

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE POLYMÈRES DE COORDINATION
POUR LA CONVERSION DE L'ÉNERGIE

THÈSE PRÉSENTÉE
COMME EXIGENCE PARTIELLE DU
DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX

PAR
ADELA ABIDI

MARS 2026

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire, de cette thèse ou de cet essai a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire, de sa thèse ou de son essai.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire, cette thèse ou cet essai. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire, de cette thèse et de son essai requiert son autorisation.

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

DOCTORAT EN SCIENCES DE L'ÉNERGIE ET DES MATÉRIAUX (PH. D.)

Direction de recherche :

2023 – 2025 Mihaela Cibian	Directrice de recherche
2020 – 2023 Adam Duong	Directeur de recherche

2023 – 2025 Simon Barnabé	Codirecteur de recherche
---------------------------	--------------------------

Jury d'évaluation de la thèse :

Mihaela Cibian	Directeur de recherche
----------------	------------------------

Simon Barnabé	Codirecteur de recherche
---------------	--------------------------

Jacques Huot	Président de jury
--------------	-------------------

Thomas Auvray	Évaluateur interne
---------------	--------------------

Annie Castonguay	Évaluatrice externe
------------------	---------------------

Thèse soutenue le : 08 Janvier 2026.

« Ne jamais abandonner. Aujourd'hui, c'est dur, demain sera encore pire, mais le surlendemain sera ensoleillé »

Jack Ma

REMERCIEMENTS

Ces travaux de recherche ont été réalisés au sein de l'Université du Québec à Trois-Rivières (UQTR). Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de cette thèse.

Ces travaux ont été le fruit d'un travail acharné, jalonné de doutes, de moments de joie, de découvertes et de dépassement de soi.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde gratitude à ma directrice de recherche, Mihaela Cibian, et à mon codirecteur Simon Barnabé. Je leur suis profondément reconnaissante. Leur soutien a été une véritable bénédiction tout au long de ce parcours. Leur encadrement bienveillant, leurs conseils avisés et leur patience ont été les piliers de ma réussite. Leur présence et leur accompagnement, même dans les périodes les plus difficiles, ont grandement contribué à l'aboutissement de ce travail.

Je remercie également les membres du jury, Prof. Jacques Huot, Prof. Thomas Auvray et Prof. Annie Castonguay d'avoir accepté d'évaluer mon travail et pour leurs précieux commentaires.

Ma reconnaissance va aussi à Dr. Thierry Maris, Dr. Daniel Chartrand, cristallographes à l'Université de Montréal (UdeM), et Dr. Mohamed Essalhi (UQTR) pour leur aide précieuse à la résolution de mes structures cristallographiques.

Je suis reconnaissante envers Prof. Trong On Do et Dr. Anh Toan Quach de l'Université Laval pour leur collaboration et leur soutien lors des expériences de photocatalyse.

Je remercie sincèrement Jocelyn Bouchard, Jean-Philippe Marineau et toute l'équipe du laboratoire d'enseignement du Département de biochimie, chimie, physique et science forensique (DBCPSF) de l'UQTR, pour leur disponibilité, leur aide et leur soutien constant.

Je tiens également à remercier le personnel de l'UQTR, en particulier Raphaël Gervais Lavoie, Marie-Ève Marchand-Lamarche et Anik Surprenant de l'Institut de recherche sur l'hydrogène (IRH), Kéziah Milette et France Lemay de l'Institut

d'Innovation en Écomatériaux, Écoproduits et Écoénergies à base de biomasse (I2E3) et du DBCPSF, pour leur travail exceptionnel et leur dévouement.

Je suis également reconnaissante envers Mitacs, pour m'avoir offert l'opportunité de poursuivre mes études supérieures au Canada et pour la bourse d'études qui a soutenu ma première année de doctorat.

Merci à mes collègues de laboratoire, avec qui j'ai partagé de précieux moments de travail, d'entraide et de discussions scientifiques enrichissantes.

Je souhaite également exprimer mes sincères remerciements à l'entreprise Somavrac, où j'ai travaillé à temps partiel depuis 2022. Je remercie toute l'équipe pour son accueil et son soutien continu. Cette expérience a été extrêmement enrichissante et a contribué de façon importante à mon évolution professionnelle et personnelle.

Enfin, je voudrais exprimer toute ma gratitude à mes chers parents, Abdelhak Abidi et Henda Jabri, pour leur soutien indéfectible, leur patience, leur compréhension et leurs encouragements tout au long de ces années. Sans leur sacrifice inconditionnel, je ne serais jamais la personne que je suis aujourd'hui. Vous êtes ma force ultime et ma raison d'exister.

À ma petite sœur, Abir, et à mes deux frères, Mohamed et Adnen, merci d'avoir toujours été là pour moi. Votre présence, vos encouragements et votre soutien m'ont donné la force d'avancer.

Enfin, je voudrais remercier mon mari et sa famille, qui ont toujours été présents pour moi et m'ont soutenue dans les moments les plus difficiles.

Merci à toutes les personnes que j'ai eu l'occasion de croiser au cours de ces années de doctorat. Chacune, à sa manière, a contribué à enrichir mon parcours.

**« Le vrai succès, c'est de grandir sans jamais oublier ceux qui ont cru en nous
avant tout dans le monde »**

RÉSUMÉ

La diminution des émissions de gaz à effet de serre, en particulier, le dioxyde de carbone (CO₂), constitue un enjeu majeur dans la lutte contre le changement climatique. L'exploitation excessive des énergies fossiles, la déforestation et l'industrialisation croissante contribuent de manière significative à l'augmentation de la concentration de CO₂ dans l'atmosphère. Face à cette problématique, plusieurs stratégies ont été développées, notamment, l'utilisation des énergies renouvelables, l'électrification du transport et le développement de technologies innovantes pour la capture et le stockage de CO₂ (CCS). Cependant, ces approches présentent encore certaines limitations, nécessitant l'exploration de nouvelles solutions plus durables et plus efficaces.

Dans cette optique, les polymères de coordination représentent une alternative prometteuse pour la capture et la conversion de CO₂. Ces matériaux hybrides résultent de l'association d'une partie organique (ligand) avec une partie inorganique (cation métallique). Leurs propriétés exceptionnelles et modulables dépendent étroitement de la nature du ligand et du cation métallique choisis et des applications visées.

Cette thèse porte sur la conception, la synthèse et la caractérisation de nouveaux polymères de coordination, obtenus à partir de ligands organiques linéaires « 1,2-di(4-pyridyl)éthylène (Bpe) et 4,4'-azopyridine (Azbpy) », associés à des ions métalliques du bloc *d* « Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) ». Ces matériaux ont été étudiés pour leurs propriétés photophysiques et photoélectrochimiques et utilisés en tant que catalyseurs dans des réactions de réduction photocatalytique de CO₂ en CO sous irradiation solaire simulée. Les polymères ont été synthétisés via une méthode solvothermale et caractérisés par diverses techniques analytiques, notamment, La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la diffraction des rayons X sur monocristal (SCXRD), la diffraction des rayons X sur poudre (PXRD), l'analyse thermogravimétrique (TGA) et la spectroscopie d'absorption UV-Visible (UV-Vis).

Grâce à leurs propriétés photochimiques exceptionnelles, ces matériaux peuvent être utilisés dans plusieurs autres applications, notamment, la dégradation des colorants, la photoproduction d'hydrogène à partir de l'eau, la chimie photorédox et les dispositifs optoélectroniques, etc.

Dans le cadre de la conception de nouveaux matériaux fonctionnels aux propriétés ajustables, l'ingénierie cristalline a également été explorée à travers le développement de nouveaux ligands organiques. Ces ligands combinent deux motifs structuraux : pyridone (PDO) et diaminotriazine (DAT), reconnus pour leur rigidité, leur stabilité, et leur capacité à établir des liens non covalents (liaisons hydrogène, interactions Van der Waals, interactions π - π). Ils ont été caractérisés par divers techniques analytiques, telles que le FTIR, SCXRD, PXRD, TGA, etc. afin de confirmer leur structure et leur stabilité.

Mots-clés : Dioxyde de carbone (CO₂), chimie de coordination, photocatalyse, photoréduction, lumière solaire simulée, polymères de coordination (CPs), ligand pyridyl, ligand bis(pyridyl), pyridone, diaminotriazine, propriétés photophysiques, propriétés photoélectrochimiques, structure à l'état solide, diffraction de rayon X sur monocristaux.

ABSTRACT

The decrease of greenhouse gas emissions, particularly carbon dioxide (CO₂) represents a major challenge in the fight against climate change. The excessive exploitation of fossil fuels, deforestation, and increasing industrialization significantly contribute to the rise in CO₂ concentration in the atmosphere. To tackle this problem, several strategies have been developed, such as the use of renewable energy sources, the electrification of transportation, and the development of innovative carbon capture and storage (CCS) technologies. However, these approaches still face certain limitations, including the need for more sustainable and efficient solutions.

In this context, coordination polymers have emerged as a promising alternative to CO₂ capture and conversion. These hybrid materials are formed through the combination of an organic component (ligand) with an inorganic metal cation. Their exceptional and tunable properties depend on the nature of the ligand and metal cation, as well as their targeted applications.

This thesis focuses on the design, synthesis, and characterization of novel coordination polymers obtained by combining linear pyridyl-based organic ligands, specifically « 1,2-di(4-pyridyl)ethylene (Bpe) and 4,4'-azopyridine (Azppy) », with d-block metal ions « Co(II), Cu(II), Ni(II), and Zn(II) ». These materials have been investigated for their photophysical and photoelectrochemical properties and employed as catalysts for the photocatalytic reduction of CO₂ to CO under simulated solar irradiation. These coordination polymers were synthesized via a solvothermal method and characterized using several analytical techniques, including Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), single-crystal X-ray diffraction (SCXRD), powder X-ray diffraction (PXRD), thermogravimetric analysis (TGA), and UV-visible absorption spectroscopy (UV-Vis).

Thanks to their exceptional photochemical properties, these materials can be used for broader applications, such as dye degradation, hydrogen photoproduction from water, photoredox chemistry, and optoelectronic devices.

Further, with the goal of designing new functional materials with tunable properties, crystal engineering was explored through the development of new organic ligands. These ligands integrate two structural motifs: pyridone and diaminotriazine, known for their rigidity, stability, and ability to form non-covalent interactions (hydrogen bonding, Van der Waals forces, and π - π interactions). These ligands were also characterized using FTIR, SCXRD, PXRD, and TGA to confirm their structure and stability.

Keywords: Carbon dioxide (CO₂), coordination chemistry, photocatalysis, photoreduction, simulated sunlight, coordination polymers (CPs), pyridyl ligand, bis(pyridyl) ligands, pyridone, diaminotriazine, photophysical properties, photoelectrochemical properties, solid-state structure, single-crystal X-ray diffraction (SCXRD).

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS	IV
RÉSUMÉ.....	VI
ABSTRACT.....	VII
TABLE DES MATIÈRES	VIII
LISTE DES ABRÉVIATIONS	XX
PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES & PARTICIPATIONS.....	XXIII
STRUCTURE ET ORGANISATION GÉNÉRALE DE LA THÈSE	XXV
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE 1 : MISE EN CONTEXTE ET ÉTAT DE L'ART	3
1.1 Les énergies fossiles	3
1.2 Défis climatiques et environnementaux et effet de serre.....	4
1.3 La transition énergétique et les énergies renouvelables	6
1.4 Procédés de capture et de séquestration de CO ₂	9
1.5 Capture de CO ₂ par absorption	10
1.6 Capture de CO ₂ par adsorption	11
1.7 Les matériaux poreux pour l'adsorption de CO ₂	12
1.7.1 Charbons actifs	13
1.7.2 Les silicates mésoporeux	14
1.7.3 Les zéolites	15
1.7.1 Limitations	15
1.8 La photosynthèse artificielle.....	17
1.9 Photosynthèse artificielle vs Photocatalyse	23
1.10 Principe général de la photocatalyse.....	24
1.11 Les systèmes homogènes.....	27
1.11.1 L'oxydation photoinduite de l'eau.....	32
1.11.2 Réduction des protons.....	33
1.11.3 La réduction de CO ₂	34
1.12 Les systèmes hétérogènes	35

1.12.1 Réduction photocatalytique de CO ₂	40
1.13 Les photosensibilisateurs	41
1.14 Les donneurs sacrificiels d'électrons.....	43
1.15 Paramètres d'évaluation des performances photocatalytiques	43
1.15.1 Nombre de cycle catalytique (TON).....	44
1.15.2 Fréquence de Turnover (TOF).....	44
1.15.3 La sélectivité	45
1.15.4 Rendement quantique et efficacité de conversion.	46
1.16 Objectif de la thèse	46
1.17 Choix des ligands organiques	48
1.17.1 Type de ligand organique – architecture du polymère de coordination	49
1.17.2 Rôle du groupement fonctionnel.....	49
1.17.3 Mode de coordination – Propriétés des polymères de coordination...	50
1.18 Choix des cations métalliques	54
1.19 Références.....	58
CHAPITRE 2 : LA CHIMIE DE COORDINATION DES LIGANDS PYRIDYLES.....	94
2.1 Introduction.....	94
2.2 La chimie de coordination supramoléculaire.....	96
2.2.1 Les polymères de coordination	96
2.2.1.1 Les polymères de coordination unidimensionnels (1D)	97
2.2.1.2 Les polymères de coordination bidimensionnels (2D)	99
2.2.1.3 Les polymères de coordination tridimensionnels (3D).....	101
2.2.2 Les Metal-Organic Frameworks (MOFs)	103
2.3 Synthèse et cristallisation des polymères de coordination	112
2.3.1 Phénomène de cristallisation	112
2.3.2 Synthèse des polymères de coordination	114
2.3.2.1 Synthèse en solution	114
2.3.2.2 Synthèse solvothermale	116
2.3.2.3 Synthèse par activation micro-ondes.....	116
2.3.2.4 La synthèse par sonochimie.....	116

2.4	Caractérisation des polymères de coordination	117
2.5	Les applications des polymères de coordination	118
2.6	Aperçu sur les ligands pyridyles.....	120
2.6.1	Introduction générale	120
2.6.2	Propriétés structurales et électroniques.....	120
2.6.3	Classification des ligands pyridyles.....	121
2.6.3.1	Les ligands bipyridines	122
2.7	Les bispyridyles	129
2.8	Conclusion	138
2.9	Références.....	139
	CHAPITRE 3 : MATÉRIELS ET MÉTHODES.....	168
3.1	Méthodologie de synthèse	168
3.2	Techniques de caractérisation.....	170
3.2.1	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).....	171
3.2.2	Diffraction des Rayons-X sur monocristal (SCXRD)	172
3.2.3	Diffraction de Rayon X sur Poudre (PXRD).....	173
3.2.4	Analyse thermogravimétrique.....	174
3.2.5	Spectroscopie d'absorption UV-visible	174
3.2.6	Analyse photoélectrochimique	175
3.2.7	Procédure expérimentale de la réduction photocatalytique de CO ₂ .	177
3.2.8	Chromatographie en phase gazeuse (GC).....	178
3.3	Références.....	180
	CHAPITRE 4 : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE POLYMÈRES DE COORDINATION À BASE DE MÉTAUX DE TRANSITION ET DE BIPYRIDYL-ÉTHYLÈNE POUR LA PHOTORÉDUCTION DE CO₂ EN CO	183
4.1	Résumé	184
4.2	Introduction.....	186
4.3	Résultats et discussion	189
4.3.1	Caractérisation structurale et thermique de polymères de coordination	189
4.3.2	Étude des propriétés optiques	193
4.3.3	Analyse Hirshfeld	194

4.3.4	Étude des propriétés photoélectrochimiques	195
4.3.5	Photocatalyse pour la réduction de CO ₂ en CO	197
4.4	Conclusion	200
4.5	Partie Expérimentale (voir aussi l'Annexe-1)	202
4.5.1	Matériels et méthodes	202
4.5.2	Procédures de synthèse des polymères de coordination	203
4.6	Références.....	205
 CHAPITRE 5 : POLYMÈRES DE COORDINATION EN UTILISANT LE 4,4'-AZOBISPYRIDINE POUR LA PHOTOREDUCTION DE CO₂ EN CO		
5.1	Résumé	216
5.2	Introduction.....	216
5.3	Résultats et discussions	220
5.3.1	Caractérisation structurale et thermique des polymères de coordination	220
5.3.2	Étude des propriétés optiques	223
5.3.3	Analyse Hirshfeld	224
5.3.4	Étude des propriétés photoélectrochimiques	225
5.3.5	Photocatalyse de réduction du CO ₂ en CO	228
5.4	Conclusion	230
5.5	Partie expérimentale (voir Annexe-2)	232
5.5.1	Matériels et méthodes	232
5.5.2	Procédures de synthèse des polymères de coordination	233
5.6	Références.....	234
 CHAPITRE 6 : SYNTHÈSE DE LIGANDS ORGANIQUES DIAMINOTRIAZINE - PYRIDONE (DAT-PDO).....		
6.1	Résumé	242
6.2	Introduction.....	243
6.3	Résultats et discussions	246
6.3.1	Mécanisme de synthèse des composés (1-8)	246
6.3.2	Caractérisation des composés 1-8.....	247
6.3.3	Étude des liaisons hydrogène des composés 1-4	249
6.3.4	Étude des liaisons hydrogène des composés 5 et 7.....	253

6.3.5	Analyse Hirshfeld	256
6.3.6	Propriétés thermiques	257
6.4	Conclusion	258
6.5	Partie expérimentale (voir aussi l'Annexe-3)	259
6.5.1	Matériels et méthodes	259
6.5.2	Procédure de synthèse	260
6.5.3	Procédure générale de synthèse des intermédiaires réactionnels (1-4)	260
6.5.4	Procédure générale de synthèse des produits finaux 5-8	262
6.6	Références	264
	CHAPITRE 7 : CONCLUSION & PERSPECTIVES.....	270
7.1	Conclusion	270
7.2	Perspectives	273
	ANNEXE-1	1
	ANNEXE-2	1
	ANNEXE-3	1
	ANNEXE 4.....	1

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
Tableau 1.1 : Classements des principaux émetteurs de CO ₂ dans le monde en 2017 ⁵¹	5
Tableau 1.2 : Procédés et absorbants de capture de CO ₂ . ⁹²	10
Tableau 1.3 : Tableau récapitulatif de quelques matériaux fonctionnels connus pour leurs activités photocatalytique.	39
Tableau 2.1 : Quelques exemples de complexes de coordination à base de 2,2'-bipyridine utilisés dans le domaine de la photocatalyse.....	125
Tableau 2.2 : Matériaux synthétisés à partir des ligands : 1,2-di(4-pyridyl)éthylène et 4,4-azopyridine et leurs applications potentielles.....	132
Tableau 2.3 : Polymères de coordination synthétisés à base de Co(II) et de ligand bpe, élaborés par Peedikakkal <i>et al.</i> ²⁶⁷	133
Tableau 2.4 : Exemples de polymères de coordination à base de ligands bispyridyles et de ligands carboxylates et leurs applications.	137
Tableau 6.1 : Données cristallographiques et détails d'affinement des structures pour les composés 1-4	251
Tableau 6.2 : Données cristallographiques des composés 5 & 7.....	255

