de charge de la porphyrine vers le zirconium pour former des Zr^{III} que les auteurs ont détectés en RPE. Nous avons montré ici qu'un tel transfert de charge n'était pas possible. Par conséquent il nous faut apporter une réponse à chacune des questions suivantes :

- A quoi est attribué le *quenching* de photoluminescence ?
- Pourquoi le Zr^{III} est détecté en RPE ?

Pour la première question, nous pouvons nous tourner vers les travaux en photophysique effectués par Shaikh *et al.* sur le PCN-223.⁴⁹ Dans cette étude, les auteurs ont montré que le *quenching* de photoluminescence observé après photoexcitation du système peut en réalité être attribué à un transfert d'énergie d'une porphyrine photoexcitée vers une autre porphyrine protonée H₄TCPP²⁺, en montrant la dépendance du *quenching* au pH. Ils ont également suggéré, sans détailler, que ce *quenching* pouvait être perpétré par un défaut de structure dans le MOF. Ces auteurs, avec lesquels nous collaborons, font actuellement de nouvelles mesures en photophysique sur les MOF-545, dont les résultats préliminaires montrent des effets similaires. Ces résultats sont en accord avec nos calculs, puisque nous avons montré que le niveau LUMO de la porphyrine non-métallée (H₂) est toujours situé à des énergies plus stables que la LUMO des MTCPP (**Figure 3.11**). Etant donnée la forte probabilité de présence de porphyrines non-métallées dans nos MOFs, le *quenching* de photoluminescence peut ne pas être attribué à une réduction des zirconiums, mais à une interaction des porphyrines (métallées et non métallées) entre elles. D'ailleurs, Jin a montré que le MOF-545-Zn^{II} à faible taux de métallation (5 % de Zn) est cent fois plus efficace pour la réduction du CO₂ en formiate que le MOF-545-Zn^{II} complètement métallé. Cela serait en accord avec un *quenching* attribué à des porphyrines protonées, qui facilitent la séparation de charge pour la catalyse.

Pour les zirconiums, les auteurs cités^{15,17} ont attribué le signal RPE de facteur *g* 2.0048 à des espèces Zr^{III} en se basant sur la littérature.⁵⁰ Cependant, plusieurs références ont indiqué que le facteur *g* d'une espèce Zr³⁺ se situe plutôt aux alentours de 1.978-1.976.⁵¹⁻⁵⁴ Notamment, Occhiuzzi *et al.* ont attiré l'attention sur une possible source d'erreur quant à l'attribution du signal aux ions Zr^{III} (facteur *g* 2.002) alors qu'il correspondrait à un carbone paramagnétique provenant d'une impureté ou d'une petite molécule radicalaire.⁵⁵ Nous postulons donc que cette confusion a été commise par Xu *et al.*¹⁵ et Zhang *et al.*¹⁷ Des tests préliminaires effectués par nos collaborateurs aux Etats-Unis semblent également corroborer le fait qu'aucune espèce Zr^{III} n'est créée après photoexcitation. Le signal RPE à 2.003, bien que reproductible, n'est pas encore clairement attribué.

En conclusion, les calculs de la stratégie 1 ont démontré qu'un transfert de charge entre la porphyrine et l'oxocluster de zirconium n'est pas possible. Le mécanisme catalytique proposé par de nombreuses publications^{13,15,16,21,26} impliquant la formation d'espèces Zr^{III} ne peut donc pas avoir lieu par transfert électronique de la porphyrine. Une analyse plus poussée du mécanisme, impliquant un rôle particulier du TEOA, est en cours dans notre équipe. Nous la présenterons à la fin de ce chapitre.

3. Stratégie 2 : Interaction entre le CO₂ et le MOF-545 à l'état fondamental

3.1. Méthodologie de calcul

Afin d'étudier l'interaction entre une molécule de CO₂ et les différentes composantes de notre système Zr₆-MTCPP, nous avons décidé de séparer notre étude d'un côté sur la porphyrine et ses différentes fonctionnalisations, et de l'autre sur l'oxocluster de zirconium à différents taux d'hydratation. En effet, nous avons montré à la section précédente qu'il n'existait aucun recouvrement orbitalaire entre ces deux composantes. Par conséquent nous avons pu les considérer comme isolées afin de diminuer le coût des calculs en thermochimie. Le cluster de zirconium a donc été isolé et optimisé au niveau des PhCOO⁻ suivant le **Protocole 3**. (**Figure 3.12a**). D'après l'étude de Oveisi *et al.*, il y a deux sites potentiels d'adsorption du CO₂ sur le nœud inorganique, représentés en vert sur la figure.³⁹ Le premier site est un zirconium insaturé auquel sont rattachés 4 ligands porphyrine (nous l'appellerons Zr₆ site 1), le second

site n'est accessible qu'après décoordination d'un ligand aqua, ou plus rarement d'un ligand hydroxyde, que nous ne considérerons pas ici étant donnée la faible labilité de ces derniers (nous l'appellerons Zr₆ site 2). Pour la porphyrine, le postulat a été fait que l'adsorption du dioxyde de carbone avait lieu sur le centre métallique, nous avons donc considéré la molécule entière tetrakis(4-carboxyphényl)porphyrine (MTCPP) pour notre système, et celle-ci a été optimisée sans contraintes (**Figure 3.12b**).

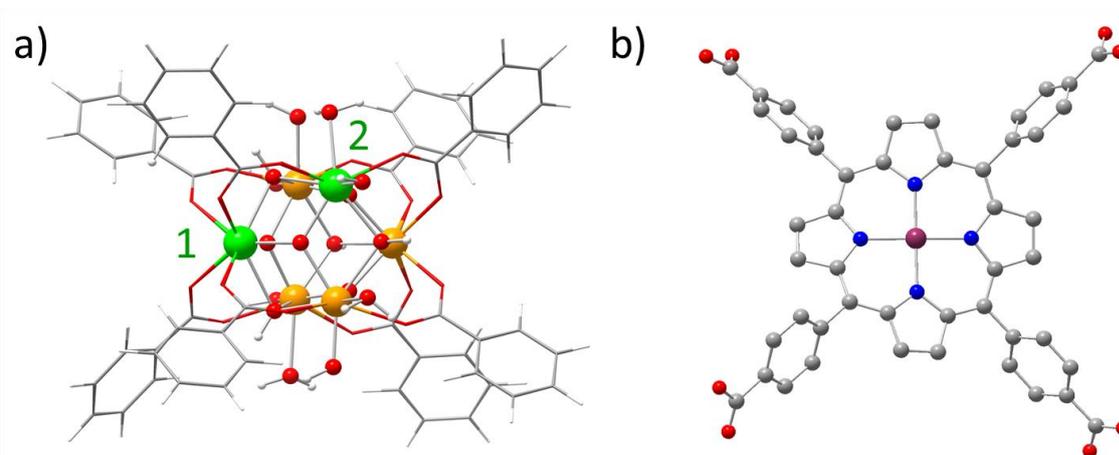


Figure 3.12 a) Modèle du nœud inorganique. Les atomes en vert sont les sites potentiels (1 et 2) d'adsorption du CO₂; b) Modèle type d'une MTCPP.

Pour tous les calculs d'énergie d'adsorption (ΔG_{ads}) la formule suivante a été utilisée :

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta G_{\text{support}+\text{CO}_2} - \Delta G_{\text{CO}_2} - \Delta G_{\text{support}}$$

Pour tous ces calculs, la fonctionnelle ω b97x-D a été choisie. Cette fonctionnelle, au même titre qu'APFD cité au chapitre précédent, prend en compte la dispersion et est équipée d'une correction de la fonction d'échange sur les grandes distances. Relativement récente, puisque publiée pour la première fois en 2008, elle est devenue une référence pour décrire les interactions non-covalentes et les données de thermochimie, en particulier les énergies de Gibbs qui nous intéressent ici.⁵⁶ Nous avons utilisé la base 6-31g(d,p) pour décrire les petits atomes (C, H, N, O, Cl) et la base LanL2DZ(f) avec un pseudopotential de type LanL2DZ pour les atomes métalliques (Zr, Mn, Fe, Cu, Co, Ni et Zn). L'ajout des fonctions *f* à la base LanL2DZ permet d'inclure la polarisation des orbitales de type d. Cette base nous a donc ici servi à décrire avec plus d'efficacité les orbitales d des métaux de transition possiblement en interaction avec le CO₂. Pour tous les calculs, les effets de solvants ont été inclus *via* l'utilisation du modèle de polarisation continue. L'acétonitrile a été choisi comme solvant. L'énergie de Gibbs (ΔG) des molécules a été obtenue à l'issue d'un calcul de fréquence. Il est à noter que, pour tous les ΔG , un terme de correction du terme entropique correspondant au changement d'état gazeux vers liquide ($\Delta G^{\circ \rightarrow *}$ = +1.89 kcal/mol pour aller de 1atm à 1 mol/L à 25 °C) a été ajouté à la valeur issue du calcul DFT, comme il est commun de le trouver dans la littérature.⁵⁷

3.2. Résultats

Dans un premier temps, nous avons pu analyser les structures obtenues après adsorption et optimisation d'une molécule de CO₂ sur les composants. Dans le cas du Zr₆ site 1, le CO₂ s'adsorbe à une distance de (OC)O---Zr = 3.98 Å de l'atome de zirconium insaturé, ce qui correspond à une interaction faible du domaine de la physisorption (**Figure 3.13a**). Pour le Zr₆ site 2, la distance interatomique (OC)O---Zr est

égale à 2.61 Å, ce qui est similaire à la distance qu'il y avait entre l'oxygène du ligand aqua coordonné au zirconium. La coordination entre le CO₂ et Zr est stabilisée par une interaction de type liaison hydrogène avec le ligand hydroxyde situé sur le Zr voisin (ZrO)H---O(CO) = 2.71 Å (**Figure 3.13b**). Enfin, pour la porphyrine, nous avons calculé des structures similaires pour toutes les métallations de celle-ci, et nous avons pu montrer la structure avec NiTCPP. La molécule de CO₂ n'est pas orientée dans une configuration particulière avec l'atome métallique et la distance (OC)O---M = 3.31 Å montre une physisorption faible (**Figure 3.13c**). Ainsi, des trois sites d'adsorption étudiés, le Zr₆ site 2 semble le plus approprié à l'adsorption du CO₂ puisqu'il présente une coordination du CO₂.

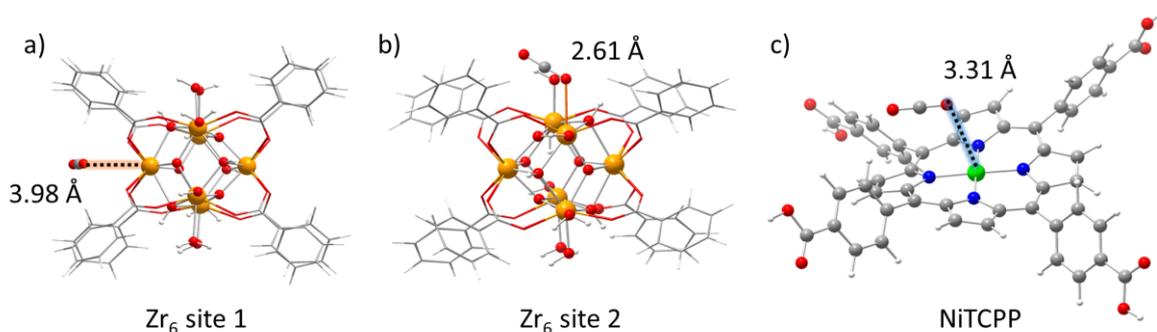


Figure 3.13 Position optimisée d'une molécule de CO₂ adsorbée au voisinage du a) Zr₆ site 1 ; b) Zr₆ site 2 et c) NiTCPP

Les énergies libres d'adsorption sont quasiment toutes positives, ce qui signifie que l'adsorption d'une molécule de CO₂ n'est pas thermodynamiquement favorable (**Figure 3.14a**). Il est à noter que l'énergie libre calculée pour le Zr₆ site 2 ne tient ici pas compte de l'énergie nécessaire pour décoordonner la molécule d'eau que le CO₂ remplace. Ce processus est en effet différent et indépendant de la catalyse, et constitue une étape préliminaire à l'adsorption. Cette énergie libre de décoordination s'élève à +3.6 kcal/mol. Nous pouvons observer que le coût énergétique de coordination du CO₂ sur les sites Zr₆ et les porphyrines sont relativement similaires avec une variation de ±2.5 kcal/mol. La seule énergie libre vraiment différente obtenue est celle de Cu^{II}TCPP de -0.5 kcal/mol. Afin de mieux comprendre ces résultats, nous avons séparé l'énergie libre en ses termes enthalpiques et entropiques (**Figure 3.14b**). Ces résultats n'incluant pas la correction du changement d'état ($\Delta G^{\circ \rightarrow *}$), ils représentent plutôt l'adsorption du CO₂ à 1 atm en présence de vapeur d'acétonitrile. Comme attendu d'une réaction faisant s'approcher deux molécules auparavant isolées, l'entropie diminue et donc le terme -TΔS augmente. C'est cette variation d'entropie qui rend l'énergie libre positive à l'issue du calcul final. Notamment, à l'observation des termes d'enthalpie, nous avons pu constater qu'ils sont tous relativement similaires, avec une variation d'énergie de ±1.5 kcal/mol. L'énergie libre particulièrement faible que nous avons calculée pour la Cu^{II}TCPP s'explique par sa faible variation d'entropie par rapport aux autres systèmes. Nous n'avons pas d'explication pour cet effet. Nous pouvons donc conclure qu'il n'y a pas de site d'adsorption spécifique de la molécule de CO₂ sur le photosystème Zr₆-TCPP.

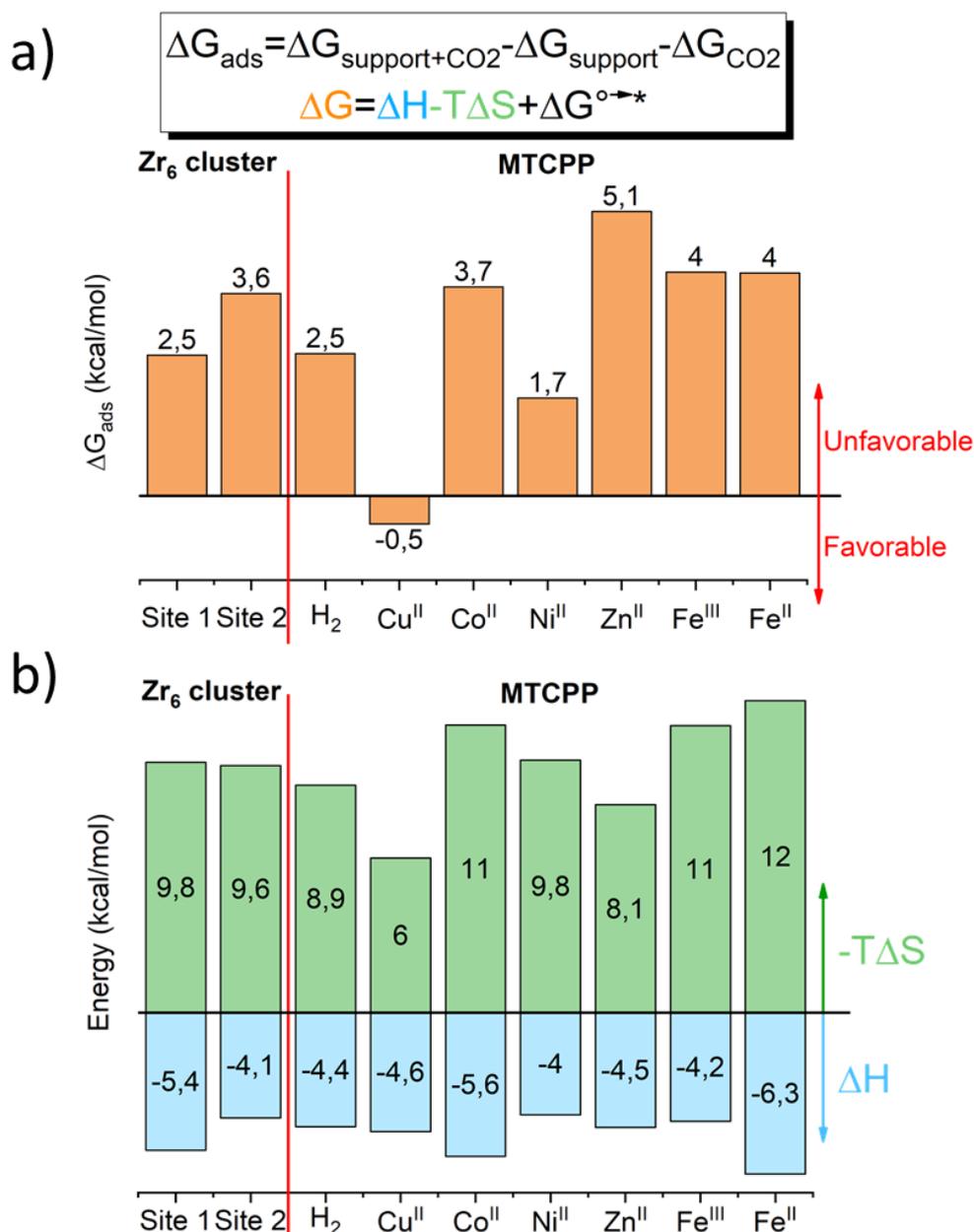


Figure 3.14 a) Energies libres et b) termes enthalpiques et entropiques de l'énergie libre d'adsorption d'une molécule de CO₂ calculées au niveau de théorie ωB97x-D/6-31g(p)/LanL2DZ(f) en prenant en compte les effets de l'acétonitrile comme solvant. Une valeur positive indique une adsorption thermodynamiquement défavorable et une valeur négative indique une adsorption thermodynamiquement favorable.

Ces conclusions sont en accord avec celles obtenues par Liu *et al.*²¹ cités plus haut, qui, à l'issue des calculs statistiques de Monte-Carlo, ont montré des probabilités égales de trouver du CO₂ proche des porphyrines ou des oxoclusters de zirconium dans le PCN-224-Rh^{III} (**Figure 3.4c**). Ces auteurs n'ont malheureusement pas calculé d'énergie d'adsorption auxquelles nous aurions pu comparer celles issues de nos calculs. Il a d'ailleurs été difficile pour nous, de manière générale, de comparer les résultats obtenus à la littérature. La plupart des auteurs s'étant intéressés à ces énergies, comme Oveisi *et al.*,³⁹ Jin¹⁶ ou Zhang *et al.*,¹⁷ ont utilisé l'énergie potentielle électronique plutôt que l'énergie de Gibbs pour approximer l'énergie d'adsorption. Cependant, alors que l'énergie de Gibbs, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, nous donne une information directement comparable aux données expérimentales, puisque c'est une donnée

thermodynamique (*i.e.* constantes de vitesses et d'équilibres), l'énergie potentielle électronique, elle, n'est pas aussi proche de la réalité. En effet, l'énergie potentielle électronique est une donnée de mécanique quantique qui a besoin d'un calcul de fréquence pour être extrapolée au monde réel, elle ne prend en compte ni la correction d'énergie au point zéro ni l'entropie. Les données ainsi obtenues par ces auteurs ne sont donc comparables qu'entre elles et n'ont pas réellement de signification thermodynamique.

Les résultats de Wannakao *et al.* constituent une exception : dans leur étude sur la stabilisation des intermédiaires de réduction du CO₂ par un réseau de porphyrines, ils ont étudié l'adsorption du CO₂ sur le solide en calcul périodique dans l'eau.³⁸ Les énergies ont été calculées en corrigeant les énergies électroniques obtenues par l'énergie au point zéro, les contributions thermiques, entropiques et même la correction de changement d'état. Elles sont donc, au solvant près, comparables aux nôtres. Les auteurs ont obtenu, pour le CO₂, des énergies très proches de celles calculées par nos soins. Notamment, pour les Fe^{II}TCPP et Co^{II}TCPP, ils ont calculé une énergie d'adsorption de -0.5 kcal/mol, ce qui est dans l'ordre de grandeur des valeurs que nous avons calculées. Il est intéressant de noter qu'après deux réductions successives de Fe^{II}TCPP (Fe^{II}→Fe⁰), ils ont observé une variation négative de l'énergie d'adsorption de près de 10 kcal/mol, ce qui indique une stabilisation de la molécule de CO₂ sur la porphyrine réduite. Ces résultats sont en accord avec les données précédemment citées sur la nature catalytique de la forme complètement réduite des porphyrines.^{33,34}

Ainsi, après avoir observé la géométrie d'adsorption du dioxyde de carbone sur les Zr₆ site 1, site 2 et les MTCPP, nous avons pu montrer dans un premier temps que le CO₂ pourrait former une liaison de coordination avec le Zr₆ site 2 avec une distance (OC)O---Zr = 2.61 Å, par échange avec un ligand aqua. Pour les autres sites, les distances mesurées sont toutes supérieures à 3 Å et correspondent à de la physisorption. Dans un second temps, les calculs d'énergies de Gibbs ΔG_{abs} ont montré que l'adsorption du CO₂ sur les sites envisagés n'est pas thermodynamiquement favorable. Cela est dû à l'importance du terme entropique de ces énergies par rapport à l'enthalpie qui, elle, est favorable. La faible variation d'énergie d'adsorption entre les différents sites indique qu'il n'y a *a priori* pas de sites préférentiels d'adsorption du CO₂ entre la porphyrine et le nœud inorganique et que le CO₂ visite les deux types de sites.

Au vu des résultats de calculs exposés ici, ainsi que des performances catalytiques du MOF-545-M (M = H₂, Cu^{II}, Co^{II}, Mn^{III}, Zn^{II}, Fe^{III}) sélectif du formiate, obtenues par Youven Benseghir au Collège de France, la nature catalytique du zirconium n'est pas exclue. Albert Sole-Dora, chercheur post-doctorant au Collège de France, a établi un mécanisme catalytique impliquant les différents éléments des photosystèmes : nœuds inorganiques, porphyrines, TEOA.

4. Stratégie 3 : mécanisme catalytique proposé par les collaborateurs

Le mécanisme catalytique proposé par Albert Solé-Daura, implique à la fois la porphyrine, l'oxocluster de zirconium et l'agent sacrificiel, TEOA (**Figure 3.15**). Dans un premier temps, la porphyrine (**3a**) absorbe un photon et passe dans son état excité (**3b**). Cet état est *quenché* (**3c**) par une première molécule de TEOA (**1a**), qui devient un radical cationique TEOA^{•+} (**1b**). Une seconde molécule de TEOA (**2a**) élimine un proton d'un carbone adjacent à l'azote de la molécule **1b** et la transforme en TEOA[•] (**1c**). Le HTEOA⁺ (**2b**) formé réagira à nouveau à la fin du mécanisme. En parallèle, le Zr₆ site 2 de l'oxocluster de zirconium (**4a**) perd un ligand aqua (**4b**) et une molécule de CO₂ s'y coordine (**4c**). Le TEOA[•] (**1c**)

active la molécule de CO₂ représentée sur l'état de transition et donne deux protons, un au CO₂ et un au ligand hydroxyde coordonné au même atome de zirconium (**4d**). L'acide formique résultant est décoordiné et le centre catalytique vacant (**4b**) est de nouveau disponible. L'aldéhyde radicalaire résultant de cette double déprotonation **1d** est *quenché* par la porphyrine **3c** pour devenir un aldéhyde anionique, et le HTEOA⁺ cationique **2b** formé plus haut neutralise cet anion pour reformer d'un côté le TEOA **2a** et de l'autre le sous-produit de la réaction le 2-(bis(2-hydroxyéthyl)amino)acétaldéhyde (**1f**).

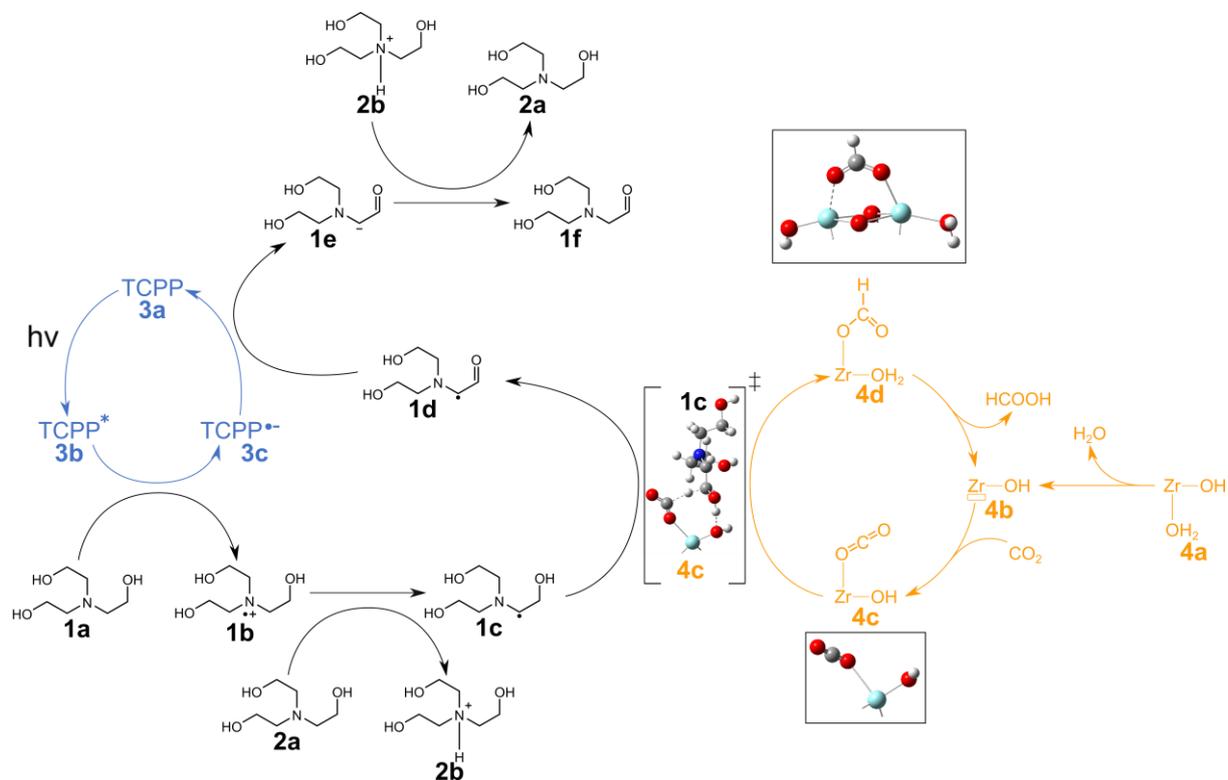


Figure 3.15 Mécanisme de photoréduction du CO₂ en formiate calculé au niveau de théorie ωB97X-D/6-31g(d,p)/LanL2DZ(f) en prenant en compte les effets de l'acétonitrile comme solvant. La zone en bleu est relative à la porphyrine, celle en noir au TEOA et celle en orange à l'oxocluster de zirconium.

Ce mécanisme montre le rôle fondamental que joue l'agent sacrificiel dans la catalyse, puisqu'il sert ici de navette énergétique entre la porphyrine et l'oxocluster de zirconium, et de donneur de proton et d'hydrure au CO₂. On peut noter qu'un transfert de charge entre la porphyrine et l'atome de zirconium n'est à aucun moment nécessaire, et que le TEOA transforme directement le CO₂ sur ce dernier, qui ne sert que de support. Un tel mécanisme montre donc que l'accessibilité des Zr₆ site 2 et l'utilisation d'un agent sacrificiel organique sont essentiels pour que la photoréduction du CO₂ en formiate ait lieu. En particulier, nous tentons actuellement de voir expérimentalement si l'occlusion de ces Zr₆ site 2 par des petites molécules comme de l'acide acétique, qui a une énergie de coordination plus forte que le formiate, pourrait produire un changement de sélectivité des produits de photoréduction du CO₂ par le MOF-545. Un tel changement prouverait la nature catalytique des Zr₆. En parallèle des expériences en catalyse homogène avec des clusters moléculaires Zr₆O₄(OH)₄(PhCOO)₁₂, dont la synthèse et les caractérisations sont données en annexe de cette thèse, sont effectuées pour tenter de montrer les capacités catalytiques de ce cluster de zirconium. Un autre mécanisme catalytique impliquant le Zr₆ site 1 est également envisagé, bien que, comme nous l'avons vu plus haut, la nature de la liaison (OC)O---Zr soit de l'ordre de la physisorption.

Ainsi, après avoir exposé l'ensemble des travaux existants sur la photoréduction du CO₂ par les Zr₆-TCPP-MOFs, nous avons proposé une rationalisation des différents mécanismes catalytiques proposés à la lumière des produits de réduction. Les arguments avancés par les différents auteurs ont été scrutés, et des calculs systématiques sur un modèle moléculaire Zr₆-MTCPP du MOF-545 ont permis dans un premier temps de prouver qu'un transfert de charge de la porphyrine vers le zirconium n'était pas possible. Dans un second temps, nous avons montré qu'il n'y a *a priori* pas de site d'adsorption spécifique du CO₂ dans les photosystèmes. Enfin, l'association entre des tests catalytiques et photophysiques effectués par nos collaborateurs et ces calculs quantiques a permis d'établir un mécanisme catalytique impliquant la porphyrine, l'oxocluster de zirconium et l'agent sacrificiel TEOA.

On a également pu retrouver, dans ce chapitre, des outils théoriques et expérimentaux que nous avons développés au chapitre précédent. Notamment, l'utilisation de cluster modèle du MOF complet s'est encore avéré être une démarche pertinente pour décrire les propriétés électroniques des systèmes. Nous avons ensuite envisagé l'encapsulation d'un polyoxométallate dans un MOF à base de porphyrine, qui sera présentée au chapitre suivant.

Références

- (1) Costentin, C.; Drouet, S.; Robert, M.; Savéant, J.-M. A Local Proton Source Enhances CO₂ Electroreduction to CO by a Molecular Fe Catalyst. *Science* **2012**, 338 (6103), 90–94.
- (2) Costentin, C.; Passard, G.; Robert, M.; Savéant, J.-M. Pendant Acid–Base Groups in Molecular Catalysts: H-Bond Promoters or Proton Relays? Mechanisms of the Conversion of CO₂ to CO by Electrogenerated Iron (0) Porphyrins Bearing Prepositioned Phenol Functionalities. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136 (33), 11821–11829.
- (3) Kumar, S.; Wani, Mohmmad. Y.; Arranja, C. T.; De Silva, J. de A.; Avula, B.; Sobral, A. J. F. N. Porphyrins as Nanoreactors in the Carbon Dioxide Capture and Conversion: A Review. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, 3 (39), 19615–19637.
- (4) Birel, Ö.; Nadeem, S.; Duman, H. Porphyrin-Based Dye-Sensitized Solar Cells (DSSCs): A Review. *Journal of fluorescence* **2017**, 27 (3), 1075–1085.
- (5) Morris, W.; Voloskiy, B.; Demir, S.; Gándara, F.; McGrier, P. L.; Furukawa, H.; Cascio, D.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. Synthesis, Structure, and Metalation of Two New Highly Porous Zirconium Metal–Organic Frameworks. *Inorganic chemistry* **2012**, 51 (12), 6443–6445.
- (6) Liu, T.-F.; Feng, D.; Chen, Y.-P.; Zou, L.; Bosch, M.; Yuan, S.; Wei, Z.; Fordham, S.; Wang, K.; Zhou, H.-C. Topology-Guided Design and Syntheses of Highly Stable Mesoporous Porphyrinic Zirconium Metal–Organic Frameworks with High Surface Area. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, 137 (1), 413–419.
- (7) Feng, D.; Chung, W.-C.; Wei, Z.; Gu, Z.-Y.; Jiang, H.-L.; Chen, Y.-P.; Darensbourg, D. J.; Zhou, H.-C. Construction of Ultrastable Porphyrin Zr Metal–Organic Frameworks through Linker Elimination. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135 (45), 17105–17110.
- (8) Feng, D.; Gu, Z.-Y.; Chen, Y.-P.; Park, J.; Wei, Z.; Sun, Y.; Bosch, M.; Yuan, S.; Zhou, H.-C. A Highly Stable Porphyrinic Zirconium Metal–Organic Framework with **Shp-a** Topology. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136 (51), 17714–17717.
- (9) Feng, D.; Gu, Z.-Y.; Li, J.-R.; Jiang, H.-L.; Wei, Z.; Zhou, H.-C. Zirconium-Metalloporphyrin PCN-222: Mesoporous Metal–Organic Frameworks with Ultrahigh Stability as Biomimetic Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, 51 (41), 10307–10310.
- (10) Chen, Y.; Hoang, T.; Ma, S. Biomimetic Catalysis of a Porous Iron-Based Metal–Metalloporphyrin Framework. *Inorganic Chemistry* **2012**, 51 (23), 12600–12602.
- (11) Jiang, H.-L.; Feng, D.; Wang, K.; Gu, Z.-Y.; Wei, Z.; Chen, Y.-P.; Zhou, H.-C. An Exceptionally Stable, Porphyrinic Zr Metal–Organic Framework Exhibiting PH-Dependent Fluorescence. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, 135 (37), 13934–13938.
- (12) Deria, P.; Yu, J.; Balaraman, R. P.; Mashni, J.; White, S. N. Topology-Dependent Emissive Properties of Zirconium-Based Porphyrin MOFs. *Chemical Communications* **2016**, 52 (88), 13031–13034.
- (13) Jin, J. Highly Stable and Efficient Visible-Light-Driven Carbon Dioxide Reduction by Zirconium–Metalloporphyrin PCN-222 via Dual Catalytic Routes. *Reac Kinet Mech Cat* **2020**, 131 (1), 397–408.
- (14) Ji, J.; Liu, H.; Chen, Z.; Fu, Y.; Yang, W.; Yin, S.-F. Modulation the Acidic and Basic Site Concentration of the Metal–Organic Framework Derivatives to Promote the Carbon Dioxide Epoxidation Reaction. *Chemistry – A European Journal* **2021**, In press.

- (15) Xu, H.-Q.; Hu, J.; Wang, D.; Li, Z.; Zhang, Q.; Luo, Y.; Yu, S.-H.; Jiang, H.-L. Visible-Light Photoreduction of CO₂ in a Metal–Organic Framework: Boosting Electron–Hole Separation *via* Electron Trap States. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (42), 13440–13443.
- (16) Jin, J. Porphyrin-Based Metal–Organic Framework Catalysts for Photoreduction of CO₂: Understanding the Effect of Node Connectivity and Linker Metalation on Activity. *New Journal of Chemistry* **2020**, *44* (36), 15362–15368.
- (17) Zhang, H.; Wei, J.; Dong, J.; Liu, G.; Shi, L.; An, P.; Zhao, G.; Kong, J.; Wang, X.; Meng, X.; Zhang, J.; Ye, J. Efficient Visible-Light-Driven Carbon Dioxide Reduction by a Single-Atom Implanted Metal–Organic Framework. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (46), 14310–14314.
- (18) Gao, W.; Ngo, H. T.; Niu, Z.; Zhang, W.; Pan, Y.; Yang, Z.; Bhethanabotla, V. R.; Joseph, B.; Aguila, B.; Ma, S. A Mixed-Metal Porphyrinic Framework Promoting Gas-Phase CO₂ Photoreduction without Organic Sacrificial Agents. *ChemSusChem* **2020**, cssc.202001610.
- (19) Fang, Z.-B.; Liu, T.-T.; Liu, J.; Jin, S.; Wu, X.-P.; Gong, X.-Q.; Wang, K.; Yin, Q.; Liu, T.-F.; Cao, R.; Zhou, H.-C. Boosting Interfacial Charge-Transfer Kinetics for Efficient Overall CO₂ Photoreduction *via* Rational Design of Coordination Spheres on Metal–Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142* (28), 12515–12523.
- (20) Kong, X.-J.; He, T.; Zhou, J.; Zhao, C.; Li, T.-C.; Wu, X.-Q.; Wang, K.; Li, J.-R. In Situ Porphyrin Substitution in a Zr(IV)-MOF for Stability Enhancement and Photocatalytic CO₂ Reduction. *Small* **2021**, 2005357.
- (21) Liu, J.; Fan, Y.-Z.; Li, X.; Wei, Z.; Xu, Y.-W.; Zhang, L.; Su, C.-Y. A Porous Rhodium(III)-Porphyrin Metal–Organic Framework as an Efficient and Selective Photocatalyst for CO₂ Reduction. *Applied Catalysis B: Environmental* **2018**, *231*, 173–181.
- (22) Carrasco, S.; Sanz-Marco, A.; Martín-Matute, B. Fast and Robust Synthesis of Metalated PCN-222 and Their Catalytic Performance in Cycloaddition Reactions with CO₂. *Organometallics* **2019**, *38* (18), 3429–3435.
- (23) Epp, K.; Semrau, A. L.; Cokoja, M.; Fischer, R. A. Dual Site Lewis-Acid Metal–Organic Framework Catalysts for CO₂ Fixation: Counteracting Effects of Node Connectivity, Defects and Linker Metalation. *ChemCatChem* **2018**, *10* (16), 3506–3512.
- (24) Hod, I.; Sampson, M. D.; Deria, P.; Kubiak, C. P.; Farha, O. K.; Hupp, J. T. Fe-Porphyrin-Based Metal–Organic Framework Films as High-Surface Concentration, Heterogeneous Catalysts for Electrochemical Reduction of CO₂. *ACS Catalysis* **2015**, *5* (11), 6302–6309.
- (25) Zhang, X.-D.; Huang, L.-R.; Wu, J.-X.; Gu, Z.-Y. Enhancing Selectivity through Decrypting the Uncoordinated Zirconium Sites in MOF Electrocatalysts. *Chemical Communications* **2021**, In Press.
- (26) Sun, D.; Fu, Y.; Liu, W.; Ye, L.; Wang, D.; Yang, L.; Fu, X.; Li, Z. Studies on Photocatalytic CO₂ Reduction over NH₂-Uio-66(Zr) and Its Derivatives: Towards a Better Understanding of Photocatalysis on Metal–Organic Frameworks. *Chemistry a European Journal* **2013**, *19* (42), 14279–14285.
- (27) Hamad, S.; Hernandez, N. C.; Aziz, A.; Ruiz-Salvador, A. R.; Calero, S.; Grau-Crespo, R. Electronic Structure of Porphyrin-Based Metal–Organic Frameworks and Their Suitability for Solar Fuel Production Photocatalysis. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3* (46), 23458–23465.

