

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **21 mars 2025**

Nom de famille et prénom de l'auteur. e : **Madame Riddhi KUMARI**

Titre de la thèse : Hétérogénéisation des sites actifs moléculaires au sein des structures métallo-organiques et des polymères organiques poreux réticulés pour la réduction du CO₂ et la synthèse de produits chimiques fins

Résumé



L'hétérogénéisation contrôlée de catalyseurs définis à l'échelle moléculaire est une approche vers une plus grande durabilité permettant d'économiser de l'énergie et des ressources précieuses. Ce concept a gagné en attrait par son potentiel à fusionner les avantages de la catalyse homogène, tels que des sites actifs bien définis, avec les avantages de la catalyse hétérogène, tels que la facilité de séparation, la recyclabilité et la simplicité opérationnelle. Ce travail a porté sur la synthèse et la caractérisation de deux supports poreux : les metal-organic frameworks (MOF) et les polymères organiques poreux (POP). Les MOF sont des matériaux cristallins à porosité élevée, tandis que les POP offrent une stabilité thermique et chimique exceptionnelle. Deux catalyseurs moléculaires ont été étudiés : les paires de Lewis frustrées (FLP) et les complexes Cp*Rh, choisis pour leurs voies uniques de transformation respectivement thermique et photocatalytique du CO₂. La transformation du CO₂ est essentielle dans le contexte climatique actuel. Dans la première approche, ce travail a abordé le greffage de FLPs sur des MOF pour lesquels sept stratégies différentes ont été tentées sur différents MOF. La spectroscopie infrarouge du MOF-808 greffé avec l'acide 2-(diphénylphosphino)benzoïque comme base de Lewis en présence de CO₂ a révélé un problème critique. Dans ce système, les nœuds métalliques en Zr du MOF ont agi comme acide de Lewis. Au lieu de réagir avec les FLP, le CO₂ se lie aux groupes hydroxy du nœud métallique, formant des carbonates et des bicarbonates stables. Cette réaction bloque les sites actifs, rendant la FLP inactive. Ces résultats soulignent la difficulté d'obtenir des FLP stables et actifs dans les MOF. Les paramètres cruciaux pour l'activité des FLP, tels que la distance et l'orientation, sont contrôlés par les MOF, mais les caractéristiques structurelles, telles que les groupes hydroxyles, peuvent interférer. Cette divergence entre les prédictions théoriques et les résultats expérimentaux suggère un besoin de MOFs avec des groupes fonctionnels adaptés ou des supports poreux alternatifs. Au-delà de l'activation du CO₂, cette recherche permet de mieux comprendre les FLP dans les environnements confinés. Ce travail a également exploré l'utilisation des POPs comme support pour les catalyseurs à base de métaux. Un nouveau matériau, le N-POP, contenant des sites de bipyridine (Bpy), a été

synthétisé pour l'hétérogénéisation du complexe Cp*Rh. Le N-POP est fabriqué par polymérisation radicalaire. Contrairement aux matériaux à base de POP synthétisés par des réactions de couplage croisé au Pd, la structure du N-POP comprend des groupes méthylènes pontants, ce qui empêche la conjugaison entre les unités. Sous lumière visible et avec un photosensibilisateur externe, le Cp*Rh@N-POP a produit plus de 8 grammes d'acide formique par gramme de catalyseur sur sept cycles successifs, surpassant ainsi de nombreux systèmes hétérogènes existants. Sur la base des travaux antérieurs en photoréduction du CO₂ par des catalyseurs POP à base de pérylène, cette thèse a également exploré l'activité photocatalytique autonome des unités de pérylène dans le POP PerBpCMP pour le couplage réducteur des imines, produisant des diamines, intermédiaires de produits pharmaceutiques. Un nouveau polymère, le PerMP-3, synthétisé par polymérisation radicalaire, s'est également révélé actif dans cette réaction. Dans l'ensemble, ces travaux contribuent au domaine de la catalyse en relevant les défis de la conception des matériaux et de la catalyse. Des matériaux comme le N-POP et le PerMP-3 démontrent l'importance d'adapter les stratégies de synthèse pour obtenir les propriétés souhaitées. Les connaissances sur les systèmes FLP@MOF mettent en évidence la complexité de la transposition des conceptions théoriques en systèmes pratiques. Collectivement, ces travaux représentent un pas en avant dans la quête de technologies catalytiques durables et efficaces.

Mots-clés : Catalyse hétérogène, Synthèse des matériaux, Catalyse photoredox