LISTE DES FIGURES

Figure		Page
Figure 1.1	Évolution de la consommation mondiale d'énergie par région en Gtep (Gtep : Gigatonne équivalente pétrole) de 1971 à 2018 ⁴¹	4
Figure 1.2	Répartition des émissions de GES par secteur d'activité. ⁴⁴	4
Figure 1.3	Schéma explicite de l'effet de serre. ⁵⁴	6
Figure 1.4	Répartition de la consommation mondiale des énergies par source. ⁵⁵	7
Figure 1.5	les sources d'énergies renouvelables, sources, technologies de production et applications. ⁶⁵	8
Figure 1.6	Aperçu sur les différents types d'hydrogène et leurs méthodes de production. ⁷⁴	9
Figure 1.7	Schéma simplifié du processus de capture de CO ₂ par absorption en utilisant des solutions d'alcanoamines (exemple : MEA). ⁹¹	11
Figure 1.8	Schéma simplifié du phénomène de la physisorption et la chimisorption. ¹⁰⁶	12
Figure 1.9	Structure de la surface du charbon actif. ¹²⁷	13
Figure 1.10	Quelques structures de silicates mésoporeuses : (a) MCM-41; (b) MCM-48; (c) MCM-50. Reprinted from Ref. [¹³⁵], Copyright (2024), with permission from Elsevier.....	14
Figure 1.11	Exemples de structures de Zéolithes : Zéolithe X ou Y (FAU) ¹⁴³ et la Zéolithe A (LTA)	15
Figure 1.12	Graphique en barres représentant le nombre de publications des matériaux poreux utilisés pour la capture de CO ₂ dans la période entre (2005-2024) ; les données ont été obtenues à partir de Scifinder en utilisant le mot-clé « MOFs; Zeolites; Activated charcoal; mesoporous silicas, CO ₂ capture » et consultées le 27-03-2025 ; les statistiques pour 2025 ne sont pas incluses.	17
Figure 1.13	Schéma simplifié du processus de la photosynthèse naturelle au niveau de la plante.....	18
Figure 1.14	Schéma en Z représentatif des principales étapes du transport d'électrons au cours de la phase lumineuse de la photosynthèse naturelle, réalisée au niveau des photosystèmes PSII et PSI . ¹⁶⁸	19
Figure 1.15	Représentation schématique de la photosynthèse artificielle pour la production de carburants solaires (H ₂ , CO, HCOH, CH ₃ OH, CH ₄ , NH ₃).....	20
Figure 1.16	Représentation schématique de : a) architecture et fonctionnement d'un dispositif à cellules photoélectrochimique (PEC); b) architecture et fonctionnement d'un dispositif photovoltaïque couplé à un catalyseur (PVE). Réf ¹⁵⁷ . Copyright (2025), with permission from the Royal Society of Chemistry (RSC).....	22

Figure 1.17	Diagramme énergétique de la photosynthèse et de la photocatalyse ¹⁵⁴	24
Figure 1.18	Schéma explicatif du processus de photocatalyse	26
Figure 1.19	Centre réactionnel artificiel, formé par une antenne multichromophorique hexadique (1) et d'un accepteur d'électrons fullerène dipyridyl (2), pour former le complexe antenne/centre réactionnel (3). Réf. ¹⁵² , Copyright (2025), with permission from the American Chemical Society (ACS).....	28
Figure 1.20	Architecture moléculaire du centre réactionnel artificiel basé sur un système caroténoïde-porphyrine-fullerène (CRP-1). Réf. ¹⁵² , Copyright (2025), with permission from the American Chemical Society (ACS).....	29
Figure 1.21	Schéma général représentatif de la photosynthèse artificielle : (P) est le dispositif photosynthétique absorbant de la lumière « photocatalyseur »; (WOC) est le catalyseur d'oxydation de l'eau; (SED) est le donneur sacrificiel d'électrons (HEC) est le catalyseur d'évolution de l'hydrogène; (CRC) est le catalyseur de réduction du CO ₂ ; (SEA) est l'accepteur d'électrons sacrificiel. Réf. ¹⁵¹ Copyright (2025), with permission from the Royal Society of Chemistry (RSC).	30
Figure 1.22	Quelques exemples de photosensibilisateurs (P1–P8) et dyades (D1–D4). Réf. ¹⁵¹ Copyright (2025), with permission from the Royal Society of Chemistry (RSC).....	31
Figure 1.23	Mécanisme de l'oxydation de l'eau en utilisant le WOC. Réf. ¹⁵¹ Copyright (2025), with permission from the Royal Society of Chemistry (RSC).	32
Figure 1.24	Quelques exemples de catalyseurs WOC. Réf. ¹⁵¹ Copyright (2025), with permission from the Royal Society of Chemistry (RSC).	33
Figure 1.25	Quelques exemples de catalyseurs HEC. Réf. ¹⁵¹ Copyright (2025), with permission from the Royal Society of Chemistry (RSC).	34
Figure 1.26	Quelques exemples de catalyseurs HEC. Réf. ¹⁵¹ Copyright (2025), with permission from the Royal Society of Chemistry (RSC).	35
Figure 1.27	Graphique en barres représentant le nombre de publications relatives aux matériaux fonctionnels utilisés comme photocatalyseurs dans le domaine de la photocatalyse hétérogène entre 2010 et 2025. Les données ont été obtenues à partir de Scopus en utilisant le mot-clé « Heterogeneous photocatalysis; MOFs; COFs; Coordination polymers; Z-Heterojunctions » et consulté le 26-06-2025.	37
Figure 1.28	Les énergies de bandes interdites de quelques matériaux semi-conducteurs utilisés en tant que photocatalyseurs : potentiel de bande de conduction (rouge) et de valence (bleu), pH = 7. Reproduced and Reprinted from Ref. ²³⁸ , Copyright (2025), with permission from Royal Society of Chemistry (RSC).	38
Figure 1.29	Les structures possibles du CO ₂ adsorbé à la surface d'un catalyseur. Ref. [35], Copyright (2025), with permission from the Royal Society of Chemistry (RSC).	41

Figure 1.30	Représentation schématique du a) oxydative quenching et b) Reductive quenching du photosensibilisateur; PS : photosensibilisateur, SD : donneur sacrificiel, Cat : catalyseur.	42
Figure 1.31	Les principaux donneurs sacrificiels d'électrons utilisés dans la littérature. ³⁰³	43
Figure 1.32	Ligands bis(pyridyl) utilisés dans cette thèse et les polymères de coordination développés.	47
Figure 1.33	Série de ligands organiques DAT-PDO.	48
Figure 1.34	Les ligands 1,2-di(4-pyridyl) éthylène (Bpe) et 4,4-azopyridine (Azpy).	51
Figure 1.35	Les formes tautomériques de PDO. ³⁴⁶	52
Figure 1.36	Autoassemblage des motifs PDO à travers des liaisons hydrogène. ³⁴⁶	52
Figure 1.37	Les différents modes de coordination des motifs Pyridones (PDO). ³⁴⁶	53
Figure 1.38	Représentation du groupement Diaminotriazine (DAT). ³⁴⁶	53
Figure 1.39	Autoassemblage des motifs DAT à travers des liaisons hydrogène. ³⁴⁶	54
Figure 1.40	Tableau périodique des éléments chimiques, mettant en évidence les métaux des blocs <i>d</i> - (vert) et <i>f</i> - (orange), les plus couramment utilisés dans la synthèse des polymères de coordination et des MOF. ³⁷⁰ Les cations métalliques employés dans cette thèse sont encadrés en rouge.	55
Figure 2.1	Structure du clathrate de type Hofmann de formule $M(NH_3)_2M'(CN)_4 \cdot 2C_6H_6$, (où $M = M' = Ni$, tel que dans le clathrate de Hofmann). Reprinted from Ref. [7], Copyright (2025), with permission from Elsevier.	95
Figure 2.2	Schéma explicatif du principe de construction des polymères de coordination (M : cation métallique ; L : ligand)	97
Figure 2.3	Les différents types de conformation des polymères de coordination 1D. Reprinted from Ref. [26], Copyright (2024), with permission from Elsevier.	98
Figure 2.4	Structure 1D en chaîne linéaire développée par J. Zubieta et <i>al.</i> , en utilisant le ligand 4,4'-bipyridine et le sulfate de cuivre(II). L'arrangement des chaînes unidimensionnelles forme un réseau tridimensionnel ⁷⁴	99
Figure 2.5	Schéma de l'empilement des réseaux 2D : a) éclipsé b) décalé c) pivoté ²⁶	100
Figure 2.6	Les différents types de conformation des polymères de coordination 2D. Reprinted from Ref. [26], Copyright (2024), with permission from Elsevier.	100
Figure 2.7	Réseau 2D coplanaire $\{[Cd(4,4'-bpy)_2](NO_3)_2\}_\infty$ en grille développée par M. Fujita à base du ligand 4,4'-bipyridine et du nitrate de cadmium(II). ⁸³	101
Figure 2.8	Réseau 3D diamanté interpénétré $[Cd(3,3'-AZDB)_2 \cdot (H_2NMe_2) \cdot (NH_4)]$ développé par Z. Chen et <i>al.</i> à partir du ligand 3,3'-azodibenzoate et	

	du cadmium(II). La structure présente une architecture de type adamantine avec une interpénétration des réseaux voisins. Reprinted from Ref. [84], Copyright (2025), with permission from the Royal Society of Chemistry (RSC). 102
Figure 2.9	a) Réseau tridimensionnel de type diamanté de bis{4-[2-(4-pyridyl)éthényl]benzoato}zinc(II); b) schéma illustrant l'interpénétration de huit réseaux indépendants (les centres métalliques sont représentés par des cercles noirs et les ligands par des lignes droites). Reprinted from Ref. [81], Copyright (2025), with permission from the Royal Society of Chemistry (RSC). 103
Figure 2.10	Schéma de synthèse des Métal-Organique Frameworks ³⁰ 104
Figure 2.11	Classification des solides poreux ⁹²⁻⁹⁴ 104
Figure 2.12	Exemples de quelques structures cristallines des matériaux métallo-organiques (les MOFs les plus populaires dans la littérature) ^{33,98, 99} 105
Figure 2.13	Quelques tectons moléculaires organiques utilisés dans la synthèse des MOFs, classés selon leur caractère : neutre, anionique et cationique. ²⁶ 106
Figure 2.14	Synthèse et structure des deux MOFs les plus connus dans la littérature : MOF-5 and HKUST-1. ^{95, 116} 108
Figure 2.15	Représentation de différents types de clusters inorganiques : 1) trimère, 2) tétramère, 3) hexamère, 4) chaînes d'octaèdre. ¹²⁷ 109
Figure 2.16	Taille des pores des IRMOFs ⁹⁴ . Reprinted from Ref. [39], Copyright (2024), with permission from the Journal of Colloid and Interface Science (JCIS). 110
Figure 2.17	a) Représentation cristallographique des IRMOF-n (n = 1-8, 10, 12, 14, 16); b) Structures des ligands carboxylates employés dans la synthèse de la série IRMOFs. Reprinted from Ref. [133], Copyright (2024), with permission from the American Association for the Advancement of Science (AAAS). 112
Figure 2.18	La grotte de cristaux géants de la mine de Naica au Mexique. ¹⁴⁸ .. 113
Figure 2.19	Représentation explicative des étapes de cristallisation. ¹⁵¹ 115
Figure 2.20	La croissance des entrées de la base de données CSD et les Metal-Organic Frameworks (MOFs) depuis 1972 jusqu'à 2016. ¹⁷¹ 119
Figure 2.21	Quelques exemples de ligands pyridines: monopyridines (1-4), bispyridyles (6-11) et polypyridyles (5). 122
Figure 2.22	Les différents isomères de position de la molécule de bipyridine. ²¹⁸ 123
Figure 2.23	Réaction de formation de la 2,2'-bipyridine par Blau. ²¹⁹ 123
Figure 2.24	Coordination de 2,2'-bipyridine. 124
Figure 2.25	Le complexe tris(2,2'-bipyridine) de Ruthénium(II) 124
Figure 2.26	Des exemples choisis de complexes de coordination à base de 2,2'-bipyridine et de ses dérivés. ²²⁰ 125
Figure 2.27	Les modes de coordination de 4,4'-bipyridine : a) Chaîne linéaire 1D; b) Chaîne en Zigzag avec des molécules de MeOH; c) Structure en antenne; d) Structure en Zigzag dont deux de ces ligands sont monodentés. Reproduced and Reprinted from Ref. [54], Copyright

	(2024), with permission from the Royal Society of Chemistry (RSC).	127
Figure 2.28	Auto-assemblage du pyridyl avec des fonctionnalités exodentates via des liaisons hydrogène : A) avec groupement carboxylate; B) acide cyanurique; C) acide trithiocyanurique; D) alcool. ²⁴⁵	128
Figure 2.29	Agencement bidimensionnel résultant de la cocristallisation de 4,4'-bipyridine, mélamine et eau via des liaisons hydrogène ²⁴⁷	129
Figure 2.30	Influence de l'ajout des espaceurs sur la taille du ligand. ²⁵⁰	130
Figure 2.31	Les différents modes de coordination des ligands bispyridyles : 1 & 2 favorisent la formation de structures linéaires, 3 et 4 structures angulaires, R : espaceur. ²¹¹	131
Figure 2.32	Ligands bispyridyles avec des espaceurs hétérocycliques ²¹¹	136
Figure 3.1	Les équipements utilisés pour la caractérisation des matériaux synthétisés dans cette thèse.	170
Figure 3.2	Représentation schématique des conditions de la loi de Bragg. ⁵ ...	172
Figure 3.3	Montage de base pour une analyse photoélectrochimique (PEC). Reprinted from Ref. [23], Copyright (2025), with permission from ChemSusChem.	176
Figure 3.4	Schéma simplifié d'un chromatographe en phase gazeuse (GC). Reprinted from Ref. [26], Copyright (2025), with permission from the Journal of geophysical research. Atmospheres.	178
Figure 4.1	Composition du système photocatalytique utilisé dans cette étude pour la réduction du CO ₂ en CO – illustré pour CoBpe	189
Figure 4.2	Les structures cristallines à l'état solide des composés CoBpe (a) et NiBpe (b), adoptant un mode de coordination en grille carrée, et CuBpe (c), présentant une topologie en chaîne linéaire 1D avec le mode de coordination en « Cluster métallique » de type dimère en roue à aubes (paddlewheel dimer) classique des centres de cuivre.	191
Figure 4.3	Spectres FTIR-ATR (a), courbes TGA (b) et spectres d'absorption UV-Vis à l'état solide (c) de Bpe , CoBpe , NiBpe et CuBpe	193
Figure 4.4	Vue des surfaces de Hirshfeld de CoBpe , NiBpe et CuBpe , accompagnées de leurs distances de contact normalisées (d_{norm}), ainsi que des distances internes (d_i) et externes (d_e).	195
Figure 4.5	a) Diagramme de transfert d'électrons pour CoBpe ; b) Production photocatalytique de CO et H ₂ utilisant CoBpe comme catalyseur (10 mg) sous une irradiation solaire simulée pendant 4 heures et 8 heures, avec [Ru(bpy) ₃]Cl ₂ ·6H ₂ O (7.4 mg) comme photosensibilisateur et un mélange de MeCN/H ₂ O/TEOA (3/1/1, 10 mL). Les expériences ont été réalisées deux fois de manière indépendante. Les valeurs présentées correspondent à la moyenne, avec une erreur expérimentale globale comprise entre 1 et 15 %.....	197
Figure 5.1	Composition du système photocatalytique utilisé dans cette étude pour la réduction du CO ₂ en CO – illustré avec CoAzbp	220
Figure 5.2	a) Vue selon le plan ab illustrant l'agencement alterné des feuillets bidimensionnels, reliés entre eux par des liaisons hydrogène, formant une structure de type « logcabin ». b) Représentation des liaisons de	

	coordination et des interactions hydrogène autour du centre métallique, mettant en évidence l'isostructuralité de CoAz bpy et ZnAz bpy ainsi que leur environnement de coordination identique.222
Figure 5.3	Spectres FTIR-ATR, courbes TGA et spectres d'absorption UV-Vis à l'état solide du ligand Azbpy (noir), CoAz bpy (rose) et ZnAz bpy (gris). 223
Figure 5.4	Vue des surfaces de Hirshfeld de CoAz bpy (a) et ZnAz bpy (b), accompagnées de leurs distances de contact normalisées (d_{norm}), ainsi que des distances internes (d_i) et externes (d_e). 225
Figure 5.5	Diagramme d'énergie illustrant le transfert d'électrons du photosensibilisateur [Ru(bpy) ₃] ²⁺ vers CoAz bpy (a) et ZnAz bpy (b). 228
Figure 6.1	Les motifs d'association par liaisons hydrogène les plus connus pour (a) les groupes diaminotriazine (DAT) et (b) 2-pyridone (PDO)... 244
Figure 6.2	Les modes de coordination des groupes 2-pyridone (a) et diaminotriazinyle (b). 245
Figure 6.3	Représentation de la structure moléculaire des composés de départ bromocyanopyridine (a-d), des intermédiaires (éthoxyméthoxy)diaminotriazinepyridine (1-4), et des composés finaux diaminotriazine-pyridone (DAT-PDO) (5-8). 246
Figure 6.4	Les voies synthétiques proposées : A (i-iii) et B (iv et v) pour préparer les composés 1-8 247
Figure 6.5	Formes tautomériques (pyridone et pyridinol) du 5. 248
Figure 6.6	Vue des principales interactions de type liaison hydrogène dans les structures des composés 1-4 , respectivement. Les liaisons hydrogène sont représentées par des lignes en pointillés. Les atomes de carbone sont indiqués en gris, les atomes d'hydrogène en blanc, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'azote en bleu. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone sont omis pour plus de clarté. 250
Figure 6.7	Vues des principales interactions de liaison hydrogène dans les structures du composé 5 (a) et du composé 7 (b). Les liaisons hydrogène sont représentées par des lignes en pointillés. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes d'azote en bleu et les atomes d'iode en brun. Par souci de clarté, les atomes d'hydrogène liés à des atomes de carbone sont omis. 254
Figure 6.8	Vues des surfaces de Hirshfeld pour les cristaux des composés 1 (a); 2 (b); 3 (c); 4 (d); 5 (e) et 7 (f). 257

LISTE DES ABRÉVIATIONS

Abréviation	Définition
λ	Longueur d'onde
μ	Coefficient d'absorption
ν	Fréquence de vibration
σ	Écart-type
Å	Angstrom
a.u.	Unité Atomique
ADP	Adénosine diphosphate
AQY	Apparent Quantum Yield / Rendement quantique apparen
ATR	Attenuated Total Reflectance
ATP	Adénosine triphosphate
Az bpy	4,4'-azopyridine
AZDB	Azodibenzoate
BDC	Benzène-Dicarboxylate
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BIH	1,3-Diméthyl-2-phényl-2,3-dihydro-1H-benzimidazole
BNAH	1-Benzyl-1,4-dihydronicotinamide
Bpe	1,2-di(4-pyridyl)éthylène
Bpy	Bipyridine
BTC	Benzène-Tricarboxylate
BTB	Tris-Carboxyphenyle-Benzène
C	Colomb
CB	Conduction Band
CCS	Carbon Capture and Storage
CIF	Crystallographic Information File
cm	Centimètre
CO	Carbon Monoxide / Monoxyde de carbone
CoAz bpy	Polymère de coordination à base de Cobalt et Az bpy
CoBpe	Polymère de coordination à base de Cobalt et Bpe
COFs	Covalent Organic Frameworks
CP	Coordination Polymer / Polymère de Coordination
CRC	CO ₂ Reducing Catalyst
CuBpe	Polymère de coordination à base de Cuivre et Bpe
DAT	Diaminotriazine
DCM	Dichloromethane
DMF	Dimethyl formamide
DMSO	Dimethyl sulfoxide
Eg	Energy gap / bande interdite