- (28) Takeda, H.; Cometto, C.; Ishitani, O.; Robert, M. Electrons, Photons, Protons and Earth-Abundant Metal Complexes for Molecular Catalysis of CO₂ Reduction. *ACS Catalysis* **2017**, *7* (1), 70–88.
- (29) Elgrishi, N.; B. Chambers, M.; Wang, X.; Fontecave, M. Molecular Polypyridine-Based Metal Complexes as Catalysts for the Reduction of CO₂. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46* (3), 761–796.
- (30) Li, X.; Wen, J.; Low, J.; Fang, Y.; Yu, J. Design and Fabrication of Semiconductor Photocatalyst for Photocatalytic Reduction of CO₂ to Solar Fuel. *Science China Materials* **2014**, *57* (1), 70–100.
- (31) Wang, C.-C.; Zhang, Y.-Q.; Li, J.; Wang, P. Photocatalytic CO₂ Reduction in Metal–Organic Frameworks: A Mini Review. *Journal of Molecular Structure* **2015**, *1083*, 127–136.
- (32) Wang, Y.; Liu, J.; Wang, Y.; Al-Enizi, A. M.; Zheng, G. Tuning of CO₂ Reduction Selectivity on Metal Electrocatalysts. *Small* **2017**, *13* (43), 1701809.
- (33) Dhanasekaran, T.; Grodkowski, J.; Neta, P.; Hambright, P.; Fujita, E. *P*-Terphenyl-Sensitized Photoreduction of CO₂ with Cobalt and Iron Porphyrins. Interaction between CO and Reduced Metalloporphyrins. *The Journal of Physical Chemistry A* **1999**, *103* (38), 7742–7748.
- (34) Römelt, C.; Song, J.; Tarrago, M.; Rees, J. A.; van Gastel, M.; Weyhermüller, T.; DeBeer, S.; Bill, E.; Neese, F.; Ye, S. Electronic Structure of a Formal Iron(0) Porphyrin Complex Relevant to CO₂ Reduction. *Inorganic Chemistry* **2017**, *56* (8), 4745–4750.
- (35) Mancuso, J. L.; Mroz, A. M.; Le, K. N.; Hendon, C. H. Electronic Structure Modeling of Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (16), 8641–8715.
- (36) Alvaro, M.; Carbonell, E.; Ferrer, B.; Llabrés i Xamena, F. X.; Garcia, H. Semiconductor Behavior of a Metal-Organic Framework (MOF). *Chemistry a European Journal* **2007**, *13* (18), 5106–5112.
- (37) Chambers, M. B.; Wang, X.; Elgrishi, N.; Hendon, C. H.; Walsh, A.; Bonnefoy, J.; Canivet, J.; Quadrelli, E. A.; Farrusseng, D.; Mellot-Draznieks, C.; Fontecave, M. Photocatalytic Carbon Dioxide Reduction with Rhodium-Based Catalysts in Solution and Heterogenized within Metal-Organic Frameworks. *ChemSusChem* **2015**, *8* (4), 603–608.
- (38) Wannakao, S.; Jumpathong, W.; Kongpatpanich, K. Tailoring Metalloporphyrin Frameworks for an Efficient Carbon Dioxide Electroreduction: Selectively Stabilizing Key Intermediates with H-Bonding Pockets. *Inorganic Chemistry* **2017**, *56* (12), 7200–7209.
- (39) Oveisi, A. R.; Delarami, H. S.; Khajeh, M.; Mirjahanshahi, S.; Haghani, A.; Daliran, S.; Ghaffari-Moghaddam, M. Contributions of Metalloporphyrin Linkers and Zr₆ Nodes in Gas Adsorption on a Series of Bioinspired Zirconium-Based Metal-Organic Frameworks: A Computational Study. *Journal of Molecular Structure* **2020**, *1204*, 127559.
- (40) Planas, N.; Mondloch, J. E.; Tussupbayev, S.; Borycz, J.; Gagliardi, L.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; Cramer, C. J. Defining the Proton Topology of the Zr₆-Based Metal–Organic Framework NU-1000. *Journal of Physical Chemistry Letters* **2014**, *8*.
- (41) Yang, D.; Odoh, S. O.; Wang, T. C.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Cramer, C. J.; Gagliardi, L.; Gates, B. C. Metal–Organic Framework Nodes as Nearly Ideal Supports for Molecular Catalysts: NU-1000- and UiO-66-Supported Iridium Complexes. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (23), 7391–7396.
- (42) Yang, D.; Bernales, V.; Islamoglu, T.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Cramer, C. J.; Gagliardi, L.; Gates, B. C. Tuning the Surface Chemistry of Metal Organic Framework Nodes: Proton Topology of the Metal-Oxide-Like Zr₆ Nodes of UiO-66 and NU-1000. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (46), 15189–15196.

- (43) Yang, D.; Odoh, S. O.; Borycz, J.; Wang, T. C.; Farha, O. K.; Hupp, J. T.; Cramer, C. J.; Gagliardi, L.; Gates, B. C. Tuning Zr₆ Metal–Organic Framework (MOF) Nodes as Catalyst Supports: Site Densities and Electron-Donor Properties Influence Molecular Iridium Complexes as Ethylene Conversion Catalysts. *ACS Catalysis* **2016**, *6* (1), 235–247.
- (44) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. A New Local Density Functional for Main-Group Thermochemistry, Transition Metal Bonding, Thermochemical Kinetics, and Noncovalent Interactions. *The Journal of chemical physics* **2006**, *125* (19), 194101.
- (45) Lu, T.; Chen, F. Multiwfn: A Multifunctional Wavefunction Analyzer. *Journal of Computational Chemistry* **2012**, *33* (5), 580–592.
- (46) Antalík, A.; Nachtigallová, D.; Lo, R.; Matoušek, M.; Lang, J.; Legeza, Ö.; Pittner, J.; Hobza, P.; Veis, L. Ground State of the Fe (II)-Porphyrin Model System Corresponds to Quintet: A DFT and DMRG-Based Tailored CC Study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2020**, *22* (30), 17033–17037.
- (47) Stavretis, S. E.; Atanasov, M.; Podlesnyak, A. A.; Hunter, S. C.; Neese, F.; Xue, Z.-L. Magnetic Transitions in Iron Porphyrin Halides by Inelastic Neutron Scattering and Ab-Initio Studies of Zero-Field Splittings. *Inorganic Chemistry* **2015**, *54* (20).
- (48) Butler, K. T.; Hendon, C. H.; Walsh, A. Electronic Chemical Potentials of Porous Metal–Organic Frameworks. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136* (7), 2703–2706.
- (49) Shaikh, S. M.; Chakraborty, A.; Alatis, J.; Cai, M.; Danilov, E.; Morris, A. J. Light Harvesting and Energy Transfer in a Porphyrin-Based Metal Organic Framework. *Faraday Discuss.* **2019**, *216*, 174–190.
- (50) Long, J.; Wang, S.; Ding, Z.; Wang, S.; Zhou, Y.; Huang, L.; Wang, X. Amine-Functionalized Zirconium Metal–Organic Framework as Efficient Visible-Light Photocatalyst for Aerobic Organic Transformations. *Chemical Communications* **2012**, *48* (95), 11656–11658.
- (51) Morterra, Claudio.; Giamello, Elio.; Orio, Luciana.; Volante, Marco. Formation and Reactivity of Zirconium(3+) Centers at the Surface of Vacuum-Activated Monoclinic Zirconia. *Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94* (7), 3111–3116.
- (52) Liu, H.; Feng, L.; Zhang, X.; Xue, Q. ESR Characterization of ZrO₂ Nanopowder. *Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99* (1), 332–334.
- (53) Gorban, O.; Synyakina, S.; Volkova, G.; Gorban, S.; Konstantiova, T.; Lyubchik, S. Formation of Metastable Tetragonal Zirconia Nanoparticles: Competitive Influence of the Dopants and Surface State. *Journal of Solid State Chemistry* **2015**, *232*, 249–255.
- (54) Zhang, J.; Gao, Y.; Jia, X.; Wang, J.; Chen, Z.; Xu, Y. Oxygen Vacancy-Rich Mesoporous ZrO₂ with Remarkably Enhanced Visible-Light Photocatalytic Performance. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2018**, *182*, 113–120.
- (55) Occhiuzzi, M.; Cordischi, D.; Dragone, R. Intrinsic and Extrinsic Paramagnetic Centers in Zirconia. *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106* (48), 12464–12469.
- (56) Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. Long-Range Corrected Hybrid Density Functionals with Damped Atom–Atom Dispersion Corrections. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2008**, *10* (44), 6615–6620.
- (57) Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113* (18), 6378–6396.

Chapitre 4 – Encapsulation du PW_{12} dans un MOF porphyrine en synthèse directe : effet structurant du POM sur la phase cristalline

Au chapitre précédent, nous avons vu qu'un débat existait dans la littérature quant aux propriétés catalytiques des Zr_6 -TCPP-MOFs, notamment en terme des mécanismes invoqués. Nous avons apporté notre réponse à ce sujet à l'aide de mesures en photocatalyse au laboratoire et de calculs théoriques. Le chapitre s'est conclu sur la proposition d'un mécanisme catalytique impliquant tous les composants du matériau MOF-545.

L'étape suivante du projet a été l'encapsulation d'un polyoxométallate au sein d'un Zr_6 -TCPP-MOF pour tenter de reproduire les résultats catalytiques obtenus pour le $(\text{PW}_{12}, \text{Cp}^*\text{Rh})@ \text{UiO}-67$ où la présence du POM améliore la catalyse de réduction du CO_2 en formiate, sans être lui-même un catalyseur (cf. Chapitre 2). Malheureusement, pour les matériaux que nous présenterons dans ce chapitre, il n'a pas été possible de mettre en évidence une activité pour la réduction du CO_2 , que ce soit en photocatalyse ou en électrocatalyse. Le chapitre 4 sera néanmoins l'occasion d'aborder un autre débat concernant, cette fois, la synthèse des Zr_6 -TCPP-MOFs, dont les paramètres synthétiques ne sont pas encore tout à fait contrôlés.¹ Nous verrons notamment que le POM a un rôle structurant dans la synthèse des MOFs à porphyrine et que cela peut s'expliquer par des interactions fortes entre celui-ci et sa matrice hybride environnante.

Dans un premier temps, nous présenterons les différentes rationalisations des paramètres de synthèse des Zr_6 -TCPP-MOFs qui ont été proposées dans la littérature, puis nous détaillerons les procédés que nous avons mis en place pour synthétiser les $\text{PW}_{12}@ \text{Zr}_6\text{-MTCPP-MOFs}$ ($\text{M} = \text{H}_2, \text{Fe}^{\text{III}}$). Comme au chapitre 2, nous aborderons ensuite les différents calculs et les caractérisations complémentaires qui ont permis de construire un modèle théorique identifiant les interactions fines qui existent entre le POM et le MOF. Enfin, dans un effort de rationalisation du manque de propriétés catalytiques, nous discuterons des analyses électrochimiques effectuées sur ces matériaux.

Le lecteur pourra retrouver l'ensemble de ces résultats dans l'article concernant ce projet que nous avons publié en 2020.²

1. Les MOFs porphyrines dans la littérature : effets des paramètres de synthèse.

Dans la petite famille des Zr_6 -TCPP-MOFs, trois ont attiré une attention particulière pour l'immobilisation d'objets moléculaires comme des POMs ou des complexes organométalliques : le MOF-525,^{3,4} le PCN-224⁵ et le MOF-545^{3,6,7} (**Figure 4.1**, le PCN-223 est également donné dans cette figure car il sera utilisé plus bas). Nous avons cité au premier chapitre les travaux effectués dans notre équipe par Paille *et al.* dans lesquels les auteurs ont imprégné le POM sandwich $\text{P}_2\text{W}_{18}\text{Co}_4$ dans les pores hexagonaux du MOF-545 pour l'oxydation de l'eau.^{8,9} Sharma *et al.* ont imprégné dans les pores cubiques du PCN-224 une porphyrine catalytique $[\text{Zn}^{\text{II}}\text{NMeTPyP}]^{4+}$ capable d'effectuer la cycloaddition du CO_2 .¹⁰ Ces deux matériaux composites ont été synthétisés par la méthode d'imprégnation post-synthèse. Cette méthode consiste à immobiliser le polyoxométallate ou le complexe dans la matrice, par diffusion lente de celui-ci dans les pores du MOF dans des conditions douces.

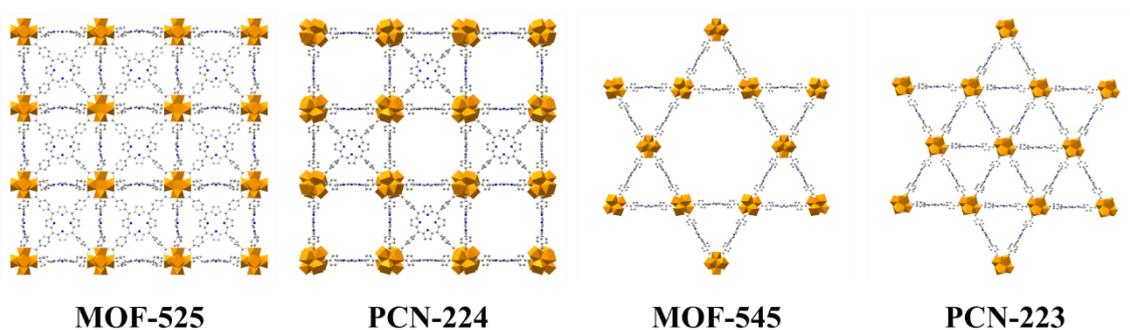


Figure 4.1 Topologies des quatre Zr_6 -TCPP-MOFs cités dans ce chapitre.

Avant les travaux que nous présentons ici, il n’y avait aucun exemple d’immobilisation de POMs dans les Zr_6 -TCPP-MOFs par la méthode de l’encapsulation, qui consiste à ajouter le polyanion dans le milieu de synthèse du MOF pour que ce dernier se construise autour. Pourtant, une telle méthode présente des avantages certains par rapport à l’impregnation : rapidité de synthèse, stabilité du composé résultant et limitation de *leaching* post-synthèse. Nous postulons qu’une des raisons pour laquelle les Zr_6 -TCPP-MOFs n’avaient pas encore été utilisés pour l’encapsulation avant notre étude était la difficulté du contrôle de la synthèse du MOF lui-même. En effet, les Zr_6 -TCPP-MOFs ont un diagramme de phase complexe et nous verrons dans cette section que la maîtrise des paramètres de synthèse des Zr_6 -TCPP-MOFs n’est pas encore totale dans la littérature.¹¹⁻¹⁷

Les ingrédients pour faire un Zr_6 -TCPP-MOF sont toujours les mêmes :

- une source de zirconium sous forme de sel $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, $ZrCl_4 \dots$
- le ligand : tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin.
- un solvant organique : diméthylformamide (DMF).
- un modérateur de croissance cristalline : petit monoacide carboxylique, comme l’acide acétique ou encore l’acide benzoïque.

Cependant, pour orienter la synthèse vers une topologie de Zr_6 -TCPP-MOF ou une autre, c’est la recette qui change. L’ordre d’ajout des réactifs, leur quantité relative, la nature du modérateur, le mode de synthèse (solvothermale, micro-onde) et le temps de synthèse sont des paramètres qui ont une influence sur la nature de la phase synthétisée.

Par exemple, Gong *et al.* ont montré que les MOF-525 et PCN-224 sont des produits cinétiques alors que le MOF-545 est une phase thermodynamique. Pour cela, ils ont effectué la synthèse des Zr_6 -TCPP-MOFs en gardant tous les paramètres et réactifs constants – $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ comme sel de Zr, acide formique comme modérateur – exceptée la température de synthèse, qu’ils ont fait varier de 25 °C à 145 °C. La nature des phases obtenues a été déterminée par la diffraction des rayons X sur poudre (**Figure 4.2a**). Nous pouvons voir qu’à température ambiante et jusqu’à 90 °C, un mélange entre les phases cinétiques MOF-525 et PCN-224 est obtenu, puis, à partir de 130 °C, c’est la phase thermodynamique MOF-545 qui est majoritaire. Comme mentionné à l’état de l’art du chapitre 1, le PCN-224 est une sur-structure du MOF-525, il possède donc un diagramme de diffraction similaire à celui de ce dernier, ne présentant que des pics supplémentaires de faibles intensités. Distinguer un mélange de phases MOF-525/PCN-224 d’une phase pure de PCN-224 par DRX seulement est donc très difficile. Gong *et al.* ont proposé d’utiliser la microscopie électronique à transmission à haute résolution pour mettre en évidence le mélange de phases. Pour cela, ils ont dans un premier temps fonctionnalisés les porphyrines avec des ions de platine. Grâce au contraste supplémentaire apporté par le Pt, ils ont pu mesurer les distances

entre les plans atomiques dans différentes zones des images obtenues (**Figure 4.2b**). Ils ont montré qu’au sein d’un même échantillon, il y observe des plans cristallins séparés de 19 Å (correspondant au MOF-525), et de 27 Å (correspondant au PCN-224), confirmant le mélange de phase. Nous montrerons par la suite que la PDF est également un outil adéquat pour ce type de situation. Notons d’ailleurs la présence, faible mais distincte, de pics de diffraction correspondant à du PCN-224 dans les diffractogrammes des publications prétendant synthétiser du MOF-525, ce qui laisse supposer le caractère inséparable de ces deux phases.^{3,11,12}

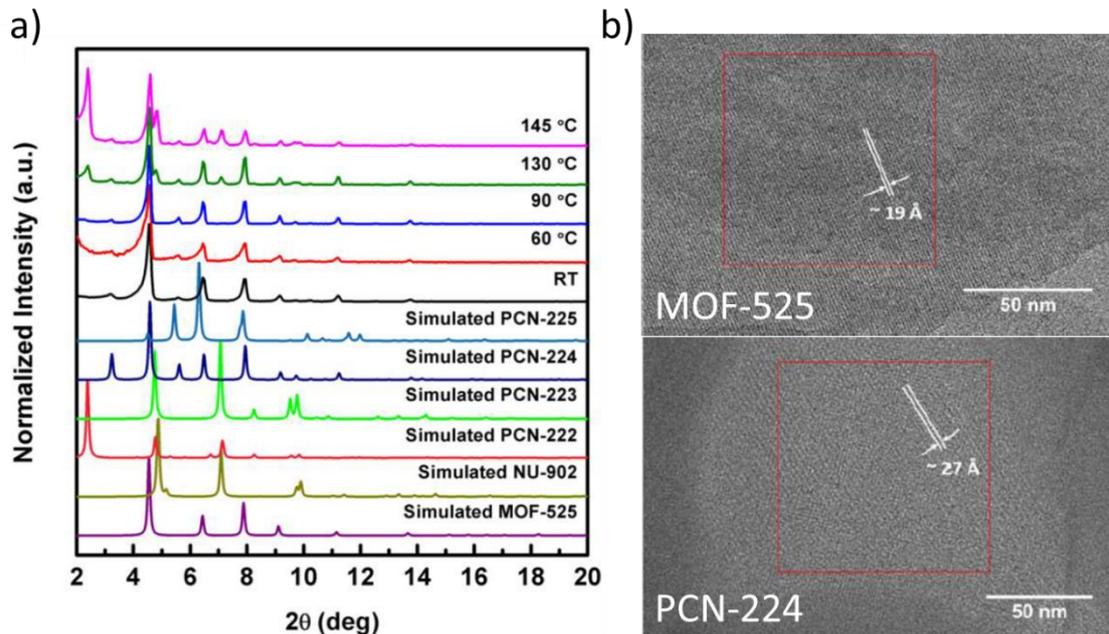


Figure 4.2 a) Diffractogrammes des rayons X sur poudre simulés des six Zr_6 -TCPP-MOFs et leur évolution en fonction de la température ; b) Images de microscopie électronique à transmission à haute résolution d’un échantillon présentant un mélange de phase MOF-525/PCN-224. Les figures sont adaptées de la référence.¹³

La synthèse des MOF nécessite la présence d’un modérateur de croissance cristalline pour contrôler la cristallisation et la nature de la phase obtenue. Ces modérateurs sont souvent des monoacides carboxyliques dont le rôle est de se coordonner aux nœuds de zirconium afin de rentrer en compétition avec la coordination des ligands et ainsi limiter leur agencement. Shaikh *et al.* ont montré en 2019 que la nature des phases Zr_6 -TCPP-MOFs obtenues dépend du pKa, de la taille et de la quantité de ces modérateurs.¹⁵ Les paramètres de synthèse ont été maintenus constants – $ZrCl_4$ comme sel de zirconium, synthèse à 120 °C – exceptée la nature du modérateur qui a été choisie pour varier les trois éléments cités. Ils ont ainsi utilisé trois familles de modérateurs différents :

- des petits acides carboxyliques aliphatiques, par exemple : acide acétique, acide formique.
- des acides carboxyliques à chaînes longues, par exemple : acide hexanoïque, acide décanoïque.
- des acides carboxyliques aromatiques, par exemple : acide benzoïque, acide 4-methoxybenzoïque.

Ils ont observé que les MOF-545, PCN-223 et MOF-525 sont les trois phases les plus souvent trouvées dans leur échantillonnage, et ont montré que plus le pKa du modérateur est faible (acide formique, acide difluoroacétique) ou plus le ratio de quantité modérateur/TCPP est élevé, plus la synthèse de la phase MOF-545 est favorisée. Les chercheurs se sont servis de ces données pour montrer que le MOF-545 est

la phase thermodynamique. En effet, lorsque le modérateur est très acide, il décale l'équilibre acido-basique de la porphyrine vers la forme acide du ligand TCPP. De plus, s'il est présent en grande quantité, il est favorisé autour des sites de prénucléation des Zr_6 -TCPP-MOFs (*i.e.* les oxoclusters de zirconium) empêchant ceux-ci de grandir et d'atteindre la taille critique de nucléation. Par conséquent, les clusters inorganiques les moins stables se redispersent en solution, alors que les plus stables permettent de former les MOFs. Cette sélectivité drastique au niveau de prénucléation permet ainsi la formation des phases de MOFs les plus stables. Ces conditions favorisent donc la formation de la phase thermodynamique MOF-545. L'utilisation de modérateur ayant une acidité plus faible, comme l'acide acétique ou l'acide propionique, entraîne la formation de la phase PCN-223. Des acides encore plus faibles, comme l'acide décanoïque ou l'acide benzoïque, favorisent la formation du MOF-525. Ces observations leur ont également permis de conclure, en parallèle des travaux de Gong *et al.*,¹³ que le MOF-525 est un produit cinétique de synthèse. Ils ont d'ailleurs fait remarquer qu'à cause de sa topologie cubique, la structure du MOF-525 impose aux macrocycles des porphyrines d'être coplanaires avec les groupements carboxyphényl qui leur sont attachés, ce qui représente une pénalité énergétique à la formation de cette phase. Cette distorsion n'est pas présente dans les structures hexagonales des MOF-545 et PCN-223. Ces résultats font écho à ceux obtenus par Kelty *et al.* 3 ans auparavant.¹⁴ En effet, ces auteurs avaient effectué une étude systématique (254 réactions analysées par programme informatique) de quatre paramètres de synthèse des Zr_6 -TCPP-MOFs (solvant, température, nature de la source de zirconium et nature du modérateur). Ils avaient montré dans un premier temps que la synthèse à basse température favorise la phase MOF-525, concluant également qu'il s'agissait d'un produit cinétique. Dans un second temps, ils avaient trouvé qu'un modérateur de pKa élevé produit en général cette phase, alors que l'utilisation d'acides plus forts comme l'acide dichloroacétique produit le MOF-545 et dans une moindre mesure le PCN-223. Ils avaient également avancé l'effet de la concentration du modérateur, prévenant qu'une trop grande variation peut amener à des changements de phases, alors que des variations subtiles changent la taille des cristaux. Enfin, l'effet du sel de zirconium avait été scruté, montrant que la formation du MOF-525 est favorisée par le $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ alors que le ZrCl_4 favorise plutôt la formation des MOFs hexagonaux.

Récemment, Koschnick *et al.* ont publié une étude concernant ce paramètre de synthèse¹⁸ en comparant trois sources de zirconium : le ZrCl_4 , le $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ et des clusters de $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{PhCOO})_{12}$ (Zr_6) présynthétisés. Ces derniers, que nous avons évoqués à la fin du chapitre 3, sont souvent utilisés notamment pour la synthèse de Zr_6 -MOFs à température ambiante.^{13,19–22} Les auteurs ont étudié en particulier la synthèse des MOF-525, PCN-224 et le PCN-221. Le PCN-221 n'a pour l'instant pas été cité dans cette thèse, puisque ce n'est pas un Zr_6 -TCPP-MOF mais un Zr_8 -TCPP-MOF dont les nœuds de zirconium sont Zr_8O_6 et dont la structure est similaire à celle du MOF-525 (**Figure 4.3a**).²³ Les diagrammes de diffraction des rayons X montrent que la nature de la source de zirconium ne change ni la cristallinité, ni la nature des MOFs obtenus (**Figure 4.3b**). Les auteurs ont cependant fait remarquer que ces trois MOFs possèdent des diffractogrammes très similaires, ce qui limite leur comparaison. Ils se sont donc tournés vers l'analyse de la fonction de distribution de paires (PDF) pour découvrir qu'en réalité le PCN-221 n'est pas un Zr_8 -TCPP-MOF, mais plutôt un mélange de phase entre le MOF-525 et le PCN-224. En effet, les analyses PDF ont montré que le cluster supposé du Zr_8O_6 est la résultante d'une moyenne de différentes orientations de clusters Zr_6 associés au MOF-525 et PCN-224. Ils ont donc conclu qu'il valait mieux désigner le PCN-221 par *d*PCN-224, le *d* signifiant « désordonné ».

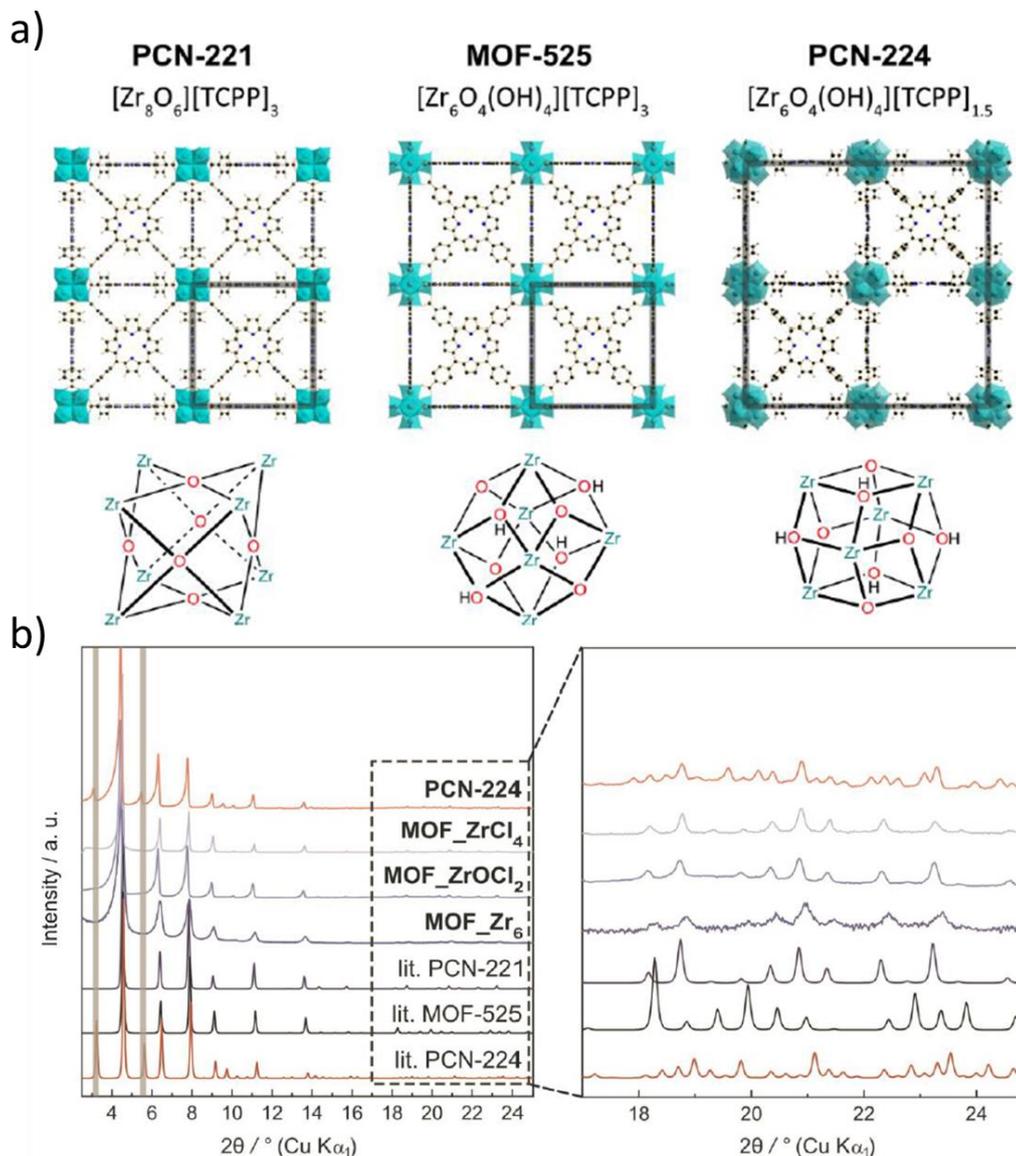


Figure 4.3 a) Structures des PCN-221, MOF-525 et PCN-224 et de leur cluster de Zr_6 ; b) Diffractogrammes des rayons X sur poudre simulés des PCN-221, MOF-525 et PCN-224 et des Zr_x -TCPP-MOFs ($x = 6, 8$) obtenus avec les trois sources de zirconium. Figures adaptées de la référence.¹⁸

Un dernier paramètre sous-estimé, pourtant primordial dans la synthèse des Zr_6 -TCPP-MOFs, est la fonctionnalisation de la porphyrine. *A priori*, la synthèse d'un MOF métallé se fait en utilisant des porphyrines déjà fonctionnalisées. Nous avons d'ailleurs montré au chapitre 3 que la structure électronique des orbitales frontières de la porphyrine ne dépend pas de la présence de groupements carboxylates, ni de la métallation. Cependant, dans de nombreuses publications, le MOF non-métallé est dans un premier temps synthétisé, puis une métallation post-synthèse – qui consiste à immerger le solide dans une solution de sel du métal désiré – est effectuée.^{11,12,16,17,24} Les auteurs justifient cette étape supplémentaire de synthèse en expliquant qu'ils n'obtiennent pas de phase pure lorsqu'ils utilisent les porphyrines déjà métallées. Cette technique de métallation post-synthèse est principalement utilisée dans le cas du fer. Par exemple, Hod *et al.*, ont immergé le MOF-525 dans une solution de chlorure de fer (III) dans le DMF et ont chauffé à 80 °C pendant 24 h pour obtenir le MOF-525-Fe.¹¹ Fidalgo-Marijuan *et al.* ont montré que la porphyrine au fer (III) peut s'auto-assembler pour former un polymère

chiral de coordination à deux dimensions.²⁵ Nous pouvons donc postuler que c'est ce comportement qui modifie les phases obtenues en synthèse directe et motive l'utilisation de la métallation post-synthèse. Cette méthode, en plus d'être fastidieuse puisqu'elle implique une étape supplémentaire de synthèse et de lavage, n'assure pas une métallation complète du MOF et peut entraîner la formation de nanoparticules métalliques, dont la présence pourrait être gênante lors d'expériences catalytiques.

Ainsi, les paramètres de synthèse des Zr_6 -TCPP-MOFs (température de synthèse, nature et quantité de modérateur, métallation de la porphyrine) peuvent varier sur une grande gamme. Différents auteurs ont montré que le MOF-545 est une phase thermodynamique alors que les MOF-525 et PCN-224 sont des phases cinétiques. De plus, la proximité structurale de ces deux dernières les rend inséparables en synthèse, et difficile à différencier en caractérisations.

2. Synthèse des Zr_6 -TCPP-M et $PW_{12}@Zr_6$ -TCPP-M ($M = \emptyset, Fe$)

Le procédé que nous avons utilisé pour synthétiser le mélange de phase MOF-525/PCN-224 est adapté à partir de plusieurs références (**Protocole 4.1**).^{13,19,21,22} Nous avons préparé, dans un premier temps, les clusters Zr_6 en solution en incubant à 130 °C une solution de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, d'acide acétique et de DMF. L'acide acétique a été choisi parmi plusieurs autres modérateurs – acide benzoïque, acide dichloroacétique – car il nous a permis d'obtenir la phase désirée. Dans un second temps, les porphyrines TCPP et Fe^{III} CITCPP ont été ajoutées et la solution a été agitée à température ambiante pendant une semaine (**Figure 4.4**). A l'issue de cette étape, une poudre microcristalline a été récoltée et lavée avec une solution acide pour éliminer les traces de ZrO_2 détectables en DRX par un signal à 27-28 °. Puis, le solvant a été échangé avec de l'acétone et le solide séché à l'étuve. Pour les analyses de PDF et ssNMR, une dernière étape d'activation au CO_2 supercritique a été effectuée. Nous utilisons la notation proposée par Gong *et al.*,¹³ à savoir Zr_6 -TCPP-T et Zr_6 -TCPP-Fe-T avec T la température de synthèse.

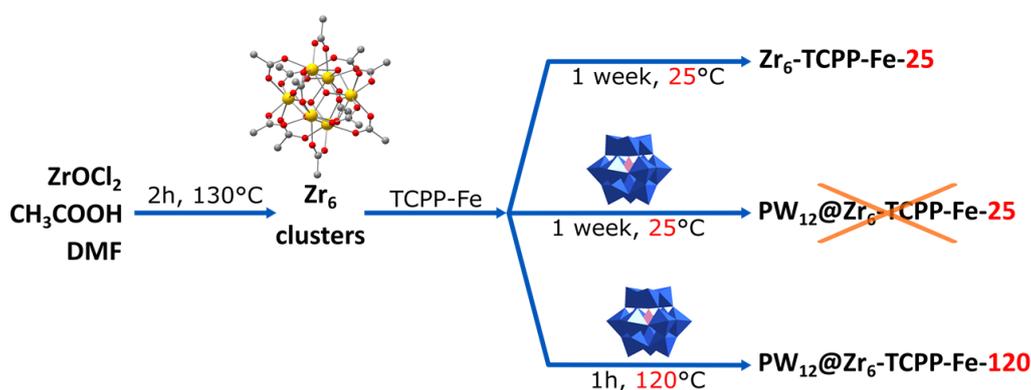


Figure 4.4 Procédés de synthèses pour les Zr_6 -TCPP-Fe-25 et $PW_{12}@Zr_6$ -TCPP-Fe-120. Les synthèses sont similaires pour les versions non métallées.