EtOH	Éthanol
FTIR	Fourier-transform infrared spectroscopy
g	Gramme
GC	Gas Chromatography
GES	Gas à effet de serre
Gt	Gigatonne de dioxyde de carbone (10 ⁹ tonnes de CO ₂)
Gtep	Gigatonne équivalent pétrole, unité de mesure pour quantifier l'énergie à l'échelle mondiale.
HEC	Hydrogen Evolving Catalyst
HKUST	Hong Kong University of Science and Technology
HNMe ₂	Diméthylamine
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
IUPAC	International Union Of Pure and Applied Chemistry
K	Degré Kelvin
L	Litre
LUMO	Lowest Occupied Molecular Orbital
mL	Millilitre
MeCN	Acétonitrile
MeOH	Méthanol
MOFs	Metal-Organic Frameworks
NADPH	Nicotinamide adenine dinucleotide phosphate
NiBpe	Polymère de coordination à base de Nickel et Bpe
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
ORTEP	Oak Ridge Thermal Ellipsoid
P	Photosensibilisateur
PA	Photosynthèse artificielle
PC	Photocatalyse
pH	Potential of Hydrogen
PS I	Photosystème II
PS II	Photosystème I
PXRD	Powder X Ray Diffraction
Pyr	Pyridone
SBU	Secondary Building Unit
SCXRD	Single-Crystal X-ray Diffraction / Diffraction de Rayon X sur Monocristal
SEA	Sacrificial Electron Acceptor
SED	Sacrificial Electron Donnor
T	Température
TEA	Triéthylamine
TEOA	Triéthanolamine
TiO ₂	Dioxyde de Titane
TGA	Analyse Thermogravimétrique / Thermogravimétric Analysis
UiO	University i Oslo
UV-Vis	Ultra-violet et visible
V	Volume
VB	Valence Band

WOC	Water Oxydation Catalyst
ZIF	Zeolitic imidazolate framework
Z-heterojunctions	Jonctions hétérogènes de type Z
ZnAzbp	Polymère de coordination à base de Zinc et Azbp
2D	Bidimensionnel
3D	Tridimensionnel
1D	Unidimensionnel

PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES & PARTICIPATIONS

Publications scientifiques

1. **Abidi, A.**, Quach, T. A., Essalhi, M., Chartrand, D., Do, T. O., Cibian, M., Barnabé, S., Transition Metal-based Coordination Polymers of Bipyridyl-ethylene for sunlight-Driven Photocatalytic CO₂ Reduction into CO. *Sustainable Energy & Fuels* 2025, 9 (11), 2951-2960. (IF: 4.1)
2. **Abidi, A.**, Quach, T. A., Essalhi, M., Do, T., Chartrand, D., Maris, T., Cibian, M., Barnabé, S., 3D Hydrogen-bonded coordination polymers for sunlight-Driven photocatalytic CO₂ Reduction into CO (prét pour soumission)
3. **Abidi, A.**, Fortin, E., Larocque, K., Essalhi, M., Dissem, N., Chartrand, D., Maris, T., Duong, A. Missing puzzle in crystal engineering: 2-pyridone and [1, 3, 5]-triazine-2, 4-diamine, the two most common cyclic hydrogen bonding sticky sites, in a single core. *CrystEngComm* 2023, 25 (6), 1018-1028. (IF: 2.6)
4. Essalhi, M.; Ferhi, N.; **Abidi, A.** Theoretical investigation of hydrogen sulfide capture from methane binary mixture using s-heptazine-based metal–organic framework. *Journal of Molecular Modeling* 2024, 30 (3), 79. (IF: 2.5)
5. Essalhi, M., Mohan, M., Dissem, N., Ferhi, N., **Abidi, A.**, Maris, T., Duong, A. Two different pore architectures of cyamelurate-based metal–organic frameworks for highly selective CO₂ capture under ambient conditions. *Inorganic Chemistry Frontiers* 2023, 10 (3), 1037-1048. (IF : 6.4)
6. Dissem, N., Essalhi, M., Ferhi, N., **Abidi, A.**, Maris, T.; Duong, A. Flexible and porous 2D layered structures based on mixed-linker metal–organic frameworks for gas sorption studies. *Dalton Transactions* 2021, 50 (25), 8727-8735. (IF: 3.3)

Conférences, colloques et participations

- 1. Medpore 2025 Conférence**, Marrakech, Maroc, Université Polytechnique Mohammed VI (UM6P), *Présentation orale et affiche scientifique*, Mai 2025.
- 2. Midwest MOF Conférence**, Illinois Institute of Technology, Chicago, USA – *Affiche scientifique*, Septembre 2024
- 3. Symposium annuel de chimie inorganique du Québec (SACIQ)**, Université de Sherbrooke – *Présentation orale*, Aout 2023.
- 4. École d'été CQMF-U. Bordeaux « MATES »**, Centre québécois sur les matériaux fonctionnels (CQMF), Université du Québec à Montréal, juillet 2023.
- 5. Colloque annuel étudiant, Centre québécois sur les matériaux fonctionnels (CQMF)**, Université du Québec à Trois-Rivières – *Affiche scientifique*, Décembre 2023.
- 6. École internationale d'été (EIE) sur l'innovation circulaire**, Victoriaville, Juin 2023.
- 7. 7^{em} Colloque annuel**, Centre Québécois des Matériaux Fonctionnels (CQMF), Université du Québec à Trois-Rivières – *Affiche scientifique*, Mai 2023.
- 8. Symposium annuel de chimie inorganique du Québec (SACIQ)**, Université du Québec à Trois-Rivières – *Affiche scientifique*, Août 2022.

STRUCTURE ET ORGANISATION GÉNÉRALE DE LA THÈSE

Cette thèse comporte sept chapitres, répartis de la manière suivante :

Chapitre 1 : il introduit les notions fondamentales nécessaires à la compréhension des travaux réalisés. Ce chapitre offre un aperçu général sur les défis climatiques actuels et les solutions potentielles, notamment, la transition énergétique vers les énergies renouvelables et les technologies émergentes.

Chapitre 2 : il traite les concepts clés de la chimie de coordination et de l'ingénierie cristalline. Ce chapitre met aussi en évidence les propriétés des ligands de type bis(pyridyl) et leur rôle dans le développement de nouveaux polymères de coordination.

Chapitre 3 : il aborde les méthodologies expérimentales mises en œuvre pour la synthèse des polymères de coordination et les techniques analytiques employées pour leur caractérisation.

Chapitre 4 : il porte sur la synthèse et la caractérisation de trois nouveaux polymères de coordination (CoBpe, NiBpe, CuBpe) obtenus par la coordination d'un ligand organique de type Bis(pyridyl): « Trans-1,2-Bis(4-pyridyl)éthylène » avec des ions de métaux de transition (Co(II), Ni(II), Cu(II)). Ces polymères de coordination se révèlent efficaces en tant que catalyseurs pour la réduction photocatalytique de CO₂ en CO. Ce chapitre est publié sous forme d'article dans le journal « Sustainable Energy & Fuels » : Adela Abidi *et al.*, « Transition Metal-based Coordination Polymers of Bipyridyl-ethylene for Sunlight-Driven Photocatalytic CO₂ Reduction into CO ».

Chapitre 5 : il explore la synthèse et la caractérisation de deux nouveaux polymères de coordination (CoAz bpy, ZnAz bpy), obtenus par coordination du ligand « 4,4'-azopyridine » et des ions de métaux du bloc d (Co(II), Zn(II)). Ces deux polymères ont démontré leur efficacité en tant que catalyseurs pour la réduction photocatalytique de CO₂ en CO. Ce chapitre est prêt pour la soumission sous forme d'article au journal «

Sustainable Energy & Fuels » : Adela Abidi *et al.*, « 3D Hydrogen-bonded coordination polymers for sunlight-Driven photocatalytic CO₂ Reduction into CO ».

Chapitre 6 : il présente la méthodologie de synthèse et de caractérisation d'une série de nouveaux ligands organiques, obtenus par l'assemblage du motif Diaminotriazine (DAT) et 2-pyridone (PDO). Ce travail met en évidence les interactions intermoléculaires développées lors de l'autoassemblage des motifs organiques (Pyridone et Diaminotriazine) à travers des liaisons hydrogène et liaisons π - π et leur arrangement sous forme de réseaux 1D (couches, en bandes, en rubans et en chaînes). Ce chapitre est publié sous forme d'article dans le journal « Crystal Engineering Communication » : Adela Abidi *et al.*, « Missing Puzzle in Crystal Engineering: 2-Pyridone and [1,3,5]-Triazine-2,4-diamine, the Two Most Common Cyclic Hydrogen Bonding Sticky Sites, in a Single Core ».

Chapitre 7 : il marque la clôture des travaux réalisés tout au long de cette thèse de doctorat et porte sur les perspectives futures des travaux de recherche réalisés.

INTRODUCTION GÉNÉRALE

La demande mondiale en énergie a considérablement augmenté, en parallèle avec le développement des pays émergents densément peuplés.^{1,2} Actuellement, plus de 90% de cette demande repose principalement sur les combustibles fossiles, tels que le pétrole, le charbon et le gaz naturel.³ Ces sources jouent un rôle crucial dans le développement de nombreux secteurs stratégiques, notamment la production d'électricité, le transport, le chauffage et la climatisation des bâtiments.^{4,5}

La conversion des gisements de matières premières en combustibles fossiles suit un long processus de raffinage et de traitement et génère de grandes quantités de gaz à effet de serre, principalement du CO₂.^{5,6} Ces combustibles sont ensuite stockés et transportés sur de longues distances, depuis les lieux d'extraction jusqu'aux lieux d'exploitation, cela implique un ensemble d'infrastructures lourdes incluant des voies ferrées, ports, routes, etc.⁷ Ces opérations s'accompagnent, par conséquent, de rejets de gaz polluants ayant un impact négatif sur l'environnement.⁸⁻¹¹

L'accumulation de ces émissions dans l'atmosphère forme une barrière opaque qui empêche l'échappement de la chaleur dans l'espace. Ce phénomène est connu sous le nom « effet de serre ». ¹² À long terme, cela entraîne des conséquences irréversibles, telles que le réchauffement climatique, la hausse de la température moyenne de la Terre, l'augmentation de l'acidité des océans, la fonte de la glace polaire, le dérèglement de l'écosystème.¹³⁻¹⁵

Des efforts ont été déployés pour limiter ces émissions et favoriser une transition énergétique vers des sources renouvelables à faible empreinte de carbone.^{16,17} Cependant, les combustibles fossiles continuent de satisfaire la majeure partie des besoins énergétiques mondiaux. Les États-Unis et les pays du Moyen-Orient demeurent les principaux fournisseurs.¹⁸

De nouvelles technologies ont été développées pour capter le CO₂ et préserver l'environnement, telles que l'absorption de CO₂ par des solvants ou des solides,^{19,20} le stockage géologique²¹ et le lavage des fumées industrielles par des amines.^{22,23}

Cependant, ces technologies présentent certaines limitations, notamment en matière d'efficacité, de régénération et de coûts élevés.²⁴

Les matériaux fonctionnels, naturels et synthétiques, notamment les charbons actifs,²⁵ les zéolites²⁶ et les polymères de coordination métallo-organiques,²⁷ présentent un grand potentiel pour une large variété d'applications industrielles, allant de la capture et du stockage des gaz à effet de serre,²⁸ à la catalyse et à la conversion de CO₂ en carburants de valeur ajoutée.²⁹ Cela est dû à leurs propriétés contrôlables, à leurs facilités de synthèse et à leurs prix abordables, les rendant des candidats prometteurs pour le développement des solutions durables dans la lutte contre les changements climatiques et la transition énergétique.³⁰⁻³³

Chapitre 1

Introduction :
Mise en contexte et
état de l'art

CHAPITRE 1 : MISE EN CONTEXTE ET ÉTAT DE L'ART

1.1 Les énergies fossiles

Depuis l'antiquité, les premières sources d'énergie reposaient essentiellement sur la force musculaire humaine et animale. L'apparition des moulins à vent et à eau au moyen Âge a marqué un tournant important dans l'histoire de l'énergie, notamment dans le domaine de l'agriculture et le textile.³⁴

Face aux besoins croissants en énergie exacerbés par la croissance démographique, de nouvelles sources d'énergie plus efficaces, dites fossiles ont émergé, notamment le charbon, le pétrole et le gaz naturel.^{35, 36} Elles ont joué un rôle central dans l'essor industriel et économique des sociétés modernes.^{37, 38}

Ces combustibles fossiles sont obtenus suite à un long processus de sédimentation des squelettes d'anciens êtres vivants et des résidus de plantes mortes.^{35, 36} Ces résidus, dits « biomasse » s'accumulent sous les roches, au fond des lacs ou des océans, se compactant sous l'effet de la pression pendant des milliards d'années, conduisant à la naissance d'une matière combustible riche en polyphénols appelés « kérogène », qui constitue la matière première pour la formation du pétrole et du gaz naturel.^{39, 40}

Au cours des dernières décennies, la consommation des énergies fossiles a doublé, en particulier, entre 1978 et 2018 (**Figure 1.1**),⁴¹ libérant de quantités massives de CO₂ dans l'atmosphère et déclenchant une série de problèmes environnementaux majeurs.⁴²

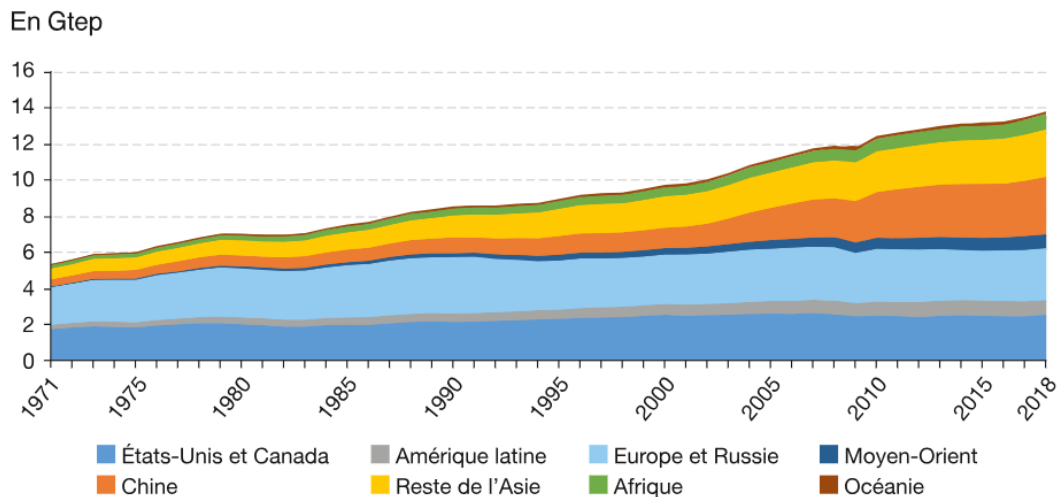


Figure 1.1 Évolution de la consommation mondiale d'énergie par région en Gtep (Gtep : Gigatonne équivalente pétrole) de 1971 à 2018⁴¹

1.2 Défis climatiques et environnementaux et effet de serre

La combustion des énergies fossiles libère du CO₂, de l'eau et d'autres gaz à effet de serre (oxydes de soufre (SO_x), d'azote (NO_x), etc.)⁴³

Les émissions de GES proviennent principalement des sources anthropogéniques diffuses (**Figure 1.2**), telles que le transport, le chauffage et la climatisation des bâtiments, l'électricité, etc., ainsi que des sources anthropogéniques fixes, notamment, les industries, les centrales électriques et les raffineries de pétrole, etc.

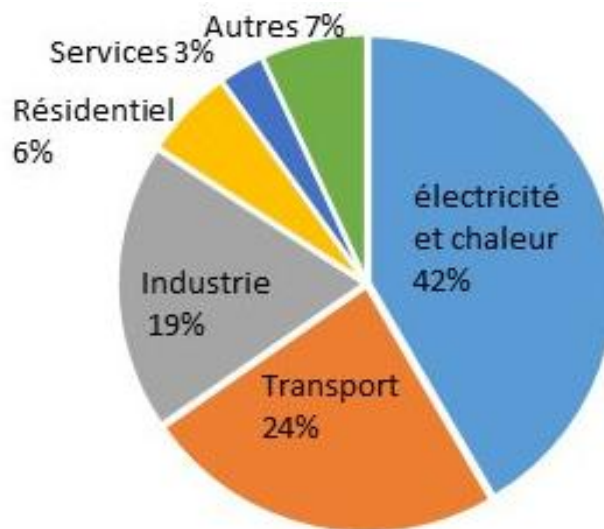


Figure 1.2 Répartition des émissions de GES par secteur d'activité.⁴⁴

Le Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC)⁴⁵, créé en 1988 par l'Organisation Météorologique Mondiale (OMM)⁴⁶ et le Programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE)⁴⁷ affirme que les émissions de gaz à effet de serre (GES) sont responsables du réchauffement climatique et de l'augmentation de la température mondiale par 1,5 °C en comparaison avec la période préindustrielle.⁴⁸ Cela a entraîné des phénomènes météorologiques extrêmes, tels que les canicules, les incendies, les inondations et la sécheresse.⁴⁹

En réponse, le GIEC et l'ONU ont mis en place des stratégies efficaces, telles que le protocole de Kyoto⁵⁰ (signé le 11 décembre 1997), qui a engagé les pays les plus émetteurs de CO₂ à réduire leurs émissions de gaz à effet de serre.

Les dernières statistiques des dernières décennies (**Tableau 1.1**) montrent que la Chine est le principal émetteur de CO₂, avec un total de 9,7 GtCO₂/an, suivis des États-Unis, avec 4,9 GtCO₂/an.⁵¹

Tableau 1.1 : Classements des principaux émetteurs de CO₂ dans le monde en 2017⁵¹

Classement	Pays	Émissions totales (GtCO ₂ /an)
1	Chine	9,7
2	États-Unis	4,9
3	Union européenne	3,7
4	Inde	2,5
5	Russie	1,8
6	Japan	1,2
7	Iran	0,7
8	Corée de Sud	0,6
9	Arabie Saoudite	0,6
10	Canada	0,6

L'effet de serre est un phénomène naturel essentiel au maintien de la température de la Terre autour de 15 °C.⁴⁸ Ce mécanisme favorise la stabilité radiative et thermique de notre planète.⁵² Le soleil émet quotidiennement une quantité immense d'énergie sous forme de lumière et de chaleur. Une partie est absorbée par la surface de la Terre et l'excédent est réémis sous forme de rayonnements infrarouges vers l'atmosphère.⁵²

Aujourd'hui, l'utilisation excessive des énergies fossiles a entraîné une accumulation des gaz à effet de serre dans l'atmosphère, formant une couche opaque qui empêche l'évacuation de ces rayonnements vers l'espace. Cela entraîne le stockage

continu de la chaleur dans l'atmosphère et l'augmentation de la température globale de la planète, d'où ce qu'on appelle « le réchauffement climatique ». ^{52, 53}

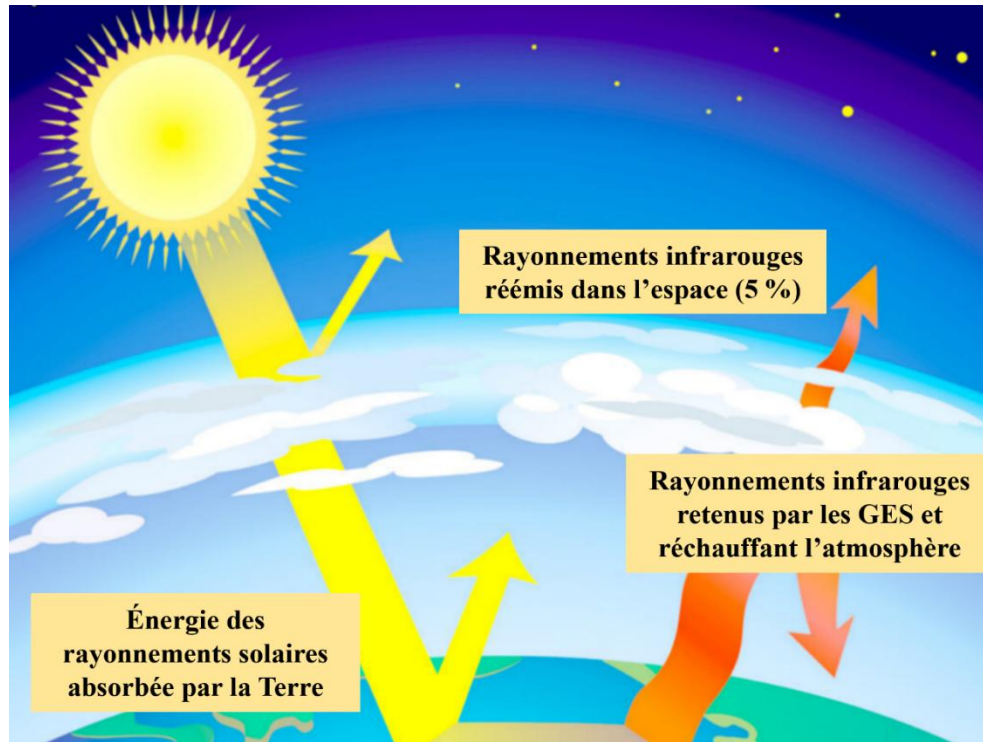


Figure 1.3 Schéma explicite de l'effet de serre.⁵⁴

1.3 La transition énergétique et les énergies renouvelables

La dépendance aux énergies fossiles est l'origine des problèmes géopolitiques, de fluctuations continues des prix du carburant et des problèmes environnementaux sévères.⁶

Face à ces enjeux, une prise de conscience s'impose afin de freiner cette dépendance et favoriser une transition vers des sources renouvelables non émettrices de GES.

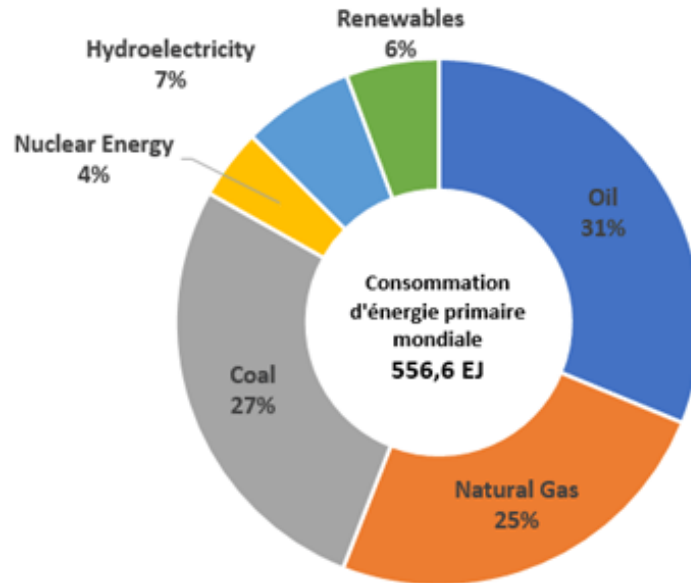


Figure 1.4 Répartition de la consommation mondiale des énergies par source.⁵⁵

Afin de répondre à cette problématique, de nouvelles technologies ont été développées afin d'exploiter des énergies propres, renouvelables et moins coûteuses. Ces énergies renouvelables (**Figure 1.5**) sont issues de sources considérées inépuisables et rapidement régénérable.⁵⁶ Aujourd'hui, ces énergies occupent une position importante dans les politiques énergétiques des pays développés.⁵⁷ L'énergie solaire est l'une des sources renouvelables les plus abondantes. Les rayonnements solaires sont directement captés et convertis en électricité ou en chaleur par plusieurs technologies innovantes.⁵⁸ Cependant, cette énergie n'est pas sans défis, elle dépend fortement des variations climatiques des saisons. L'utilisation des systèmes de stockage d'énergie constitue une solution efficace afin de garantir sa disponibilité pendant les périodes de faible ensoleillement.⁵⁹ Il existe aussi d'autres types d'énergies renouvelables,⁶⁰ notamment, l'énergie éolienne,⁶¹ la géothermique,⁶² l'hydroélectricité,⁶³ l'océanique (marée et vagues).⁶⁴

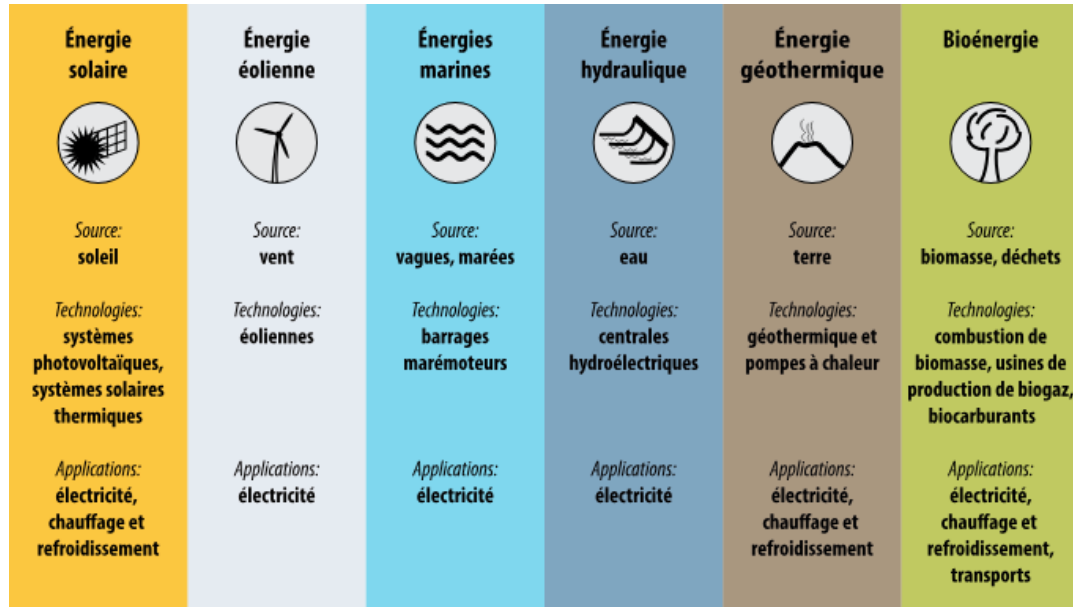


Figure 1.5 les sources d'énergies renouvelables, sources, technologies de production et applications. ⁶⁵

De nos jours, l'hydrogène est devenu une source d'énergie prometteuse pour un avenir durable.⁶⁶ Il joue un rôle majeur dans la transition énergétique grâce à son mode de production écoresponsable et non émetteur de gaz à effet de serre.⁶⁷⁻⁶⁹

En fonction du pourcentage de CO₂ émis lors du processus de production, plusieurs types d'hydrogène ont été produits (**Figure 1.6**),^{70, 71} dont le plus populaire est l'hydrogène vert,⁷² produit par l'électrolyse de l'eau en utilisant l'électricité provenant des sources d'énergies renouvelables. Cependant, cette méthode reste compétitive, car elle nécessite l'utilisation de grandes quantités d'eau pure, ce qui reste un défi compte tenu les conditions climatiques actuelles.⁷³

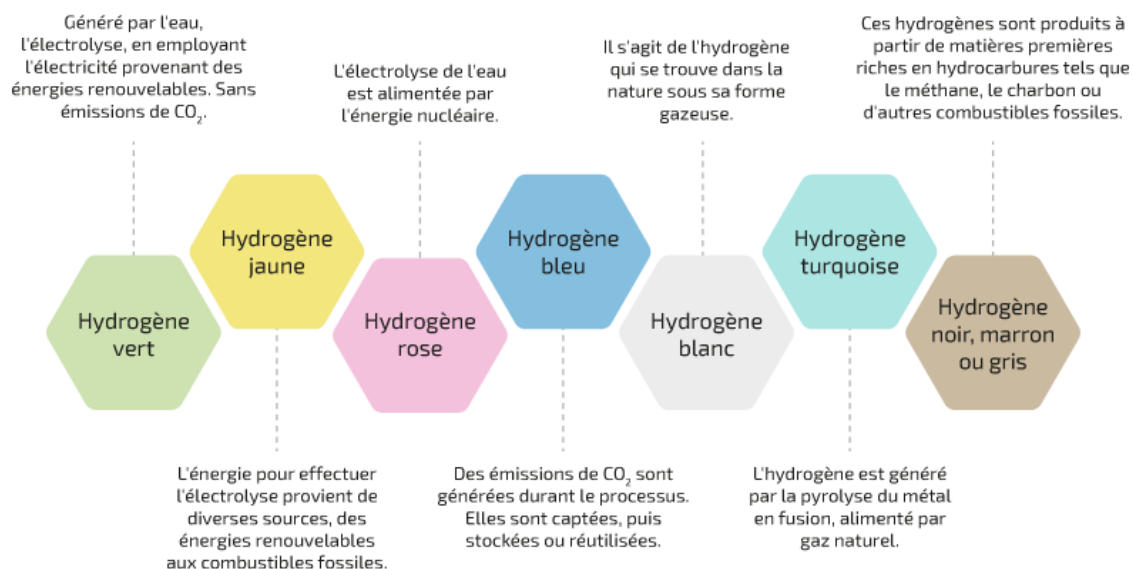


Figure 1.6 Aperçu sur les différents types d'hydrogène et leurs méthodes de production.⁷⁴

1.4 Procédés de capture et de séquestration de CO₂

En réponse aux préoccupations récentes liées aux changements climatiques et à la nécessité de réduire les gaz à effet de serre, en particulier le CO₂. De nombreux procédés de séquestration de gaz ont été développés, parmi lesquels la technique de captage et stockage de dioxyde de carbone (CCS).⁷⁵ Cette technique est formée par trois étapes primordiales : le captage, le transport et le stockage.

Il existe plusieurs méthodes de captage de CO₂,⁷⁶ on trouve le captage par postcombustion⁷⁷ qui consiste à absorber les fumées industrielles après la réaction de combustion des ressources fossiles en utilisant des solvants chimiques, le captage par précombustion,⁷⁸ qui consiste à capter le CO₂ avant la réaction de combustion des ressources fossiles et le transformer en gaz de synthèse, ensuite le séparer des autres constituants, le compresser et le transporter pour le stockage, et le captage par oxycombustion⁷⁹ qui nécessite l'ajout d'oxygène pur pour produire des fumées concentrées de CO₂ et l'isoler facilement.⁸⁰

Une fois capté, le CO₂ peut être stocké par injection dans des formations géologiques (des aquifères salins, des champs pétrolifères, etc.)⁸¹ capables de le contenir

de manière permanente pendant 1000 ans et plus, ou réutilisé dans diverses applications industrielles.⁸²

1.5 Capture de CO₂ par absorption

La technologie d'absorption constitue une méthode innovante efficace pour la capture de CO₂.⁸³ Elle peut être mise en place à différents stades de combustion (au cours de la post-combustion,⁷⁷ la précombustion,⁷⁸ l'oxycombustion⁸⁴). L'extraction de CO₂ s'effectue à partir des fumées générées lors du processus de combustion à l'aide des solutions aqueuses d'alcanaamines (voir **Tableau 1.2**),⁸⁴ telles que la monoéthanolamine (MEA),⁸⁵ la diéthanolamine (DEA)⁸⁶ ou l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA),⁸⁷ ou des solutions organiques comme le diméthylether de polyéthylène (Selexol)⁸⁸ ou la *N*-méthylpyrrolidone (Purisol).⁸⁹ Il peut être physique ou chimique, selon le type de l'absorbant utilisé.⁹⁰

À l'échelle industrielle, des colonnes séparatrices contenant des solvants d'extraction sont généralement utilisées.⁹¹ La première étape consiste à refroidir les fumées de combustion à une température relativement basse, entre 40 et 60 °C. les fumées sont ensuite introduites dans des colonnes de séparation (voir **Figure 1.7**), ou elles circulent à contre-courant avec le solvant et permettent l'absorption de CO₂.⁹⁰

Tableau 1.2 : Procédés et absorbants de capture de CO₂.⁹²

Nom du procédé	Absorbants
Selexol	Diméthyléther /Glycol propylénique
Rectisol	Méthanol
Purisol	<i>N</i> -méthylpyrrolidone,
Morphysorb	Morpholine
Fluor	Carbonate de propylène

Les absorbants utilisés peuvent être régénérés par un traitement thermique, cela facilite leur réutilisation ultérieure. Le CO₂ capté est ensuite comprimé et transporté pour être stocké. Cette étape nécessite un apport énergétique énorme.⁹²

Cependant, l'extraction de CO₂ par des solvants présente plusieurs inconvénients, incluant une faible capacité de chargement, une consommation énergétique élevée lors du processus de régénération, ainsi qu'un risque accru de corrosion des équipements.⁹³

Il existe notamment d'autres méthodes prometteuses pour l'absorption de CO₂, telles que la séparation membranaire,⁹⁴ la séparation cryogénique,⁹⁵ etc.

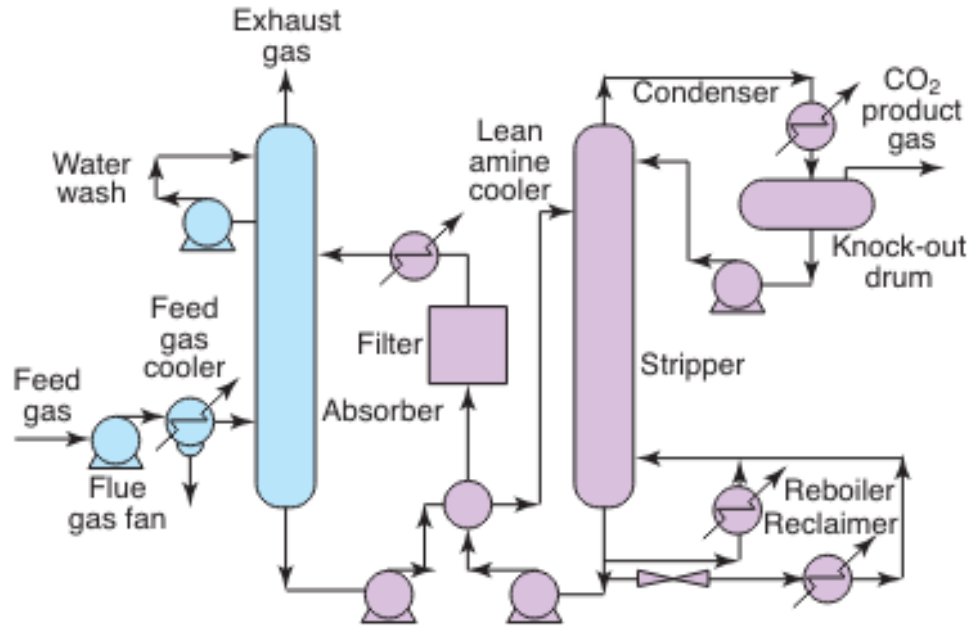


Figure 1.7 Schéma simplifié du processus de capture de CO₂ par absorption en utilisant des solutions d'alcanoamines (exemple : MEA).⁹¹

1.6 Capture de CO₂ par adsorption

Le phénomène d'adsorption décrit l'interaction qui se produit entre un fluide (gaz ou liquide), appelé « adsorbat » et la surface d'un substrat qui est généralement un solide poreux appelé « adsorbant ».⁹⁶⁻⁹⁸ Cette interaction se manifeste à travers des forces intermoléculaires de faibles enthalpies. Ce processus dépend de plusieurs facteurs, notamment la nature des molécules, la température, la pression et les propriétés du matériau adsorbant / adsorbat.⁹⁹

Il existe plusieurs types d'adsorption (**Figure 1.8**), notamment, **la physisorption** qui se définit par une adsorption physique.¹⁰⁰⁻¹⁰² Elle se produit via des forces de faible enthalpie, telles que les forces de Van der Waals. Ces interactions sont principalement électrostatiques et réversibles.¹⁰³ **la chimisorption**,^{102, 104, 105} est une adsorption chimique qui implique la formation de liaisons chimiques fortes telles que des liaisons covalentes et ioniques ayant des énergies attractives élevées.¹⁰⁶

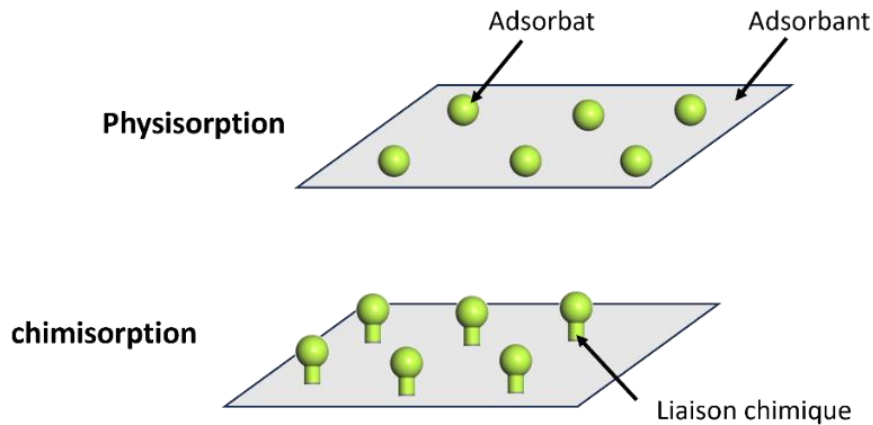


Figure 1.8 Schéma simplifié du phénomène de la physisorption et la chimisorption.¹⁰⁶

1.7 Les matériaux poreux pour l'adsorption de CO₂

Plusieurs adsorbants de référence ont été utilisés dans la littérature pour la réduction de gaz, notamment les charbons actifs,¹⁰⁷ les silices mésoporeuses,¹⁰⁸ les zéolithes,¹⁰⁹ les polymères de coordination^{27, 110, 111} et les Metal-Organic Frameworks (MOFs),¹¹² etc.

Ces matériaux ont été choisis selon divers critères, tels que la porosité, la sélectivité, la stabilité chimique et thermique, la recyclabilité, etc.¹¹³

Grâce à leurs propriétés uniques, ces matériaux contribuent significativement à l'atténuation des impacts climatiques et à l'atténuation de l'empreinte carbone.

Les matériaux poreux ont été classifiés selon L'UICPA¹¹⁴ en trois types selon leur taille de pores, on trouve les matériaux microporeux,¹¹⁵ dont le diamètre de pore est inférieur à 2 nm, les matériaux mésoporeux¹¹⁶ ont un diamètre de pore entre 2 et 50 nm et les matériaux macroporeux¹¹⁷ avec un diamètre de pore supérieur à 50 nm.

1.7.1 Charbons actifs

Le charbon actif est un adsorbant carboné fortement poreux, apolaire et hydrophobe, principalement d'origine végétale (bois, tourbe, lignine, noix de coco) et obtenu par un processus de carbonisation ou de pyrolyse à haute température (entre 400 et 600 °C).^{107, 118}

La fabrication du charbon actif date du dix-neuvième siècle et sa production est estimée à 100 000 tonnes par an.¹¹⁹

Le charbon actif a été employé dans diverses applications (traitement des eaux usées,^{120, 121} séparation de gaz,^{25, 122} purification de l'air¹²³).¹²⁴

La composition du charbon actif est constituée de plusieurs feuillets de graphène, séparés entre eux par un espace représentant sa porosité.¹⁰⁷ Avant son utilisation, le charbon doit être activé. Cette étape favorise la mise en évidence des groupements fonctionnels en surface du matériau (voir **Figure 1.9**), principalement des hétéroatomes (oxygène, azote, soufre, chlore, phosphore, etc.), cela confère un caractère acido-basique au matériau et accélère le processus d'adsorption.¹²⁵ Les charbons actifs se caractérisent par une large surface spécifique allant jusqu'à 3900 m² g⁻¹ et un large volume de pore de 1.88 cm³ g⁻¹.¹²⁶

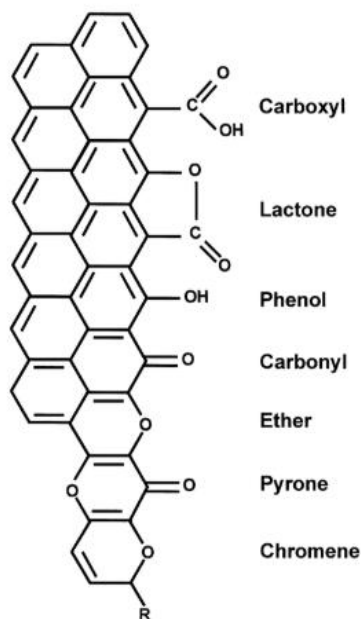


Figure 1.9 Structure de la surface du charbon actif.¹²⁷

1.7.2 Les silicates mésoporeux

Les silicates mésoporeux, ou silices mésoporeuses, forment une classe de matériaux ordonnés, amorphes, constitués principalement à partir de l'assemblage de structures périodiques inorganiques associées à des tensioactifs ou surfactants.¹⁰⁸

Ces réseaux biphasés présentent plusieurs caractéristiques, notamment une taille de pores mésoscopique (2 à 50 nm), des propriétés physico-chimiques intéressantes et une surface spécifique moyenne de 1000 m²/g.¹²⁸

La synthèse des matériaux mésoporeux remonte aux années 1970.¹²⁹ Mobil Research and Development Corporation a révolutionné le domaine en développant la première série de silices mésoporeuses MCM-n (Mobil Composition of Matter) comme présenté dans la **Figure 1.10**.^{130, 131} Parmi lesquelles on trouve la MCM-41 qui présente une structure hexagonale ordonnée avec des pores de 2,5 à 6 nm de diamètre, formés par des tensioactifs cationiques.⁹⁴ Une autre famille de silices mésoporeux a été développée à cette époque à partir de copolymères triblocs non ioniques SBA-n (SBA-11, SBA-12, SBA-15, SBA-16). Cette famille a été principalement employée dans le domaine de la biomédecine et de la libération contrôlée des médicaments.¹³²

L'ajout de groupements fonctionnels enrichit la structure des silicates et améliore leur sélectivité. Plusieurs autres familles de silicates ont été synthétisées, notamment les HMS (Hexagonal Mesoporous Silica)¹³³ développées à base d'amines primaires, les MSU-n (Michigan State University)¹³⁴ élaborées à base d'oxydes polyéthoxylés, etc.