L'immobilisation du PW_{12} dans le mélange de phase MOF-525/PCN-224 ne pouvait se faire par imprégnation post-synthèse, compte-tenu de la taille des fenêtres des pores des MOFs. Par conséquent, nous avons dû adopter la méthode d'encapsulation présentée au premier chapitre, qui consiste à ajouter le sel $TBA_3PW_{12}O_{40}$ (TBA = tetrabutylammonium) dans le milieu de synthèse. La synthèse à température ambiante n'a pas permis d'immobiliser le POM dans le MOF. Après des tests à plusieurs

températures (65 °C, 100 °C et 120 °C) nous avons trouvé que l'augmentation de la température de synthèse à 120 °C est essentielle à la formation des POM@MOF, que nous avons donc nommés PW₁₂@Zr₆-TCPP-M-120 (**Protocole 4.2**). Cette variation nous a permis de réduire le temps de synthèse à 1 h. A l'issue de cette étape, une poudre microcristalline a été récoltée et le même lavage acide que pour la version sans POM a été utilisé. Nous avons trouvé qu'un lavage intermédiaire avec l'acétonitrile est nécessaire pour éliminer toute trace de POM physisorbé à la surface du MOF.

Les matériaux obtenus se sont avérés extrêmement sensibles à l'air, et une amorphisation rapide a été observée sur les diffractogrammes de diffraction des rayons X s'ils n'étaient pas conservés à l'abri de l'humidité dans des dessiccateurs.

3. Caractérisations

Nous l'avons évoqué précédemment, la caractérisation de matériaux composites comme les POM@MOF est essentielle pour la compréhension de leur structure et des différents rôles que jouent les composants dans les applications catalytiques que nous envisageons. La résolution structurale des matériaux traités dans ce chapitre a lieu à trois niveaux de complexité :

- au premier niveau, les analyses fondamentales de la chimie des matériaux : diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge, adsorption d'azote, analyses élémentaires.
- au second niveau, la PDF différentielle pour discriminer le mélange de phases MOF-525/PCN-224 et prouver l'intégrité structurale du POM.
- au troisième niveau, un modèle théorique du POM@MOF supporté par des analyses de RMN à l'état solide.

3.1. Analyses DRX, IR et BET

L'analyse par diffraction des rayons X sur poudre, présentée à la **Figure 4.5a**, montre que les quatre matériaux synthétisés présentent le même diffractogramme des rayons X, qui peut s'apparenter à la fois au PCN-224 et au MOF-525. En particulier, nous pouvons voir que les pics à 3 ° et 5.5 °, propres au PCN-224, peuvent être observés avec différentes intensités suivant les matériaux. De plus, au cours de nos synthèses, nous avons vu que l'intensité de ces pics variait suivant les lots synthétisés dans les mêmes conditions. Nous avons donc conclu qu'il y avait un mélange de phases MOF-525/PCN-224, inséparables dans nos conditions de synthèses. La nature des matériaux sans POM est en accord avec les résultats obtenus par Gong *et al.*¹³ En effet, la synthèse à température ambiante amène bien aux produits cinétiques de réaction, c'est-à-dire les MOF-525 et PCN-224. De manière intéressante, alors que l'augmentation de la température de synthèse à 120 °C a produit la phase thermodynamique MOF-545 pour ces auteurs, nous avons découvert que la présence du POM a un effet structurant dirigeant le produit de synthèse à haute température vers les phases cinétiques MOF-525/PCN-224. De plus, alors que différents auteurs utilisent la voie de métallation post-synthèse pour le fer, nous avons montré pour la première fois que la synthèse à température ambiante permet de produire le MOF métallé au fer par synthèse directe.

La présence du POM a été confirmée par spectroscopie infrarouge (**Figure 4.5b**). En effet, les spectres des PW₁₂@Zr₆-TCPP-Fe-120 et PW₁₂@Zr₆-TCPP-120 présentent quatre bandes supplémentaires par rapport à leurs homologues sans POM à 1077, 972, 892 et 797 cm⁻¹. Une rapide comparaison avec le spectre du précurseur TBA₃PW₁₂O₄₀ permet de confirmer la nature de ces signaux additionnels, qui correspondent respectivement aux modes de vibrations ν(P-O), ν(W=O) terminaux,

$\nu(W-O_b-W)$ entre les octaèdres partageant un sommet et $\nu(W-O_a-W)$ entre les octaèdres partageant une arête.^{26,27} Il est à noter qu'aucun signal du TBA, entre 2800 et 3000 cm^{-1} sur la courbe en noir, n'est observable dans les matériaux composites, justifiant de l'insertion du POM sans ses contre-cations dans la matrice du MOF. Le postulat est fait que la charge des POMs est compensée par des défaut de ligands, nous verrons notamment cela plus bas grâce aux analyses élémentaires.

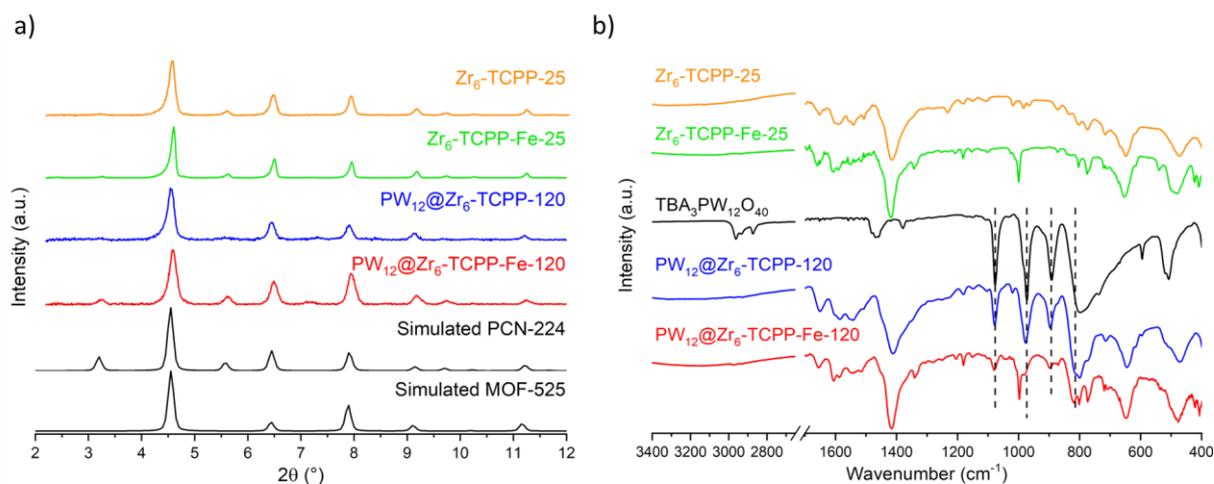


Figure 4.5 a) Diagrammes de diffraction des rayons X pour les Zr_6 -TCPP-M-T ($M = \emptyset, Fe$ et $T = 25, 120$) et leurs versions avec PW_{12} comparés aux diffractogrammes simulés des PCN-224 et MOF-525 ; b) Spectres infrarouge des matériaux comparés au spectre du $TBA_3PW_{12}O_{40}$. Les traits pointillés en noir correspondent aux vibrations attribuées au POM à 1077, 972, 892 et 797 cm^{-1} .

La présence du POM a un effet structurant sur la phase cristalline obtenue puisqu'elle permet d'obtenir la phase cinétique dans des conditions d'obtention du produit thermodynamique, mais elle empêche aussi tout mélange de phases grâce aux porphyrines au fer. Pour observer cet effet du POM plus en détail, nous avons effectué une étude semi-quantitative qui a consisté en l'addition incrémentée de POM (0, 3, 8, 18, 30 et 50 mg) dans un lot de $PW_{12}@Zr_6$ -TCPP-Fe-120 et un lot de $PW_{12}@Zr_6$ -TCPP-120, tout en gardant les autres paramètres de synthèse fixes.

Le premier élément que nous observons sur les diffractogrammes des $PW_{12}@Zr_6$ -TCPP-Fe-120 à taux variable de POM (**Figure 4.6a**) est que l'absence du polyanion à haute température conduit effectivement à un mélange de phases cinétiques et thermodynamique, qui peut être dû à deux effets cités plus haut : la difficulté de synthétiser des Zr_6 -TCPP-MOFs au fer lorsque la porphyrine est déjà métallée, et la nature thermodynamique de la phase MOF-545. Le plus petit ajout de POM a mené à la formation d'une phase purement cinétique, puisque les pics du MOF-545 ont complètement disparu dès l'ajout de 3 mg de POM sur la courbe en rouge. Tous les diffractogrammes obtenus pour des quantités supérieures de POM sont similaires, bien qu'une légère perte de cristallinité soit à noter pour les échantillons à 30 et 50 mg de POM. Il est intéressant de noter que lorsque la même expérience a été effectuée pour le $PW_{12}@Zr_6$ -TCPP-120 des résultats moins discriminants ont été obtenus (**Figure 4.6b**). En effet, nous avons observé que sans POM, la phase majoritaire est la phase cinétique. Nous avons attribué cette orientation au choix de nos autres paramètres de synthèse, en particulier le modérateur, puisqu'un mélange de phase avec le MOF-545 a été notamment obtenu lors de l'utilisation d'acide dichloroacétique dont le pKa est plus faible. Cela nous a permis de conclure que l'effet observé pour le Zr_6 -TCPP-Fe-120 est principalement dû au fer de la porphyrine, et qu'il y a une interaction particulière

entre le POM et cette dernière. Cette observation a été confirmée par l'ajout de petites quantités de POM (3, 8 et 18 mg) dans le milieu de synthèse des PW₁₂@Zr₆-TCPP-120, puisque cela a produit un effet différent de celui observé pour leurs homologues métallés : un mélange de phases thermodynamiques et cinétiques a été observé. Enfin, une plus grande quantité de POM (30, 50 mg) a permis d'obtenir uniquement la phase cinétique. Nous avons donc déterminé que l'effet structurant du POM est beaucoup moins important dans le cas du PW₁₂@Zr₆-TCPP-120 que dans celui du PW₁₂@Zr₆-TCPP-Fe-120, du fait de cette interaction particulière entre le POM et la porphyrine au fer.

L'influence de la quantité relative de POM ajouté sur les spectres infrarouges (**Figure 4.6cd**) a été étudiée. Comme à la **Figure 4.5b** les bandes caractéristiques du POM à 1077, 972, 892 et 797 cm⁻¹ indiquées par des lignes brisées noires sont présentes dans tous les spectres où la quantité de POM est supérieure à zéro, et changent d'intensité en fonction de la quantité de polyanion ajouté. Nous avons mesuré l'intensité relative entre la bande à 1077 cm⁻¹ du POM, attribuée aux vibrations P-O (notée A) et celle à 1180 cm⁻¹ généralement attribuée aux vibrations ν_{C-C} et ν_{C-N} typiques du MOF (notée B) pour le PW₁₂@Zr₆-TCPP-Fe-MOF, et entre les bandes à 972 cm⁻¹, attribuée aux vibrations W=O (POM) et 1020 cm⁻¹ (MOF) pour le PW₁₂@Zr₆-TCPP-MOF. Ces bandes spécifiques ont été choisies pour leur proximité en énergie ainsi que leur absence totale de recouvrement à ces nombres d'ondes. Les figures **Figure 4.5ef** représentent les évolutions de cette intensité relative en fonction de la quantité de POM ajoutée. L'augmentation de l'intensité des bandes du POM est linéaire avec la quantité de celui-ci, et la quantité maximale de PW₁₂ encapsulé dans les MOFs semble être atteinte à partir de 30 mg de POM dans les deux cas, ce qui correspond à un rapport molaire PW₁₂/Zr de 0.05.

Comme dans le cas du (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67 du chapitre 2, la combinaison de l'EDS et des analyses élémentaires a permis d'estimer une formule brute des PW₁₂@Zr₆-TCPP-120 : Zr₆O₄(OH)₄(OH)_{2.5}(H₂O)_{2.5}(C₄₈H₂₆O₈N₄)₂(PW₁₂O₄₀)_{0.5}(DMF)₃(H₂O)₂₆ et PW₁₂@Zr₆-TCPP-Fe-120 : Zr₆O₄(OH)₄(OH)_{3.96}(H₂O)_{3.96}(C₄₈H₂₄O₈N₄FeCl)_{1.8}(PW₁₂O₄₀)_{0.28}(H₂O)₃₀. Les analyses élémentaires ont d'ailleurs montré un déficit de ligands dans les deux cas, qui est une conséquence d'un côté de l'immobilisation du POM négativement chargé, et de l'autre, de la présence de PCN-224 possédant moitié moins de ligands que le MOF-525. La quantité de POM a été estimée à un POM toutes les deux unités Zr₆ pour le PW₁₂@Zr₆-TCPP-120, et à un POM toutes les quatre unités Zr₆ pour le PW₁₂@Zr₆-TCPP-Fe-120.

La présence de POM a également été détectée par RMN ³¹P à l'état solide (**Figure 4.S1 en annexe**). Les spectres RMN ³¹P CP MAS présentent une seule résonance à -15.1 ppm pour le PW₁₂@Zr₆-TCPP-Fe-120 et -15.9 ppm pour son homologue non-métallé. Ces déplacements chimiques très proches correspondent au signal attendu pour le POM PW₁₂,²⁸ indiquant que le POM n'a subi aucune modification chimique. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Salomon *et al.*²⁹ ainsi que ceux que nous avons nous-mêmes obtenu pour le projet présenté au chapitre 2.³⁰

Nous avons également effectué les analyses des isothermes d'adsorption d'azote (**Figure 4.S2 en annexe**). Des difficultés matérielles n'ont permis d'obtenir les mesures que pour Zr₆-TCPP-Fe-25, PW₁₂@Zr₆-TCPP-120 et PW₁₂@Zr₆-TCPP-Fe-120. La surface spécifique mesurée par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) décroît : 3166 m²/g pour le Zr₆-TCPP-Fe-25, 1194 m²/g pour le PW₁₂@Zr₆-TCPP-120, 441 m²/g pour le PW₁₂@Zr₆-TCPP-Fe-120. Il est logique d'observer une décroissance de la surface spécifique suite à l'ajout du POM,^{8,29,30} cependant les valeurs obtenues ne sont pas tout à fait cohérentes. Notamment, nous n'avons pas d'explication au fait que la surface spécifique du PW₁₂@Zr₆-TCPP-Fe-120 soit plus faible que celle du PW₁₂@Zr₆-TCPP-120, alors que

nous avons déterminé qu'il y avait plus de POM dans ce dernier. De nouvelles mesures devraient être effectuées pour préciser ces résultats.

A la fin du premier niveau de caractérisation, nous avons une bonne idée de la structure générale des Zr_6 -TCPP-MOFs et $PW_{12}@Zr_6$ -TCPP-MOFs synthétisés. Nous avons montré l'effet structurant du POM pour l'obtention des phases cinétiques des MOFs porphyrines. Cependant, malgré la variété des techniques déployées pour analyser ces structures, nous n'avons pas de preuves suffisamment avancées qui nous permettraient de construire un modèle structural des composites synthétisés. De plus, le mélange de phase MOF-525/PCN-224, bien qu'établi dans la littérature, n'est pas bien discriminé par nos méthodes. Comme précédemment, nous nous sommes alors tournés vers la fonction de distribution de paires (PDF) et plus particulièrement vers la méthode de la PDF différentielle (d-PDF).

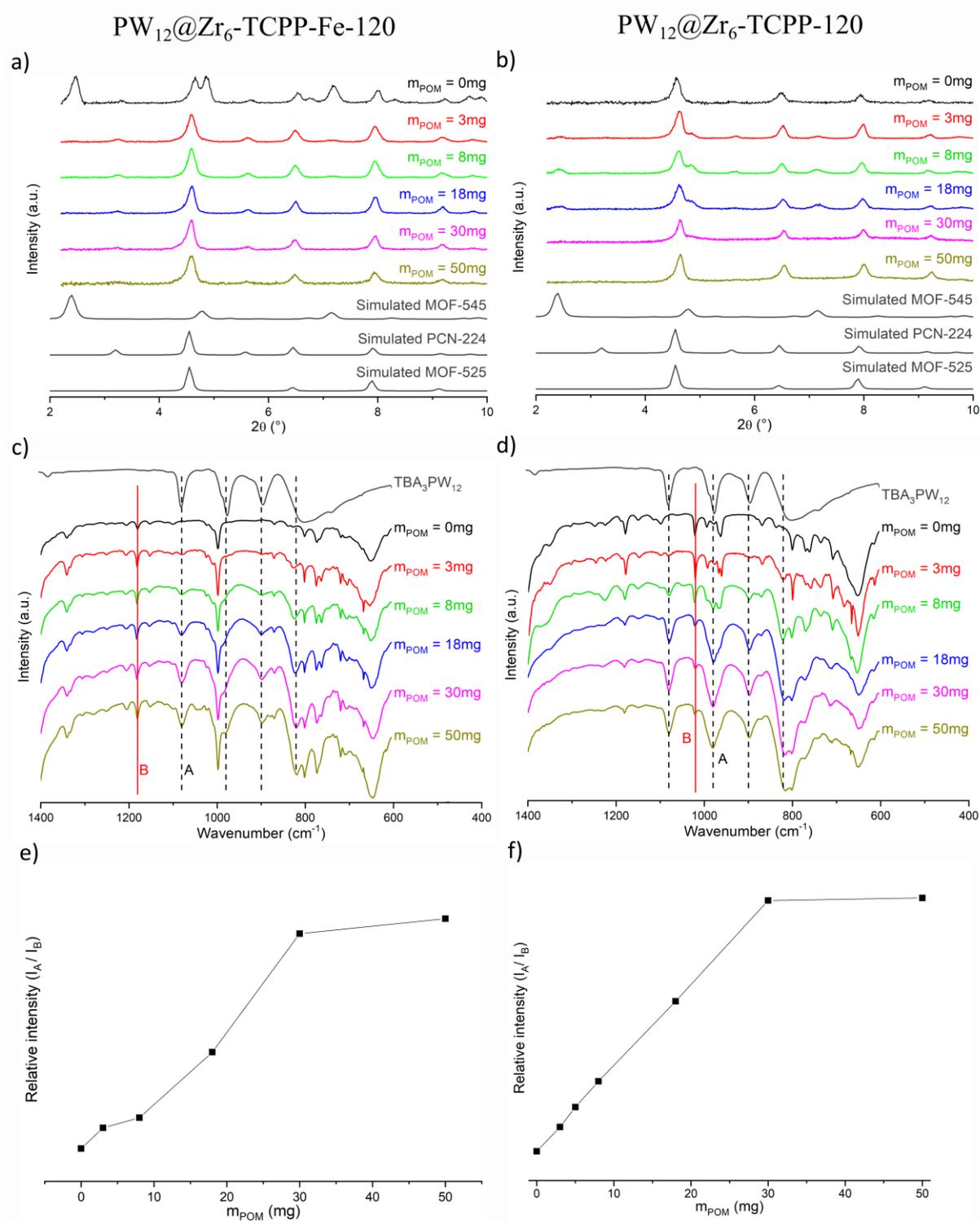


Figure 4.6 Impact de la quantité de PW_{12} ajouté dans le milieu de synthèse des $PW_{12}@Zr_6$ -TCPP-Fe-120 (colonne de gauche) et $PW_{12}@Zr_6$ -TCPP-120 (colonne de droite) sur leur a,b) DRX et c,d) spectres infrarouge. Sur ces derniers, les signaux indiqués en pointillé noir correspondent aux bandes caractéristiques du PW_{12} alors que le signal indiqué par une ligne rouge indique une bande caractéristique du MOF ; e,f) Evolution du rapport de l'intensité des bandes A et B attribuées respectivement à des vibrations du POM et du MOF en fonction de la quantité de POM.

3.2. Analyses PDF

La méthode PDF effectuée par les collaborateurs (Alex Lemarchand, post-doctorant au CDF, et Capucine Sassoie, maîtresse de conférence au LCMCP), a été utilisée dans ce projet pour deux raisons distinctes. Dans un premier temps, elle nous a servi à différencier les attributs des deux phases cinétiques MOF-525 et PCN-224 que nous avons obtenues sous forme de mélange. Dans un second temps, elle a permis de prouver l'intégrité structurale du POM dans les $PW_{12}@Zr_6$ -TCPP-M-120 ($M = \emptyset, Fe$).

La différenciation entre les phases MOF-525 et PCN-224 avait déjà été effectuée dans la littérature par microscopie par Gong *et al.*¹³ Quant à la PDF, elle n'avait pas encore été employée pour distinguer ces deux phases, puisque la publication de Koschnick *et al.*¹⁸ est sortie quelques mois après la nôtre.² Pour ces analyses, le Zr_6 -TCPP-Fe-25 a été utilisé et sa PDF a été comparée aux PDFs simulées des MOF-525 et PCN-224. Ces derniers ont été optimisés en DFT suivant le **Protocole 2.1** (*cf.* Chapitre 2). L'optimisation préalable des structures s'est avérée primordiale pour une analyse précise de l'ordre atomique local au sein de chacune des structures. En particulier, dans la structure du MOF-525 publiée par Morris *et al.*,³ les variations dans les clusters $Zr_6O_4(OH)_4$, introduites par la présence des groupements hydroxydes, n'ont pas été prises en compte du fait de la méthode de détermination de ces structures (affinement de Rietveld). La **Figure 4.7** montre comment l'ajout et l'optimisation des atomes d'hydrogènes sur l'oxocluster inorganique du MOF-525 publié influence les distances Zr-OH (mesurables par PDF), résultant en une distorsion du cluster. A titre de comparaison, le cluster de l'UiO-67 publié par Øien *et al.*,³¹ dont la structure a été obtenue par diffraction des rayons X sur monocristal, présente également cette distorsion. Afin d'harmoniser les résultats de PDF, la même optimisation a été appliquée à la structure du PCN-224 publié par Feng *et al.*⁵ en tenant bien compte de la distribution des ligands aqua et hydroxydes compensant les lacunes en ligands (*cf.* discussion sur ce point au Chapitre 3).

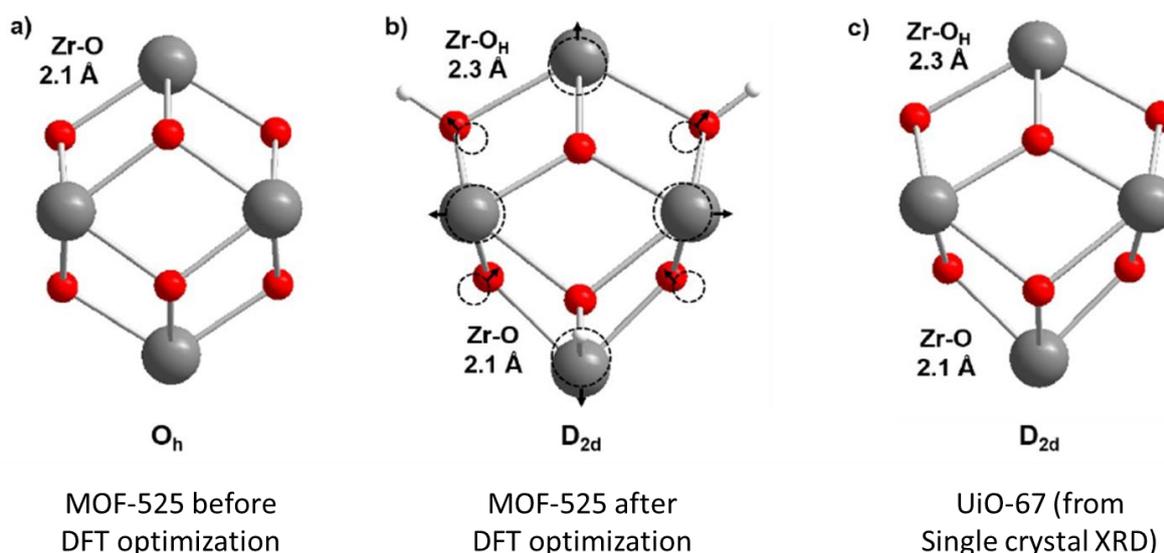


Figure 4.7 Structure des oxoclusters Zr_6 à partir des structures cristallines de a) MOF-525 publiée par Morris *et al.*³ avant optimisation DFT ; b) MOF-525 après optimisation DFT et c) UiO-67 publiée par Øien *et al.*³¹

Pour l'analyse des résultats du Zr_6 -TCPP-Fe-25, nous nous sommes focalisés sur la PDF à courte distance, puisque c'est là qu'apparaît la majorité des différences entre le MOF-525 et le PCN-224. Le

profil PDF du Zr_6 -TCPP-Fe-25 présente des caractéristiques propres aux deux phases cinétiques (**Figure 4.8**). D'un côté, il a des grandes similarités avec le MOF-525 – un pic distinct à 3.1 Å et un pic intense à 5.1 Å – ; d'un autre côté, le signal intense à 4.0 Å et la ressemblance avec le profil du PCN-224 entre 6.5 et 8 Å indiquent que cette dernière est aussi présente. Nous avons donc montré que le Zr_6 -TCPP-Fe-25 est bien un mélange de phase entre le MOF-525 et le PCN-224, et que la PDF est un outil de choix pour caractériser ce mélange. Nous avons tenté d'estimer la quantité relative de chaque phase présente dans les matériaux synthésés. Pour cela, nous comparé qualitativement les trois diagrammes de la figure **Figure 4.8**. L'analyse comparative semble indiquer que la phase MOF-525 est majoritaire. Cette particularité se perçoit en particulier au niveau de l'allure similaire des deux courbes noir et bleu entre 4.4 Å et 5.1 Å, distances caractéristiques des distances Zr-C propres aux ligands ainsi qu'au niveau de la distance Zr-C à 6.3 Å qui est plus courte pour le PCN-224. Une analyse quantitative pourrait être faites en effectuant une combinaison linéaire des deux PDF théoriques du MOF-525 et du PCN-224 à différents taux de MOF-525 et en comparant à chaque taux l'allure de la courbe obtenue avec la PDF expérimentale. Nous avons bien effectué une telle analyse pour ces systèmes qui montre un taux de 20 % de PCN-224 et 80 % de MOF-525 dans le Zr_6 -TCPP-Fe-25, cependant l'analyse a été faite avant optimisation DFT du PCN-224 donc n'est pas comparable aux restes de nos résultats. Nous la donnons en annexe à la **Figure 4.S3** à titre indicatif.

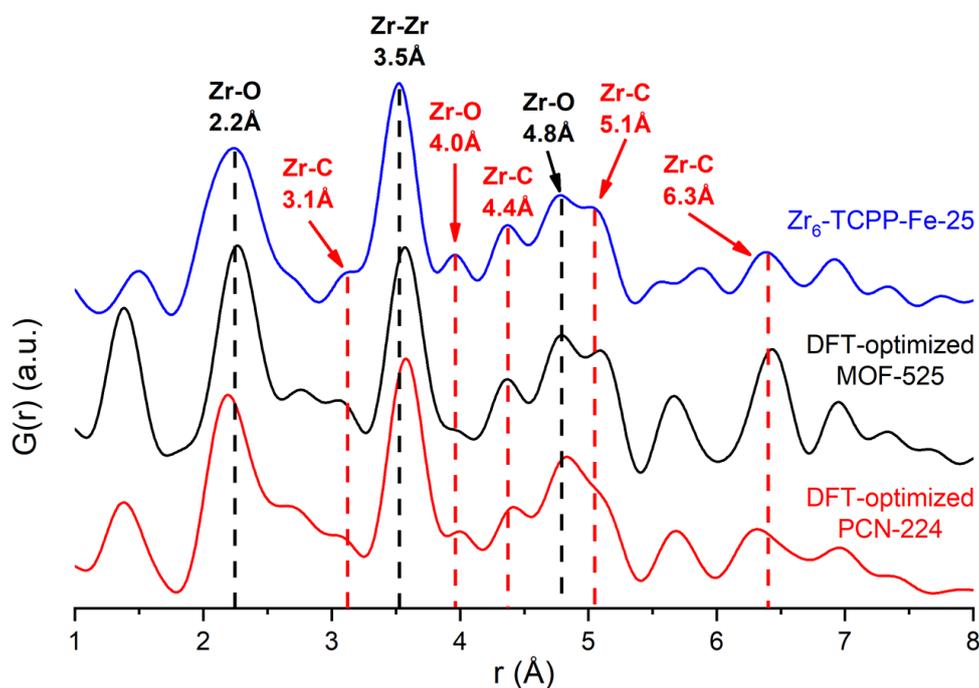


Figure 4.8 Profil PDF expérimental du Zr_6 -TCPP-Fe-25 (bleu) et théorique du MOF-525 optimisé (noir) et du PCN-224 optimisé (rouge). Les lignes pointillées noires correspondent à des distances caractéristiques Zr-O et Zr-Zr du noyau des oxoclusters $Zr_6O_4(OH)_4$, les lignes pointillées rouges correspondent à des distances susceptibles de varier du MOF-525 au PCN-224.

Concernant les POM@MOFs, la PDF différentielle a été acquise avec la même méthode que pour le PW_{12} @UiO-67 (*cf.* Chapitre 2). Les profils PDF expérimentaux du Zr_6 -TCPP-Fe-25 et du PW_{12} @ Zr_6 -TCPP-Fe-120 sur la **Figure 4.9a** sont différents aux courtes distances, indiquant la présence de distances interatomiques supplémentaires. La différence de ces deux signaux (d-PDF en bleu) présente des pics

intenses entre 0 et 8 Å alors qu'aux plus longues distances (> 8 Å) le signal oscille autour de zéro indiquant une absence de corrélation. Ces caractéristiques sont la preuve que le POM n'affecte pas la structure à grande distance de son hôte. Nous avons ensuite comparé, à la **Figure 4.9b**, la PDF théorique du POM isolé (noir)³² avec la d-PDF expérimentale obtenue (bleu). L'affinement supplémentaire effectué sur la structure du POM théorique en pointillé rouge confirme sans ambiguïté son intégrité structurale puisque les deux courbes (rouge et bleu) sont quasi-superposables. Les distances interatomiques mesurées par l'expérience correspondent donc bien au polyoxométallate, et chacune d'elle est attribuée à une distance caractéristique du POM isolé (**Figure 4.9c**). Des résultats similaires ont été obtenus pour les homologues sans fer.

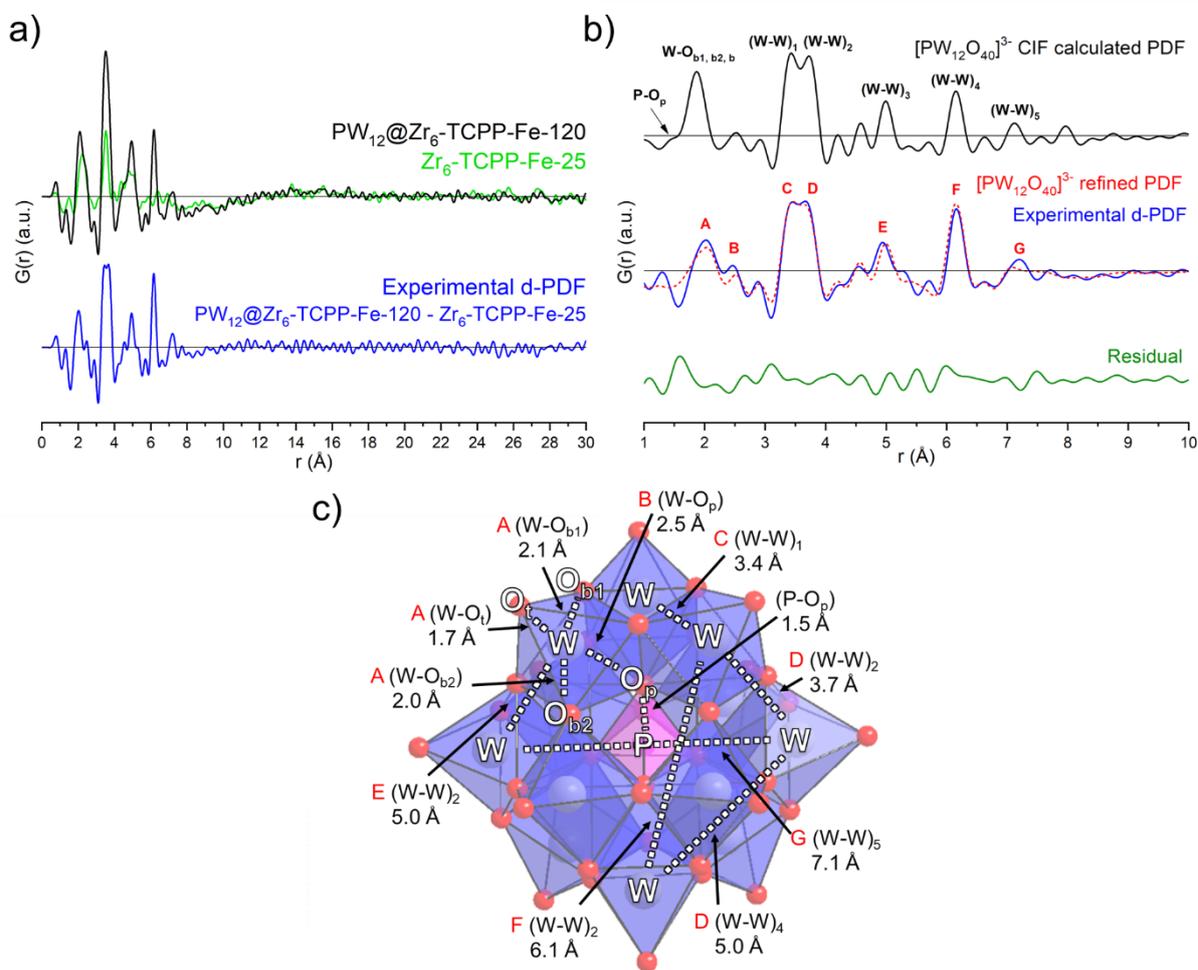


Figure 4.9 a) PDF expérimentale pour le $\text{PW}_{12}@Zr_6\text{-TCPP-Fe-120}$ (noir) et le $Zr_6\text{-TCPP-Fe-25}$ (vert), la courbe en bleu correspond à la soustraction des deux autres ; b) Comparaison entre la PDF calculée d'un $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ isolé (noir) et de la PDF différentielle obtenue pour le $\text{PW}_{12}@Zr_6\text{-TCPP-Fe-120}$ (bleu). Cette dernière est superposée avec la PDF simulée du $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ avec des paramètres d'affinement (pointillés rouges). Les distances indiquées en rouge correspondent en c) aux distances interatomiques à l'intérieur du $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$.

Ces résultats sont en parfait accord avec les analyses effectuées pour le $\text{PW}_{12}@UiO-67$ et sont la preuve de l'intégrité structurale du POM dans sa matrice. Ils sont également la preuve de la puissance de la méthode de PDF différentielle pour une analyse en profondeur des propriétés structurales des POM@MOF. Nous avons cependant à nouveau constaté ici la limite de la d-PDF pour identifier les distances caractéristiques des interactions entre le POM et le MOF, notamment à cause du facteur de

diffusion plus élevée des W que des autres atomes du système, du désordre de localisation du POM et de son faible taux d'occupation, rendant ces interactions indétectables. Nous nous sommes alors tournés vers la construction d'un modèle structural théorique et vers la RMN à l'état solide.

3.3. Spectroscopie RMN solide couplée aux calculs théoriques

La méthodologie employée pour la construction d'une structure théorique ne sera pas détaillée ici, car elle l'a été au chapitre 2.

Comme nous l'avons montré dans le cas du $PW_{12}@UiO-67$, l'utilisation d'un modèle complètement protoné du POM, $H_3PW_{12}O_{40}$, est suffisant pour décrire la structure du système POM@MOF. Nous avons donc utilisé la même structure optimisée du polyacide avec ses protons répartis sur les atomes d'oxygènes pontants. Pour le MOF, nous avons utilisé le MOF-525 étant donné sa nature majoritaire dans les matériaux synthétisés. L'utilisation d'une seule phase a également permis de réduire le coût des calculs. La méthode de recuit simulé couplée à la DFT (SA-DFT) a permis de proposer une structure optimale pour chaque $PW_{12}@Zr_6$ -TCPP-120 et $PW_{12}@Zr_6$ -TCPP-Fe-120 (**Figure 4.10**).