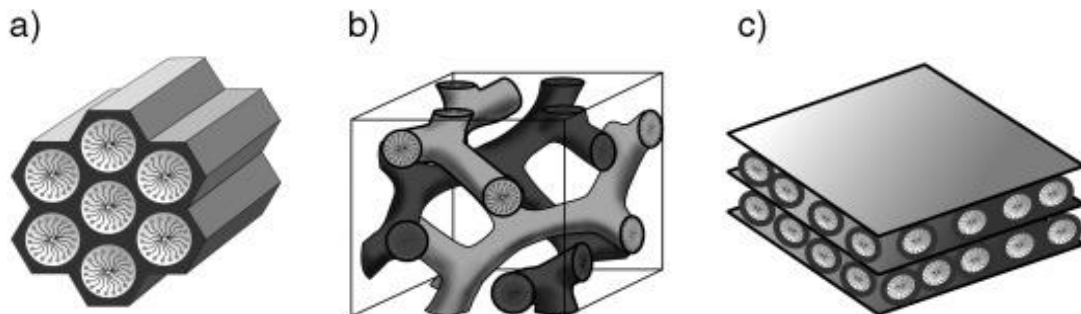


Figure 1.10 Quelques structures de silicates mésoporeuses : (a) MCM-41; (b) MCM-48; (c) MCM-50. Reprinted from Ref. [¹³⁵], Copyright (2024), with permission from Elsevier.

1.7.3 Les zéolites

Les zéolites sont des aluminosilicates cristallins microporeux, de formule générale, $Al_xSi_{1-x}O_2$.¹³⁶ Elles ont été découvertes pour la première fois en 1756 par le minéralogiste Axel Fredrik Cronstedt.¹³⁷

Les zéolites sont constituées d'unités élémentaires de tétraèdres TO_4 (T peut être du silicium ou d'aluminium) interconnectés par des atomes d'oxygène, formant ainsi des réseaux SiO_4 ou AlO_4 . Ces unités créent des canaux et des cavités de dimensions variées, allant de 0,2 à 1 nm de façon périodique dans l'espace, cet arrangement forme un réseau cristallin stable, appelé « charpente », naturel ou synthétique.¹³⁸

Ces matériaux présentent des propriétés intéressantes, ils sont thermiquement stables (jusqu'à plus de 1000 °C) et possèdent une surface hydrophile avec une grande capacité d'échange d'ions.^{139, 140}

Les zéolites sont des matériaux recyclables, leur régénération requiert une température très élevée, ce qui rend le processus très coûteux. Elles présentent une large surface spécifique ($\sim 3750 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)¹⁴¹ et un large éventail d'applications, notamment la catalyse, le traitement des eaux, la séparation de gaz, le stockage de l'énergie, etc.¹⁴² Quelques exemples de zéolites ont été représentés dans la **Figure 1.11**.

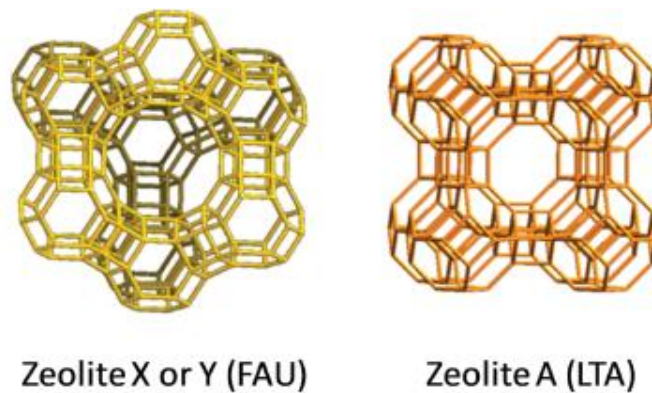


Figure 1.11 Exemples de structures de Zéolithes : Zéolithe X ou Y (FAU)¹⁴³ et la Zéolithe A (LTA)

1.7.1 Limitations

Malgré que les matériaux fonctionnels poreux (les charbons actifs, les silicates mésoporeux et les zéolites) soient largement utilisés dans diverses applications

industrielles, environnementales et technologiques en raison de leurs propriétés structurales et fonctionnelles uniques (faible coût de production, stabilité thermique et chimique, large capacité d'adsorption de gaz, etc.), ils présentent notamment plusieurs limitations.¹⁴⁴ Ces matériaux nécessitent un processus de régénération et de recyclage très énergivore et coûteux, ce qui limite leur durabilité après plusieurs cycles d'utilisation et affecte leur efficacité à long terme.¹⁴⁵

Une nouvelle classe de matériaux poreux a émergé pendant les dernières décennies : « polymères de coordination poreux » ou « Metal-Organic Frameworks » offrent des avantages significatifs vis-à-vis du captage de CO₂ et d'autres applications avancées (voir Figure 1.12).¹⁴⁶ Ils se distinguent par une large surface spécifique ($\sim 7000 \text{ m}^2/\text{g}$), favorable pour l'adsorption de gaz,¹⁴⁷ et des pores de tailles et formes ajustables. Ces propriétés permettent aux structures développées d'avoir une bonne sélectivité pour des molécules spécifiques (CO₂, N₂, H₂, etc). Ces matériaux sont aussi régénérables par des procédés écoresponsables et peu énergivores permettant leur utilisation sur de nombreux cycles.¹⁴⁸

Les PCPs sont considérés comme les adsorbants de nouvelle génération, ces derniers continuent à évoluer et œuvrent sur de nouvelles perspectives pour des innovations futures.¹⁴⁹ (Plus de détails sur les polymères de coordination et les Metal-Organic Frameworks sont présentés dans le chapitre 2)

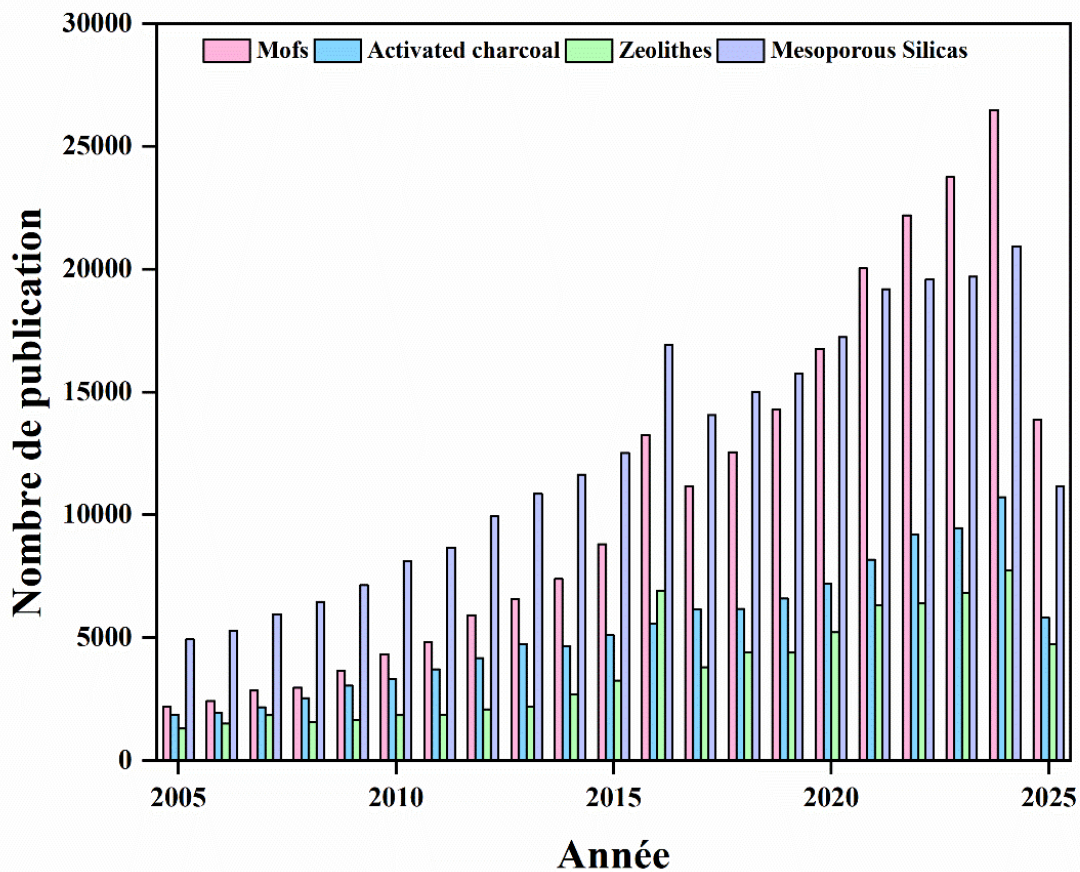


Figure 1.12 Graphique en barres représentant le nombre de publications des matériaux poreux utilisés pour la capture de CO₂ dans la période entre (2005-2024) ; les données ont été obtenues à partir de Scifinder en utilisant le mot-clé « MOFs; Zeolites; Activated charcoal; mesoporous silicas, CO₂ capture » et consultées le 27-03-2025 ; les statistiques pour 2025 ne sont pas incluses.

1.8 La photosynthèse artificielle

Bien que les procédés actuels d'adsorption et de séquestration de CO₂ élucidés précédemment dans ce manuscrit offrent une alternative attrayante pour la réduction de CO₂ d'une façon permanente,¹⁵⁰ la photosynthèse artificielle apparaît comme une solution innovante et écologique pour cette problématique.¹⁵¹⁻¹⁵⁵ Cette dernière est inspirée par la photosynthèse naturelle, elle permet la conversion de l'énergie solaire propre en énergie chimique stockable, sous forme de carburants solaires durables de type C1/C2, tels que le « CO, CH₄, HCOOH, CH₂O et CH₃OH ». ^{156, 157}

Pour mieux appréhender la photosynthèse artificielle, on va commencer par définir le principe fondamental de la photosynthèse naturelle.^{158, 159} Il s'agit d'un phénomène naturel qui a lieu chez les plantes, les algues et certaines bactéries afin de maintenir leur survie et leur développement.¹⁶⁰⁻¹⁶² Il assure la production de nutriments organiques indispensables, notamment des composés carbonés riches comme les sucres, en transformant l'énergie solaire absorbée, l'eau et le dioxyde de carbone (CO_2).¹⁶³

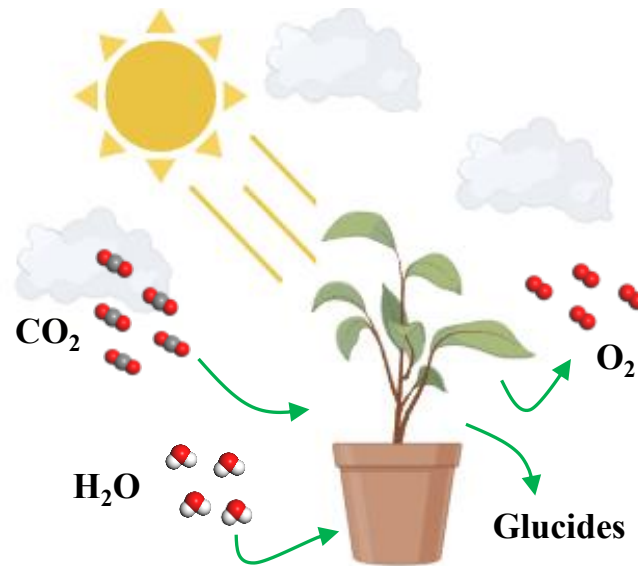


Figure 1.13 Schéma simplifié du processus de la photosynthèse naturelle au niveau de la plante.

En 1961, Melvin Calvin et ses collaborateurs ont découvert le cheminement précis de la molécule de CO_2 à l'intérieur de l'organisme végétal et son processus de conversion en glucides, grâce à l'utilisation du carbone radioactif (^{14}C).¹⁶⁴ Cette découverte a mis en évidence le cycle biochimique de la fixation du carbone, qui est connu aujourd'hui sous le nom de « cycle de Calvin ».¹⁶⁵⁻¹⁶⁷

La majorité des plantes se caractérise par la présence d'un pigment vert, « la chlorophylle », responsable de la photosynthèse. Celle-ci permet de capter les rayonnements solaires dans une plage comprise entre 430 et 700 nm. Ce processus se déroule en deux phases complémentaires : la phase lumineuse, qui dépend directement de la lumière, et la phase sombre, qui, comme son nom l'indique, peut se dérouler en l'absence de lumière.

La phase lumineuse se déroule au niveau de deux centres spécialisés, localisés au niveau de la membrane des thylakoïdes, le Photosystème II (PSII) et le Photosystème I (PSI). Ces deux photosystèmes sont organisés selon un mécanisme appelé « schéma en Z » comme indiqué dans la **Figure 1.14**.¹⁶⁸ Le PSII intervient en premier, son centre réactionnel, constitué d'une paire de molécules de chlorophylle *a* (P680), capte l'énergie solaire (photons). Cette énergie permet l'oxydation de l'eau et conduit à la libération d'oxygène (O₂), et à la génération d'électrons et de protons. Les électrons produits sont transférés tout au long de la chaîne photosynthétique, créant un flux de protons, qui est à l'origine de la photophosphorylation de l'ADP en ATP via l'ATP synthase. Parallèlement, ces électrons sont transférés vers le PSI, qui est à son tour aussi constitué d'une paire de molécules de chlorophylle *a* P700, ce qui permet la réduction du NADP⁺ en NADPH. Les molécules énergétiques produites, « ATP et NADPH », sont utilisées au cours de la phase sombre, au niveau du cycle de Calvin, et permettent la fixation de CO₂ atmosphérique et la production de sucres essentiels pour le développement des plantes.^{169, 170}

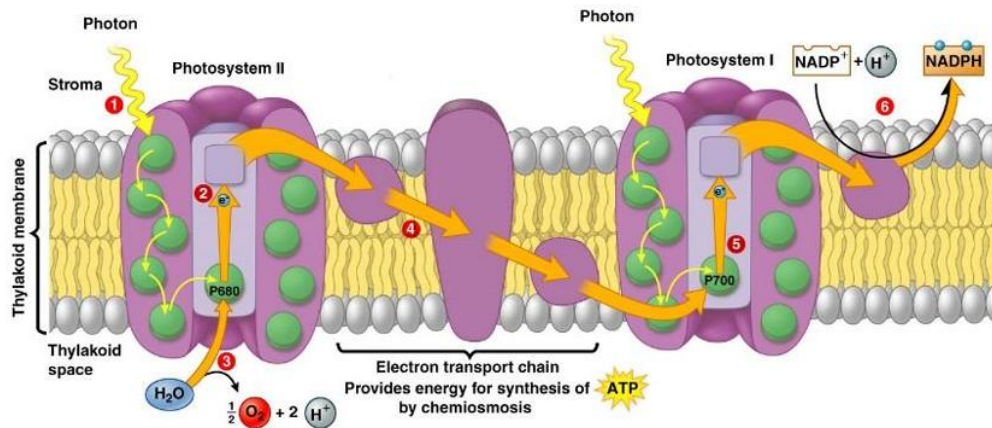


Figure 1.14 Schéma en Z représentatif des principales étapes du transport d'électrons au cours de la phase lumineuse de la photosynthèse naturelle, réalisée au niveau des photosystèmes PSII et PSI .¹⁶⁸

Parmi les sources d'énergie renouvelable disponibles, le soleil constitue un exemple emblématique de ressource durable, inépuisable et propre.¹⁷¹ Il offre un potentiel énergétique considérable, largement suffisant pour couvrir les besoins mondiaux actuels, s'il est exploité de manière efficace.¹⁷²

Des études ont démontré que l'énergie solaire reçue par la Terre en une seule journée est suffisante pour couvrir les besoins énergétiques mondiaux pendant une année entière, si elle est pleinement exploitée et valorisée de la bonne manière.¹⁷³⁻¹⁷⁶ Afin de tirer profit de cette ressource, les chercheurs ont essayé de reproduire le mécanisme de la photosynthèse naturelle à travers la conversion de l'énergie solaire en produits chimiques à haute valeur ajoutée, en se servant de ressources abondantes comme l'eau et le dioxyde de carbone. Ce processus est connu sous le nom de « photosynthèse artificielle ».^{152, 157,}
174

Photosynthèse artificielle : N₂R, CO₂R, HER et OER

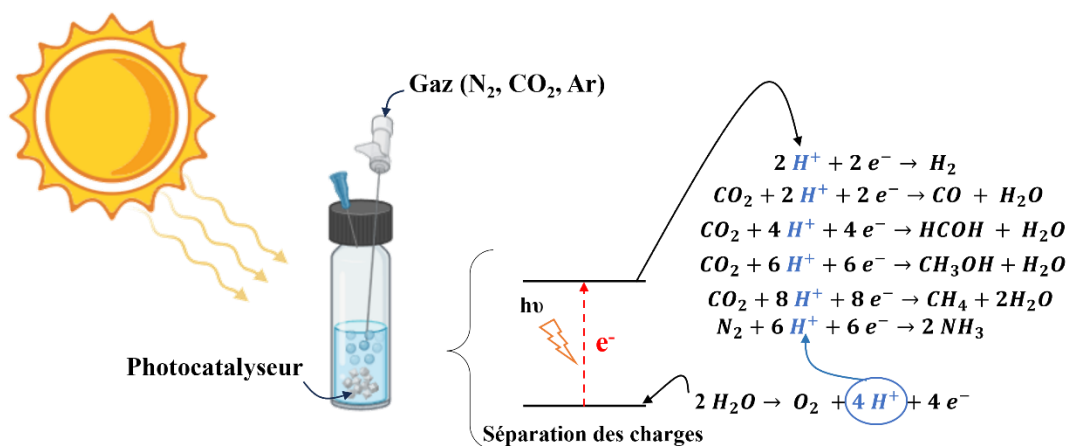
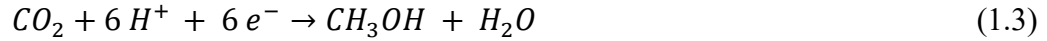


Figure 1.15 Représentation schématique de la photosynthèse artificielle pour la production de carburants solaires (H₂, CO, HCOH, CH₃OH, CH₄, NH₃).

La photosynthèse artificielle^{151, 157, 177} constitue une approche émergente pour le stockage de l'énergie solaire et la production durable de carburants. Cette conversion peut être réalisée de manière directe, à travers des réactions photoélectrocatalytiques, ou indirecte en utilisant de l'électricité générée à partir de l'énergie solaire et en alimentant des réactions electrocatalytiques. La photoélectrolyse de l'eau en dihydrogène (équations (1.1) et (1.2)) et la réduction de CO₂ en carburants à faible empreinte de carbone (équation (1.3)), représentent les réactions les plus explorées dans le domaine de la photosynthèse artificielle. Toutefois, d'autres produits chimiques peuvent également être obtenus, tels que l'ammoniac (NH₃) par la fixation de l'azote, les époxydes par oxydation des

hydrocarbures, le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) par réduction de l'oxygène, ou encore des polymères à partir de la conversion de la biomasse, **Figure 1.15**.^{157, 178, 179}



Dans la même perspective de la conversion de l'énergie solaire, plusieurs technologies ont été mises en place, notamment les cellules photoélectrochimiques (PEC) et les systèmes photovoltaïques couplés à un électrolyseur (PVE). Ces deux dispositifs sont formés de matériaux photoactifs (semi-conducteurs), de catalyseurs moléculaires ou d'architectures hybrides.^{180, 181}

Les cellules photoélectrochimiques (PEC),¹⁸² permettent la conversion directe de l'énergie solaire en carburants chimiques, **Figure 1.16**. Cette technologie repose sur deux électrodes photoactives : une photoanode, généralement à base TiO₂,¹⁸²⁻¹⁸⁴ dont la surface est couverte par des matériaux semi-conducteurs de type-n, absorbant de lumière visible (p. ex., α-Fe₂O₃,¹⁸⁵ WO₃¹⁸⁶ et BiVO₄¹³⁴) et dont le potentiel de leur bande de valence est suffisant pour initier des réactions d'oxydation de l'eau, et par une photocathode, souvent à base de NiO,¹⁸⁷ dont la surface est couverte par des matériaux semi-conducteurs de type-p, absorbant de la lumière visible (InP¹⁸⁷ et Cu₂O¹⁸⁸), ayant une bande de conduction suffisamment négative pour la réduction des réactifs en carburants chimiques. Le principe général repose sur la génération de paires (électrons, trous), suite à une irradiation lumineuse. Les charges photogénérées sont ensuite transférées à la surface de la photoanode et de la photocathode (vers le catalyseur), afin d'initier une série de réactions photocatalytiques et de produire des carburants solaires.¹⁸² De nos jours, les cellules PEC préexistantes et rapportées dans la littérature sont à base d'une seule électrode (soit photoanode, soit photocathode), en raison des défis rencontrés lors de l'assemblage des deux électrodes dans le même dispositif.¹⁸⁹

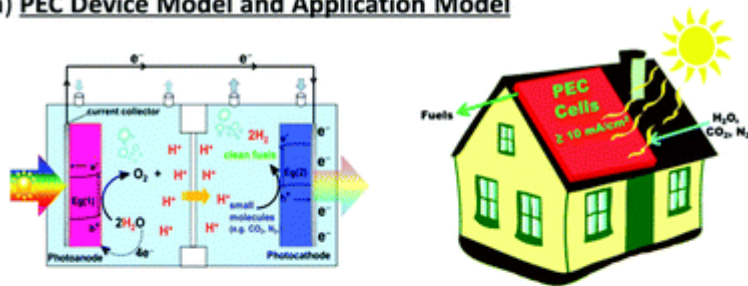
Les systèmes photovoltaïques couplés à un électrolyseur (PVE),¹⁹⁰ constituent une autre application du PA (**Figure 1.16**). Cette technologie assure une conversion indirecte de l'énergie solaire, suivant deux étapes distinctes. La première repose sur l'absorption des photons lumineux par un matériau semi-conducteur, le plus souvent du silicium cristallin. Cela entraîne l'excitation d'un électron et son déplacement de la bande de

valence (VB) à la bande de conduction (CB), suivant le même principe de séparation de charges que les PEC.¹⁹⁰

Les charges photogénérées sont ensuite transférées vers un circuit externe, produisant un courant électrique, qui sert à l'alimentation d'un électrolyseur de manière similaire à une batterie.¹⁹⁰ Une fois alimenté, l'électrolyseur initie une série de réactions d'oxydoréduction au niveau de ces deux électrodes: l'oxydation de l'eau à l'anode, et la réduction des protons à la cathode, conduisant à la production de carburants chimiques, tels que l'hydrogène.^{190, 191}

Ces photosystèmes sont principalement inspirés par les travaux pionniers de Fujishima et Honda,¹⁹²⁻¹⁹⁴ qui ont démontré en 1972 la dissociation de l'eau sous irradiation ultraviolette en utilisant une photoanode en TiO_2 .¹⁹³ Depuis, plusieurs semi-conducteurs ont été exploités et identifiés comme photocatalyseurs potentiels, avec pour objectif d'élargir la réponse spectrale à la lumière visible et d'améliorer les performances globales des systèmes.¹⁹⁵

a) PEC Device Model and Application Model



b) PVE Device Model and Application Model

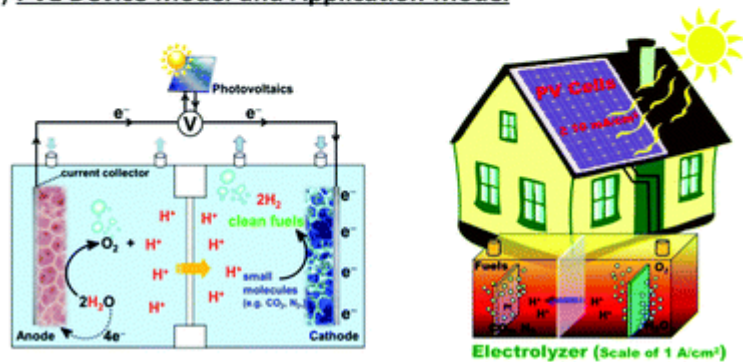


Figure 1.16 Représentation schématique de : a) architecture et fonctionnement d'un dispositif à cellules photoélectrochimique (PEC); b) architecture et fonctionnement d'un

dispositif photovoltaïque couplé à un catalyseur (PVE). Réf ¹⁵⁷. Copyright (2025), with permission from the Royal Society of Chemistry (RSC).

1.9 Photosynthèse artificielle vs Photocatalyse

La photosynthèse artificielle (PS) et la photocatalyse (PC) sont deux processus étroitement liés, reposant sur l'utilisation de la lumière pour initier des réactions d'oxydoréduction. Les dispositifs photosynthétiques et les photocatalyseurs sont capables d'absorber les photons lumineux et de les convertir en porteurs de charge (électrons-trou).^{178, 196}

Toutefois, ces deux systèmes diffèrent sur le plan thermodynamique.¹⁵⁴ Selon Nozik¹⁹⁷ et Bard¹⁹⁸ cette différence repose sur la variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG) associée aux réactions mises en œuvre.¹⁵⁷

La photocatalyse désigne un processus thermodynamiquement favorable ($\Delta G < 0$), dans lequel la lumière permet seulement d'accélérer une réaction spontanée réalisée par un catalyseur.¹⁵⁴ Ce processus ne permet aucun stockage net d'énergie chimique à long terme.¹⁵⁴ En revanche, la photosynthèse artificielle vise une conversion durable, l'énergie lumineuse est utilisée pour accélérer une réaction thermodynamiquement non favorable ($\Delta G > 0$) et non spontanée, son déroulement nécessite impérativement un apport d'énergie photochimique.¹⁵⁴ Ce processus permet de convertir l'énergie solaire en énergie chimique stockable, qui peut par la suite être valorisée sous forme de chaleur ou d'électricité (p. ex., l'hydrogène est produit par la réduction de l'eau en utilisant l'énergie solaire, il peut ensuite être utilisé dans des piles à combustible ou brûlé pour produire de la chaleur et de l'électricité).¹⁵⁴

Le défi principal des systèmes photosynthétiques est d'éviter les réactions inverses, car les produits obtenus peuvent s'interconvertir et se transformer en réactifs et annuler le stockage de l'énergie photochimique.¹⁵⁴ Afin de remédier à ce problème, la photosynthèse artificielle a été divisée en deux types de systèmes, suivant deux approches différentes : le système de type 1 (PS1), consiste à la séparation physique et spatiale de deux demi-réactions (oxydation et réduction) dans deux compartiments séparés, cela a pour but de séparer les réactifs et les produits, ainsi que les électrons et les trous afin d'empêcher leur recombinaison et d'empêcher les réactions inverses.¹⁵⁴ Cette configuration est

principalement typique des cellules photoélectrochimiques formées d'une électrode et d'une cathode placées dans deux compartiments différents.^{183, 199-202}

Les systèmes de type 2 (PS2) ne reposent pas sur une séparation physique, mais plutôt sur une sélectivité de transfert de charge, tous les composants du système « réactifs, produits, électrons et trous » coexistent au sein du même environnement réactionnel, seule la surface du photocatalyseur est alors modifiée chimiquement afin de diriger sélectivement les porteurs de charge (les électrons et les trous) vers les espèces cibles appropriées, tout en empêchant les réactions inverses.¹⁵⁴ On peut citer comme exemple les systèmes à base de nanoparticules en suspension (GaN; ZnO) utilisés pour la photodissociation de l'eau en H₂ et O₂.²⁰³

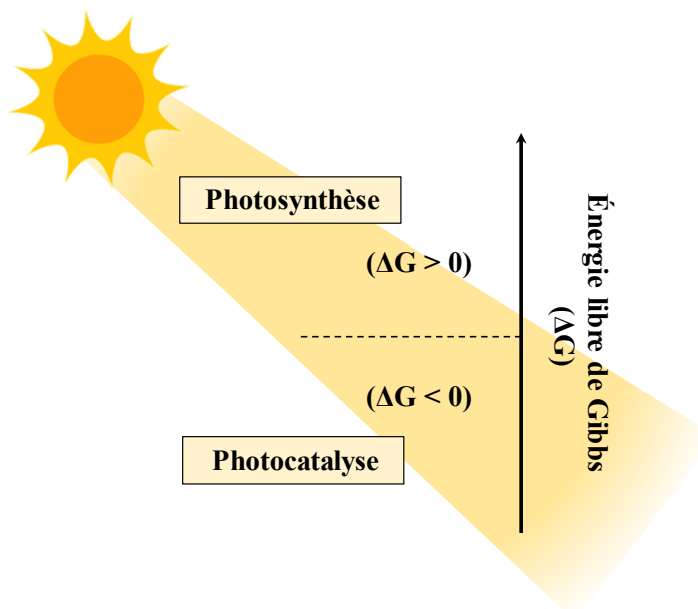


Figure 1.17 Diagramme énergétique de la photosynthèse et de la photocatalyse¹⁵⁴

1.10 Principe général de la photocatalyse

La photocatalyse repose sur l'absorption de la lumière par un matériau photosensible, appelé « photocatalyseur ».^{154, 204}

Selon la règle de Kasha-Vavilov,²⁰⁵ lorsqu'une molécule absorbe la lumière, elle atteint généralement son état excité le plus bas (LUMO), correspondant à une certaine multiplicité de spin donnée : c'est cet état qui intervient le plus souvent dans les processus photochimiques.²⁰⁶ Suite à cette absorption, un électron peut être promu de l'orbitale

moléculaire occupée la plus haute (HOMO) vers l'orbitale vacante la plus basse (LUMO), ce qui entraîne une redistribution électronique au sein de la molécule.

L'état excité ainsi généré présente des propriétés chimiques différentes de celles de l'état fondamental, parmi celles-ci figurent le potentiel d'oxydation,²⁰⁷ l'acidité,²⁰⁸ ou d'autres paramètres thermodynamiques et cinétiques essentiels aux réactions photocatalytiques.²⁰⁹

l'UICPA a défini la photocatalyse comme la modification de la vitesse d'une réaction chimique, photoinduite par un rayonnement lumineux (ultraviolet, visible ou infrarouge), en présence d'une substance, dite « photocatalyseur ».²¹⁰

Ce processus repose sur une série d'étapes fondamentales (voir **Figure 1.18**) :

(i) **L'Absorption des photons** ayant une énergie supérieure ou égale à celle de la bande interdite du photocatalyseur ($h\nu \geq E_g$).²¹¹

(ii) **L'excitation électronique** et la génération de charges photogénérées : les photons absorbés se transforment en paires (électrons, trous), qui se dissocient par la suite en photoélectrons libres dans la bande de conduction (CB) et en trous photogénérés dans la bande de valence (VB).

(iii) **La migration des charges vers la surface du photocatalyseur** et leur implication dans des réactions d'oxydoréduction : en présence d'une phase fluide (gaz ou liquide), une adsorption spontanée des espèces réactives aura lieu. Le transfert d'électrons s'effectue ensuite selon le potentiel redox de chaque espèce adsorbée.

La durée de vie des charges photogénérées est de l'ordre de la picoseconde. En l'absence d'accepteurs ou de donneurs d'électrons appropriés, les paires (électrons, trous) se recombinent rapidement et perdent leur énergie sous forme radiative ou de chaleur.

(iii) **Libération des produits formés dans le milieu réactionnel** sous forme de molécules de gaz ou de liquides.²¹²

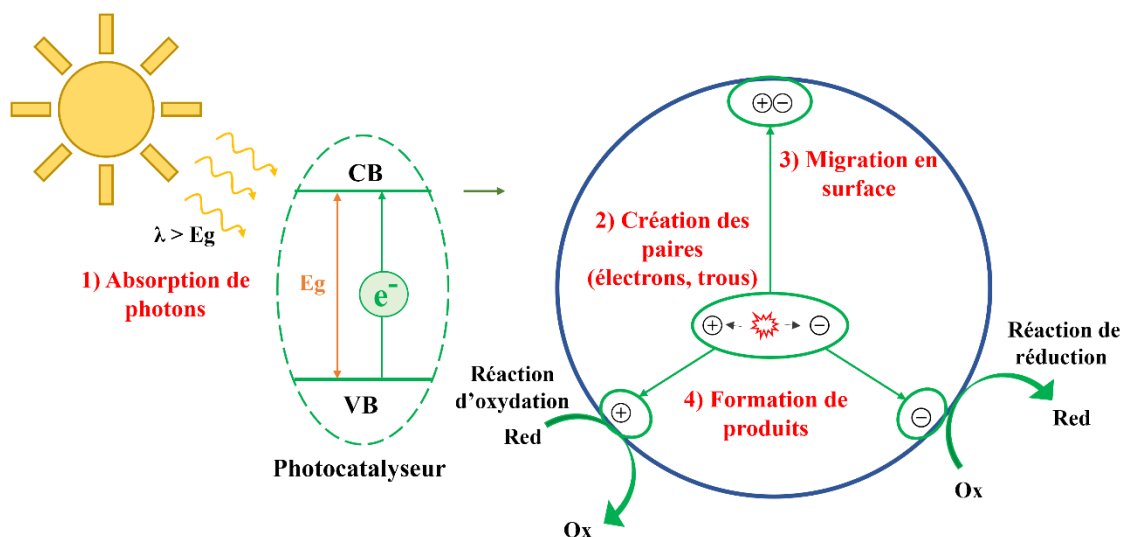


Figure 1.18 Schéma explicatif du processus de photocatalyse

Dans ce contexte, la source de lumière utilisée est généralement choisie de manière à simuler le spectre solaire (**Figure 1.18**).²¹³ Le photocatalyseur présente le plus souvent un matériau semiconducteur, capable d'absorber les photons de la lumière et de générer des paires (électron-trou) à sa surface, ainsi que d'initier des réactions photochimiques d'oxydoréduction.^{214, 215 154}

La synergie entre l'absorption de la lumière, la séparation des charges, le transfert électronique et le cycle catalytique constitue le cœur du fonctionnement des systèmes photocatalytiques.²¹⁶ Les performances de ces systèmes dépendent fortement de divers paramètres, notamment les propriétés optiques des photocatalyseurs, les conditions d'irradiation, et les considérations d'ingénierie réactionnelle. Cette multiplicité de facteurs interconnectés rend difficile l'évaluation des photocatalyseurs et leurs performances catalytiques.²¹⁶

On distingue généralement deux types de systèmes photocatalytiques : *les systèmes homogènes*, lorsque tous les constituants du système (réactifs, produits, catalyseurs) se trouvent dans une seule phase (souvent liquide), et *les systèmes hétérogènes*, où les constituants du système appartiennent à des phases différentes.²¹⁷

1.11 Les systèmes homogènes

Les systèmes homogènes se caractérisent par la présence de tous les composants dans une seule phase liquide. Il s'agit de l'accélération d'une réaction photochimique sous l'action d'une source de lumière bien définie, en présence d'un catalyseur moléculaire dissous dans le milieu réactionnel.¹⁵¹

Ces catalyseurs sont généralement des complexes moléculaires photoactifs capables d'absorber les photons lumineux et d'initier des réactions photochimiques en solution. Leur efficacité dépend en grande partie de la valeur de leur barrière énergétique "band gap"^{218, 219} : plus celle-ci est faible, plus le matériau est capable d'absorber la lumière visible et d'exploiter efficacement la lumière solaire.¹⁵¹

Ces systèmes suivent un cycle appelé C3 (Capture/Conversion/Catalyse), au cours duquel l'énergie solaire est utilisée pour exciter le photocatalyseur afin de canaliser des réactions photoélectrochimiques complexes, telles que : la réaction de dissociation de l'eau en H₂ et O₂ ou la réduction du CO₂ en carburants solaires.¹⁵¹ Le but principal est de fournir une alternative durable aux énergies fossiles en produisant des carburants propres et renouvelables.

Comme cité précédemment, les deux réactions clés de la photosynthèse naturelle sont l'oxydation de l'eau et la réduction du dioxyde de carbone. Gust et ses collaborateurs¹⁵² ont souligné la nécessité de la présence de trois composants principaux : 1) des complexes antenne/centre réactionnel, capables de capter efficacement la lumière solaire sur une large gamme spectrale et de transférer l'énergie d'excitation vers des centres réactionnels pour la transformer en énergie électrochimique; 2) un complexe d'oxydation de l'eau, qui utilise cette énergie pour générer des ions hydrogène, des électrons et de l'oxygène; 3) un catalyseur qui utilise ces électrons pour produire des carburants comme des glucides, des lipides ou des gaz, comme l'hydrogène¹⁵² (**Figure 1.19**).

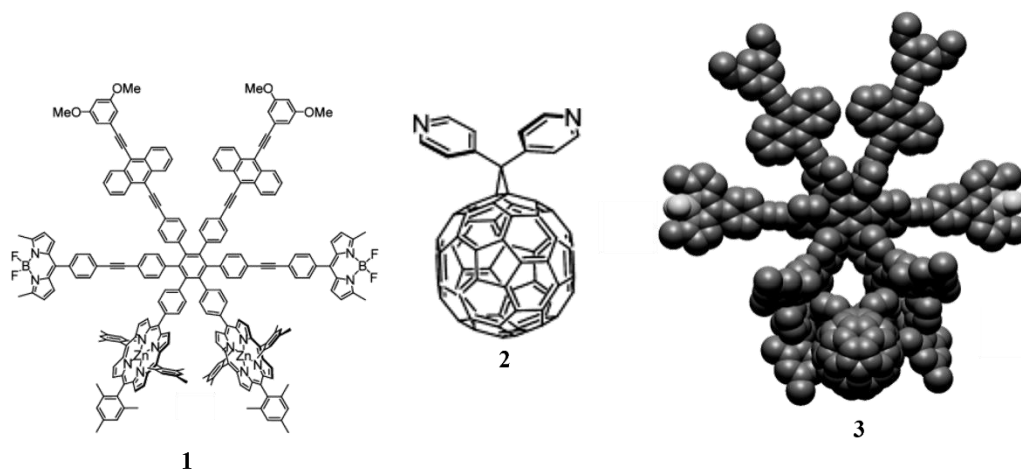


Figure 1.19 Centre réactionnel artificiel, formé par une antenne multichromophorique hexadique (1) et d'un accepteur d'électrons fullerène dipyridyl (2), pour former le complexe antenne/centre réactionnel (3). Réf.¹⁵², Copyright (2025), with permission from the American Chemical Society (ACS).