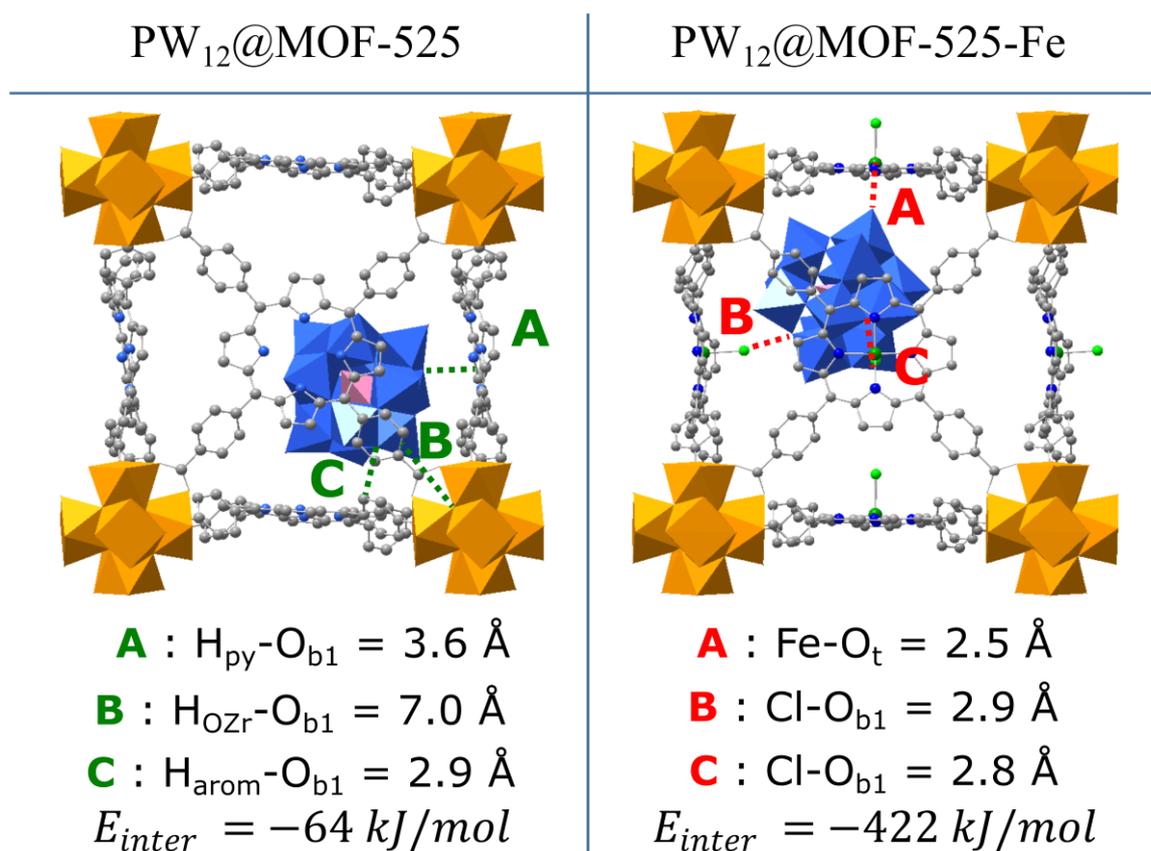


Figure 4.10 Structures théoriques des $PW_{12}@MOF-525$ et $PW_{12}@MOF-525-Fe$ calculées par la méthode SA-DFT. Trois distances caractéristiques ainsi que les énergies d'interactions sont notées sous chaque système.

Dans les deux cas, le POM n'est pas centré au milieu dans la cage cubique, mais plutôt dans un coin à proximité d'un nœud inorganique de zirconium. Il interagit alors avec les trois porphyrines voisines. Pour le $PW_{12}@MOF-525$, l'énergie d'interaction calculée est de -64 kJ/mol , qui peut être attribuée à des liaisons hydrogène entre les oxygènes du POM, et les hydrogènes aromatiques du ligand et du

macrocycle de la porphyrine. Cette interaction est relativement faible par rapport à celle du $PW_{12}@MOF-525-Fe$ calculée à -422 kJ/mol. Celle-ci peut être attribuée, en plus des liaisons hydrogènes trouvées pour l'homologue non-métallé, à une coordination entre les oxygènes du POM et le fer de la porphyrine et des interactions dispersives avec les atomes de chlore (**Figure 4.11a**). En particulier la liaison $Fe-O_t$ calculée à 2.5 Å entre la porphyrine et le POM est similaire en distance à la liaison $Fe-Cl$ de la porphyrine, ce qui a un effet très stabilisant sur le système. Fidalgo-Marijuan *et al.* ont montré que les porphyrines au fer peuvent s'auto-assembler *via* des liaisons entre les carboxylates et le fer.²⁵ Nous voyons ici comment le POM permet d'empêcher cela. Ainsi, cela explique pourquoi nous avons pu obtenir le MOF désiré en synthèse directe avec le POM et la porphyrine métallée au fer, alors que d'autres auteurs ont utilisé la métallation post-synthèse pour obtenir le même résultat.^{11,12,16,17,24}

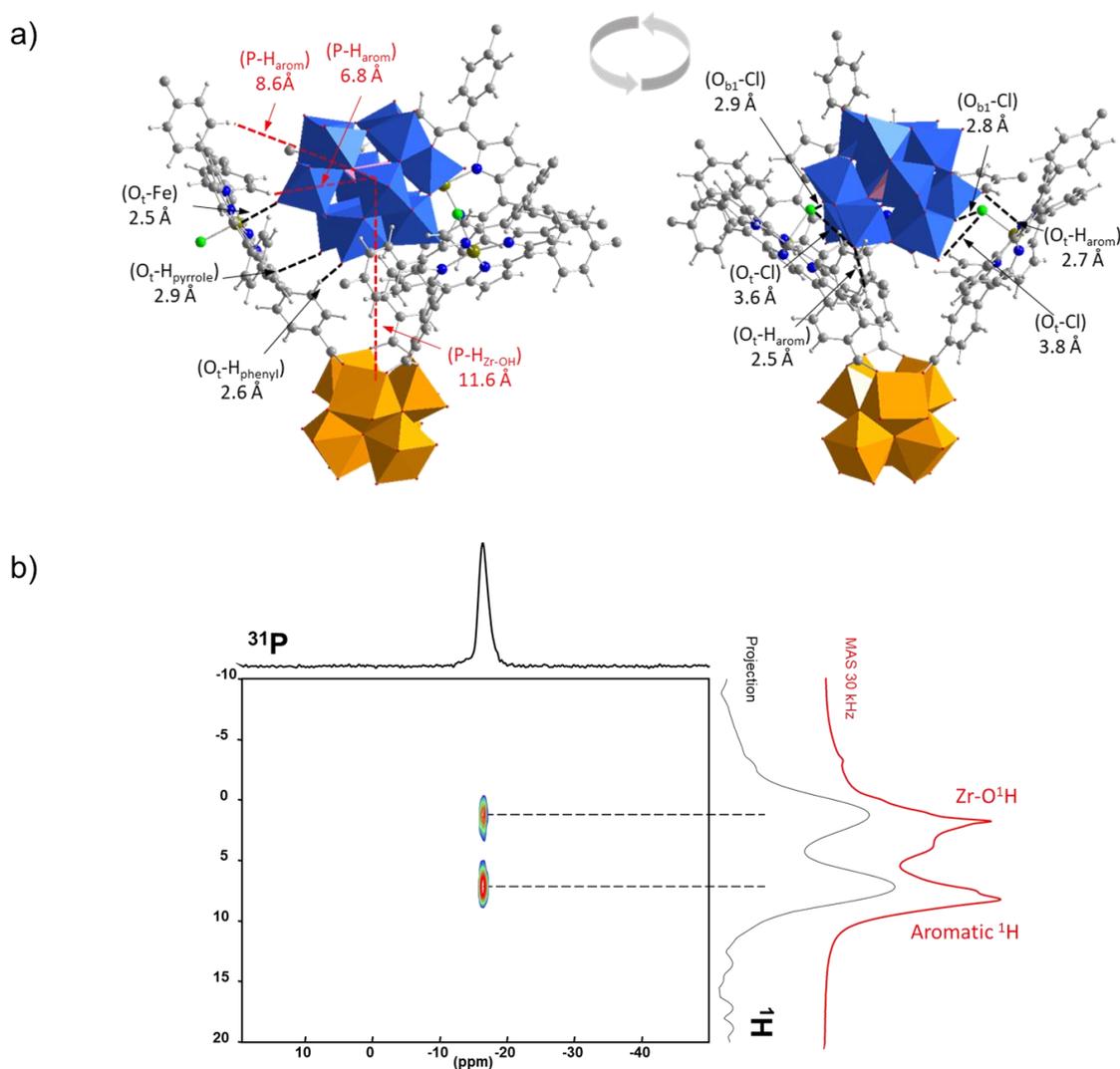


Figure 4.11 a) Interaction du PW_{12} avec le MOF-525-Fe dans la structure calculée par la méthode SA-DFT ; b) $2D$ $^{31}P\{^1H\}$ HETCOR Solid-State NMR CPMAS 10 kHz du $PW_{12}@Zr_6$ -TCPP-120.

Les structures obtenues sont en accord avec les expériences de RMN solide effectuées avec la méthode CPMAS (*cf.* Chapitres 1 & 2). Le spectre RMN 2D a été mesuré sur le $PW_{12}@Zr_6$ -TCPP-120 car la mesure n'a pas pu être effectuée sur le $PW_{12}@Zr_6$ -TCPP-Fe-120 à cause de sa nature paramagnétique (**Figure 4.11b**). Ces expériences montrent des interactions entre les atomes de phosphore du POM à la fois avec les hydrogènes aromatiques de la porphyrine (déplacement 1H à ~ 8 ppm) et les groupements

Zr-OH des clusters de zirconium (déplacement ¹H à ~2 ppm), démontrant ainsi la cohérence entre la structure calculée et les mesures RMN. Il est à noter que, comme au chapitre 2, la structure obtenue a fait l'objet d'une inspection à l'aide de la PDF simulée (**Figure 4.S4 en annexe**). Les mêmes conclusions sont apportées à savoir et que la d-PDF du modèle théorique est très proche de la d-PDF expérimentale aux courtes distances mais qu'aux moyennes et grandes distances il n'y a plus de comparaisons possible. Cela provient à nouveau du fait que les POMs sont désordonnées dans la réalité, et ordonnées dans les cavités du MOF dans les calculs DFT du fait de la périodicité de notre modèle.

L'énergie d'interaction entre le POM et le MOF, particulièrement élevée dans le cas du MOF-525-Fe, pourrait expliquer l'effet structurant beaucoup plus intense du polyanion que dans le cas du MOF non-métallé. Notamment, nous avons montré que l'ajout de la plus petite quantité de POM (3 mg) dans le milieu réactif oriente la synthèse du PW₁₂@Zr₆-TCPP-Fe-120 vers la phase cinétique, alors qu'il en fallait dix fois plus pour le PW₁₂@Zr₆-TCPP-120 pour obtenir le même résultat (**Figure 4.6ab**), ce qui est en accord avec les énergies d'interactions relatives calculées pour ces deux systèmes (**Figure 4.10**).

Ainsi, nous avons à nouveau montré la puissance de nos méthodes de caractérisations pour résoudre la structure de POM@MOFs à l'échelle atomique. Comme dans le cas du (PW₁₂, Cp*Rh)@UiO-67, nous avons atteint un niveau de connaissance élevé de la structure des PW₁₂@Zr₆-TCPP-M-120 (M = Ø, Fe). Les analyses classiques de la chimie des matériaux (IR, DRX) nous ont permis de confirmer le caractère cristallin des composites obtenus, ainsi que de caractériser l'effet structurant du POM. La PDF nous a servi dans un premier temps à discriminer le mélange de phases cinétiques MOF-525/PCN-224 inséparables après la synthèse, puis, dans un second temps, à confirmer l'intégrité structurale du POM. Enfin, la combinaison de calculs DFT et de RMN à l'état solide nous a aidé à construire un modèle théorique des PW₁₂@MOF-525 et PW₁₂@MOF-525-Fe, et ainsi à déterminer pourquoi le POM avait un effet structurant beaucoup plus intense dans le cas du fer que dans celui de son homologue non-métallé. Notre objectif a ensuite été d'étudier les propriétés catalytiques de nos matériaux.

4. Propriétés électrochimiques du PW₁₂@Zr₆-TCPP-Fe-120 : pourquoi les matériaux ne réduisent pas le CO₂ ?

Comme cité au chapitre 3, le MOF-525 a été employé à deux occasions dans la littérature pour la réduction du CO₂. Zhang *et al.* ont montré que le MOF non-métallé réduit le CO₂ en CO et CH₄ dans des conditions photocatalytiques en présence de TEOA.¹² Hod *et al.* ont quant à eux montré que le MOF-525 déposé par électrophorèse sur une électrode de FTO puis métallé au fer réduit le CO₂ en CO dans des conditions électrocatalytiques en présence de trifluoroéthanol (TFE).¹¹

Afin de montrer un possible effet du POM sur la catalyse, nous avons décidé de tester les PW₁₂@Zr₆-TCPP-M-120 (M = Ø, Fe) dans ces deux conditions catalytiques. Nous n'avons pu mettre en évidence de produits de réduction du CO₂ pour aucune des deux catalyses (photo et électro). Nous avons cherché des éléments de réponse au manque de propriétés électrocatalytiques de nos matériaux dans l'analyse électrochimique. Notamment, la voltammétrie cyclique (CV) du PW₁₂@Zr₆-TCPP-Fe-120 a apporté des éléments de réponse à ce comportement. Dans ces expériences, les homologues sans fer Zr₆-TCPP-25 et PW₁₂@Zr₆-TCPP-120 ont servi de témoins.

4.1. Méthodologie

Les expériences d'électrochimie ont été effectuées à température ambiante dans une cellule à simple compartiment comprenant trois électrodes. Un fil de platine a été choisi comme contre électrode. La référence a été une électrode $Ag^+/AgCl$ (KCl saturé) séparée du milieu de réaction par un pont salin. Enfin, les électrodes de travail ayant pour base un carbone vitreux ont toutes été fabriquées de la même façon suivant le **Protocole 4.3**. Pour les expériences en milieu homogène (TCPP et $TBA_3PW_{12}O_{40}$), une concentration de 1 mmol/L des molécules a été utilisée. Pour cette dernière, l'électrode de travail a été l'électrode de carbone vitreux nue préalablement polie. L'électrolyte support a été choisi en accord avec les travaux de Hod *et al.*,¹¹ à savoir du tetrabutylammonium hexafluorophosphate $[TBA][PF_6]$ dans de l'acétonitrile sec commercial, et nous avons trouvé qu'une concentration de 0.1 mol/L est suffisante. Dans le cas du POM, nous avons trouvé que le $[TBA][PF_6]$ ne permet pas de dissoudre le polyanion, et l'électrolyte tetrabutylammonium perchlorate $[TBA][ClO_4]$ a été utilisé en accord avec des travaux antérieurs.^{33,34}

Suivant le protocole de Hod *et al.*, les solutions ont toutes été dégazées par N_2 pendant 20 minutes avant chaque voltammétrie cyclique. Les expériences de voltammétrie cyclique ont toutes été effectuées à une vitesse de balayage de 100 mV/s et ont été enregistrées en régime réducteur à deux gammes de potentiel [0.3 ; -1.25] V et [0.3 ; -2.3] V.

4.2. Caractérisations par voltammétrie cyclique

Les résultats dans des conditions inertes du $PW_{12}@Zr_6$ -TCPP-Fe-120 sont comparés à la **Figure 4.12** aux voltammogrammes de la porphyrine au fer et du POM en solution. Nous pouvons voir que les signatures électrochimiques du PW_{12} ³⁴ et de la $FeTCPP$ ¹¹ sont présentes dans le matériau composite synthétisé, aux mêmes potentiels. Lorsque le balayage couvre seulement les deux premières vagues de réduction du POM jusqu'à -1.25 V (**Figure 4.12a**), les vagues de réduction du POM dans le MOF sont réversibles, et on peut même distinguer la seconde vague de réduction de la porphyrine attribuée à une transformation de Fe^{II} vers Fe^I à -1 V.

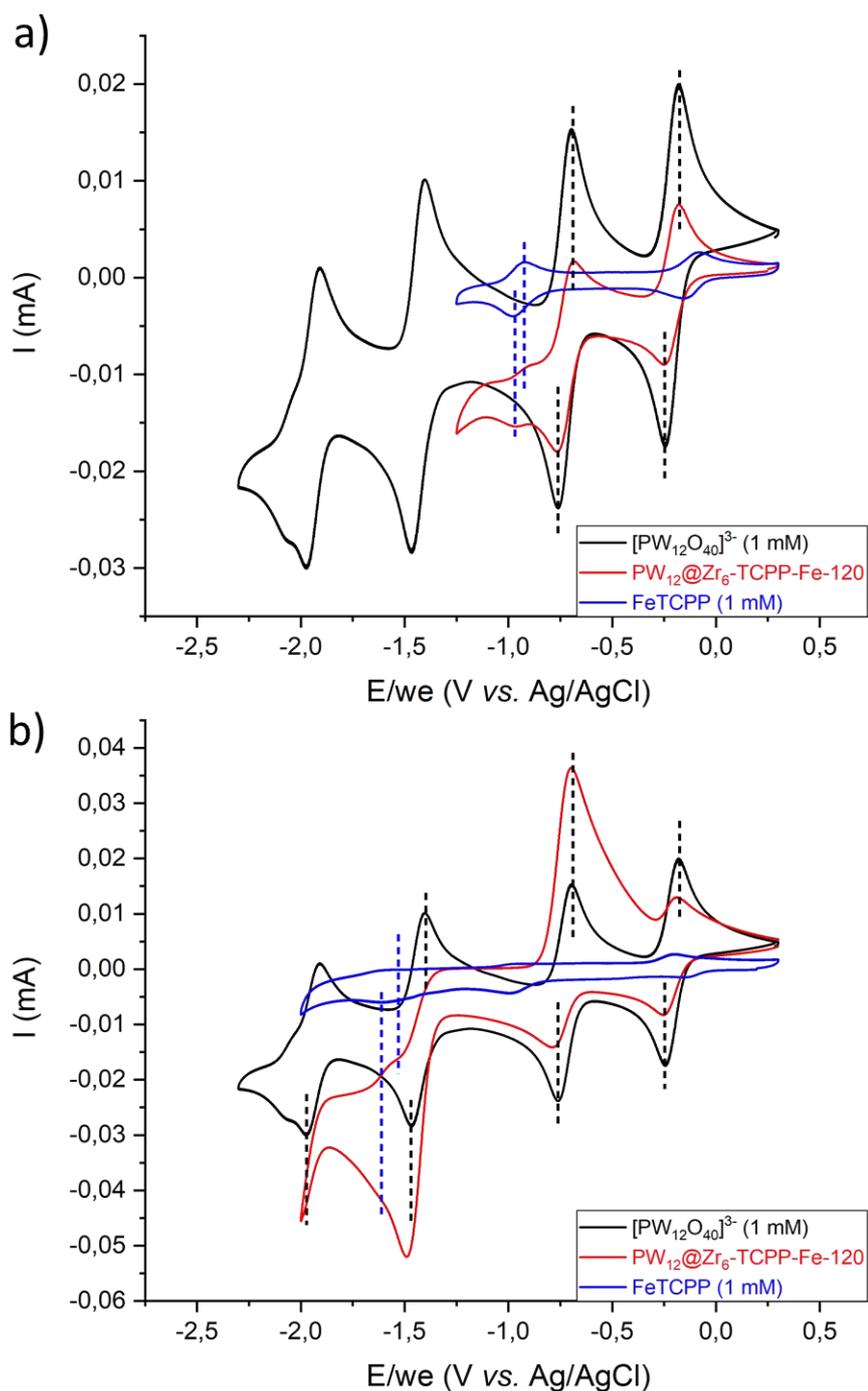


Figure 4.12 CV dans l'acétonitrile d'une solution de $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ à 1 mM entre 0.3 et -2.3 V (noir) et CV dans l'acétonitrile de 50 μ g de $PW_{12}@Zr_6$ -TCPP-Fe-120 déposé sur une électrode de carbone vitreux (rouge) et d'une solution à 1 mM de FeTCPP à deux intervalles : a) [0.3 ; -1.25] V et b) [0.3 ; -2.3] V. Toutes les CV montrées correspondent au second cycle voltammétrique.

Sachant qu'*a priori*, dans le MOF-525 en électrocatalyse, la porphyrine est le catalyseur de la réaction^{11,35} puisqu'elle produit du CO, et que pour effectuer la réduction du CO_2 , elle doit être complètement réduite (*cf.* Chapitre 3), nous avons sondé les propriétés électrochimiques du $PW_{12}@Zr_6$ -TCPP-Fe-120 à des potentiels plus faibles jusqu'à -2 V (**Figure 4.12b**). Dans un premier temps nous

pouvons voir que le potentiel choisi est suffisamment réducteur pour atteindre le Fe^0 , dont la vague de réduction apparaît en pointillé bleu sur la courbe à -1.7 V. Dans un second temps, nous remarquons que le caractère réversible des vagues du POM a disparu. En effet, alors que la première vague de réduction à -0.25 V est bien réversible, la suivante ne l'est plus du tout. En particulier, on observe une réduction non-réversible à -1.5 V, et ce processus semble inversé au retour de potentiel avec l'apparition d'une vague d'oxydation intense à -0.5 V qui n'était pas présente lorsqu'on descendait à des potentiels moins négatifs (**Figure 4.12a**). Des analyses de spectroscopie infrarouge du $PW_{12}@Zr_6$ -TCPP-Fe-120 avant et après les cycles électrochimiques ont montré qu'après ces tests, toutes les bandes du PW_{12} ont disparu et qu'une bande très intense à 835 cm^{-1} , qui pourrait correspondre à la vibration W-O d'un POM réduit est apparue (**Figure 4.13**).³⁶ Des analyses similaires effectuées pour le $PW_{12}@Zr_6$ -TCPP-120 ont donné les mêmes résultats (**Figure 4.S5 en annexe**). Nous pouvons également noter sur ces spectres infrarouges la disparition quasi-complète des bandes du MOF. Nous avons indiqué plus haut que les matériaux synthétisés sont fragiles et sensibles à l'air, il n'est donc pas étonnant de voir que, dans des conditions très réductrices, les POM@MOF s'amorphisent. La quantité de poudre récoltée après les tests n'a cependant pas été suffisante pour effectuer des analyses de diffractions.

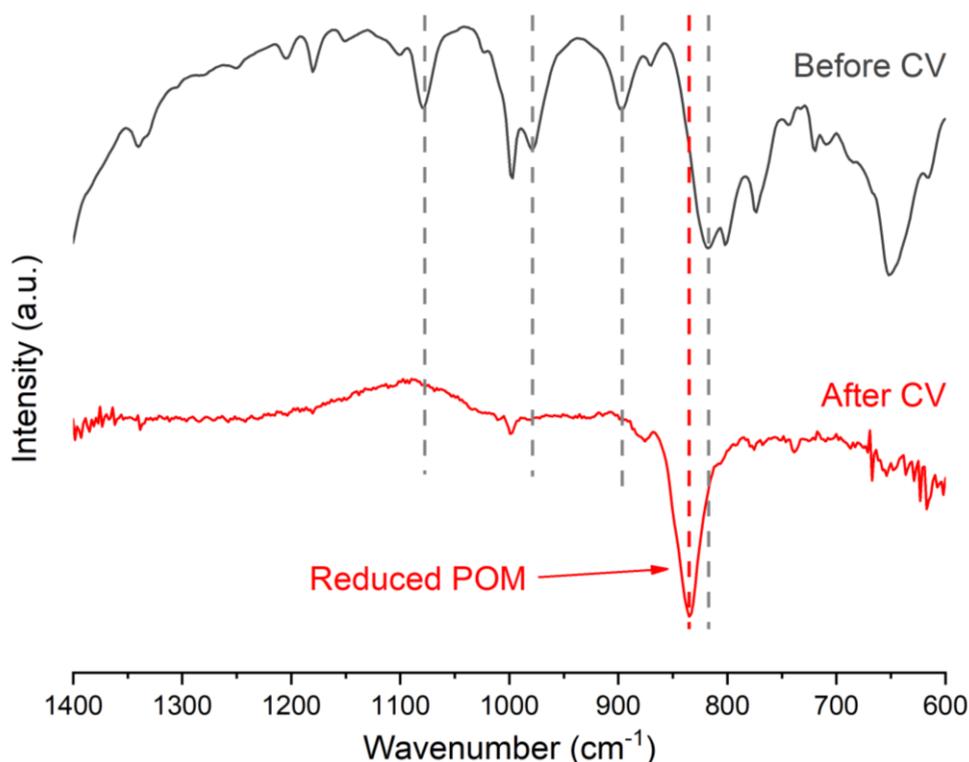


Figure 4.13 Spectres infrarouges du $PW_{12}@Zr_6$ -TCPP-Fe-120 avant et après les CV descendant à -2 V. Les lignes pointillées grisées présentent les 4 bandes caractéristiques du PW_{12} , la ligne pointillée rouge est attribuée à la vibration W-O d'un POM réduit.

Ainsi, le POM semble subir une réduction irréversible quand il est dans le MOF, alors qu'aux mêmes potentiels, ses vagues sont réversibles en solution. De plus, nous avons calculé qu'il y a une interaction forte entre le POM et le MOF et que le polyanion forme une liaison de coordination avec le fer de la porphyrine. Or, nous avons vu au chapitre 3 que dans le MOF-525, c'est celle-ci qui est le centre catalytique. Nous pouvons donc envisager que cette interaction bloque les sites catalytiques. Dans les

conditions d'électroréduction, nous considérons également que le matériaux s'amorphisent, ce qui se répercute dans les spectres infrarouges après ces tests. Nous avons effectué plusieurs autres analyses de voltammétrie cyclique sur les matériaux synthétisés, que nous ne présenterons pas ici car elles n'apportent pas de nouveaux éléments de réponse.

Ainsi, ce projet avait pour objectif d'encapsuler le PW_{12} dans un Zr_6 -TCPP-MOF pour tenter d'observer une amélioration de la réduction du CO_2 , comme nous l'avons vu dans le cas du $(PW_{12}, Cp^*Rh)@UiO-67$. Malheureusement, le matériau synthétisé n'a pas eu les propriétés désirées, puisqu'aucune activité catalytique, tant en photocatalyse qu'en électrocatalyse, n'a été observée. Cependant, la synthèse de ce matériau nous a permis d'étudier les effets des paramètres de synthèse sur la topologie finale des Zr_6 -TCPP-MOFs. En effet, nous avons vu que les effets des paramètres de synthèse sur la structure des MOFs obtenus ne sont pas encore complètement connus dans la littérature. Nous avons trouvé que le PW_{12} a un effet structurant sur la phase cristalline, et que sa présence dans le milieu réactionnel permet de synthétiser les phases cinétiques MOF-525/PCN-224 au lieu de la phase thermodynamique attendue MOF-545. En particulier, l'effet du POM est beaucoup plus important lorsque la porphyrine est métallée au fer que lorsqu'elle n'est pas métallée. Grâce à des calculs théoriques, nous avons identifié que cet effet provient d'une interaction forte entre le POM et les porphyrines, par une coordination entre les atomes d'oxygènes du POM et l'atome métallique. Enfin, des analyses électrochimiques en voltammétrie cyclique nous ont permis de montrer que le POM se réduisait de manière irréversible dans la porphyrine au potentiel où la catalyse devrait avoir lieu. Nous avons donc conclu que cette réduction empêchait l'activité catalytique du matériau composite, telle que publiée par Hod *et al.* en 2015.¹¹

Le contrôle des paramètres de synthèse des Zr_6 -TCPP-MOFs est encore un enjeu d'actualité. Très récemment, des auteurs ont montré qu'il était possible de contrôler l'issue thermodynamique ou cinétique de la phase obtenue par synthèse électrochimique.³⁷ D'autres encore ont utilisé une méthode sonochimique pour obtenir cette sélectivité.³⁸ Ces perspectives ouvrent de nouveaux paramètres à explorer pour le mode d'activation de la synthèse des Zr_6 -TCPP-MOFs.

Au chapitre suivant, nous allons revenir sur un élément mis de côté au chapitre 2 : le complexe $bpydcCp^*Rh$. Nous avons conclu à la fin de l'étude sur ce dernier qu'une des limitations d'un système comme le $(PW_{12}, Cp^*Rh)@UiO-67$ pour la photoréduction du CO_2 est l'utilisation d'un photosensibilisateur organométallique externe : le $Ru(bpy)_3$. Cette constatation nous avait amenés à la construction du projet présenté dans le présent chapitre. Nous explorerons au chapitre 5, dernier chapitre de cette thèse, une autre façon d'intégrer un photosensibilisateur dans un matériau contenant le $bpyCp^*Rh$ en utilisant des hydrocarbures aromatiques polycycliques fixés de manière covalente sur la bipyridine du complexe.

Références

- (1) Yu, K.; Won, D.-I.; Lee, W. I.; Ahn, W.-S. Porphyrinic Zirconium Metal-Organic Frameworks: Synthesis and Applications for Adsorption/Catalysis. *Korean Journal of Chemical Engineering* **2021**, *38* (4), 653–673.
- (2) Duguet, M.; Lemarchand, A.; Benseghir, Y.; Mialane, P.; Gomez-Mingot, M.; Roch-Marchal, C.; Haouas, M.; Fontecave, M.; Mellot-Draznieks, C.; Sassoie, C.; Dolbecq, A. Structure-Directing Role of Immobilized Polyoxometalates in the Synthesis of Porphyrinic Zr-Based Metal–Organic Frameworks. *Chemical Communications* **2020**, *56* (70), 10143–10146.
- (3) Morris, W.; Voloskiy, B.; Demir, S.; Gándara, F.; McGrier, P. L.; Furukawa, H.; Cascio, D.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. Synthesis, Structure, and Metalation of Two New Highly Porous Zirconium Metal–Organic Frameworks. *Inorganic chemistry* **2012**, *51* (12), 6443–6445.
- (4) Liu, T.-F.; Feng, D.; Chen, Y.-P.; Zou, L.; Bosch, M.; Yuan, S.; Wei, Z.; Fordham, S.; Wang, K.; Zhou, H.-C. Topology-Guided Design and Syntheses of Highly Stable Mesoporous Porphyrinic Zirconium Metal–Organic Frameworks with High Surface Area. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137* (1), 413–419.
- (5) Feng, D.; Chung, W.-C.; Wei, Z.; Gu, Z.-Y.; Jiang, H.-L.; Chen, Y.-P.; Darensbourg, D. J.; Zhou, H.-C. Construction of Ultrastable Porphyrin Zr Metal–Organic Frameworks through Linker Elimination. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (45), 17105–17110.
- (6) Feng, D.; Gu, Z.-Y.; Li, J.-R.; Jiang, H.-L.; Wei, Z.; Zhou, H.-C. Zirconium-Metalloporphyrin PCN-222: Mesoporous Metal–Organic Frameworks with Ultrahigh Stability as Biomimetic Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51* (41), 10307–10310.
- (7) Chen, Y.; Hoang, T.; Ma, S. Biomimetic Catalysis of a Porous Iron-Based Metal–Metalloporphyrin Framework. *Inorganic Chemistry* **2012**, *51* (23), 12600–12602.
- (8) Paille, G.; Gomez-Mingot, M.; Roch-Marchal, C.; Lassalle-Kaiser, B.; Mialane, P.; Fontecave, M.; Mellot-Draznieks, C.; Dolbecq, A. A Fully Noble Metal-Free Photosystem Based on Cobalt-Polyoxometalates Immobilized in a Porphyrinic Metal–Organic Framework for Water Oxidation. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (10), 3613–3618.
- (9) Paille, G.; Gomez-Mingot, M.; Roch-Marchal, C.; Haouas, M.; Benseghir, Y.; Pino, T.; Ha-Thi, M.-H.; Landrot, G.; Mialane, P.; Fontecave, M.; Dolbecq, A.; Mellot-Draznieks, C. Thin Films of Fully Noble Metal-Free POM@MOF for Photocatalytic Water Oxidation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (51), 47837–47845.
- (10) Sharma, N.; Dhankhar, S. S.; Nagaraja, C. M. Environment-Friendly, Co-Catalyst- and Solvent-Free Fixation of CO₂ Using an Ionic Zinc(II)–Porphyrin Complex Immobilized in Porous Metal–Organic Frameworks. *Sustainable Energy Fuels* **2019**, *3* (11), 2977–2982.
- (11) Hod, I.; Sampson, M. D.; Deria, P.; Kubiak, C. P.; Farha, O. K.; Hupp, J. T. Fe-Porphyrin-Based Metal–Organic Framework Films as High-Surface Concentration, Heterogeneous Catalysts for Electrochemical Reduction of CO₂. *ACS Catalysis* **2015**, *5* (11), 6302–6309.
- (12) Zhang, H.; Wei, J.; Dong, J.; Liu, G.; Shi, L.; An, P.; Zhao, G.; Kong, J.; Wang, X.; Meng, X.; Zhang, J.; Ye, J. Efficient Visible-Light-Driven Carbon Dioxide Reduction by a Single-Atom Implanted Metal-Organic Framework. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (46), 14310–14314.

- (13) Gong, X.; Noh, H.; Gianneschi, N. C.; Farha, O. K. Interrogating Kinetic versus Thermodynamic Topologies of Metal–Organic Frameworks *via* Combined Transmission Electron Microscopy and X-Ray Diffraction Analysis. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (15), 6146–6151.
- (14) Kelty, M. L.; Morris, W.; Gallagher, A. T.; Anderson, J. S.; Brown, K. A.; Mirkin, C. A.; Harris, T. D. High-Throughput Synthesis and Characterization of Nanocrystalline Porphyrinic Zirconium Metal–Organic Frameworks. *Chemical Communications* **2016**, *52* (50), 7854–7857.
- (15) Shaikh, S. M.; Usov, P. M.; Zhu, J.; Cai, M.; Alatis, J.; Morris, A. J. Synthesis and Defect Characterization of Phase-Pure Zr-MOFs Based on Meso-Tetracarboxyphenylporphyrin. *Inorganic Chemistry* **2019**, *58* (8), 5145–5153.
- (16) Deria, P.; Yu, J.; Balaraman, R. P.; Mashni, J.; White, S. N. Topology-Dependent Emissive Properties of Zirconium-Based Porphyrin MOFs. *Chemical Communications* **2016**, *52* (88), 13031–13034.
- (17) Deria, P.; Gómez-Gualdrón, D. A.; Hod, I.; Snurr, R. Q.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Framework-Topology-Dependent Catalytic Activity of Zirconium-Based (Porphinato)Zinc(II) MOFs. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (43), 14449–14457.
- (18) Koschnick, C.; Stäglich, R.; Scholz, T.; Terban, M.; Mankowski, A. von; Savasci, G.; Binder, F.; Schökel, A.; Etter, M.; Nuss, J. Disorder and Linker Deficiency in Porphyrinic Zr-MOFs: Resolving the Zr₈O₆ Cluster Conundrum in PCN-221. **2020**.
- (19) Kickelbick, G.; Wiede, P.; Schubert, U. Variations in Capping the Zr₆O₄(OH)₄ Cluster Core: X-Ray Structure Analyses of [Zr₆(OH)₄O₄(OOC±CH=CH₂)₁₀]₂(m-OOC±CH=CH₂)₄ and Zr₆(OH)₄O₄(OOCR)₁₂(PrOH) (R = Ph, CMe = CH₂). *Inorganica Chimica Acta* **1999**, *7*.
- (20) da Silva, C. T. P.; Howarth, A. J.; Rimoldi, M.; Islamoglu, T.; Rinaldi, A. W.; Hupp, J. T. Phosphonates Meet Metal–Organic Frameworks: Towards CO₂ Adsorption. *Isr. J. Chem.* **2018**, *58* (9–10), 1164–1170.
- (21) Noh, H.; Kung, C.-W.; Islamoglu, T.; Peters, A. W.; Liao, Y.; Li, P.; Garibay, S. J.; Zhang, X.; DeStefano, M. R.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Room Temperature Synthesis of an 8-Connected Zr-Based Metal–Organic Framework for Top-Down Nanoparticle Encapsulation. *Chemistry of Materials* **2018**, *30* (7), 2193–2197.
- (22) DeStefano, M. R.; Islamoglu, T.; Garibay, S. J.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Room-Temperature Synthesis of UiO-66 and Thermal Modulation of Densities of Defect Sites. *Chemistry of Materials* **2017**, *29* (3), 1357–1361.
- (23) Feng, D.; Jiang, H.-L.; Chen, Y.-P.; Gu, Z.-Y.; Wei, Z.; Zhou, H.-C. Metal–Organic Frameworks Based on Previously Unknown Zr₈/Hf₈ Cubic Clusters. *Inorganic chemistry* **2013**, *52* (21), 12661–12667.
- (24) Carrasco, S.; Sanz-Marco, A.; Martín-Matute, B. Fast and Robust Synthesis of Metalated PCN-222 and Their Catalytic Performance in Cycloaddition Reactions with CO₂. *Organometallics* **2019**, *38* (18), 3429–3435.
- (25) Fidalgo-Marijuan, A.; Barandika, G.; Bazán, B.; Urtiaga, M.-K.; Arriortua, M.-I. Self-Assembly of Iron TCPP (Meso-Tetra(4-Carboxyphenyl)Porphyrin) into a Chiral 2D Coordination Polymer. *Polyhedron* **2011**, *30* (16), 2711–2716.

- (26) Teague, C. M.; Li, X.; Biggin, M. E.; Lee, L.; Kim, J.; Gewirth, A. A. Vibrational Spectroscopy of a Keggin Polyoxometalate on Metal Electrode Surfaces. *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (6), 1974–1985.
- (27) Rocchiccioli-Deltcheff, C.; Fournier, M.; Franck, R.; Thouvenot, R. Vibrational Investigations of Polyoxometalates. 2. Evidence for Anion–Anion Interactions in Molybdenum(VI) and Tungsten(VI) Compounds Related to the Keggin Structure. *Inorganic Chemistry* **1983**, *22* (2), 207–216.
- (28) Massart, Rene.; Contant, Roland.; Fruchart, J. Marc.; Ciabrini, J. Pierre.; Fournier, Michel. Phosphorus-31 NMR Studies on Molybdic and Tungstic Heteropolyanions. Correlation between Structure and Chemical Shift. *Inorganic Chemistry* **1977**, *16* (11), 2916–2921.
- (29) Salomon, W.; Roch-Marchal, C.; Mialane, P.; Rouschmeyer, P.; Serre, C.; Haouas, M.; Taulelle, F.; Yang, S.; Ruhlmann, L.; Dolbecq, A. Immobilization of Polyoxometalates in the Zr-Based Metal Organic Framework UiO-67. *Chemical Communications* **2015**, *51* (14), 2972–2975.
- (30) Benseghir, Y.; Lemarchand, A.; Duguet, M.; Mialane, P.; Gomez-Mingot, M.; Roch-Marchal, C.; Pino, T.; Ha-Thi, M.-H.; Haouas, M.; Fontecave, M.; Dolbecq, A.; Sassoeye, C.; Mellot-Draznieks, C. Co-Immobilization of a Rh Catalyst and a Keggin Polyoxometalate in the UiO-67 Zr-Based Metal–Organic Framework: In Depth Structural Characterization and Photocatalytic Properties for CO₂ Reduction. *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142* (20), 9428–9438.
- (31) Øien, S.; Wragg, D.; Reinsch, H.; Svelle, S.; Bordiga, S.; Lamberti, C.; Lillerud, K. P. Detailed Structure Analysis of Atomic Positions and Defects in Zirconium Metal–Organic Frameworks. *Crystal growth & design* **2014**, *14* (11), 5370–5372.
- (32) Kremenović, A.; Spasojević-de Biré, A.; Dimitrijević, R.; Sciau, P.; Mioč, U. B.; Colombar, P. Keggin’s Ion Structural Modification and Expansion of Dodecatungstophosphoric Acid Hexahydrate Induced by Temperature Treatment: In Situ X-Ray Powder Diffraction and Raman Investigations. *Solid State Ionics* **2000**, *132* (1–2), 39–53.
- (33) Himeno, S.; Takamoto, M.; Ueda, T. Synthesis, Characterisation and Voltammetric Study of a b-Keggin-Type [PW₁₂O₄₀]³⁻ Complex. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1999**, *7*.
- (34) Eda, K.; Osakai, T. How Can Multielectron Transfer Be Realized? A Case Study with Keggin-Type Polyoxometalates in Acetonitrile. *Inorganic Chemistry* **2015**, *54* (6), 2793–2801.
- (35) Zhang, X.-D.; Huang, L.-R.; Wu, J.-X.; Gu, Z.-Y. Enhancing Selectivity through Decrypting the Uncoordinated Zirconium Sites in MOF Electrocatalysts. *Chemical Communications* **2021**, *In Press*.
- (36) Canioni, R.; Roch-Marchal, C.; Haouas, M.; Vimont, A.; Horcajada, P.; Secheresse, F.; Serre, C. MIL-101(Cr) MOF as a Support for Reactive Polyoxometalates (POMs) Clusters. Principles of POMs Encapsulation and Chemistry of POMs Inside MIL-101 Cavities. *Current Inorganic Chemistry* **2017**, *7* (2), 145–156.
- (37) Okada, K.; Tanaka, Y.; Inose, T.; Ujii, H.; Yoshikawa, H.; Tanaka, D. Electrolytic Synthesis of Porphyrinic Zr-Metal–Organic Frameworks with Selective Crystal Topologies. *Dalton Transactions* **2021**.
- (38) Yu, K.; Lee, Y.-R.; Seo, J. Y.; Baek, K.-Y.; Chung, Y.-M.; Ahn, W.-S. Sonochemical Synthesis of Zr-Based Porphyrinic MOF-525 and MOF-545: Enhancement in Catalytic and Adsorption Properties. *Microporous and Mesoporous Materials* **2021**, *316*, 110985.

Chapitre 5 – Les polymères organiques poreux comme supports pour la photocatalyse de la réduction du CO₂ : étude théorique

Au chapitre 2, nous avons conclu qu'une des limites d'un système comme le (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67 est l'utilisation d'un photosensibilisateur organométallique : le Ru(bpy)₃. Dans l'objectif de construire un photocatalyseur de la réduction du CO₂ complètement hétérogène, une stratégie est d'incorporer le photosensibilisateur à la charpente du matériau. Une première solution explorée pendant cette thèse a été l'utilisation d'un Zr₆-TCPP-MOF, dont les ligands sont des porphyrines qui ont des propriétés photosensibles. Nous avons exposé la grande majorité des travaux les concernant aux chapitres 3 et 4. Une seconde solution a été étudiée à l'Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON), et en particulier par Jérôme Canivet et ses collègues de l'équipe « Ingénierie, du matériau au réacteur ». L'une de leurs spécialités est la synthèse et la caractérisation des polymères organiques poreux (POPs) pour des applications en catalyse. Ces matériaux, que nous avons définis dans notre état de l'art au chapitre 1, sont des homologues organiques et amorphes des MOFs, qui peuvent servir à l'inclusion de catalyseurs moléculaires, notamment en utilisant l'un de leurs ligands comme brique élémentaire de construction du réseau.¹⁻³

Dans ce chapitre, nous allons montrer comment nos collègues de Lyon ont exploré les propriétés de deux de ces POPs, qu'ils ont synthétisés pour la photoréduction du CO₂ en formiate. Ces polymères comprennent d'un côté le catalyseur bpyCp*Rh, et d'un autre des photosensibilisateurs de type hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Dans un premier temps, nous présenterons le contexte bibliographique du projet, puis nous donnerons les résultats en synthèse, caractérisation et catalyse obtenus par l'équipe lyonnaise, avant d'aborder la problématique qui nous a été présentée et les réponses théoriques que nous avons pu apporter. Enfin, nous concluons et introduisons les futurs calculs à effectuer sur un tel matériau en parallèle des analyses photophysiques.

L'ensemble des résultats présentés dans ce chapitre a également été publié au début de l'année 2020.⁴

1. Mise en contexte : design du photosensibilisateur

Jusqu'à présent, l'amélioration de systèmes photocatalytiques a été presque exclusivement concentrée sur le site catalytique. L'hétérogénéisation des catalyseurs moléculaires a permis notamment l'amélioration de leur stabilité, et pour certains de leur efficacité, tout en résolvant des problèmes liés à leur nature homogène en permettant leur recyclage.⁵⁻⁸ Cependant, dans la plupart des photosystèmes, des complexes de coordination possédant des métaux nobles, comme l'iridium ou le ruthénium, sont utilisés, et ces complexes souffrent de dégradation sous illumination continue, comme nous l'avons montré au chapitre 2.⁹⁻¹¹ Par conséquent, l'activité catalytique des photosystèmes est ralentie, voire complètement perdue après 12 h. Nous trouvons d'ailleurs souvent des expériences montrant qu'un ajout de photosensibilisateur permet de relancer l'activité catalytique, ce qui montre bien la limitation de ces systèmes.¹⁰

Les photosensibilisateurs organiques représentent une alternative intéressante à l'utilisation des complexes de métaux nobles. Dans deux publications, Rao *et al.* ont comparé l'influence de la nature des photosensibilisateurs sur les performances d'un catalyseur moléculaire, une porphyrine au fer.^{11,12}

En 2017, ces auteurs ont étudié les effets de la fonctionnalisation des groupements phényles de la porphyrine au fer sur son activité catalytique.¹¹ Dans l'objectif d'effectuer la réduction à 8H^+ et 8e^- du CO_2 en CH_4 , ils ont synthétisé deux porphyrines au fer dérivées de la tétraphénylporphyrine (FeTPP) (**Figure 5.a**) : la (*para*-triméthylammonio)tétraphénylporphyrine (Fe-*p*-TMA) (b) et la (*ortho*-hydroxo)tétraphénylporphyrine (Fe-*o*-OH) (**Figure 5.1c**). Ils ont montré que ces deux homologues réduisent le CO_2 en CO et CH_4 et produisent également H_2 , en présence de tris[2-phenylpyridinato- C^2,N]iridium(III) ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$) (**Figure 5.1d**) comme photosensibilisateur. Les auteurs ont également trouvé que la Fe-*p*-TMA, déjà connue pour son activité en électroréduction du CO_2 en CO,¹³⁻¹⁵ est le meilleur catalyseur des deux. Ils ont mesuré une sélectivité de 78 % en CO, 17 % en CH_4 et 5 % en H_2 pendant une illumination de 102 h (**Figure 5.1g**). Après avoir déterminé que le CO est le premier intermédiaire de réaction avant la formation de CH_4 , ils se sont intéressés au comportement du catalyseur dans un milieu saturé en CO plutôt qu'en CO_2 . Ils ont trouvé que la Fe-*p*-TMA réduisait alors le CO en CH_4 avec une sélectivité de 82 % (**Figure 5.1g**), et ont calculé un rendement quantique de 0.18 %.

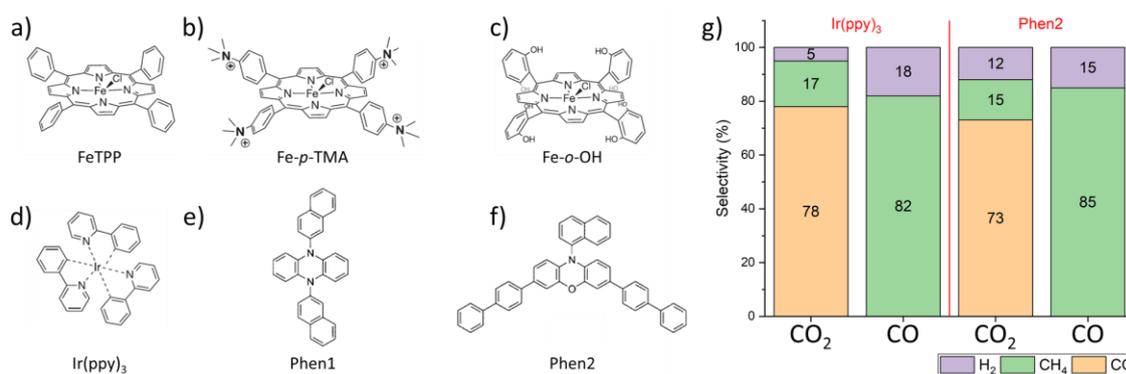


Figure 5.1 Structures moléculaires des trois catalyseurs : a) tétraphénylporphyrine (FeTPP) ; b) (*para*-triméthylammonio)tétraphénylporphyrine (Fe-*p*-TMA) ; c) (*ortho*-hydroxo)tétraphénylporphyrine (Fe-*o*-OH) et des trois photosensibilisateurs : d) tris[2-phenylpyridinato- C^2,N]iridium(III) (*fac*- $\text{Ir}(\text{ppy})_3$) ; e) 5,10-di(2-naphthyl) 5,10-dihydrophenazine (Phen 1) ; f) 3,7-di(4-biphenyl)-1-naphthalene-10-phenoxazine (Phen 2). g) Sélectivité en H_2 (violet), CH_4 (vert) et CO (orange) de la Fe-*p*-TMA en présence de $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ (gauche) ou phen2 (droite) dans de l'acétonitrile saturé en CO_2 ou CO pendant 102 h d'illumination. Les figures sont adaptées des références.^{11,12}

En 2018, les auteurs ont utilisé le même catalyseur en remplaçant le photosensibilisateur organométallique par des chromophores de type phenoxazine, qu'ils ont appelés phen1 et phen2 (**Figure 5.1ef**).¹² Ils ont montré que pour le phen2, dans une solution d'acétonitrile saturée en CO_2 puis en CO, la sélectivité des produits de réduction en H_2 , CO et CH_4 est comparable à celle obtenue en utilisant l' $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ sur une durée d'illumination similaire (**Figure 5.1g**). Les auteurs ont trouvé que dans des conditions similaires, la quantité de CH_4 produite est deux fois plus élevée en utilisant le photosensibilisateur organique que l' $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, et que le rendement quantique passe à 0.47 %. Ces résultats montrent l'efficacité supérieure du phen2 pour absorber les photons et pour effectuer le transfert de charge vers le catalyseur par rapport au photosensibilisateur organométallique, sans que la sélectivité des produits soit changée.

Pour les photosensibilisateurs hétérogènes, les solides organiques conjugués bénéficient d'une meilleure stabilité photochimique du fait des contraintes géométriques provenant de la conjugaison.^{3,16} Par exemple, Wang *et al.* ont utilisé un polymère semi-conducteur de nitrure de carbone (C_3N_4) basé sur

des briques tris-*s*-triazines pour la production d'hydrogène. Ils ont montré que le polymère organique sert à la fois de photosensibilisateur et de catalyseur pour des expériences allant jusqu'à 72 h.¹⁷ Ces travaux fondateurs ont marqué le début d'une nouvelle étape dans le design de photocatalyseurs de la réduction de protons basés sur des polymères conjugués.¹⁸⁻²¹ Dans le cas de la réduction du CO₂, plusieurs auteurs ont proposé des systèmes avec un catalyseur organométallique et un POP servant de photosensibilisateur hétérogène.²²⁻²⁶ Par exemple, Cometto *et al.* ont montré que la combinaison d'un complexe de fer homogène avec le polymère C₃N₄ mésoporeux utilisé par Wang *et al.*¹⁷ permet de réduire le CO₂ en CO sous lumière visible (**Figure 5.2a**). Le système se désactive complètement à partir de 4 h d'irradiation, à cause de la dégradation du catalyseur.²² Le nitrure de carbone a également été utilisé par Huang *et al.* pour, cette fois, complexer un ion Co²⁺ qui sert de centre catalytique supporté (**Figure 5.2b**).²⁴ Les auteurs ont montré que la coordination de l'ion métallique active ses propriétés catalytiques. En effet, en comparant les propriétés du composite Co²⁺@C₃N₄ à celle d'un mélange CoCl₂ + C₃N₄ ils ont trouvé une production de CO du composite cinq fois supérieure à celle du mélange. Ils obtiennent un TON maximal en CO de 200 pour 24 h d'illumination.

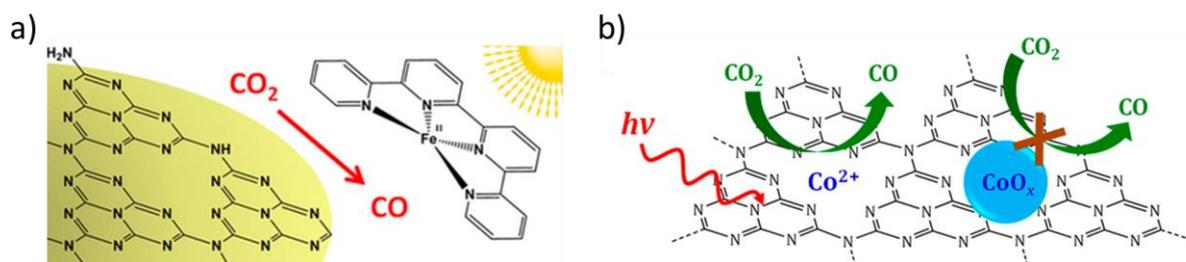


Figure 5.2 Réduction du CO₂ en CO sous lumière visible par un photosensibilisateur polymère conjugué de nitrure de carbone et un catalyseur : a) complexe de Fe^{II} ; b) un ion Co²⁺ immobilisé dans le polymère. Les figures sont tirées des références.^{22,24}

Ce dernier exemple est très intéressant car le site catalytique est hétérogénéisé dans le photosensibilisateur pour former un seul matériau composite. Nous avons vu au chapitre 1 d'autres exemples de ce type.^{8,27} Un dernier exemple très proche de celui que nous allons étudier dans ce chapitre est celui proposé par Liang *et al.*²⁶ Dans cet article, les auteurs ont synthétisé deux copolymères organiques poreux composés, d'un côté, d'un cœur bipyridine ou phénantroline et, de l'autre côté, de tectons carbazoles (**Figure 5.3a**). Ils ont nommé ces matériaux CPOP-30 pour la version bipyridine et CPOP-31 pour la version phénantroline. Ils ont ensuite complexé un {Re^I(CO)₃Cl} sur les sites azotés, et ont montré que ces CPOP-30-Re et CPOP-31-Re réduisent le CO₂ en CO sous lumière visible sans ajout de photosensibilisateur supplémentaire. Le CPOP-30-Re soutient une production de CO et H₂ dans l'acétonitrile sous illumination pendant 40 h. Les auteurs ont construit un diagramme énergétique des niveaux frontières des deux matériaux à partir des mesures d'absorption UV-visible solide (diagramme de Tauc selon la théorie de Kubelka-Monk²⁸) ainsi que des diagrammes de Mott-Schottky mesurés en électrochimie (**Figure 5.3b**). Ils se sont servis de ce diagramme pour montrer que si le CPOP-30-Re donne des résultats catalytiques supérieurs à ceux de son homologue phénantrolinique, c'est en partie parce que son premier niveau occupé est beaucoup plus réducteur que celui du CPOP-31-Re.

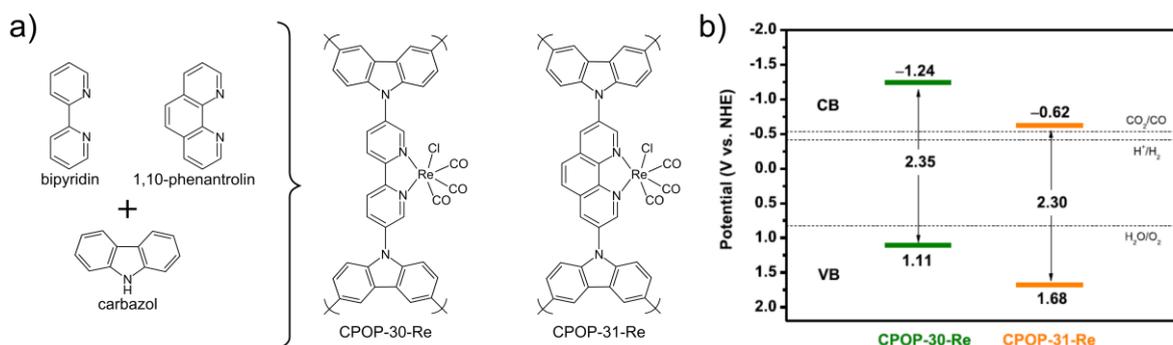


Figure 5.3 a) briques élémentaires et copolymères CPOP-30-Re et CPOP-31-Re ; b) Diagramme énergétique des niveaux électroniques frontières des CPOP-30-Re et CPOP-31-Re déterminés à partir des diagrammes de Mott-Schottky et de Tauc. Les figures sont tirées de la référence.²⁶

Les derniers points essentiels lors du design de photosensibilisateur hétérogène sont la porosité^{3,16,29} et la capacité d'absorption des réactifs.^{30,31} Pour la porosité, Sprick *et al.* ont montré que l'introduction de ligands 9,9'-spirobifluorene dans un POP pour obtenir un matériau microporeux permet de multiplier la production d'hydrogène par trois, par rapport à l'homologue non-poreux. Ils ont cependant montré que pour les deux autres copolymères, l'introduction de la porosité réduit l'activité photocatalytique. Ils ont donc attribué ces variations de performances non pas à des changements d'absorption lumineuse, mais plutôt à des changements de transport de masse au sein des matériaux, qui peuvent être bénéfiques ou limitants suivant le type de porosité introduite.²⁹ La capacité d'adsorption du CO₂ dans les photocatalyseurs est quant à elle un sujet peu traité, et pourtant primordial pour l'efficacité catalytique. Wang *et al.* montrent qu'en concevant un semiconducteur tripartite – polymère, TiO₂, graphène – pour une meilleure absorption du CO₂ (jusqu'à 12.8 %_{massique} de CO₂), ils augmentent considérablement la production de CH₄ et CO.³¹

L'équipe de Jérôme Canivet à l'IRCELYON a mis au point deux nouveaux POPs pour la photoréduction du CO₂. Ils nous ont sollicité pour apporter des éléments de compréhension théorique aux résultats catalytiques qu'ils ont obtenus. Nous présenterons, dans un premier temps, la synthèse, les caractérisations et les résultats catalytiques de ces deux nouveaux POPs effectués à l'IRCELYON. Dans un second temps, nous introduirons notre méthodologie de calcul pour répondre à la problématique qui nous a été posée : comprendre les performances catalytiques des matériaux et expliquer les différences observées entre les deux polymères étudiés.

2. Présentations des résultats expérimentaux des collaborateurs – synthèse, caractérisation et tests en photoréduction du CO₂ de deux nouveaux polymères organiques poreux.

Les deux POPs synthétisés sont des copolymères constitués d'une unité bipyridine (Bpy) et de deux types de tectons organiques photosensibles issus de la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) : pyrène (Py) ou pérylène (Per). La synthèse de ces deux matériaux a été effectuée par couplage de Suzuki, selon une méthodologie déjà exposée au chapitre 1 (**Figure 5.4**).^{8,32} Les noms qui ont été choisis pour les désigner sont PyBpyCMP et PerBpyCMP signifiant Pérylène-/Pyrène-bipyridine-Conjugated Microporous Polymer. Le centre catalytique Cp*Rh a été introduit pour former les photocatalyseurs hétérogènes Cp*Rh@PyBpyCMP et Cp*Rh@PerBpyCMP.

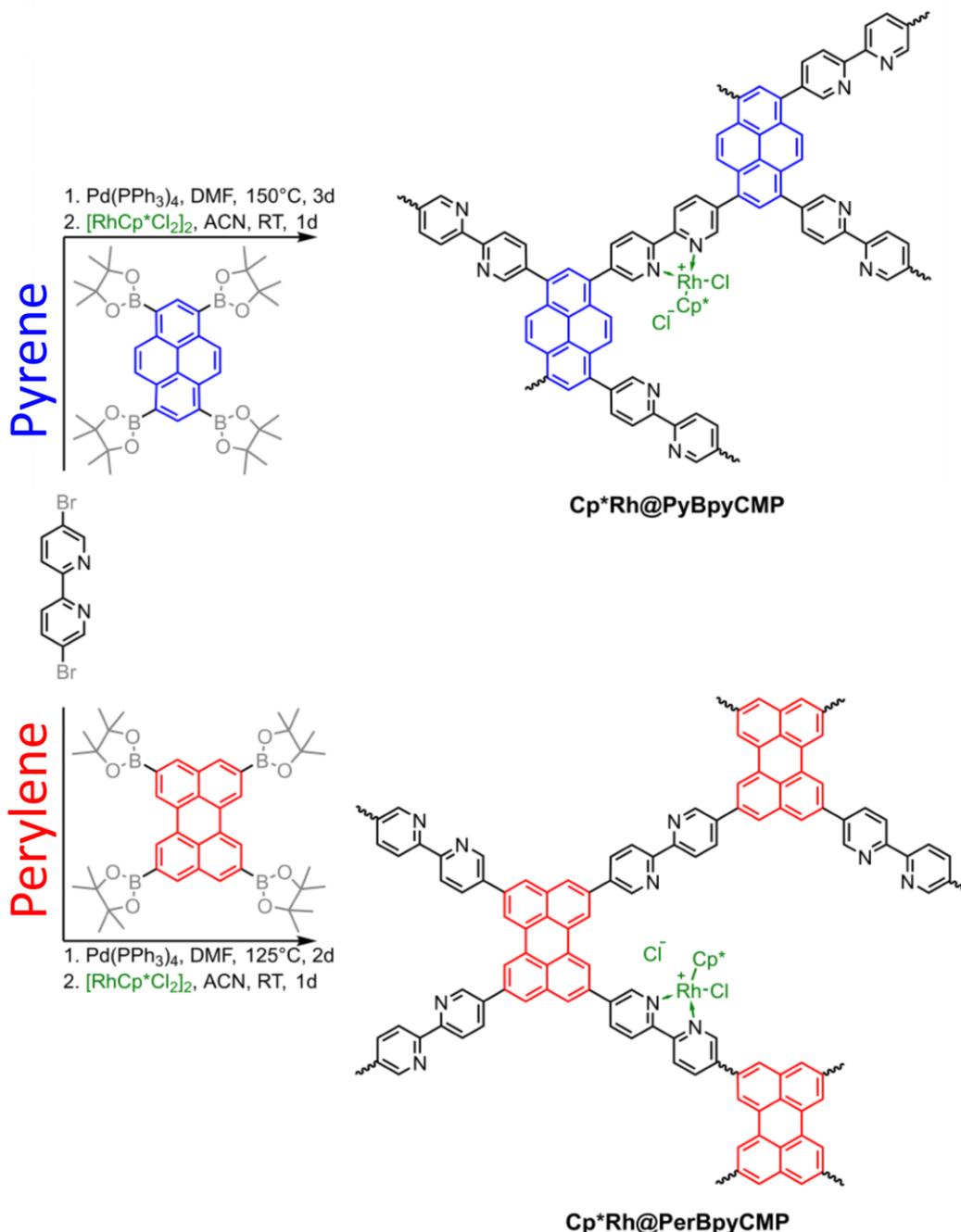


Figure 5.4 Protocole de synthèse des polymères Cp*Rh@PyBpyCMP (bleu) et Cp*Rh@PerBpyCMP (rouge).

L'une des problématiques provenant de l'utilisation des HAPs est leur très grande hydrophobie. Dans les deux cas, les analyses d'adsorption-désorption d'azote et de CO₂ ont montré que les deux matériaux présentent une surface spécifique de 200 m²/g, ainsi qu'une capacité d'adsorption du CO₂ de près de 6 %_{massique}. Cette dernière valeur est comparable à celle obtenue pour un MOF comme l'UiO-66 déposé sur du C₃N₄ (6.42 %).³³ Les analyses de mouillabilité par l'acétonitrile (ACN) ont quant à elles montré un degré de remplissage des pores (V_{N₂}/V_{ACN}) de 1.06 pour le Cp*Rh@PyBpyCMP et 1.80 pour le Cp*Rh@PerBpyCMP. L'acétonitrile pénètre donc similairement dans les matériaux, ce qui permet la comparaison de leurs propriétés catalytiques.

La polymérisation des PyBpyCMP et PerBpyCMP et l'ajout du Cp*Rh ont été vérifiés par ssNMR (**Figure 5.5ab**). Dans un premier temps, l'absence de pics à 24 et 83 ppm, sur les courbes bleues pâle et orange correspondant respectivement aux carbones O¹³C et ¹³CH₃ du dioxaborolane, indique la consommation totale des précurseurs tectoniques, et donc une polymérisation complète des PyBpyCMP et PerBpyCMP.³⁴ Dans un second temps, la coordination du Cp*Rh sur les bipyridines est vérifiée par l'apparition de pics à 9 et 97 ppm qui correspondent respectivement aux ¹³CH₃ et ¹³C_{quaternaire} du Cp*.

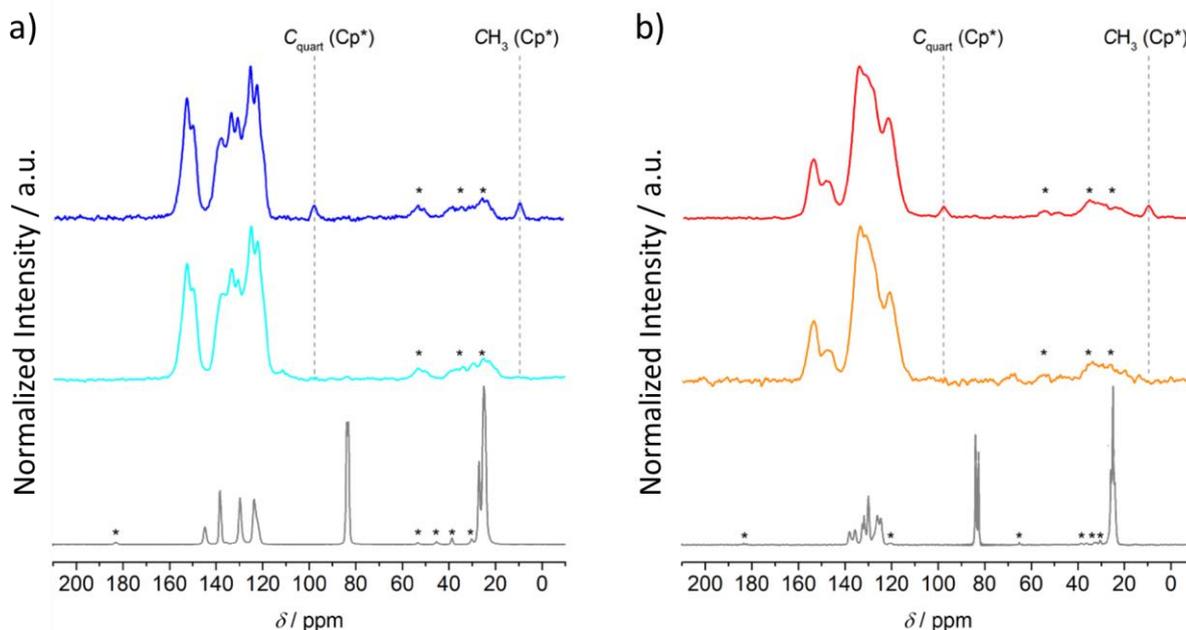


Figure 5.5 Spectres ¹³C CPMAS NMR de a) 1,3,6,8-tetrakis(4,4,5,5-tetraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyrène (gris), PyBpyCMP (bleu pâle) et Cp*Rh@PyBpyCMP (bleu) ; b) 2,5,8,11-tetrakis(4,4,5,5-tertraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)perylène (gris), PerBpyCMP (orange) et Cp*Rh@PerBpyCMP (rouge). Les * indiquent les bandes additionnelles dues à la rotation de l'échantillon en ssNMR.

La combinaison d'une analyse ¹³C multiCP MAS et de mesures ICP ont permis d'estimer la quantité de catalyseur immobilisé : 5 %_{mol} pour le Cp*Rh@PyBpyCMP et 6 %_{mol} pour le Cp*Rh@PerBpyCMP. Ainsi, dans les matériaux, un seul centre catalytique est entouré par approximativement vingt chromophores, ce qui assure théoriquement une photosensibilisation suffisante. Cela n'augure cependant en rien de l'environnement chimique immédiat autour de catalyseur, qui ne doit pas voir autant de chromophores. La différence d'absorption des deux chromophores est détectable en spectroscopie UV-visible à l'état solide (**Figure 5.6ab**). La méthode de Kubelka-Monk²⁸ permet de calculer des bandgaps de 1.98 ± 0.10 eV pour le Cp*Rh@PerBpyCMP et 2.35 ± 0.05 eV pour le Cp*Rh@PyBpyCMP. Ces valeurs sont en accord avec les propriétés optiques des HAPs puisque le perylène a un système aromatique plus étendu que le pyrène.

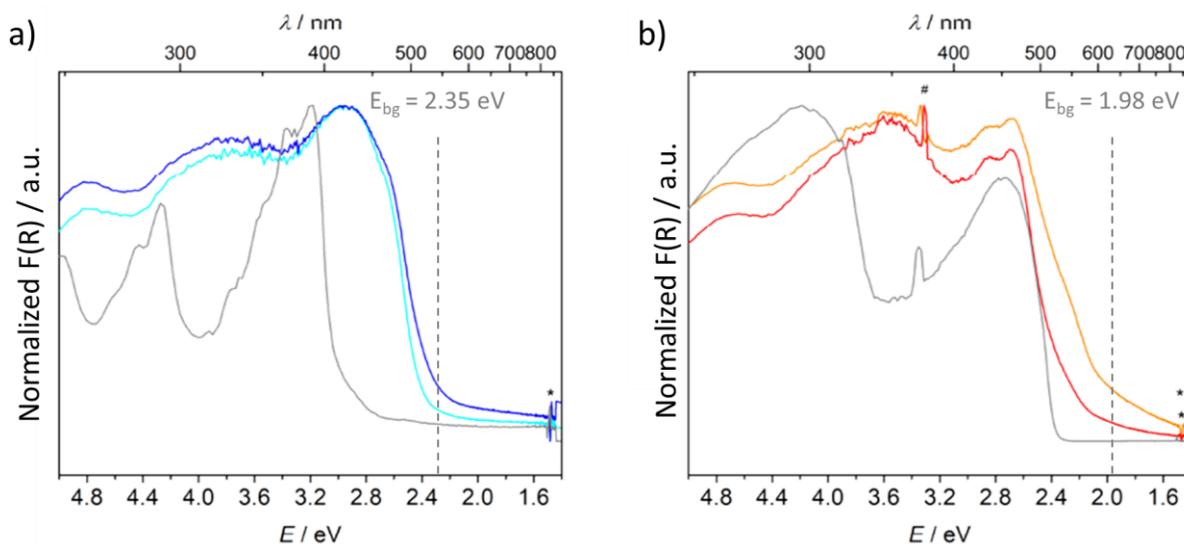


Figure 5.6 Spectres UV-visible à l'état solide de a) 1,3,6,8-tetrakis(4,4,5,5-tetraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)pyrène (gris), PyBpyCMP (bleu pâle) et Cp*Rh@PyBpyCMP (bleu) ; b) 2,5,8,11-tetrakis(4,4,5,5-tertraméthyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)perylène (gris), PerBpyCMP (orange) et Cp*Rh@PerBpyCMP (rouge).

Les * indiquent les pics issus de la technique d'acquisition (changement de lampe, artefacts).

Les propriétés photocatalytiques des Cp*Rh@PyBpyCMP et Cp*Rh@PerBpyCMP ont été évaluées pour la réduction du CO₂. La solution a été éclairée avec une lampe Xe dont les ultraviolets et les infrarouges sont filtrés respectivement par un filtre en verre à 420 nm et un filtre dynamique à eau (20°C). Le milieu de réaction était constitué d'un mélange 5:1 molaire de CH₃CN:TEOA saturé en CO₂. L'ajout d'un second donneur sacrificiel 1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide (BNAH) ou 1,3-diméthyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazole (BIH) a été nécessaire. Les tests catalytiques ont été effectués dans des conditions statiques, et les éventuels produits gazeux et liquides ont été quantifiés respectivement par chromatographie gazeuse et RMN ¹H.