Depuis 1970, plusieurs groupes de recherche ont synthétisé des centres réactionnels artificiels, en se basant sur l'utilisation des chromophores, tels que la porphyrine,²²⁰ lié de façon covalente à un ou plusieurs accepteurs d'électrons, comme des fullerènes ou des quinones, ainsi qu'à des donneurs d'électrons secondaires.^{153, 155, 221}

Cette unité permet la séparation des charges photoinduites, elle est aussi capable de mimer à la fois les étapes d'absorption lumineuse et de transfert de charges de la photosynthèse naturelle.²²⁰

Ce mécanisme est inspiré en partie par la photosynthèse naturelle, plus précisément par la photophysique des chlorophylles. Les organismes photosynthétiques « centre réactionnel artificiel », disposent de chromophores accessoires dans leurs antennes responsables de capter l'énergie lumineuse.

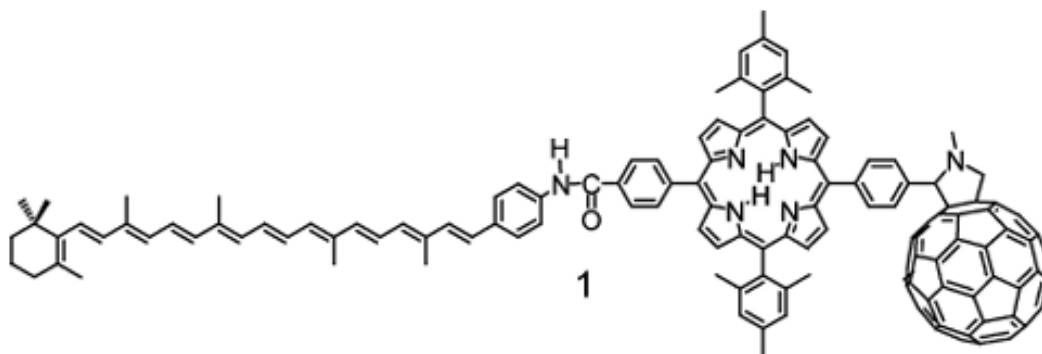


Figure 1.20 Architecture moléculaire du centre réactionnel artificiel basé sur un système caroténoïde-porphyrine-fullerène (CRP-1). Réf.¹⁵², Copyright (2025), with permission from the American Chemical Society (ACS).

Dans la même optique, ces systèmes moléculaires classiques ont été classifiés en unités fonctionnelles distinctes : les antennes multichromophoriques couplées à des catalyseurs moléculaires spécialisés, tels que les catalyseurs de l'oxydation de l'eau (WOC)^{151, 157} pour générer l'oxygène; les catalyseurs de réduction des protons (HEC)¹⁵¹ ou du dioxyde de carbone (CRC)¹⁵¹, permettant ainsi la production d'hydrogène ou des composés carbonés et la transformation de l'énergie solaire en énergie chimique stockable.^{151, 157, 222, 223} Dans cette architecture, l'utilisation d'un photosensibilisateur (P) capable d'absorber efficacement la lumière est indispensable, car il assure la conversion initiale de l'énergie lumineuse en porteurs de charges séparés. Il doit notamment avoir une forte capacité d'absorption dans le domaine du visible, présenter une longue durée de vie à l'état excité à température ambiante, ainsi qu'un potentiel oxydatif élevé, indispensable pour alimenter les réactions catalytiques associées. (**Figure 1.21**)

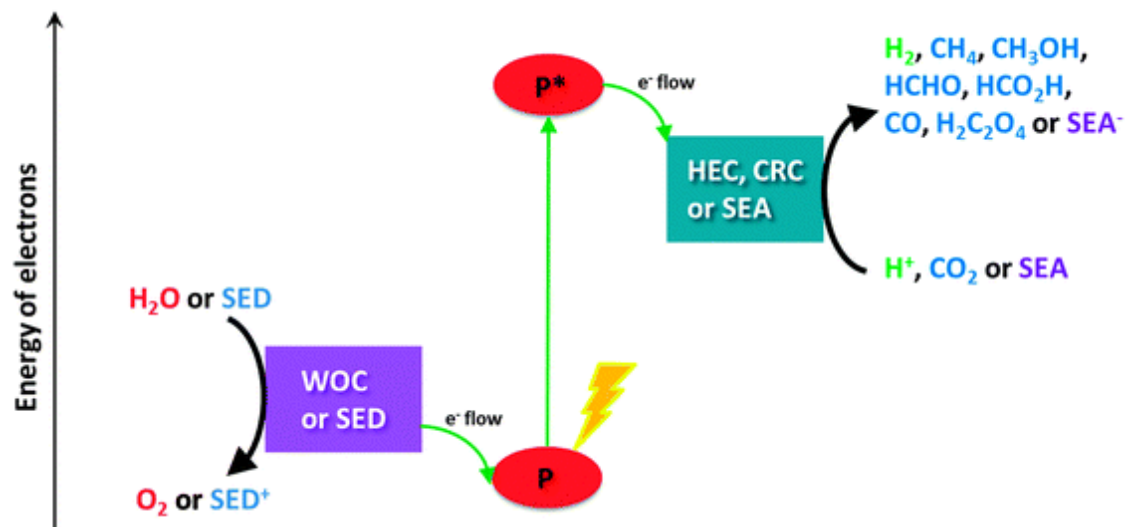


Figure 1.21 Schéma général représentatif de la photosynthèse artificielle : (P) est le dispositif photosynthétique absorbant de la lumière « photocatalyseur »; (WOC) est le catalyseur d'oxydation de l'eau; (SED) est le donneur sacrificiel d'électrons (HEC) est le catalyseur d'évolution de l'hydrogène; (CRC) est le catalyseur de réduction du CO₂; (SEA) est l'accepteur d'électrons sacrificiel. Réf¹⁵¹ Copyright (2025), with permission from the Royal Society of Chemistry (RSC).

Les photocatalyseurs et/ ou les catalyseurs peuvent notamment être adsorbés à la surface d'un semi-conducteur (p. ex., TiO₂, WO₃) d'une manière covalente, le complexe résultant est appelé dyade (D).¹⁵¹

[Ru(bpy)₃]²⁺ et sa famille (P1, P2 & P3, **Figure 1.22**) ont été largement utilisés dans la photosynthèse artificielle et la photocatalyse grâce à ces propriétés exceptionnelles.²²⁴

Ces complexes remplissent tous les critères souhaités : ils absorbent efficacement la lumière visible grâce à des transitions de type MLCT (transfert de charge métal-ligand), ils possèdent une longue durée de vie à l'état excité favorisant le transfert d'électrons, et présentent un potentiel oxydatif élevé permettant d'initier des réactions photoinduites.²²⁵

Sous irradiation lumineuse, [Ru(bpy)₃]²⁺ passe de son état fondamental à un état excité [Ru(bpy)₃]^{2+*}, capable de transférer un électron à un accepteur d'électrons (SEA). Ce processus génère une espèce fortement oxydante, [Ru(bpy)₃]³⁺, apte à activer un catalyseur dédié à l'oxydation de l'eau (WOC) et à produire du dioxygène.

Outre que la réaction d'oxydation de l'eau, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et ses dérivés se distinguent par leur polyvalence : ils peuvent être utilisés aussi bien pour des réactions d'oxydation que de réduction de CO_2 .²²⁶ (**Figure 1.21**)

L'état excité $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ peut capter un électron provenant d'un donneur sacrificiel (SED), formant ainsi un réducteur très puissant $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$. Ce dernier peut alors transférer cet électron à un catalyseur d'évolution d'hydrogène (HEC)¹⁵¹ pour la production d'hydrogène ou à un catalyseur de réduction de CO_2 (CRC)¹⁵¹ pour convertir le CO_2 en composés carbonés.

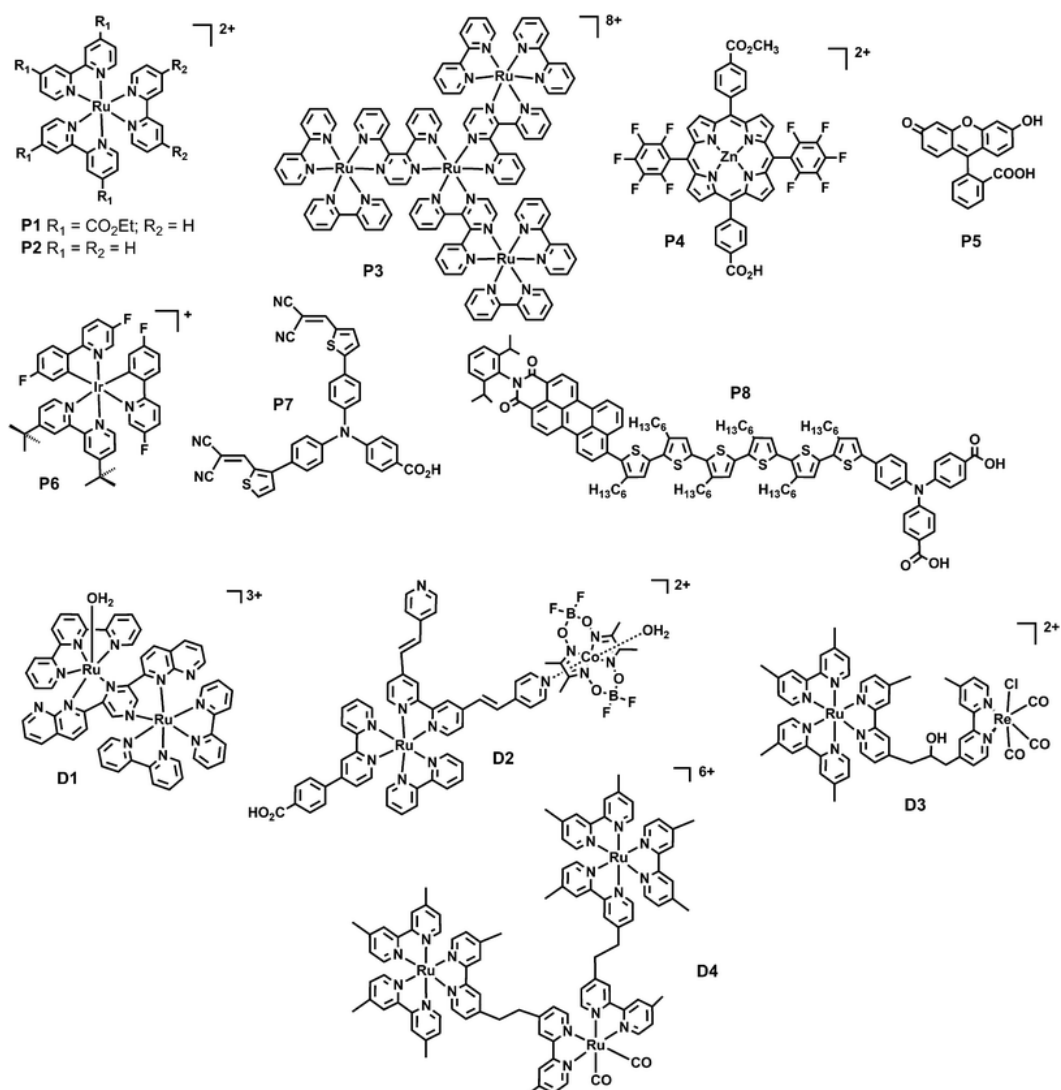


Figure 1.22 Quelques exemples de photosensibilisateurs (P1–P8) et dyades (D1–D4). Réf¹⁵¹ Copyright (2025), with permission from the Royal Society of Chemistry (RSC).

1.11.1 L'oxydation photoinduite de l'eau

La réaction d'oxydation de l'eau sous l'influence de la lumière, peut être réalisée en phase homogène, en présence d'un photosensibilisateur (P), d'un complexe d'oxydation de l'eau (WOC) et d'un accepteur d'électrons sacrificiels (SEA).^{151, 157} (**Figure 1.24**)

Comme indiqué dans la section précédente, le photosensibilisateur absorbe les photons de lumière, passe de son état fondamental à un état excité (P^*), capable de transférer un électron vers le SEA, générant ainsi un photosensibilisateur oxydé (P^+). Ce dernier oxyde le WOC, qui, de son côté, perd des électrons et passe à un état d'oxydation plus élevé. Une fois activé, le WOC devient capable d'arracher les électrons de l'eau, provoquant ainsi la dissociation de la molécule d'eau en protons (H^+), électrons (e^-), et oxygène (O_2).^{151, 157} (équation 1.1)

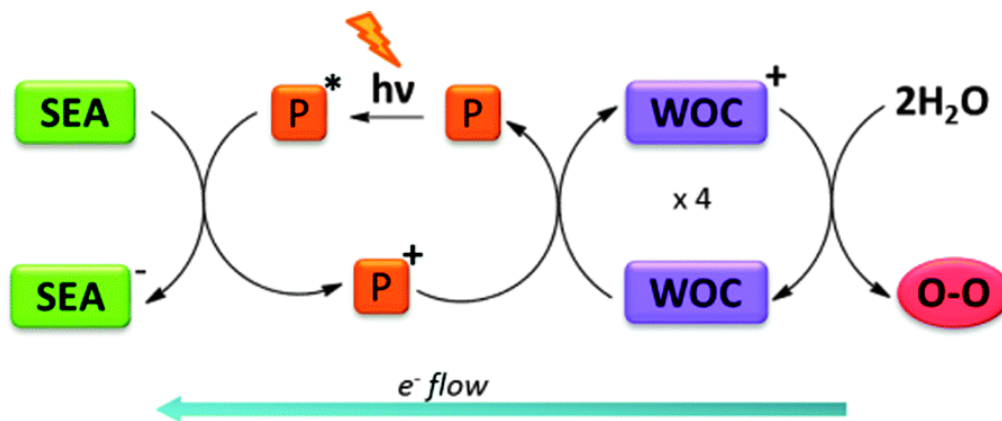


Figure 1.23 Mécanisme de l'oxydation de l'eau en utilisant le WOC. Réf¹⁵¹ Copyright (2025), with permission from the Royal Society of Chemistry (RSC).

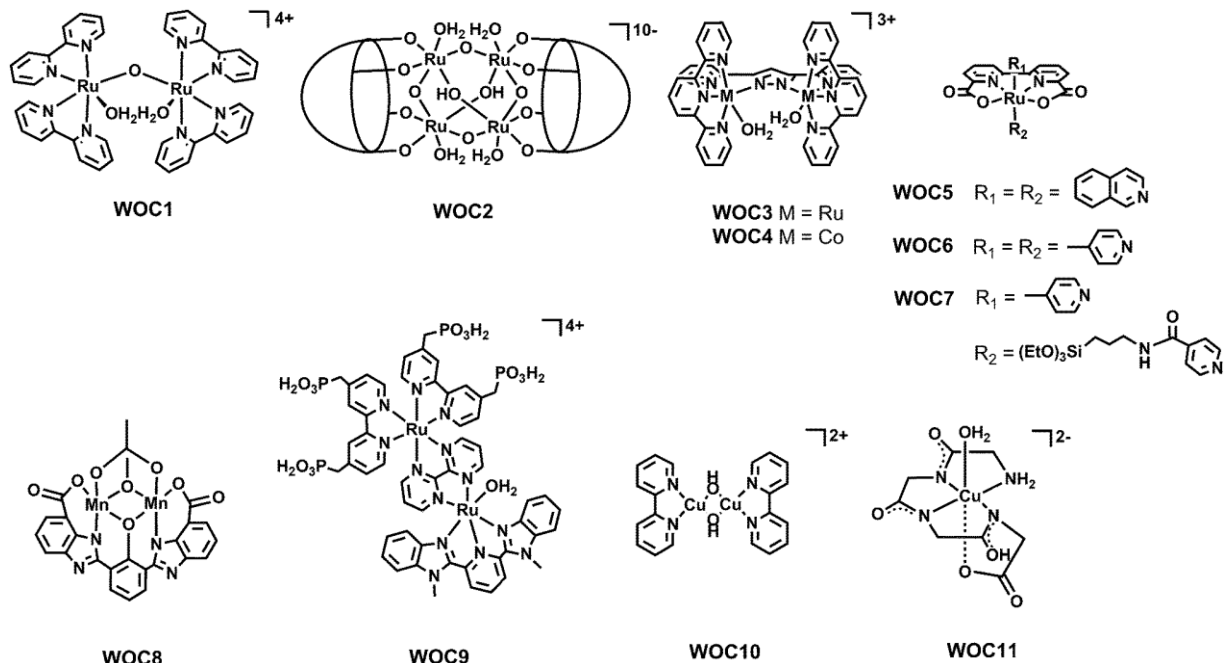


Figure 1.24 Quelques exemples de catalyseurs WOC. Réf¹⁵¹ Copyright (2025), with permission from the Royal Society of Chemistry (RSC).

1.11.2 Réduction des protons

La réaction d'évolution d'hydrogène (HER) correspond à la réduction des protons générée lors de la réaction d'oxydation de l'eau.²²⁷⁻²³⁰ Ce processus nécessite l'introduction de deux électrons pour former une molécule de dihydrogène (H₂). (Voir éq 1.2)

Cependant, cette réaction est cinétiquement défavorisée, car la barrière énergétique est élevée, rendant le processus intrinsèquement lent. Afin d'accélérer cette réaction, l'utilisation d'un catalyseur adéquat, appelé catalyseur d'évolution d'hydrogène (HEC) est cruciale (voir **Figure 1.21**). Ces catalyseurs sont souvent à base de métaux de transition, tels que le Cobalt, le Nickel, le fer, le Molybdène, etc.²²⁸⁻²³⁰ dans d'autres systèmes plus performants, des métaux nobles^{227, 231} comme le Platine et le Rhodium sont utilisés en combinaison avec des photosensibilisateurs, notamment le complexe [Ru(bpy)₂]³⁺.

Le mécanisme réactionnel de HER se déroule principalement au niveau des centres métalliques des catalyseurs, cela implique la réduction du centre métallique, suivie de sa protonation pour former un intermédiaire hydruure (H–M). L'évolution de l'hydrogène à

partir de cet hydrure peut ensuite suivre trois voies possibles : voie hétérolytique, voie homolytique et voie via hydrure réduit.^{229, 230, 232}

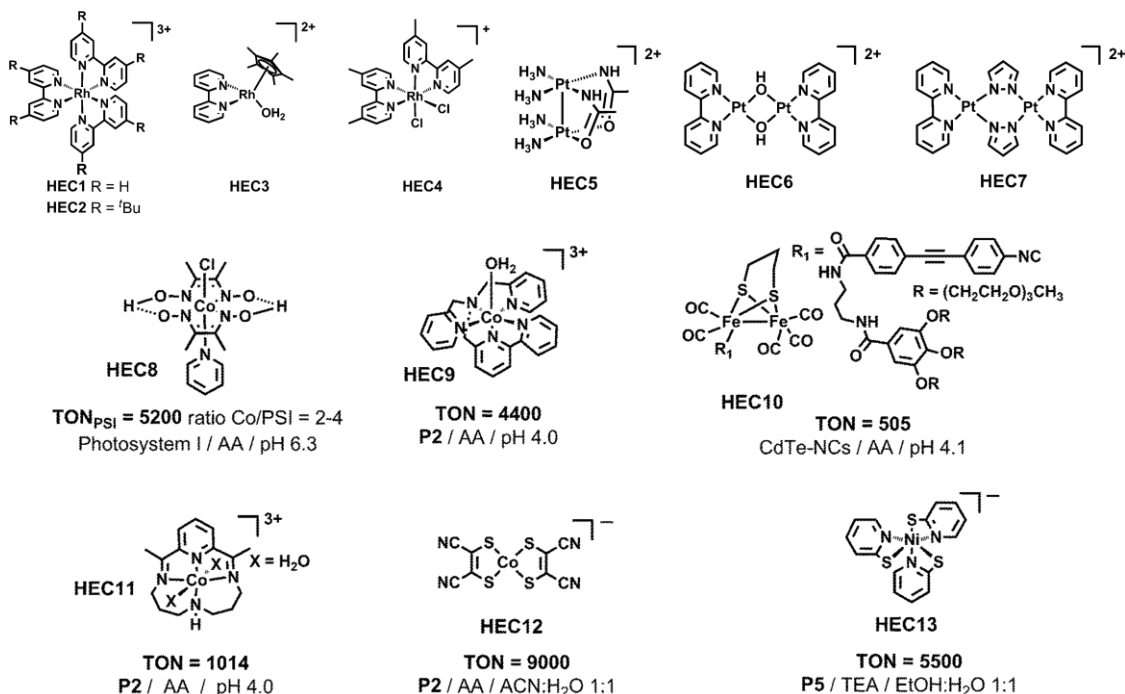


Figure 1.25 Quelques exemples de catalyseurs HEC. Réf¹⁵¹ Copyright (2025), with permission from the Royal Society of Chemistry (RSC).