Le seul produit détecté est le formiate, ce qui est en accord avec la sélectivité des produits de CO₂RR du rhodium rapporté dans la littérature.^{5,35} On peut noter que le rhodium produit souvent du H₂ en sous-produit de la réaction, mais que dans le cas présent, aucun produit gazeux n'a été détecté dans les tests catalytiques, montrant une sélectivité de 100 % pour le formiate des POPs synthétisés. L'ajout du second agent sacrificiel est nécessaire pour que la réaction ait lieu. Avec le BIH, un TOF de 3.0 h⁻¹ (280 μmol/h/g_{cat} sur 8 h) est déterminé pour le Cp*Rh@PyBpyCMP et un TOF de 1.2 h⁻¹ (700 μmol/h/g_{cat} sur 8 h) pour le Cp*Rh@PerBpyCMP. Les TOFs (≈ 1.2 h⁻¹ pour les deux systèmes) sont relativement plus faibles pour le BNAH (**Figure 5.7a**). Ceci est en accord avec la nature plus réductrice du BIH.^{36,37} Par conséquent, c'est le BIH qui a été choisi pour les expériences de longue durée. Les expériences-témoin ont révélé que le TEOA est nécessaire pour déprotoner la version oxydée du BIH, qui devient alors donneur de deux électrons.³⁷ La plus grande activité du Cp*Rh@PerBpyCMP est attribuée à la capacité d'absorption supérieure du pérylène. En effet, l'efficacité quantique apparente (*Apparent Quantum Efficiency*, AQE) – rendement en fonction du nombre de photons absorbés – est de 0.5 % pour le Cp*Rh@PyBpyCMP et de 1 % pour le Cp*Rh@PerBpyCMP (**Figure 5.7a**). Ces AQE sont en accord avec les résultats obtenus pour d'autres photocatalyseurs hétérogènes de la réduction du CO₂ utilisant des photosensibilisateurs organométalliques.³⁸

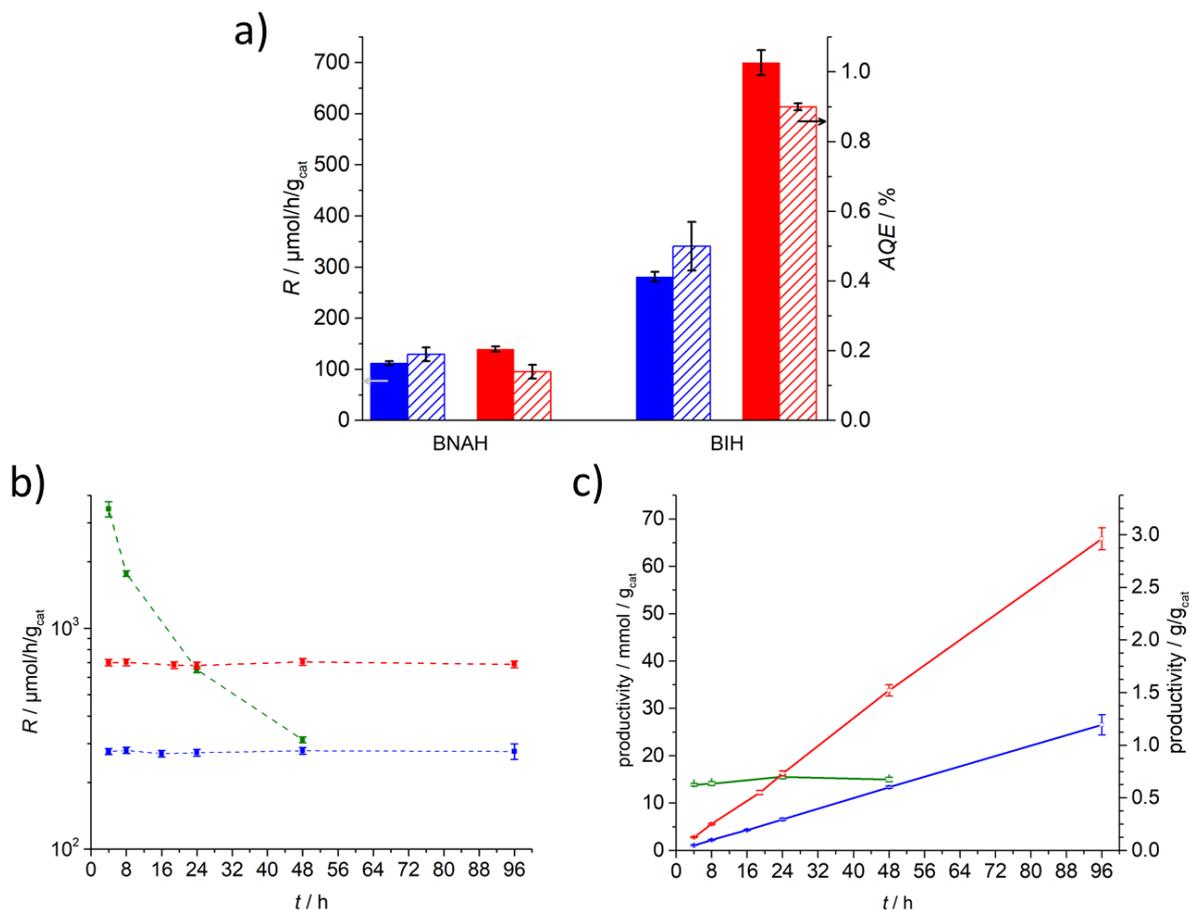


Figure 5.7 a) Comparaison de la vitesse de production R (axe de gauche, colonnes remplies) et de l'efficacité quantique apparente (AQE) (axe de droite, colonnes hachurées) en utilisant le BNAH ou le BIH comme donneur d'électron pour le $\text{Cp}^*\text{Rh@PyBpyCMP}$ (bleu) et le $\text{Cp}^*\text{Rh@PerBpyCMP}$ (rouge) pendant 8 h d'illumination ; b) Evolution de la vitesse de production R pendant 96 h de photocatalyse continue et c) évolution de la productivité totale pour les polymères $\text{Cp}^*\text{Rh@PyBpyCMP}$ (bleu), $\text{Cp}^*\text{Rh@PerBpyCMP}$ (rouge) et un photosystème où seul le catalyseur est hétérogénéisé $\text{Cp}^*\text{Rh@BpyMP-1}$ en présence du photosensibilisateur externe $\text{Ru}(\text{bpy})_3$.

L'utilisation d'un photosensibilisateur purement organique hétérogénéisé dans le polymère devrait apporter une meilleure stabilité sur une longue durée d'illumination. Des expériences pendant 96 h d'illumination ont été faites pour comparer les $\text{Cp}^*\text{Rh@PyBpyCMP}$ et $\text{Cp}^*\text{Rh@PerBpyCMP}$ avec le meilleur système de ce type trouvé dans la littérature, à savoir le $\text{Cp}^*\text{Rh@BpyMP-1}$ cité au chapitre 1.⁸ Le $\text{Cp}^*\text{Rh@BpyMP-1}$ présente le même site catalytique mais n'est pas photosensible. Par conséquent, et à titre de comparaison, le $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ a été choisi comme photosensibilisateur externe. Les expériences comparant les trois photosystèmes $\text{Cp}^*\text{Rh@PyBpyCMP}$, $\text{Cp}^*\text{Rh@PerBpyCMP}$ et $\text{Cp}^*\text{Rh@BpyMP-1}$ montrent que les deux premiers systèmes ont une vitesse de production constante et une productivité linéairement croissante sur 96 h alors que le troisième subit une baisse de vitesse de production drastique dès le début de l'illumination, ce qui résulte en une productivité stagnante (**Figure 5.7bc**). Cette décroissance est attribuée à la décomposition du $\text{Ru}(\text{bpy})_3$ en accord avec les résultats observés dans la littérature.^{6,10,39} Aucune dégradation des matériaux complètement hétérogènes n'a été observée après 96 h d'expérience.

Ainsi, les chercheurs à l'IRCELYON ont dans un premier temps synthétisé et caractérisé deux nouveaux POPs contenant le catalyseur au rhodium étudié au chapitre 2 : les $\text{Cp}^*\text{Rh@PyBpyCMP}$ et $\text{Cp}^*\text{Rh@PerBpyCMP}$. Ils ont établi la nature complètement hétérogène de ces photosystèmes, par RMN à l'état solide, et les différences de propriétés optiques entre les deux matériaux ont été attribuées à la nature du chromophore utilisé (pyrène ou pérylène). Dans un second temps, Les chercheurs ont testé les matériaux en photoréduction du CO_2 en présence de TEOA et BIH, montrant une productivité linéairement croissante sur 96 h d'illumination sans dégradation du matériau. La version au pérylène est la meilleure, montrant un TOF de 6 h^{-1} en formiate. Nous avons été sollicités par ces chercheurs afin de mieux comprendre les propriétés photocatalytiques des deux matériaux. Pour répondre à cette demande, nous avons calculé les structures électroniques de cluster modèles de ces deux photosystèmes en DFT.

3. Etude de la structure électronique des $\text{Cp}^*\text{Rh@}(\text{Py/Per})\text{BpyCMP}$

Nous avons décidé d'étudier les propriétés électroniques des $\text{Cp}^*\text{Rh@PyBpyCMP}$ et $\text{Cp}^*\text{Rh@PerBpyCMP}$ au moyen de calculs DFT réalisés sur des clusters modèles. On ne sera pas surpris de retrouver cette méthode, déjà utilisée aux chapitres 2 et 3. L'objectif de ces calculs était d'établir la structure électronique des deux composés afin de discriminer les effets des chromophores sur la photocatalyse, et de comprendre les différences d'activités catalytiques pour la réduction du CO_2 .

3.1. Méthodologie de calcul

Les clusters modèles choisis pour représenter les PyBpyCMP, PerBpyCMP et leur version métallée sont présentées à la **Figure 5.8**.

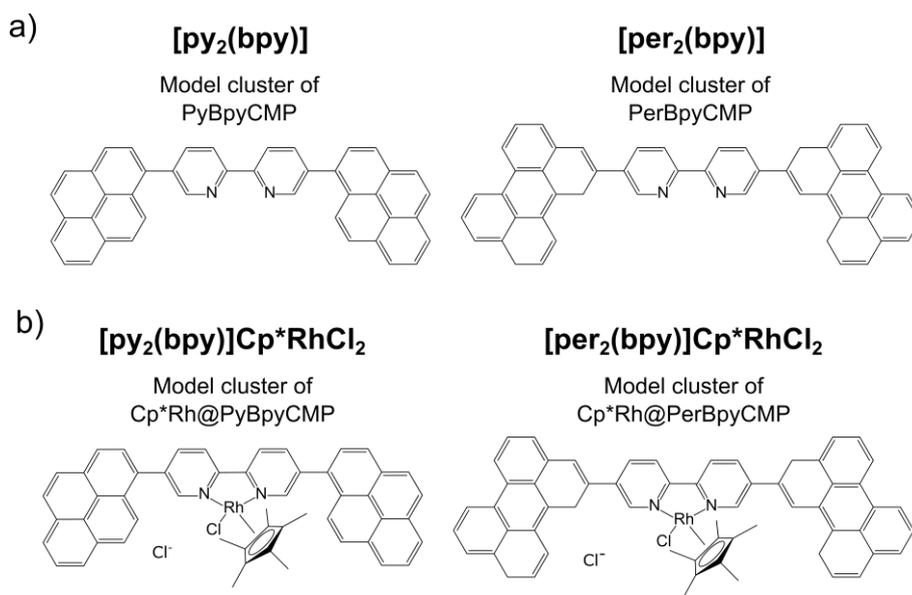


Figure 5.8 a) Clusters modèles des polymères PyBpyCMP et PerBpyCMP nommés $[\text{py}_2(\text{bpy})]$ et $[\text{per}_2(\text{bpy})]$, respectivement; b) Clusters modèles des polymères $\text{Cp}^*\text{Rh@PyBpyCMP}$ et $\text{Cp}^*\text{Rh@PerBpyCMP}$ nommés $[\text{py}_2(\text{bpy})]\text{Cp}^*\text{RhCl}_2$ et $[\text{per}_2(\text{bpy})]\text{Cp}^*\text{RhCl}_2$, respectivement.

Les modèles ont été choisis pour représenter l'environnement chimique autour des sites catalytiques. Ils sont centrés sur une bipyridine entourée de deux chromophores, pyrène ou pérylène. En effet, les expériences montrent que l'activité catalytique dépend de la nature des chromophores : nous n'avons donc pas estimé nécessaire de multiplier le nombre de sites catalytiques pour les calculs. Pour les

versions contenant un Cp*Rh, la charge positive apportée par le complexe a été compensée par l'ajout manuel d'un ion chlorure, Cl⁻.

Les calculs ont été effectués dans la suite de programme Gaussian 16.⁴⁰ Dans la publication issue de cette étude,⁴ nous avons choisi la fonctionnelle B3LYP,⁴¹⁻⁴³ déjà utilisée au chapitre 2. Nous savons qu'elle décrit correctement les niveaux électroniques du Cp*Rh.^{10,44-47} Du côté des chromophores, Zwijnenburg *et al.* l'ont également utilisée pour décrire des clusters modèles d'un polymère constitué d'unités pyréniques, montrant la bonne précision de cette fonctionnelle pour la description structurale des isomères structuraux du polymère étudié.⁴⁸ La structure électronique de clusters modèles de copolymères basés sur des triazines et des carbazoles a aussi été calculée à l'aide de la fonctionnelle B3LYP par Guo *et al.*⁴⁹ Après la publication de l'article résumant ces travaux,⁴ nous avons décidé de reprendre les calculs en utilisant la fonctionnelle HSE06⁵⁰ car, comme nous l'avons vu précédemment, elle a une très bonne capacité à décrire les propriétés de clusters modèles de structure étendues. Les résultats obtenus avec cette dernière sont comparables à ceux obtenus avec B3LYP, avec une légère amélioration de la description des niveaux électroniques des orbitales virtuelles. Par conséquent, ce sont les résultats obtenus avec HSE06 que nous exposerons ici, même si ce ne sont pas ceux que nous avons publiés. Une comparaison des résultats obtenus pour les deux fonctionnelles est donnée en **Figure 5.S1 en annexe**. Pour l'optimisation des structures, la base 6-31g(d,p) a été choisie pour les atomes non-métalliques, et la base LanL2DZ avec un pseudopotentiel du même type a été choisie pour l'atome de rhodium. L'état fondamental des géométries obtenues a été vérifié par l'absence de fréquence imaginaire. Pour la structure électronique, une base incluant les fonctions de diffuses 6-311g++(d,p) a été utilisée pour les atomes non-métalliques, et LanL2DZ a été conservé pour le rhodium. Pour tous les calculs, un modèle de solvant implicite a été adopté par l'utilisation du *Polarizable Continuum Model* (PCM)⁵¹ et l'acétonitrile a été choisi comme solvant.

3.2. Résultats

Les surfaces HOMO et LUMO calculées sont présentées à la **Figure 5.9**. Les orbitales frontières du [py₂(bpy)] sont réparties sur toute la molécule, comme attendu pour un système conjugué comme celui-ci, alors que la densité électronique est concentrée sur les pérylènes pour le [per₂(bpy)] (**Figure 5.9a**). Pour le premier, les résultats sont en très bon accord avec les résultats obtenus par Constable *et al.* pour un système analogue constitué de deux pyrènes, d'une bipyridine et d'un iridium.⁵²

La présence du Cp*Rh change la répartition des densités électroniques, à la fois sur la HOMO et la LUMO (**Figure 5.9b**). Dans les deux cas, la densité électronique de la HOMO est concentrée sur les chromophores, alors que la LUMO est répartie sur la bipyridine et le rhodium. Les calculs montrent donc qu'il y a un transfert de charge possible du chromophore vers le centre catalytique pour les deux systèmes contenant du pyrène et du pérylène. Une fois de plus, le système au pyrène et iridium décrit par Constable *et al.* présente les mêmes particularités.⁵²

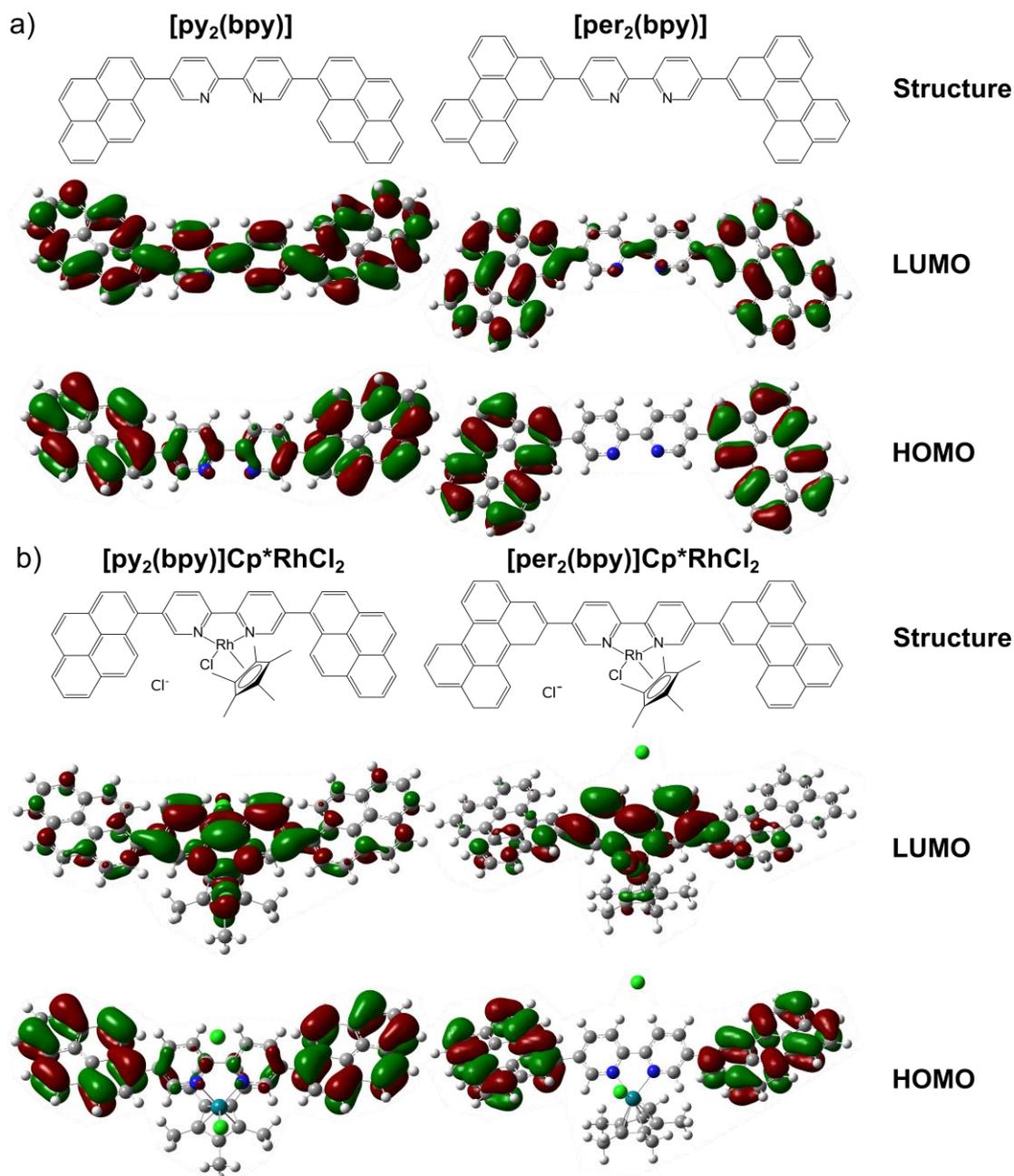


Figure 5.9 Surfaces HOMO et LUMO de a) [py₂(bpy)] et [per₂(bpy)] et b) [py₂(bpy)]Cp^{*}RhCl₂ et [per₂(bpy)]Cp^{*}RhCl₂ calculées par HSE06/6-311++g(d,p)/LanL2DZ.

Ces résultats sont en accord avec les mesures de photophysique réalisées sur ces systèmes par Vincent de Waele et Quentin Perrinet au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR) de Lille. Le détail de ces mesures et des résultats obtenus peuvent être trouvés dans l'article publié.⁴ Ils ont montré dans un premier temps que, sans rhodium, il existait bien une délocalisation de la charge sur le ligand au pyrène entre le chromophore et la bipyridine, alors que la charge excitée reste localisée sur le chromophore dans le cas du pérylène. Dans un second temps, ils ont montré que l'ajout de rhodium provoque un quenching efficace des états d'émission, attribué à un transfert de charge des ligands vers le rhodium dans les deux cas.

Nous avons ensuite étudié les niveaux énergétiques des orbitales frontières, afin de différencier les effets des chromophores sur l'activité catalytique. Les résultats de ces calculs sont présentés à la

Figure 5.10. En premier lieu, nous pouvons voir que l’ajout du Cp*Rh réduit de façon conséquente le niveau électronique de la LUMO des deux systèmes, alors que leur HOMO reste à un niveau similaire. Cela indique bien que la HOMO a une contribution majoritairement centrée sur les chromophores, et que la LUMO est bien sur le centre catalytique. Ces résultats montrent également qu’un LMCT est possible, comme observé pendant les expériences de photophysique.

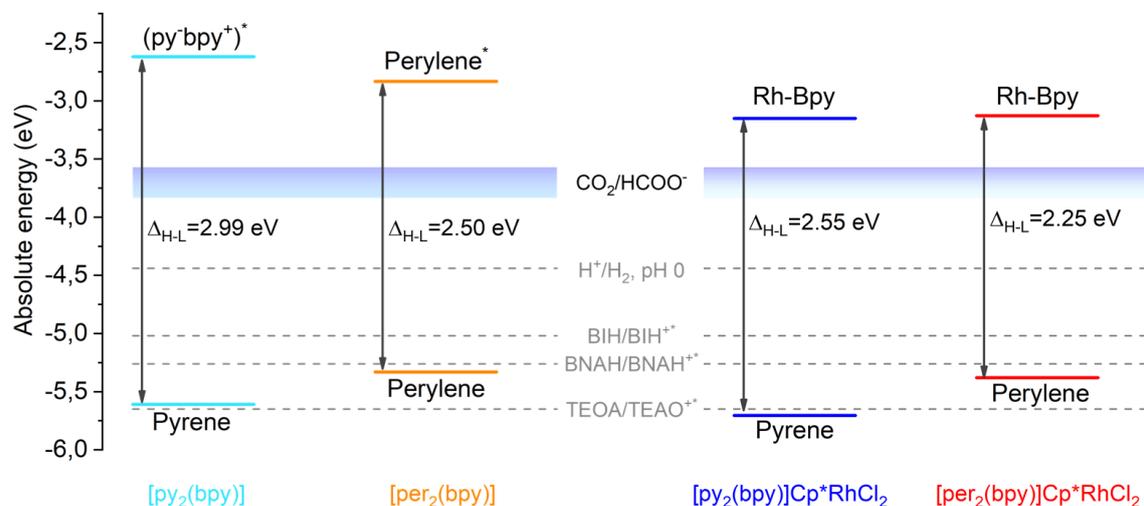


Figure 5.10 Diagramme des énergies HOMO-LUMO de $[py_2(bpy)]$ (bleu pale), $[per_2(bpy)]$ (orange), $[py_2(bpy)]Cp^*RhCl_2$ (bleu) et $[per_2(bpy)]Cp^*RhCl_2$ (rouge) calculées au niveau HSE06/6-311++g(d,p)/LanL2DZ avec les potentiels rédox en eV pour la production de formiate (gamme de pH de 0 à 9; pH estimé du milieu de réaction), production d’hydrogène et donneurs d’électrons sacrificiels BIH, BNAH et TEOA.

Les différences d’énergie HOMO-LUMO calculées après immobilisation du Cp*Rh passent de 2.99 eV à 2.55 eV pour le système au pyrène, et de 2.50 eV à 2.25 eV pour le système au pérylène (**Figure 5.10**). Les valeurs sont très proches des gaps optiques mesurées en spectroscopie UV-visible (2.35 eV pour le pyrène et 1.98 eV pour le Cp*Rh@PerBpyCMP, **Figure 5.6**). Malgré les différences fondamentales existant entre le gap HOMO-LUMO obtenu par DFT et le gap optique,^{53,54} nous notons que l’évolution du gap optique entre le Cp*Rh@PyBpyCMP et Cp*Rh@PerBpyCMP est similaire à l’évolution observée dans nos calculs ($\Delta E \approx 0.3$ eV dans les deux cas). En se basant sur ces similitudes, nous avons tenté d’aligner les niveaux énergétiques des orbitales frontières des clusters modèles avec les potentiels rédox des demi-équations de réactions d’intérêt pour cette étude, dans le but d’obtenir des informations relatives aux forces motrices thermodynamiques. Cette méthodologie a déjà été employée pour discriminer les propriétés photocatalytiques de POPs pour la réaction de réduction de protons.⁵⁵ Dans cette étude, Bai *et al.* ont notamment utilisé les potentiels d’ionisation (associés généralement à la HOMO du système) et les affinités électroniques (associées généralement à la LUMO du système) comme des variables de comparaison de l’activité catalytique pour la réduction de protons de plus de 6000 POPs, *via* l’utilisation d’un système de *machine learning*.

D’une part, le niveau d’énergie des LUMO des $[py_2(bpy)]Cp^*RhCl_2$ et $[per_2(bpy)]Cp^*RhCl_2$ est largement au-dessus du potentiel requis pour effectuer la réduction du CO₂ en formiate. Même dans des conditions de réactions très basiques, la force motrice thermodynamique de réduction est considérable

(> 0.8 eV). Ces résultats sont d'ailleurs en accord avec ceux obtenus dans le cas du (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67 exposé au chapitre 2.

D'autre part, la force motrice d'oxydation du donneur sacrificiel dépend largement de la nature du chromophore. Nous pouvons notamment voir que le niveau d'énergie de la HOMO des deux systèmes est très proche, voire trop élevé par rapport au potentiel rédox du TEOA. Cela explique notamment pourquoi il a fallu utiliser un second photosensibilisateur dans les tests catalytiques. La HOMO du [per₂(bpy)]Cp*RhCl₂ est moins stable que celle du [py₂(bpy)]Cp*RhCl₂, suggérant une meilleure réductibilité du système au pérylène, que nous attribuons à une meilleure délocalisation du système π. Cette capacité plus grande du pérylène que le pyrène à être réduit, qui se traduit aussi dans l'efficacité quantique apparente, pourrait également expliquer la supériorité du Cp*Rh@PerBpyCMP sur le Cp*Rh@PyBpyCMP pour la réduction du CO₂.

Ainsi, les chercheurs de l'équipe de Jérôme Canivet à l'IRCELYON nous ont sollicité pour comprendre les propriétés photocatalytiques de copolymères organiques poreux constitués de bipyridine et de chromophores organiques à base de pyrène et de pérylène, dans lesquels a été immobilisé le catalyseur Cp*Rh. Ces solides, Cp*Rh@PyBpyCMP et Cp*Rh@PerBpyCMP, effectuent la photoréduction du CO₂ en formiate en présence de TEOA et d'un second agent sacrificiel (BIH/BNAH). Ils présentent donc une alternative à l'hétérogénéisation des photosensibilisateurs, cette fois sans utiliser des structures hybrides comme les MOFs, mais *via* l'utilisation de chromophores organiques dans des polymères. Les tests photocatalytiques effectués à Lyon sur ces matériaux ont montré que les photosystèmes permettent une production continue de formiate pendant un test catalytique de 96 h sans perte d'activité ni dégradation des matériaux, et que le Cp*Rh@PerBpyCMP est un meilleur photocatalyseur que son homologue au pyrène. Nous avons étudié ce comportement par des calculs DFT *via* l'utilisation de cluster modèles de polymères constitués de deux chromophores et d'un bpydcCp*RhCl. Par l'analyse des surfaces de densités électroniques des orbitales frontières, nous avons montré dans un premier temps que la HOMO des systèmes est contrôlée par le chromophore, et que la LUMO est contrôlée par le catalyseur. Dans un second temps nous avons aligné les niveaux électroniques des deux systèmes sur une échelle d'énergie absolue, ce qui nous a permis de discriminer le caractère plus réductible du pérylène par rapport au pyrène, et ainsi d'expliquer la supériorité du premier sur le deuxième. Ces résultats de calculs sont en accord avec les analyses de photophysique effectuées sur les polymères par Vincent de Waele et Quentin Perrinet au LASIR de Lille.

Des recherches conjointes de photophysique et de calculs théoriques sont en cours avec ces derniers afin de scruter les différents états photoexcités des Cp*Rh@Py/PerBpyCMP. Ces travaux, visant à discriminer, étape par étape, les processus de transfert de charge qui ont lieu au sein des POPs, pourraient apporter des éléments-clés pour le design de futurs photocatalyseurs complètement hétérogènes de ce type.

Références

- (1) Cheng, Y.-Z.; Ding, X.; Han, B.-H. Porous Organic Polymers for Photocatalytic Carbon Dioxide Reduction. *ChemPhotoChem* In Press.
- (2) Kramer, S.; Bennedsen, N. R.; Kegnæs, S. Porous Organic Polymers Containing Active Metal Centers as Catalysts for Synthetic Organic Chemistry. *ACS Catalysis* **2018**, *8* (8), 6961–6982.
- (3) Savateev, A.; Antonietti, M. Heterogeneous Organocatalysis for Photoredox Chemistry. *ACS Catalysis* **2018**, *8* (10), 9790–9808.
- (4) Wisser, F. M.; Duguet, M.; Perrinet, Q.; Ghosh, A. C.; Alves-Favaro, M.; Mohr, Y.; Lorentz, C.; Quadrelli, E. A.; Palkovits, R.; Farrusseng, D.; Mellot-Draznieks, C.; Waele, V. de; Canivet, J. Molecular Porous Photosystems Tailored for Long-Term Photocatalytic CO₂ Reduction. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, *59* (13), 5116–5122.
- (5) Elgrishi, N.; B. Chambers, M.; Wang, X.; Fontecave, M. Molecular Polypyridine-Based Metal Complexes as Catalysts for the Reduction of CO₂. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46* (3), 761–796.
- (6) Chambers, M. B.; Wang, X.; Elgrishi, N.; Hendon, C. H.; Walsh, A.; Bonnefoy, J.; Canivet, J.; Quadrelli, E. A.; Farrusseng, D.; Mellot-Draznieks, C.; Fontecave, M. Photocatalytic Carbon Dioxide Reduction with Rhodium-Based Catalysts in Solution and Heterogenized within Metal-Organic Frameworks. *ChemSusChem* **2015**, *8* (4), 603–608.
- (7) Ding, M.; Flaig, R. W.; Jiang, H.-L.; Yaghi, O. M. Carbon Capture and Conversion Using Metal-Organic Frameworks and MOF-Based Materials. *Chemical Society Reviews* **2019**, *48* (10), 2783–2828.
- (8) Wisser, F. M.; Berruyer, P.; Cardenas, L.; Mohr, Y.; Quadrelli, E. A.; Lesage, A.; Farrusseng, D.; Canivet, J. Hammett Parameter in Microporous Solids as Macroligands for Heterogenized Photocatalysts. *ACS Catalysis* **2018**, *8* (3), 1653–1661.
- (9) Hawecker, J.; Lehn, J.-M.; Ziesel, R. Photochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate Mediated by Ruthenium Bipyridine Complexes as Homogeneous Catalysts. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1985**, *0* (2), 56–58.
- (10) Benseghir, Y.; Lemarchand, A.; Duguet, M.; Mialane, P.; Gomez-Mingot, M.; Roch-Marchal, C.; Pino, T.; Ha-Thi, M.-H.; Haouas, M.; Fontecave, M.; Dolbecq, A.; Sassoie, C.; Mellot-Draznieks, C. Co-Immobilization of a Rh Catalyst and a Keggin Polyoxometalate in the UiO-67 Zr-Based Metal-Organic Framework: In Depth Structural Characterization and Photocatalytic Properties for CO₂ Reduction. *Journal of the American Chemical Society* **2020**, *142* (20), 9428–9438.
- (11) Rao, H.; Schmidt, L. C.; Bonin, J.; Robert, M. Visible-Light-Driven Methane Formation from CO₂ with a Molecular Iron Catalyst. *Nature* **2017**, *548* (7665), 74–77.
- (12) Rao, H.; Lim, C.-H.; Bonin, J.; Miyake, G. M.; Robert, M. Visible-Light-Driven Conversion of CO₂ to CH₄ with an Organic Sensitizer and an Iron Porphyrin Catalyst. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (51), 17830–17834.
- (13) Costentin, C.; Robert, M.; Savéant, J.-M.; Tatin, A. Efficient and Selective Molecular Catalyst for the CO₂ -to-CO Electrochemical Conversion in Water. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2015**, *112* (22), 6882–6886.

- (14) Bonin, J.; Maurin, A.; Robert, M. Molecular Catalysis of the Electrochemical and Photochemical Reduction of CO₂ with Fe and Co Metal Based Complexes. Recent Advances. *Coordination Chemistry Reviews* **2017**, *334*, 184–198.
- (15) Azcarate, I.; Costentin, C.; Robert, M.; Savéant, J.-M. Through-Space Charge Interaction Substituent Effects in Molecular Catalysis Leading to the Design of the Most Efficient Catalyst of CO₂-to-CO Electrochemical Conversion. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138* (51), 16639–16644.
- (16) Slater, A. G.; Cooper, A. I. Porous Materials. Function-Led Design of New Porous Materials. *Science* **2015**, *348* (6238).
- (17) Wang, X.; Maeda, K.; Thomas, A.; Takanabe, K.; Xin, G.; Carlsson, J. M.; Domen, K.; Antonietti, M. A Metal-Free Polymeric Photocatalyst for Hydrogen Production from Water under Visible Light. *Nature materials* **2009**, *8* (1), 76–80.
- (18) Zhang, G.; Lan, Z.-A.; Wang, X. Conjugated Polymers: Catalysts for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (51), 15712–15727.
- (19) Wang, L.; Zhang, Y.; Chen, L.; Xu, H.; Xiong, Y. 2D Polymers as Emerging Materials for Photocatalytic Overall Water Splitting. *Advanced Materials* **2018**, *30* (48), 1801955.
- (20) Vyas, V. S.; Lau, V. W.; Lotsch, B. V. Soft Photocatalysis: Organic Polymers for Solar Fuel Production. *Chemistry of Materials* **2016**, *28* (15), 5191–5204.
- (21) Humayun, M.; Ullah, H.; Tahir, A. A.; Yusoff, A. R. bin M.; Teridi, M. A. M.; Nazeeruddin, M. K.; Luo, W. An Overview of the Recent Progress in Polymeric Carbon Nitride Based Photocatalysis. *The Chemical Record* In Press.
- (22) Cometto, C.; Kuriki, R.; Chen, L.; Maeda, K.; Lau, T.-C.; Ishitani, O.; Robert, M. A Carbon Nitride/Fe Quaterpyridine Catalytic System for Photostimulated CO₂-to-CO Conversion with Visible Light. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (24), 7437–7440.
- (23) Yang, S.; Hu, W.; Zhang, X.; He, P.; Pattengale, B.; Liu, C.; Cendejas, M.; Hermans, I.; Zhang, X.; Zhang, J.; Huang, J. 2D Covalent Organic Frameworks as Intrinsic Photocatalysts for Visible Light-Driven CO₂ Reduction. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (44), 14614–14618.
- (24) Huang, P.; Huang, J.; Pantovich, S. A.; Carl, A. D.; Fenton, T. G.; Caputo, C. A.; Grimm, R. L.; Frenkel, A. I.; Li, G. Selective CO₂ Reduction Catalyzed by Single Cobalt Sites on Carbon Nitride under Visible-Light Irradiation. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (47), 16042–16047.
- (25) Kuriki, R.; Sekizawa, K.; Ishitani, O.; Maeda, K. Visible-light-driven CO₂ Reduction with Carbon Nitride: Enhancing the Activity of Ruthenium Catalysts. *Angewandte Chemie International Edition* **2015**, *54* (8), 2406–2409.
- (26) Liang, H.-P.; Acharjya, A.; Anito, D. A.; Vogl, S.; Wang, T.-X.; Thomas, A.; Han, B.-H. Rhenium-Metalated Polypyridine-Based Porous Polycarbazoles for Visible-Light CO₂ Photoreduction. *ACS Catalysis* **2019**, *9* (5), 3959–3968.
- (27) Dai, Z.; Sun, Q.; Liu, X.; Guo, L.; Li, J.; Pan, S.; Bian, C.; Wang, L.; Hu, X.; Meng, X.; Zhao, L.; Deng, F.; Xiao, F.-S. A Hierarchical Bipyridine-Constructed Framework for Highly Efficient Carbon Dioxide Capture and Catalytic Conversion. *ChemSusChem* **2017**, *10* (6), 1186–1192.
- (28) Kortüm, G.; Braun, W.; Herzog, G. Principles and Techniques of Diffuse-Reflectance Spectroscopy. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1963**, *2* (7), 333–341.

- (29) Sprick, R. S.; Bai, Y.; Aitchison, C. M.; Woods, D. J.; Cooper, A. I. Photocatalytic Hydrogen Evolution from Water Using Heterocyclic Conjugated Microporous Polymers: Porous or Non-Porous? *Preprint at <https://doi.org/10.26434/chemrxiv>* **2018**, 6217451.
- (30) Chang, X.; Wang, T.; Gong, J. CO₂ Photo-Reduction: Insights into CO₂ Activation and Reaction on Surfaces of Photocatalysts. *Energy Environmental Science* **2016**, 9 (7), 2177–2196.
- (31) Wang, S.; Xu, M.; Peng, T.; Zhang, C.; Li, T.; Hussain, I.; Wang, J.; Tan, B. Porous Hypercrosslinked Polymer-TiO₂-Graphene Composite Photocatalysts for Visible-Light-Driven CO₂ Conversion. *Nature Communications* **2019**, 10 (1), 676.
- (32) Wisser, F. M.; Mohr, Y.; Quadrelli, E. A.; Canivet, J. Porous Macroligands: Materials for Heterogeneous Molecular Catalysis. *ChemCatChem* **2020**, 12 (5), 1270–1275.
- (33) Shi, L.; Wang, T.; Zhang, H.; Chang, K.; Ye, J. Electrostatic Self-Assembly of Nanosized Carbon Nitride Nanosheet onto a Zirconium Metal–Organic Framework for Enhanced Photocatalytic CO₂ Reduction. *Advanced Functional Materials* **2015**, 25 (33), 5360–5367.
- (34) Li, L.; Cai, Z.; Wu, Q.; Lo, W.-Y.; Zhang, N.; Chen, L. X.; Yu, L. Rational Design of Porous Conjugated Polymers and Roles of Residual Palladium for Photocatalytic Hydrogen Production. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, 138 (24), 7681–7686.
- (35) Takeda, H.; Cometto, C.; Ishitani, O.; Robert, M. Electrons, Photons, Protons and Earth-Abundant Metal Complexes for Molecular Catalysis of CO₂ Reduction. *ACS Catalysis* **2017**, 7 (1), 70–88.
- (36) Tamaki, Y.; Ishitani, O. Supramolecular Photocatalysts for the Reduction of CO₂. *ACS Catalysis* **2017**, 7 (5), 3394–3409.
- (37) Yamazaki, Y.; Takeda, H.; Ishitani, O. Photocatalytic Reduction of CO₂ Using Metal Complexes. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2015**, 25, 106–137.
- (38) Li, R.; Zhang, W.; Zhou, K. Metal–Organic-Framework-Based Catalysts for Photoreduction of CO₂. *Advanced Materials* **2018**, 30 (35), 1705512.
- (39) Todorova, T. K.; Huan, T. N.; Wang, X.; Agarwala, H.; Fontecave, M. Controlling Hydrogen Evolution during Photoreduction of CO₂ to Formic Acid Using [Rh(R-Bpy)(Cp*)Cl]⁺ Catalysts: A Structure–Activity Study. *Inorganic Chemistry* **2019**, 58 (10), 6893–6903.
- (40) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H. Gaussian 16 Revision B. 01, 2016. *Gaussian Inc. Wallingford CT* **2016**, 1.
- (41) Becke, A. D. A New Mixing of Hartree–Fock and Local Density-functional Theories. *The Journal of chemical physics* **1993**, 98 (2), 1372–1377.
- (42) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. *Physical review B* **1988**, 37 (2), 785.
- (43) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *The Journal of physical chemistry* **1994**, 98 (45), 11623–11627.
- (44) Hou, C.; Jiang, J.; Zhang, S.; Wang, G.; Zhang, Z.; Ke, Z.; Zhao, C. Hydrogenation of Carbon Dioxide Using Half-Sandwich Cobalt, Rhodium, and Iridium Complexes: DFT Study on the Mechanism and Metal Effect. *ACS Catalysis* **2014**, 4 (9), 2990–2997.
- (45) Graf, M.; Gothe, Y.; Metzler-Nolte, N.; Czerwieniec, R.; Sünkel, K. Bis-Cyclometalated Rhodium- and Iridium-Complexes with the 4,4'-Dichloro-2,2'-Bipyridine Ligand. Evaluation of

- Their Photophysical Properties and Biological Activity. *Inorganica Chimica Acta* **2017**, *463*, 36–43.
- (46) Pal, S.; Joy, S.; Paul, H.; Banerjee, S.; Maji, A.; Zangrando, E.; Chattopadhyay, P. Understanding the Difference in Photophysical Properties of Cyclometalated Iridium(III) and Rhodium(III) Complexes by Detailed Time-Dependent Density Functional Theory and Frontier Molecular Orbital Supports. *Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121* (21), 11632–11642.
- (47) Castillo, C. E.; Stoll, T.; Sandroni, M.; Gueret, R.; Fortage, J.; Kayanuma, M.; Daniel, C.; Odobel, F.; Deronzier, A.; Collomb, M.-N. Electrochemical Generation and Spectroscopic Characterization of the Key Rhodium(III) Hydride Intermediates of Rhodium Poly(Bipyridyl) H₂-Evolving Catalysts. *Inorganic Chemistry* **2018**, *57* (17), 11225–11239.
- (48) Zwijnenburg, M. A.; Cheng, G.; McDonald, T. O.; Jelfs, Kim. E.; Jiang, J.-X.; Ren, S.; Hasell, T.; Blanc, F.; Cooper, A. I.; Adams, D. J. Shedding Light on Structure–Property Relationships for Conjugated Microporous Polymers: The Importance of Rings and Strain. *Macromolecules* **2013**, *46* (19), 7696–7704.
- (49) Guo, L.; Niu, Y.; Razzaque, S.; Tan, B.; Jin, S. Design of D–A₁–A₂ Covalent Triazine Frameworks *via* Copolymerization for Photocatalytic Hydrogen Evolution. *ACS Catalysis* **2019**, *9* (10), 9438–9445.
- (50) Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. Hybrid Functionals Based on a Screened Coulomb Potential. *Journal of Chemical Physics* **2003**, *118* (18), 8207–8215.
- (51) Tomasi, J.; Mennucci, B.; Cammi, R. Quantum Mechanical Continuum Solvation Models. *Chemical reviews* **2005**, *105* (8), 2999–3094.
- (52) Constable, E. C.; Neuburger, M.; Rösel, P.; Schneider, G. E.; Zampese, J. A.; Housecroft, C. E.; Monti, F.; Armaroli, N.; Costa, R. D.; Ortí, E. Ligand-Based Charge-Transfer Luminescence in Ionic Cyclometalated Iridium(III) Complexes Bearing a Pyrene-Functionalized Bipyridine Ligand: A Joint Theoretical and Experimental Study. *Inorganic Chemistry* **2013**, *52* (2), 885–897.
- (53) Bredas, J.-L. Mind the Gap! *Mater. Horiz.* **2014**, *1* (1), 17–19.
- (54) Baerends, E. J.; Gritsenko, O. V.; Van Meer, R. The Kohn–Sham Gap, the Fundamental Gap and the Optical Gap: The Physical Meaning of Occupied and Virtual Kohn–Sham Orbital Energies. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15* (39), 16408–16425.
- (55) Bai, Y.; Wilbraham, L.; Slater, B. J.; Zwijnenburg, M. A.; Sprick, R. S.; Cooper, A. I. Accelerated Discovery of Organic Polymer Photocatalysts for Hydrogen Evolution from Water through the Integration of Experiment and Theory. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (22), 9063–9071.

Conclusion et perspectives

Partagée entre l'équipe Molécules, Interaction et Matériaux de l'Institut Lavoisier de Versailles de l'Université de Versailles St-Quentin-en-Yvelines et le Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques du Collège de France, cette thèse a pour thématique l'étude de photocatalyseurs hétérogènes pour la réduction du CO₂. A travers quatre études portant sur des MOFs (Chapitre 3), des POM@MOFs (Chapitres 2, et 4) et des POPs (Chapitre 5), nous avons montré l'intérêt qu'avait une connaissance approfondie de la structure et des propriétés électroniques des matériaux pour la compréhension de leurs propriétés catalytiques pour la réduction du CO₂.

Nous avons d'abord étudié le composite (PW₁₂,Cp*Rh)@UiO-67 qui, en présence de Ru(bpy)₃, produit du formiate et de l'hydrogène (Chapitre 2). Ce composite est constitué d'un catalyseur moléculaire – le bpydcCp*RhCl – hébergé par le MOF UiO-67 en tant que ligand du réseau et de l'anion de Keggin PW₁₂ encapsulé dans un pore. Après avoir constaté que l'incorporation du PW₁₂ dans le réseau poreux améliore les capacités catalytiques du système pour la réduction photocatalytique du CO₂, sans que le POM ne soit lui-même un catalyseur, nous avons caractérisé le photosystème dans son entièreté afin de comprendre le rôle de chaque composant sur les propriétés catalytiques. Pour cela, nous avons tout d'abord construit un modèle structural complet du composite en combinant des analyses PDF (pour déterminer l'intégrité structurale du POM dans le MOF) et de ssNMR avec des calculs DFT. La méthodologie calculatoire pour la construction de cette structure a consisté, dans un premier temps, et *via* l'utilisation d'un algorithme statistique de recuit simulé (SA), à établir une liste des positionnements préférentiels du POM dans le MOF. Dans un second temps, il s'est agi d'optimiser les structures obtenues par calcul DFT périodique. Nous avons alors identifié deux environnements possibles du POM dans le pore octaédrique du Cp*Rh@UiO-67 : à côté d'un Cp*Rh en interaction avec le cyclopentadiène (IN) et dans le pore opposé du côté de la bipyridine (OUT). Ces environnements autour du POM, envisagés par la méthode SA-DFT, ont été validés par des analyses ³¹P{¹H} CPMAS RMN à deux dimensions. Les calculs d'énergie d'interaction entre le POM et la matrice ont montré que le PW₁₂,Cp*Rh@UiO-67 – IN était la plus stable des deux structures. Nous avons ensuite procédé à un examen détaillé des structures électroniques de ce dernier système au moyen d'un cluster modèle {bpydcCp*RhCl,PW₁₂} extrait de la structure cristalline. L'objectif de cette analyse était d'identifier le rôle du POM dans la catalyse de réduction du CO₂. Au regard de la littérature, deux rôles ont été envisagés pour le POM : relais d'électrons et relais de protons. Nous avons montré que les orbitales frontières du catalyseur sont inchangées en présence de PW₁₂ et que dans son état fondamental, non réduit, le POM n'est pas en mesure de transférer un électron au catalyseur. Ces résultats nous ont conduits à envisager un rôle de relais de protons pour le POM. Actuellement, des calculs effectués au Collège de France par Albert Sole-Dora, chercheur post-doctorant, semblent démontrer qu'après plusieurs réductions, le POM serait capable d'effectuer ce transfert et aurait ainsi un rôle de relai d'électrons dans le mécanisme catalytique. En envisageant également un rôle de relais de protons du POM, nous proposons en perspective de ce projet d'effectuer des calculs thermochimiques visant à trouver un effet stabilisant du POM sur les étapes de réduction du CO₂ du catalyseur au rhodium, et notamment sur l'état de transition composé d'un hydruure Rh-H identifié dans la littérature. Nous pourrions également envisager des expériences de conductivité protoniques sur le composite

(PW₁₂, Cp*Rh)@UiO-67 pour tenter de montrer l'apport du POM sur une telle propriété, et son influence sur la catalyse.

L'étape suivante de cette étude a été l'intégration du photosensibilisateur dans la matrice du MOF. Les MOFs à base de porphyrine sont des candidats intéressants, puisque les porphyrines qui les constituent sont non seulement photosensibilisatrices, mais également sans métaux nobles (Chapitre 3). Les capacités des Zr₆-TCPP-MOFs à réduire le CO₂ en photocatalyse ont déjà été établies dans la littérature ces six dernières années, mais nous avons identifié des contradictions concernant la nature du site catalytique. Notamment, nous avons distingué trois propositions de mécanisme indiquant respectivement que la porphyrine, l'oxocluster de zirconium ou les deux sont les centres catalytiques de ces MOFs. Après avoir analysé en détail les différents arguments soulevés par les auteurs, nous avons montré à partir d'une littérature déjà bien établie que la porphyrine ne peut pas accéder à sa forme catalytique dans les conditions de photocatalyse. De plus, il y a une incompatibilité entre les mécanismes proposant la porphyrine comme centre catalytique et la sélectivité observée de ces matériaux en catalyse, puisqu'ils produisent du formiate alors que la porphyrine produit du CO en conditions homogènes. A la lumière des résultats catalytiques obtenus par Youven Benseghir, doctorant au collège de France, sur le MOF-545 et ses différentes formes métallées (M = H₂, Cu^{II}, Co^{II}, Mn^{III}, Zn^{II}, Fe^{III}), nous avons effectué des calculs DFT afin d'établir un mécanisme catalytique de la réduction du CO₂ en formiate par les Zr₆-TCPP-MOFs en présence de TEOA. Pour cela, nous avons construit un modèle réduit du MOF-545, constitué d'une porphyrine et d'un oxocluster de zirconium à partir d'une méthodologie décrite dans la littérature. Nous avons ensuite étudié la structure électronique de ce système pour chaque métallation de la porphyrine. Nous avons démontré qu'il n'était pas possible pour la porphyrine de transférer un électron vers l'oxocluster de zirconium, du fait de la plus grande stabilité de sa LUMO par rapport à celle de l'oxocluster, alors que cela était envisagé dans plusieurs publications. Puis nous avons calculé l'énergie libre d'interaction entre une molécule de CO₂ et les différents sites possibles d'adsorption de celle-ci – porphyrine avec différentes métallations, zirconium insaturé, zirconium après retrait d'un ligand aqua. Nous avons entre autres identifié un site potentiel de coordination du CO₂ sur le cluster de zirconium, par échange avec une molécule d'H₂O. Les données de thermochimie traduisent toutefois l'absence de site spécifique d'adsorption du CO₂ sur la porphyrine ou l'oxocluster de zirconium. L'utilisation d'un cluster modèle des MOFs s'est ici aussi révélé approprié à la description des propriétés de la matrice complète. Enfin, nous avons présenté un mécanisme de photoréduction catalytique du CO₂ en formiate par les Zr₆-TCPP-MOFs en présence de TEOA, établi par Albert Sole-Dora. L'agent sacrificiel y joue un rôle prépondérant servant de navette entre la porphyrine photoexcitée et le site de zirconium sur lequel la réaction a lieu. Pour apporter une validation à ces données théoriques, des expériences visant à empoisonner le site catalytique de zirconium avec de l'acide acétique sont en cours au Collège de France. En parallèle, la synthèse du Zr₆ moléculaire a été effectuée pour le tester en conditions homogènes en présence de différents photosensibilisateurs. Enfin, des expériences de photophysique, effectuées chez nos récents collaborateurs dans l'équipe d'Amanda Morris aux Etats-Unis, ont pour but de valider les hypothèses émises pour élaborer le mécanisme proposé (absence de transfert de charge entre la porphyrine et le zirconium, extinction de luminescence par le TEOA).

Fort de la compréhension des propriétés photocatalytiques des Zr₆-TCPP-MOFs ainsi acquise, nous avons voulu immobiliser le PW₁₂ dans les pores d'un MOFs à porphyrine, pour tenter d'observer

à nouveau l'amélioration de l'activité catalytique obtenue pour le $(PW_{12}, Cp^*Rh)@UiO-67$ (Chapitre 4). Toutefois, ces nouveaux composites $PW_{12}@Zr_6\text{-TCPP-M-MOFs}$ ($M = \emptyset, Fe$) n'ont pas présenté de propriétés catalytiques pour la réduction du CO_2 . Néanmoins, leur synthèse a été l'occasion de s'intéresser à un sujet très étudié dans la littérature actuelle : le contrôle des paramètres de synthèse et le contrôle du diagramme de phase des MOFs à porphyrine. Après avoir cité les différentes études déjà effectuées sur ce thème, nous avons examiné l'effet du POM sur le diagramme de phases des $Zr_6\text{-TCPP-MOFs}$. Nous avons notamment mis en évidence que la présence du PW_{12} dans le milieu de synthèse, dans les conditions d'obtention de la phase thermodynamique, conduisait à la formation d'un mélange de produits cinétiques, révélant ainsi l'effet structurant du POM. Pour étudier cet effet structurant, nous avons tout d'abord observé l'effet de la variation de la quantité de POM dans le milieu de synthèse sur les diffractogrammes des rayons X et les spectres infrarouges des matériaux obtenus. Nous avons montré que l'effet structurant du POM est plus important lorsque la porphyrine est métallée au fer. Pour la version au fer, nous avons obtenu exclusivement les produits cinétiques dès le moindre ajout de POM, alors même qu'un mélange de produits cinétique et thermodynamique est obtenu en l'absence de POM. Les analyses de PDF ont permis de confirmer l'intégrité structurale du POM dans le MOF, et la RMN du phosphore ^{31}P à l'état solide a permis d'identifier plusieurs type d'environnements du POM dans le MOF. Nous avons par ailleurs construit un modèle structural par la méthode SA-DFT utilisée au chapitre 2. Les calculs SA-DFT ont permis d'identifier une interaction très forte entre le POM et les porphyrines au fer. Elle implique des liaisons coordinantes entre les oxygènes terminaux du PW_{12} et le fer de la porphyrine, ainsi que des interactions dispersives avec les chlores de la porphyrine. Dans l'homologue sans fer, ces interactions sont absentes, ce qui se traduit par une différence d'énergie d'interaction entre les deux systèmes de plus de 350 kJ/mol en faveur du $POM@MOF$ au fer. Afin d'élucider l'absence d'activité photo- et électro-catalytique pour la réduction du CO_2 de ces matériaux, nous avons analysé leurs propriétés électrochimiques par voltammétrie cyclique. Les cyclovoltammogrammes et les spectres infrarouges avant et après électrochimie ont montré que dans les conditions d'électroréduction du CO_2 , le PW_{12} se réduit irréversiblement et que le matériau est détruit. Nous avons constaté la faible stabilité des composites synthétisés dès les premières synthèses, cette stabilité des $Zr_6\text{-TCPP-MOFs}$ semblant dépendre grandement de la méthode de synthèse utilisée (solvothermale, micro-onde, ultrasonique). Des études sur ces modes de synthèse et leur effet sur la stabilité du $POM@MOF$ pourraient être envisagées. Cependant, afin d'étudier l'effet des POMs sur l'activité catalytique en réduction du CO_2 des MOFs à base de porphyrine, nous avons plutôt proposé d'utiliser un MOF dont la stabilité est bien établie, comme le MOF-545 étudié au chapitre 3. Des expériences préliminaires effectuées au Collège de France par Youven Benseghir, avec ce MOF et le POM à structure de Keggin SiW_{12} , semblent montrer à nouveau l'effet d'amélioration de l'activité catalytique grâce à l'encapsulation du POM, que nous avons observé au chapitre 2. La confirmation de tels résultats entraînerait une série d'analyses expérimentales et théoriques (PDF, SA-DFT, RMN) qui, nous l'avons montré, sont robustes et maintenant bien établie dans nos protocoles de recherche.

Enfin, nous avons été sollicités par l'équipe de Jérôme Canivet à l'IRCELYON pour comprendre les propriétés photocatalytiques de copolymères organiques poreux constitués de bipyridine et de chromophores organiques à base de pyrène et de pérylène, dans lesquels a été immobilisé le catalyseur Cp^*Rh . Ces solides, $Cp^*Rh@PyBpyCMP$ et $Cp^*Rh@PerBpyCMP$, effectuent la photoréduction du CO_2 en formiate en présence de TEOA et d'un second agent sacrificiel (BIH/BNAH).

Ils présentent donc une alternative à l'hétérogénéisation des photosensibilisateurs, cette fois en s'abstenant d'utiliser des structures hybrides comme les MOFs, mais *via* l'utilisation de chromophores organiques dans des polymères. Nos collaborateurs ont montré que les photosystèmes permettent une production continue de formiate pendant un test catalytique de 96 heures sans perte d'activité ni dégradation des matériaux, et que le Cp*Rh@PerBpyCMP est un meilleur photocatalyseur que son homologue au pyrène. Nous avons tenté d'élucider cette différence en effectuant une étude théorique sur un cluster modèle des systèmes, constitué de deux chromophores et d'un bpydcCp*RhCl. Nous avons montré que la HOMO des systèmes est contrôlée par les chromophores, alors que la LUMO est contrôlée par le centre catalytique rhodium. Ces premiers résultats ont été confirmés par des mesures de photophysique effectuées par nos collaborateurs, mettant en évidence un transfert de charge des chromophores vers le rhodium par photoexcitation. Dans un second temps, nous avons comparé les niveaux d'énergie des orbitales frontières des deux clusters modèles. Nous avons montré que la HOMO du système au pérylène est plus énergétique que celle du pyrène, ce qui se traduit par une meilleure réductibilité. Ce résultat a également été confirmé par nos collaborateurs *via* l'analyse de l'efficacité quantique apparente et des données d'absorption transitoire. Nous avons postulé que cette propriété pouvait expliquer l'activité catalytique supérieure du Cp*Rh@PerBpyCMP sur son homologue au pyrène. Afin de mieux comprendre les processus de transfert de charge qui ont lieu dans ces systèmes, des calculs de TD-DFT sont en cours (*Time Dependant DFT*) à la lumière de nouvelles données de photophysique montrant des quenching de luminescence en plusieurs étapes.

Un des points intéressants qui a émergé de ces travaux de thèse est le fait que, dans toutes les études théoriques, l'utilisation d'un cluster modèle des systèmes complexes a été suffisant pour décrire les propriétés des matrices globales. Cela prouve bien que la structure électronique locale prévaut sur les interactions à grande distance, notamment quand il s'agit de propriétés catalytiques. Nous concluons que d'un point de vue électronique, les MOFs et les POPs ne sont pas des matériaux dont la structure électronique peut être correctement décrite par celle des molécules qui les constituent, rassemblées en un solide par construction, tout en conservant leurs propriétés moléculaires.

Tous ces matériaux se caractérisent par leur grande complexité, étant composites, hybrides et hiérarchisés. Nous avons montré à tous les chapitres qu'il est désormais indispensable de combiner les études théoriques et expérimentales afin, d'un côté, de résoudre les structures à l'échelle atomique et, de l'autre, d'établir des relations entre ces structures et leurs propriétés photocatalytiques. Nous avons d'ailleurs établi une série de protocoles d'analyse (PDF, ssNMR, DFT) que nous considérons maintenant comme robustes, afin de caractériser les composites de type POM@MOF. Une double expertise, en chimie théorique et expérimentale, s'est révélée primordiale pour faciliter la compréhension des phénomènes en jeu et la traduction des problématiques expérimentales vers des solutions théoriques, et vice versa. Cela a notamment permis une interprétation rapide de résultats de caractérisation, notamment en ssNMR, avec l'appui des structures calculées. Egalement, les résultats d'expériences ont motivé les calculs DFT que nous avons effectués, et cela n'aurait pas été possible sans une communication étroite entre les différents collaborateurs des projets.

Annexes du chapitre 2

Protocole 2.1 – Relaxation des structures périodiques dans VASP : L'optimisation des structures se fait au niveau de théorie DFT-D3 prenant en compte la correction de dispersion telle qu'implémentée dans VASP.^{29,30} La fonctionnelle sélectionnée est la version de Perdew Burke et Ernzerhof de l'approximation généralisée du gradient (*Generalized Gradient Approximation*, GGA-PBE).²³ Les corrections de dispersion semi-empiriques de Grimme pour les interactions de Van Der Waals sont prises en compte.⁴⁵ Une base d'onde planes avec des pseudopotentiels scalaires relativistes PAW (*Projector Augmented Wave*) est employée pour tous les calculs.⁴⁶ L'interaction électrons-ions est décrite par la méthode PAW tel qu'implémentée par Kresse et Joubert.⁴⁷ Le cutoff d'ondes planes pour la construction des fonctions d'onde électronique est réglé à 400 eV. L'intégration est effectuée au point Gamma au centre de la première zone de Brillouin. Le critère de convergence ionique est placé à 0.02 eV.Å⁻¹ et la convergence électronique à 10⁻⁵ eV.

Protocole 2.2 – Simulation de Recuit (*Simulated Annealing*, SA) : Les charges partielles sont définies sur chaque atome par la méthode d'équilibration dans Material Studio.⁵⁰ L'invité est associé à un *motion group* le définissant comme rigide. Dans le module *Adsorption Locator*, la nature et le nombre d'invités à placer dans la matrice sont définis (*i.e.* 1 ou 10 POMs par maille, par exemple). Dix cycles de recuit de 100 000 étapes chacun sont appliqués et les positionnements préférentiels trouvés à chaque cycle sont rapidement optimisés sans réorganisation intramoléculaire avec les critères de convergence les plus élevés (*Ultra-fine*). Pour cela, l'option associant les *motion groups* à des corps rigides doit être activée. La température de recuit maximale est placée à 10⁵ K et la température finale à 100 K. Les options de Monte-Carlo sont ajustées pour que seules des rotations et des translations de la molécule invitée, c'est-à-dire le POM, soient effectuées (Conformer = 0, Rotate = 0.5, Translate = 0.5, Regrow = 0). Ces paramètres spécifient le poids qu'aura chacun de ces paramètres dans la recherche statistique afin de converger vers un critère d'acceptation/rejet de 50%. Le champ de force *cvff*⁴⁹ est choisi et les charges sont contraintes à celles définies lors de la construction de la structure (*Use current*). La méthode de sommation des interactions électrostatiques est définie par une sommation d'Ewald et celle des interactions de Van Der Waals est définie sur *Atom Based* avec une distance de *cutoff* égale à la moitié du plus petit paramètre de maille de la matrice.

Protocole 2.3 – Découpage et correction d'un modèle moléculaire à partir d'un modèle périodique : Le cluster modèle choisi est isolé dans un système non périodique à partir de la structure périodique relaxée en DFT. Aux jonctions des coupures, des atomes d'hydrogène sont ajoutés à la main. Le système alors est optimisé dans la suite de programmes Gaussian 16⁷³ au niveau de théorie choisi pour le reste des calculs en contraignant toutes les positions atomiques, à l'exception des fonctions modifiées par l'ajout d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène. Un calcul de fréquence est ensuite effectué pour confirmer que le système ainsi optimisé est bien dans un état fondamental.

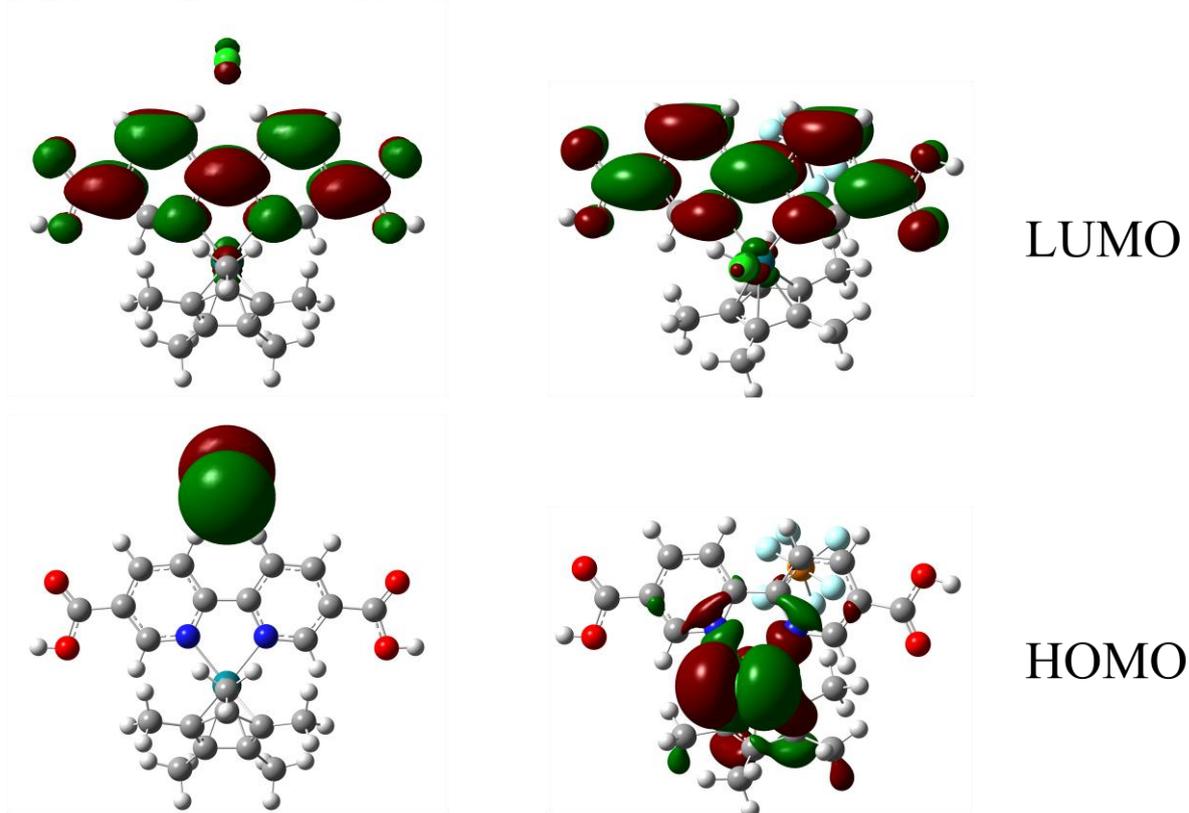


Figure 2.S 1 Surfaces des densités électroniques de la HOMO et de la LUMO des [bpydcCp*RhCl][Cl] (gauche) et [bpydcCp*RhCl][PF₆] (droite).

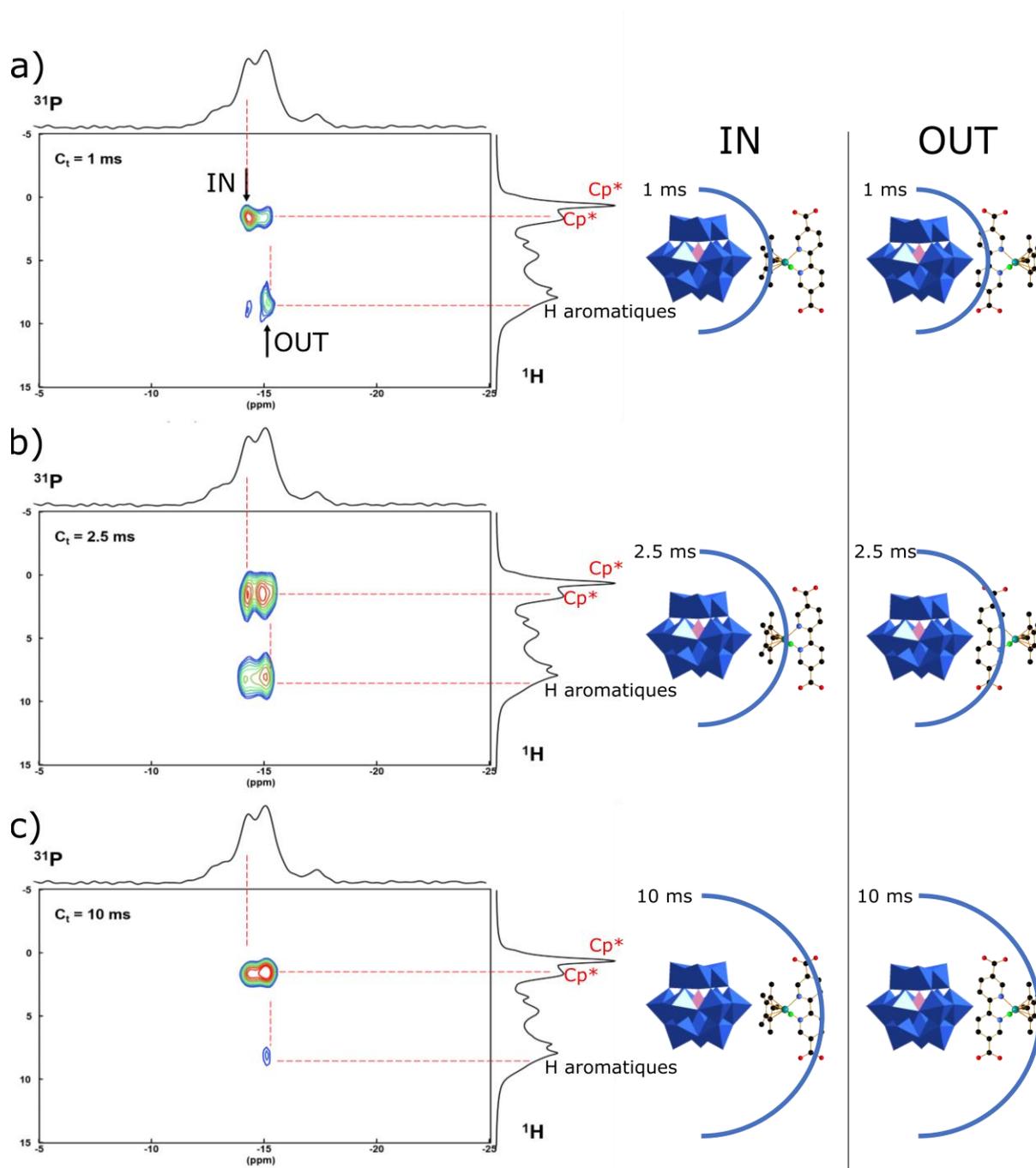


Figure 2.S 2 Spectres à deux dimensions $^{31}P\{^1H\}$ HETCOR RMN CP MAS à 10kHz avec un temps de contact de a) 1 ms ; b) 2.5 ms ; c) 10 ms. À droite du spectre sont schématisées les interactions observées pour les versions IN et OUT du $(PW_{12}, Cp^*Rh)@UiO-67$.

Annexes du chapitre 3

Protocole 3.1 – Construction des clusters modèles Zr₆-MTCPP : La molécule Zr₆-MTCPP (**Figure 3.S 1a**) est extraite du MOF-545 avec une découpe au niveau des PhCOO⁻ environnants l'oxocluster et des carboxylates de la porphyrine. Les liaisons C pendantes ainsi obtenues sont compensées par l'ajout d'atomes d'hydrogène. Dans un premier temps, seules ces liaisons sont optimisées dans Gaussian au niveau de théorie choisi afin de laisser la distance C-H se former et s'orienter correctement. Dans un second temps, ce sont tous les atomes d'hydrogène extérieurs (en vert sur la **Figure 3.S 1b**) qui sont contraints afin de laisser le reste des atomes se relaxer au bon niveau de théorie tout en maintenant l'allure globale du cluster dans une géométrie similaire à celle du MOF. A l'issue de ce calcul, l'état fondamental du système est vérifié par l'absence de fréquence imaginaires.

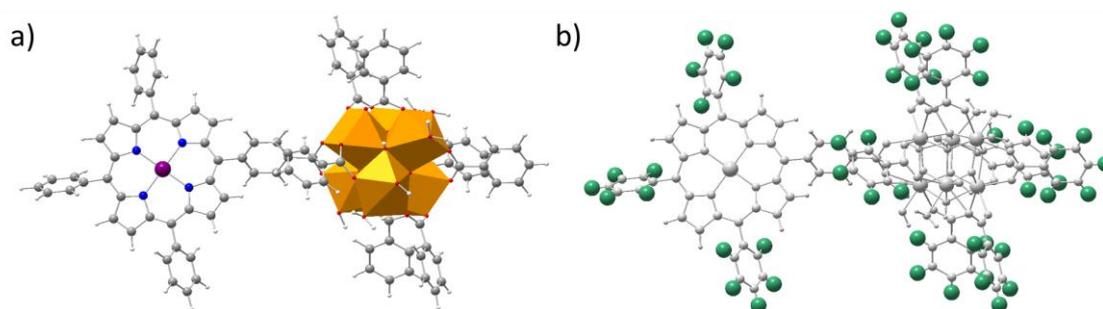


Figure 3.S 1 a) Structure du cluster modèle Zr₆(μ₃-O)₄(μ₃-OH)₄(OH)₄(OH₂)₄(PhCOO)₇MTCPP ; b) Cluster modèle dont les hydrogènes fixes lors de l'optimisation sont représentés par des sphères vertes.

Les précurseurs moléculaires Zr₆O₄(OH)₄(C₆H₅COO)₁₂ n'ayant pas été extensivement caractérisé dans la littérature (excepté par DRX)¹⁻⁵ nous l'avons, en aparté de cette thèse, de le synthétisé et de l'analyser par DRX, IR, RMN ¹H, DRX et ATG pour la continuation des projets autour des propriétés catalytiques des Zr₆-TCPP-MOFs et la postérité. L'oxocluster Zr₆O₄(OH)₄(C₆H₅COO)₁₂ a été synthétisé selon le **Protocole 3.2** adapté de la référence.¹ La diffraction des rayons X (**Figure 3.S 2**) correspond au diagramme simulé issue de l'article de Da Silva *et al.*² Le spectre IR (**Figure 3.S 3**) est donné comme référence. La RMN ¹H (**Figure 3.S 4**) montrent que l'anisotropie de résonance des protons des acides benzoïque dans le Zr₆O₄(OH)₄(C₆H₅COO)₁₂ est intense par rapport à celle du précurseur, cela est dû aux restrictions de rotations et sa déprotonation dans le cluster. Enfin, l'analyse thermogravimétrique (**Figure 3.S 5**) permet de calculer une stœchiométrie de 29 molécules d'eau et 11 ligands benzoates autour du cluster.

Protocole 3.2 – Synthèse de l'oxocluster Zr₆O₄(OH)₄(C₆H₅COO)₁₂ : Le 70 wt% Zr(OPr)₄ dans du 1-propanol (4.56 mL, 10.2 mmol) et l'acide benzoïque (26.7 g, 0.218 mmol) sont ajoutés dans 80 mL de 1-propanol. Le mélange est soniqué pendant 20 min puis porté à reflux (110 °C) pendant 15 h. La solution homogène ainsi obtenue est laissée à refroidir pendant 5 h. Le solvant est complètement retiré sur un évaporateur rotatif et le solide obtenu est recristallisé dans 50 mL de 1-propanol à 100 °C. Après filtration, le solide est lavé deux fois avec 20 mL de 1-propanol froid puis séché dans une étuve à 100 °C.²

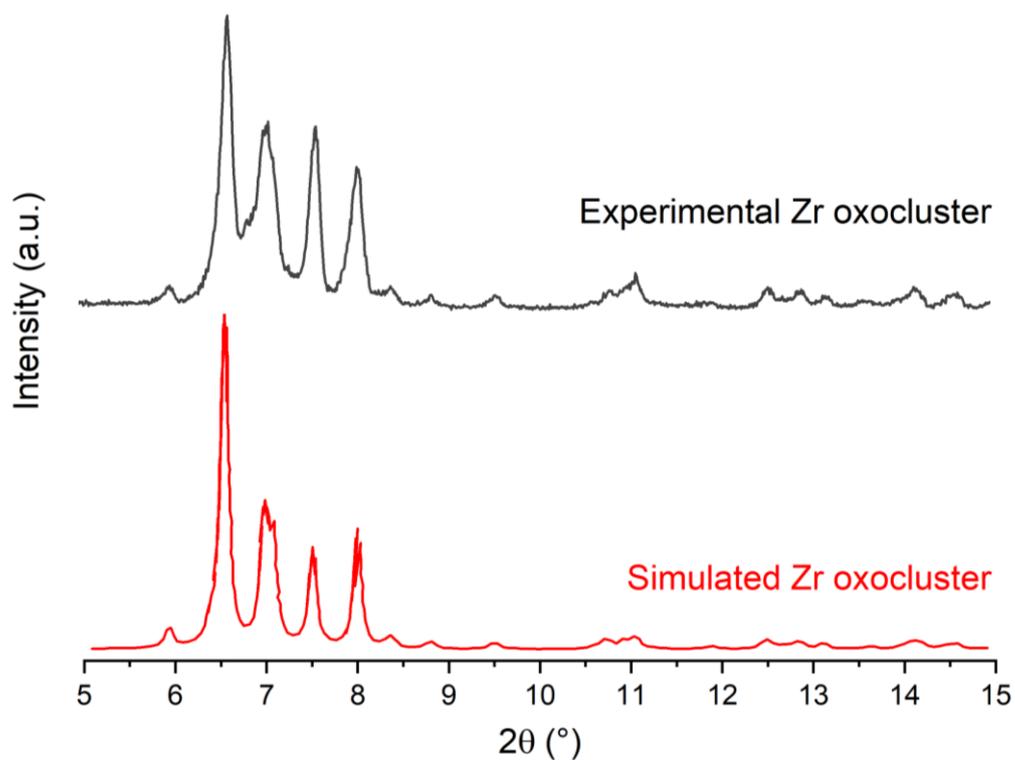


Figure 3.S 2 Diffractogramme des rayons X du $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_{12}$ synthétisé (noir) et du cluster simulé (rouge) tiré de la référence.²

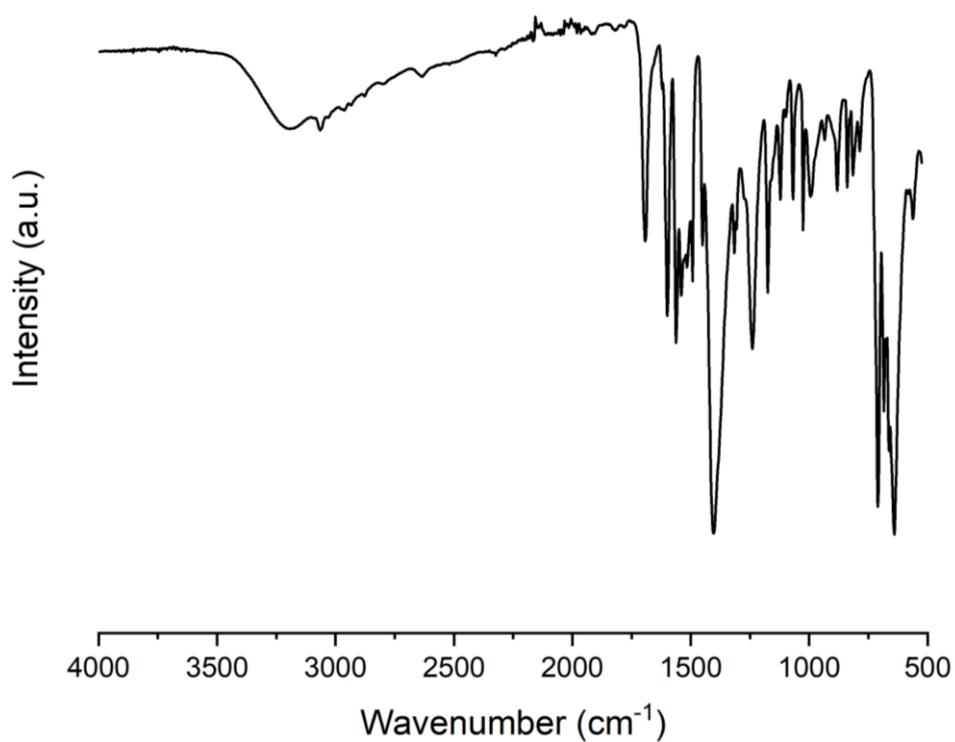


Figure 3.S 3 Spectre infrarouge du $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_{12}$ synthétisé

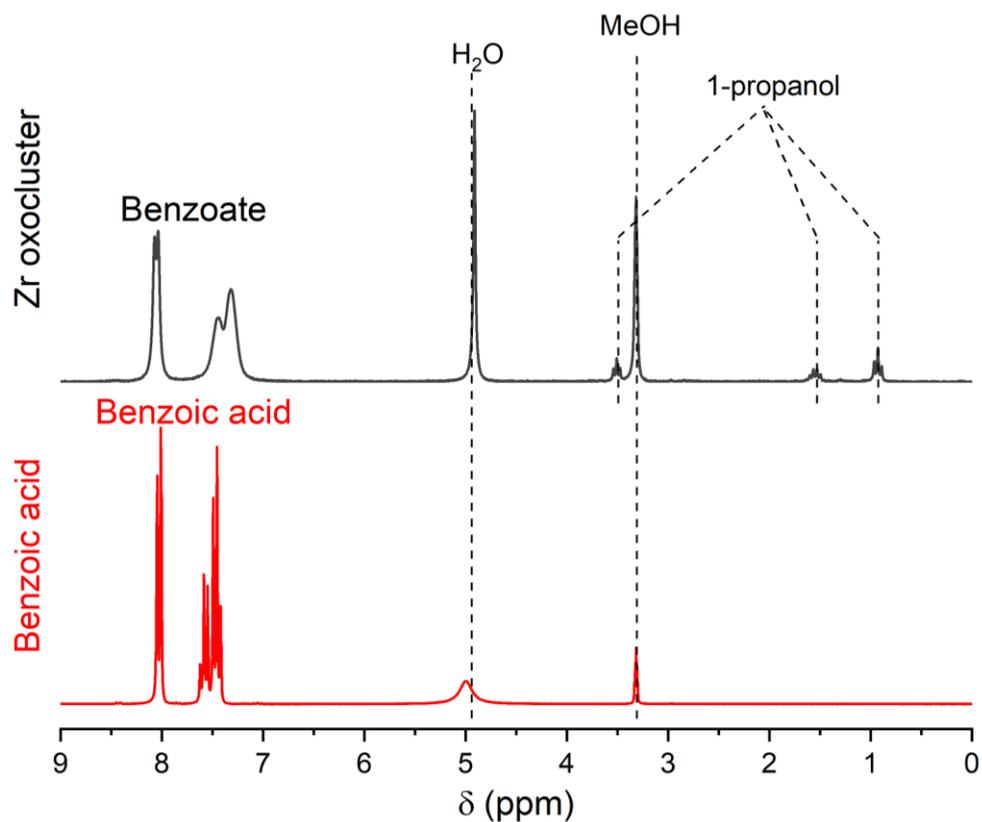


Figure 3.S 4 Spectre RMN ^1H du $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_{12}$ synthétisé (noir) et de l'acide benzoïque (rouge)

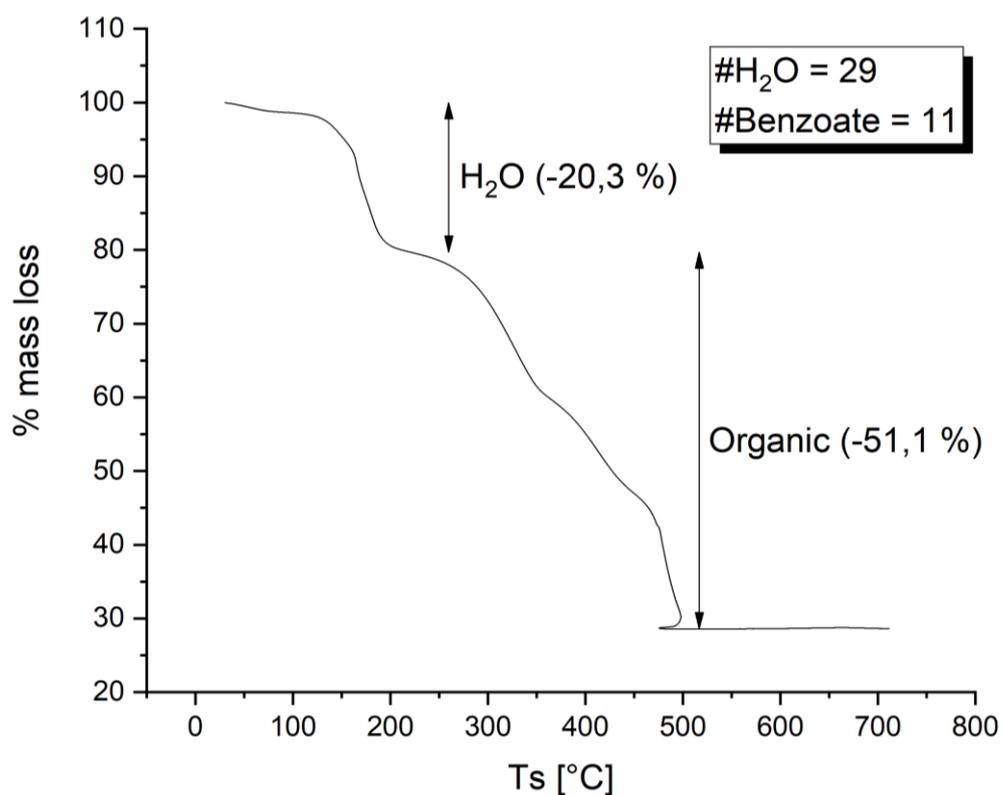


Figure 3.S 5 Analyse thermogravimétrique du $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO})_{12}$ synthétisé. La stœchiométrie des molécules d' H_2O et des ligands benzoates est indiqué dans l'encadré.

Références

- (1) Koschnick, C.; Stäglich, R.; Scholz, T.; Terban, M.; Mankowski, A. von; Savasci, G.; Binder, F.; Schökel, A.; Etter, M.; Nuss, J. Disorder and Linker Deficiency in Porphyrinic Zr-MOFs: Resolving the Zr₈O₆ Cluster Conundrum in PCN-221. **2020**.
- (2) da Silva, C. T. P.; Howarth, A. J.; Rimoldi, M.; Islamoglu, T.; Rinaldi, A. W.; Hupp, J. T. Phosphonates Meet Metal–Organic Frameworks: Towards CO₂ Adsorption. *Isr. J. Chem.* **2018**, 58 (9–10), 1164–1170. <https://doi.org/10.1002/ijch.201800129>.
- (3) Gong, X.; Noh, H.; Gianneschi, N. C.; Farha, O. K. Interrogating Kinetic versus Thermodynamic Topologies of Metal–Organic Frameworks *via* Combined Transmission Electron Microscopy and X-Ray Diffraction Analysis. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, 141 (15), 6146–6151. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b01789>.
- (4) Noh, H.; Kung, C.-W.; Islamoglu, T.; Peters, A. W.; Liao, Y.; Li, P.; Garibay, S. J.; Zhang, X.; DeStefano, M. R.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Room Temperature Synthesis of an 8-Connected Zr-Based Metal–Organic Framework for Top-Down Nanoparticle Encapsulation. *Chemistry of Materials* **2018**, 30 (7), 2193–2197. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.8b00449>.
- (5) Kickelbick, G.; Wiede, P.; Schubert, U. Variations in Capping the Zr₆O₄(OH)₄ Cluster Core: X-Ray Structure Analyses of [Zr₆(OH)₄O₄(OOC±CH=CH₂)₁₀]₂(m-OOC±CH=CH₂)₄ and Zr₆(OH)₄O₄(OOCR)₁₂(PrOH) (R = Ph, CMe = CH₂). *Inorganica Chimica Acta* **1999**, 7.

Annexes du chapitre 4

Protocole 4.1 – Synthèse des Zr₆-TCPP-M-25 (M = Ø, Fe) : Le ZrOCl₂.8H₂O (50 mg, 0.155 mmol) ainsi que l'acide acétique glacial (4 mL) sont ajoutés au DMF (7 mL) dans une fiole à scintillation de 25 mL puis mis dans un bain à ultrason jusqu'à complète dissolution du solide. La solution résultante est incubée à 130 °C pendant 2 h dans une étuve préchauffée. Après refroidissement de la solution, la porphyrine TCPP ou FeCITCPP (0.0316 mmol) est ajoutée à la solution avec un barreau aimanté et la solution est laissée à agiter dans la fiole à scintillation fermée pendant 1 semaine. A l'issue de cette étape, la poudre microcristalline est collectée par centrifugation (13 000 RPM, 10 min) et redispersée dans une solution de 11 mL d'un mélange DMF :HCl 10 :1 obtenu par mélange de 10 mL de DMF et 1 mL d'une solution fraîche de HCl (1 M). Elle est à nouveau séparée par centrifugation et deux autres étapes de lavages similaires successives sont effectuées, une fois avec 10 mL d'acétonitrile et une fois avec 10 mL d'acétone. Le solide est finalement laissé à sécher dans une étuve à 100 °C pendant une nuit. La même synthèse a été reproduite dans une échelle 6 fois supérieure dans un ballon de 100 mL : ZrOCl₂.8H₂O (300 mg, 0.931 mmol), acide acétique glacial (24 mL), DMF (42 mL) et TCPP ou FeCITCPP (0.190 mmol). Après lavage et séchage, une quantité maximale de 196 mg pour Zr₆-TCPP-25 et 207 mg pour Zr₆-TCPP-Fe-25 sont obtenus.

Protocole 4.2 – Synthèse des PW₁₂@Zr₆-TCPP-M-120 (M = Ø, Fe) : Le ZrOCl₂.8H₂O (50 mg, 0.155 mmol) ainsi que l'acide acétique glacial (1.5 mL) sont ajoutés au DMF (10 mL) dans une fiole à scintillation de 25 mL puis mis dans un bain à ultrason jusqu'à complète dissolution du solide. La solution résultante est incubée à 130 °C pendant 2 h dans une étuve préchauffée. Après refroidissement de la solution, la porphyrine TCPP ou FeCITCPP (0.0316 mmol) et la quantité optimale de TBA₃PW₁₂ (50 mg, 0.0139 mmol pour TCPP et 25 mg, 0.0069 mmol pour FeCITCPP) est ajoutée à la solution et la solution est placée dans une étuve préchauffée à 120 °C pendant 1h. A l'issue de cette étape, la poudre microcristalline est collectée par centrifugation (13 000 RPM, 10 min) et redispersée dans une solution de 11 mL d'un mélange DMF :HCl 10 :1 obtenu par mélange de 10 mL de DMF et 1 mL d'une solution fraîche de HCl (1 M). Elle est à nouveau séparée par centrifugation et deux autres étapes de lavages similaires successives sont effectuées, une fois avec 10 mL d'acétonitrile et une fois avec 10 mL d'acétone. Le solide est finalement laissé à sécher dans une étuve à 100 °C pendant une nuit. La même synthèse a été reproduite dans une échelle 2 fois supérieure : ZrOCl₂.8H₂O (100 mg, 0.310 mmol), acide acétique glacial (3 mL), DMF (20 mL), TCPP ou FeCITCPP (0.0632 mmol) et TBA₃PW₁₂ (100 mg, 0.0278 mmol pour TCPP et 50 mg, 0.0138 mmol pour FeCITCPP). Après lavage et séchage une quantité maximale de 49 mg pour PW₁₂@Zr₆-TCPP-120 et 71 mg pour PW₁₂@Zr₆-TCPP-Fe-120 sont obtenus.

Protocole 4.3 – Préparation des électrodes de travail : L'électrode de carbone vitreux de 3 mm de diamètre, support des produits, est préalablement polie sur un tissu de polissage à l'aide d'une suspension de diamant de 1 µm puis soniquée pendant 30 s dans de l'éthanol et séchée avant chaque expérience. Ensuite, 1 mg de produit est dispersé par sonication pendant 20 min dans 200 µL de dichloroéthane puis 10 µL de cette suspension sont déposés goutte à goutte sur l'électrode résultant en une masse finale de produit de 50 µg.

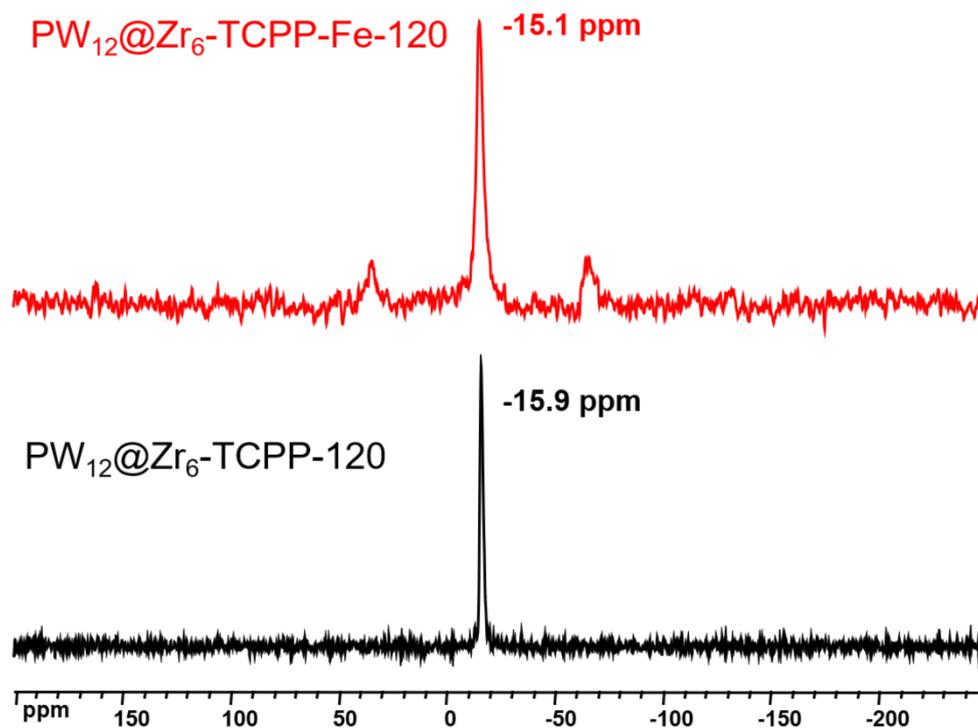


Figure 4.S 1 RMN $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ MAS 10kHz des $\text{PW}_{12}@Zr_6\text{-TCPP-Fe-120}$ (rouge) et $\text{PW}_{12}@Zr_6\text{-TCPP-120}$ (noir)

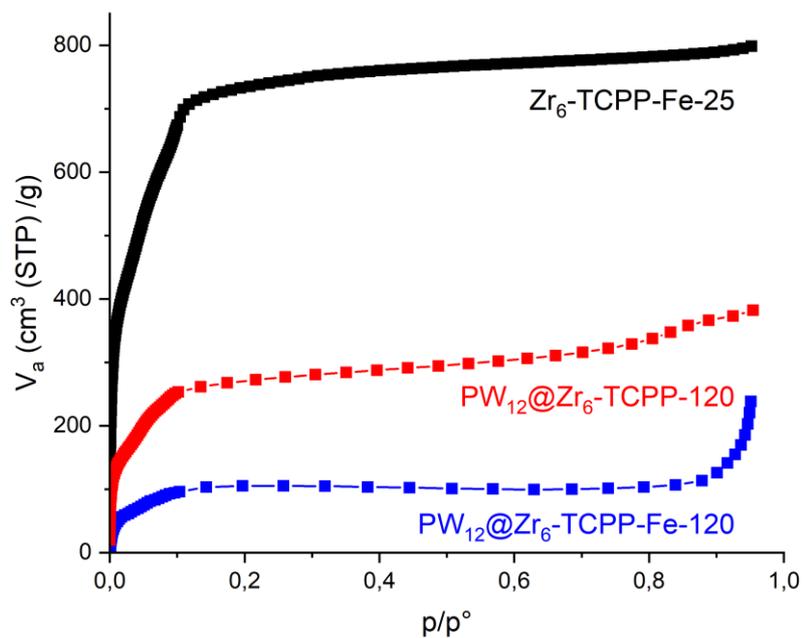


Figure 4.S 2 a) Isothermes d'adsorption d'azote pour les $Zr_6\text{-TCPP-Fe-25}$ (noir), $\text{PW}_{12}@Zr_6\text{-TCPP-120}$ (rouge) et $\text{PW}_{12}@Zr_6\text{-TCPP-Fe-120}$ (bleu).

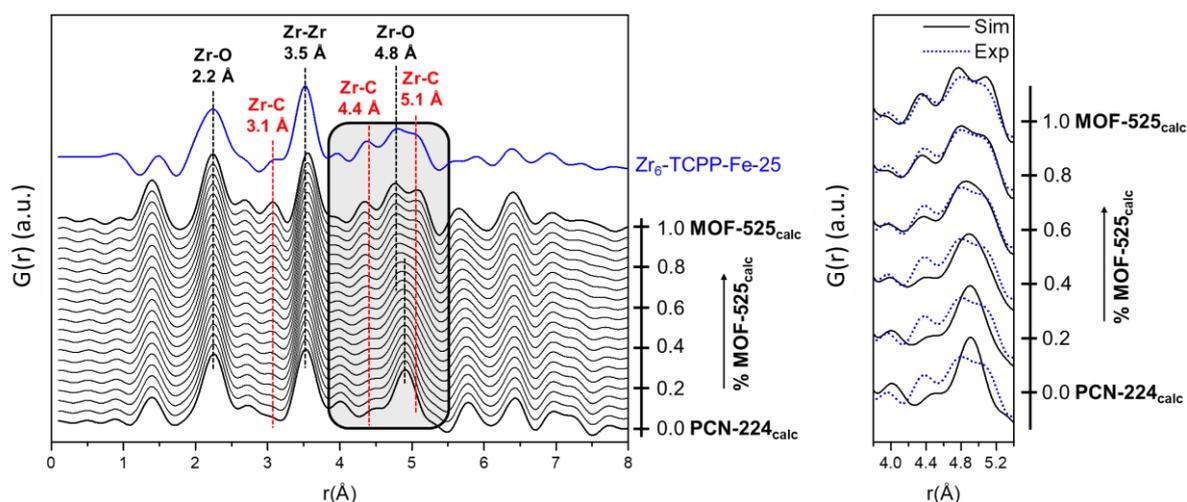


Figure 4.S 3 Comparaison entre la PDF expérimentale du Zr_6 -TCPP-Fe-25 (bleu) avec la PDF simulée d'un mélange de phase MOF-525/PCN-224 à différents pourcentages de MOF-524. La zone encadrée en noir est répliquée en plus haute définition sur la droite.

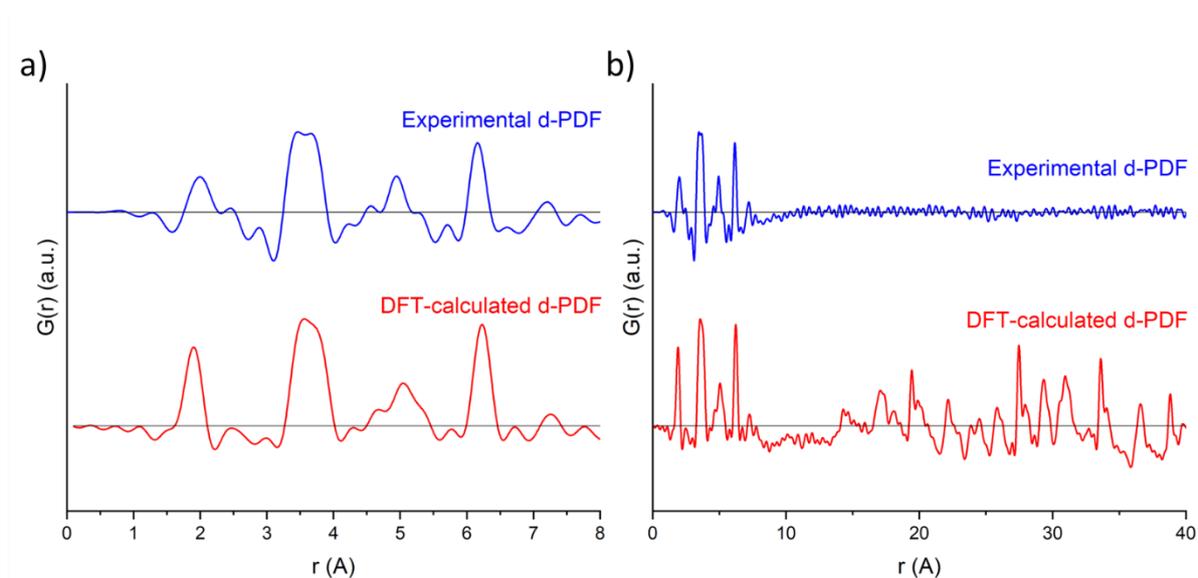


Figure 4.S 4 Comparaison entre la d-PDF expérimentale et la d-PDF simulée à partir des calculs DFT à a) courte et b) moyenne et grande distances

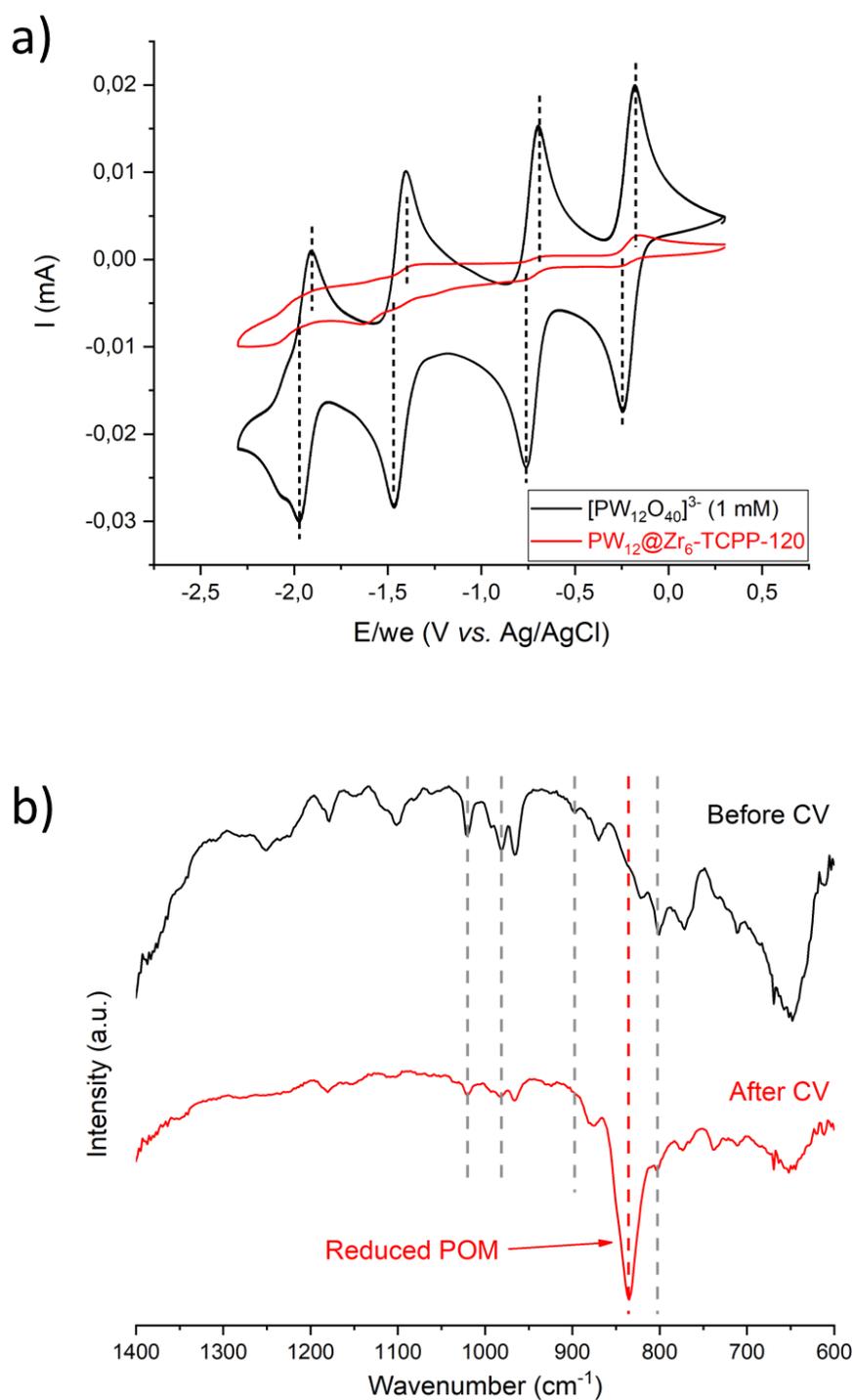


Figure 4.S 5 a) CV dans l'acétonitrile d'une solution de $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ à 1 mM entre [0.3 ; -2.3] V (noir) et de 50 μ g de $PW_{12}@Zr_6-TCPP-Fe-120$ déposé sur une électrode de carbone vitreux (rouge). Toutes les CV montrés correspondent au second cycle voltammétrique ; b) Spectres infrarouges du $PW_{12}@Zr_6-TCPP-Fe-120$ avant et après les CV descendant à -2 V. Les lignes pointillées grisées présentent les 4 bandes caractéristiques du PW_{12} , la ligne pointillée rouge est attribuée à la vibration W-O d'un POM réduit.

Annexes du chapitre 5

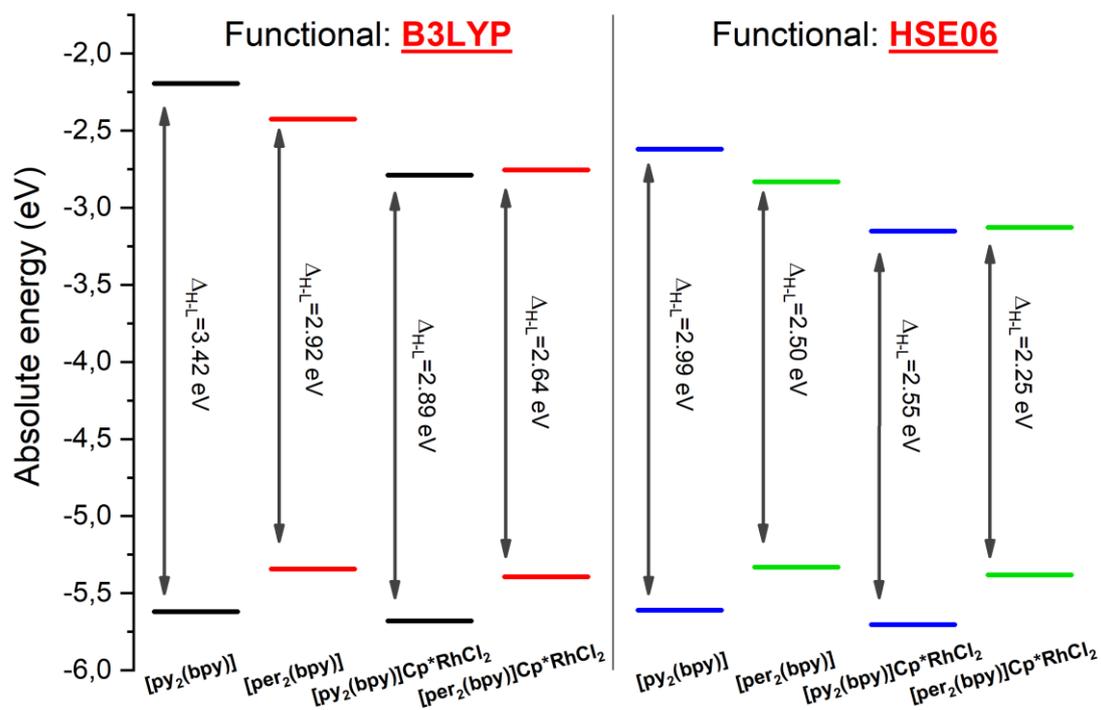


Figure 5.S 1 Comparaison entre les niveaux HOMO-LUMO calculés pour les [py₂(bpy)], [per₂(bpy)], [py₂(bpy)]Cp*RhCl₂ et [per₂(bpy)]Cp*RhCl₂ calculées par X/6-311++g(d,p)/LanL2DZ avec X = B3LYP (gauche) et HSE06 (droite).

Titre : Matériaux composites poreux pour la conversion du CO₂ : synthèse, caractérisation et modélisation

Mots clés : polyoxométallate, metal-organic framework, polymère organique poreux, CO₂, photocatalyse

Résumé : Dans le contexte de la transition énergétique le traitement du CO₂, vecteur du réchauffement climatique, est un enjeu majeur. Une solution possible est sa conversion en produits à haute valeur ajoutée tels que le monoxyde de carbone, le méthane ou encore le formiate, par réduction photo- ou électro-catalytique. L'emploi de catalyseurs est nécessaire pour effectuer ces réactions. Dans cette thèse sont présentés quatre types de photocatalyseurs hétérogènes utilisés pour la réduction du CO₂, à base de polyoxométallates (POMs), de metal-organic frameworks (MOFs) ou de polymères organiques poreux (POPs).

Ces travaux montrent d'une part, que l'immobilisation de POMs dans des MOFs (POM@MOF) a un effet important sur la structure et les propriétés catalytiques des photosystèmes et d'autre part, que l'hétérogénéisation du photosensibilisateur dans des matériaux poreux augmente grandement leur stabilité en régime photocatalytique. L'utilisation d'outils variés issus de plusieurs disciplines – chimie théorique, chimie analytique – permet une description détaillée à l'échelle atomique des relations structures-propriétés des photosystèmes étudiés. En particulier, il est montré que cette compréhension ne serait pas possible sans cette pluridisciplinarité.

Title : Porous composite materials for CO₂ conversion : synthesis, characterization, modelization

Keywords : polyoxometalate, metal-organic framework, porous organic polymers, CO₂, photocatalysis

Abstract : In the context of the energetic transition, CO₂ treatment – vector of global warming – is a major goal. One possible route is its conversion in high added-value products such as carbon monoxide, methane or formate using photo- or electro-catalytic reduction. The use of catalyst is necessary for these reactions. In this thesis four types of photocatalysts are presented for CO₂ reduction based on polyoxometalates (POMs), metal-organic frameworks (MOFs) or porous organic polymers (POPs).

This work shows on the one hand that the immobilisation of POMs into MOFs (POM@MOF) has a significant effect on the structural and catalytic properties of the photosystems. On the other hand, it shows that heterogenisation of the photosensitizer in the matrix of the materials highly enhances their stability in catalytic conditions. The use of various tools from many areas in chemistry – theoretical, analytical – allows a detailed description at the atomic scale of the structure-property relationships of the studied photosystems. In particular, it is shown that such interpretation would not be possible without this pluridisciplinarity.