1.11.3 La réduction de CO₂

La réduction de CO₂ en produits de valeur ajoutée en utilisant l'énergie solaire constitue une étape déterminante dans la transition énergétique et la production de carburants propres.²³³ Le premier exemple de catalyseur employé pour la réduction de CO₂ a été publié par Lehn, et *al.*, au début des années 1980.²³⁴ Ce groupe a utilisé le [Ru(bpy)₂]³⁺ en tant que photosensibilisateur, CoCl₂ en tant que catalyseur, et TEOA, comme SED, dans un milieu aqueux. Depuis, ce système a marqué une avancée dans le domaine de la photoreduction de CO₂. Ce groupe a aussi développé d'autres photocatalyseurs dédiés pour la réduction de CO₂, dont le but d'améliorer l'efficacité et la sélectivité du catalyseur.^{223, 234, 235}

Les catalyseurs employés pour la réduction du CO₂ en produits C1, notamment l'acide formique, le formaldéhyde, le méthanol ou le méthane, sont généralement basés

sur des métaux de transition en tant que centres métalliques,²³⁶ ainsi que des métaux nobles tels que l'iridium, le ruthénium et le rhodium.^{151, 178, 194, 233, 237}

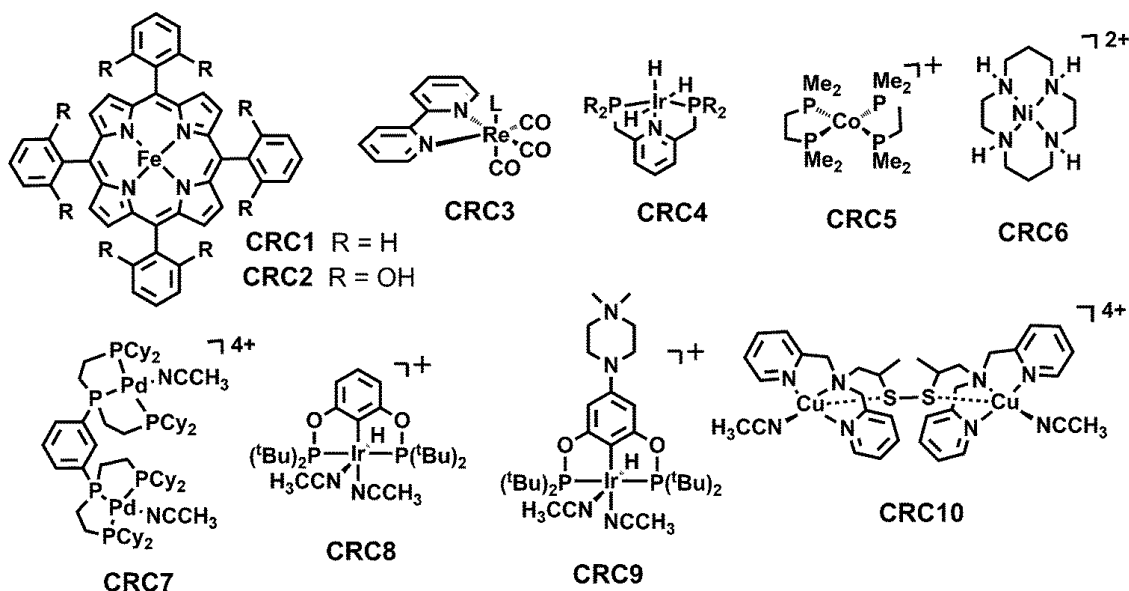


Figure 1.26 Quelques exemples de catalyseurs HEC. Réf¹⁵¹ Copyright (2025), with permission from the Royal Society of Chemistry (RSC).

1.12 Les systèmes hétérogènes

Contrairement aux systèmes homogènes, les systèmes hétérogènes se distinguent par la présence de deux phases distinctes, employant généralement un catalyseur solide.²³⁸ Ce catalyseur peut être récupéré à la fin de la réaction et réutilisé dans plusieurs cycles catalytiques.

Au cours des dernières décennies, de nombreuses études ont mis en évidence le fort potentiel des matériaux semi-conducteurs en tant que photocatalyseurs hétérogènes,^{217, 239} démontrant leur efficacité dans divers domaines, notamment la dégradation de polluants,¹⁹² la production d'hydrogène¹⁸⁶ et la réduction du dioxyde de carbone (CO₂) en composés à valeur ajoutée.^{240, 241}

Un photocatalyseur idéal doit présenter plusieurs propriétés clés, notamment, une bonne photoactivité sous la lumière visible ou proche UV, une stabilité physico-chimique, et un faible coût de production, etc.¹⁹⁶

Le dioxyde de titane (TiO_2),^{242, 243} en particulier dans ses phases cristallines anatase et rutil, se présente en tant que photocatalyseur hétérogène de référence grâce à sa photostabilité, sa faible toxicité, son coût modéré et sa forte activité sous irradiation UV.²⁴⁴ Il est largement utilisé dans la dégradation de polluants organiques et inorganiques en milieu aqueux ou gazeux, etc.²⁴⁴

Parmi les différentes formes allotropiques de TiO_2 , l'anastase est reconnue la plus photoactive,²⁴⁵ qu'elle soit d'origine naturelle ou synthétique. Elle est cinétiquement favorisée à des températures inférieures à 600°C , ce qui conduit à l'obtention d'une structure plus poreuse, d'une surface spécifique plus élevée, et d'une densité accrue de sites actifs en surface, favorable pour l'initiation de réactions photocatalytiques.²⁴⁵ Le matériau commercial le plus couramment utilisé est le TiO_2 Degussa P-25 (environ $50 \text{ m}^2/\text{g}$), principalement composé d'anatase.²³⁹

Néanmoins, le TiO_2 présente une large bande interdite ($3,0 - 3,2$) eV, ce qui limite son efficacité sous la lumière visible. Les recherches actuelles visent à réduire cette bande en ajoutant d'autres matériaux semiconducteurs capables d'absorber la lumière visible pour améliorer les propriétés optiques.²⁴²

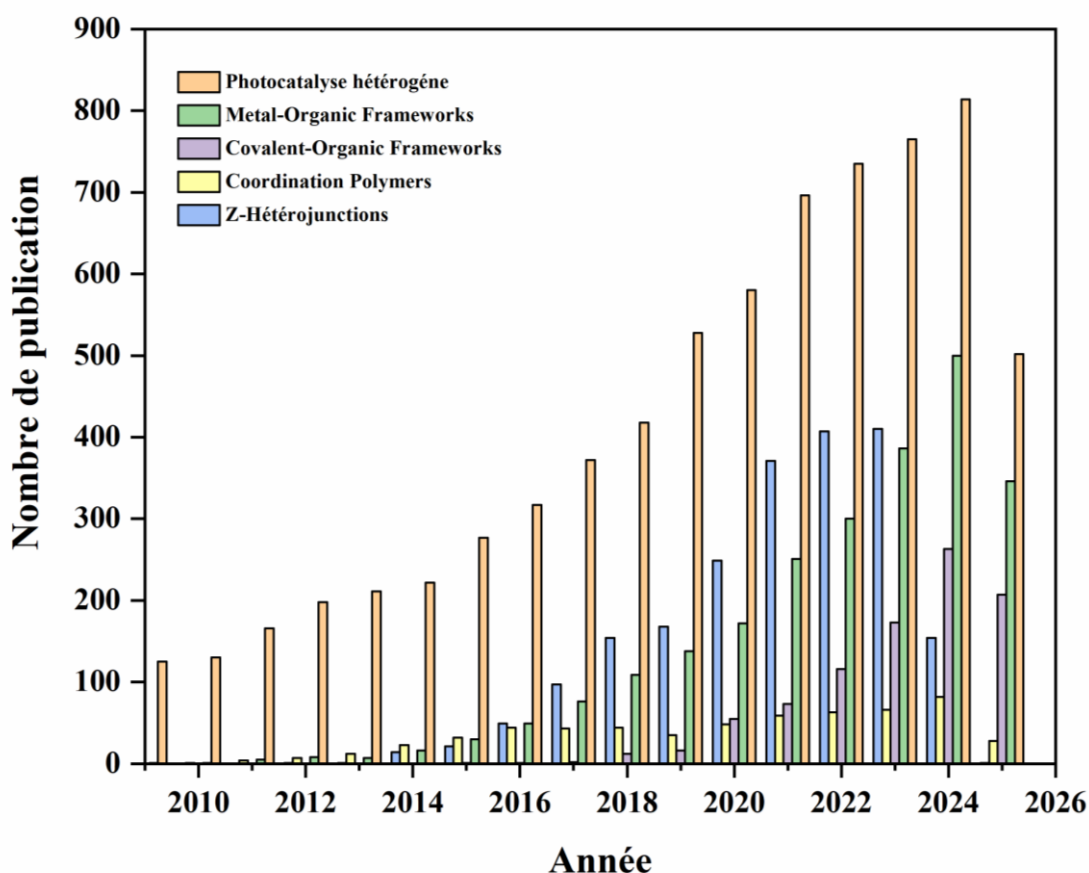


Figure 1.27 Graphique en barres représentant le nombre de publications relatives aux matériaux fonctionnels utilisés comme photocatalyseurs dans le domaine de la photocatalyse hétérogène entre 2010 et 2025. Les données ont été obtenues à partir de Scopus en utilisant le mot-clé « Heterogeneous photocatalysis; MOFs; COFs; Coordination polymers; Z-Heterojunctions » et consulté le 26-06-2025.

Divers matériaux semiconducteurs, telles que les oxydes métalliques (ZnO, SiO₂, WO₃),²⁴⁶ les sulfures métalliques (CdS, ZnS),²⁴⁷ les nitrures métalliques (GaN, TiN),²⁴⁸ les pérovskites (BaTiO₃, CaTiO),²⁴⁹ les Z-Hétérojunctions,²⁵⁰ ainsi que les matériaux fonctionnels, tels que les Covalent-Organic Frameworks (COFs),²⁵¹ les Metal-Organic Frameworks (MOFs),²⁵¹ et les polymères de coordination (CPs),²⁵²⁻²⁵⁴ ont été largement utilisés en tant que photocatalyseurs hétérogènes grâce à leurs propriétés optiques et redox intéressantes, ainsi que leurs stabilités thermique et chimique accrues (voir **Figure 1.27**).²⁵⁵

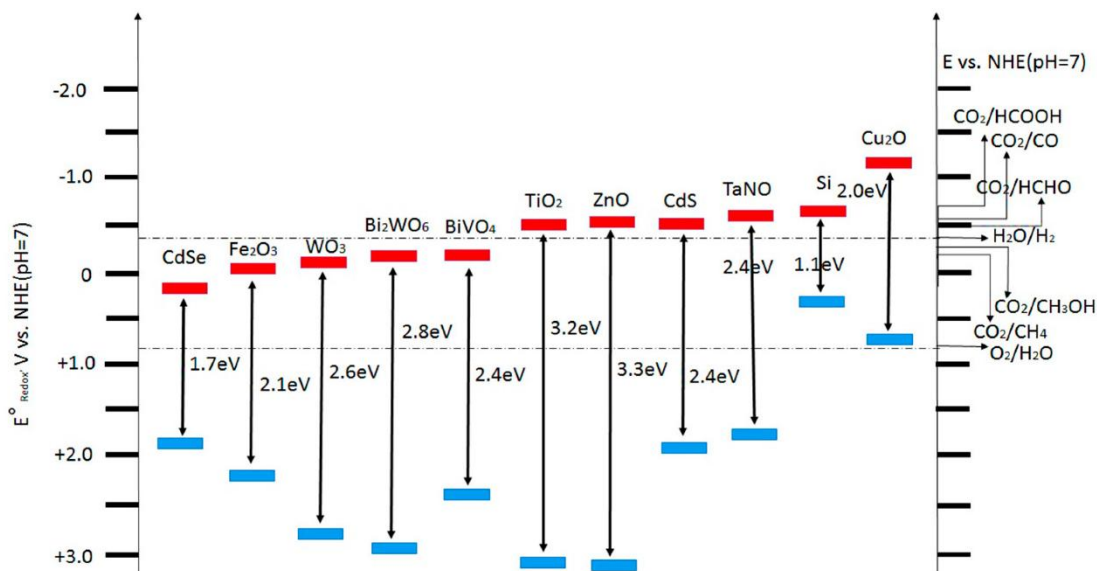


Figure 1.28 Les énergies de bandes interdites de quelques matériaux semi-conducteurs utilisés en tant que photocatalyseurs : potentiel de bande de conduction (rouge) et de valence (bleu), pH = 7. Reproduced and Reprinted from Ref.²³⁸, Copyright (2025), with permission from Royal Society of Chemistry (RSC).

Contrairement au TiO₂, ces matériaux se distinguent par leur capacité d'absorption étendue dans le domaine du visible, ce qui les rend des candidats prometteurs pour l'exploitation efficace de la lumière solaire.²³⁸ (Voir **Figure 1.28**)

Les matériaux fonctionnels (MOFs, COFs, & CPs) offrent une plateforme modulable et unique pour la photocatalyse,^{256, 257} en raison de leur structure hautement organisée, leur porosité contrôlable, leur grande surface spécifique et l'abondance de leurs sites actifs.²⁵⁸

Ces matériaux hybrides permettent une conception rationnelle, en jouant à la fois sur le choix du ligand et du cation métallique utilisés pour leur synthèse.

Plusieurs MOFs^{256, 259-261} ont démontré un potentiel photocatalytique remarquable, notamment UIO-66(Zr),²⁶² NH₂-UIO-66(Zr),²⁶³ et leurs dérivés qui ont été utilisés comme photocatalyseur pour la réduction de CO₂ sous lumière visible grâce au transfert d'électron photoinduit à partir du ligand 2-aminotéréphtalate (ATA) excité vers les clusters oxo de zirconium (Ligand to Cluster Charge Transfer (LCCT)).²⁶⁴

Garcia et ses collaborateurs ont aussi démontré pour la première fois en 2007 que le MOF-5 excité par la lumière se comporte comme un semi-conducteur²⁶⁵ et subit un processus de séparation des charges impliquant un transfert d'électrons photoinduit du ligand vers le cluster métallique (LCCT), un mécanisme favorable à des réactions photocatalytiques telles que la photoréduction du CO₂ et la dégradation des polluants.²⁶⁶

Les MOFs, tels que MIL-125(Ti), MIL-53, MIL-100, ainsi que leurs dérivés, sont également reconnus pour leur activité sous lumière visible dans la dégradation de colorants, comme le bleu de méthylène et l'orange, en raison de leur bonne stabilité en milieu aqueux.^{260, 267-269}

Tableau 1.3 : Tableau récapitulatif de quelques matériaux fonctionnels connus pour leurs activités photocatalytique.

Photocatalyseur	Longueur d'onde (nm)	Donneur sacrificiel d'électron	Produits	Références
MOF-Ni	$\lambda \geq 420$	TIPA	CO/H ₂	270
MOF-Co				
MOF-Cu				
MIL-100(Fe)	$400 \leq \lambda \leq 780$	TEOA	CH ₄ /CO	271
MOF-74	$400 \leq \lambda \leq 1000$	TEOA	CO	272
ZIF-67	$\lambda \geq 420$	TEOA	CO/H ₂	273
Zn-ZIF-8	$\lambda \geq 420$	TEOA	CO/H ₂	
Zr-UIO-66-NH ₂	$\lambda \geq 420$	TEOA	CO/H ₂	
MOF-525-Co	$\lambda \geq 420$	TEOA	CO/H ₂	274
COF-366-Co/Uio-66-NH ₂	Simulated sunlight	TEOA	CO/H ₂	275
CoBpe	Simulated sunlight	TEOA	CO/H ₂	276
MOF-253Ru(CO) ₂ Cl ₂	$\lambda \geq 420$	TEOA	CO	277
ZrPP-1-Co	$\lambda \geq 420$	TEOA	CO	278

1.12.1 Réduction photocatalytique de CO₂

La réduction photocatalytique du CO₂ en milieu hétérogène a suscité un intérêt croissant au sein de la communauté scientifique au cours des dernières décennies.

De nombreuses études ont porté sur le mécanisme d'activation de la molécule de CO₂ à la surface des matériaux semiconducteurs solides.^{279,280} Cette étape permet de convertir le CO₂ initialement inerte, thermodynamiquement stable et peu réactif, en une espèce activée plus apte à subir un processus de réduction.²⁸¹

Une fois adsorbé à la surface du photocatalyseur, la molécule de CO₂ interagit avec les atomes présentes en surface, formant une entité partiellement chargée, appelée anion radical courbé « CO₂^{δ*-} ». ²⁸²⁻²⁸⁴ Cette entité a été observée pour la première fois par János Raské et al., sur un composite Rh/TiO₂²⁸⁵ et a été attribuée à un transfert d'électron depuis l'orbital *d* du cation métallique vers l'orbitale anti-liante π* de la liaison (C–O).²⁸⁵

Par ailleurs, Tanaka et al., ont mis en évidence la formation de carbonate bidentée à la surface de TiO₂, contribuant à la conversion de CO₂ en CO. Ces observations soulignent le rôle crucial des centres métalliques dans le processus d'activation de CO₂.^{286, 287}

La molécule de CO₂ peut également interagir avec les sites basiques de Lewis, tels que les ions oxyde présents à la surface du catalyseur.^{176, 285} Cette interaction entraîne une distorsion géométrique de la molécule, rompant sa symétrie et induisant une diminution de la barrière énergétique. (Lorsque la molécule de CO₂ se courbe, son niveau d'énergie LUMO diminue.)²⁸⁵

Toutefois, la formation de CO₂^{δ*-} nécessite une grande surtension, en raison du potentiel redox très négatif du couple (CO₂/CO₂^{δ*-}), estimé à E⁰ = -1.9 V(vs NHE, pH=7)^{195, 238} (voir **Figure 1.29**)

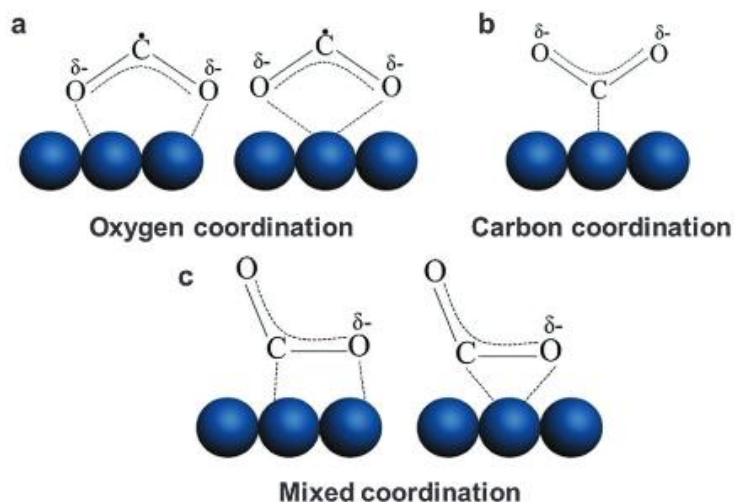
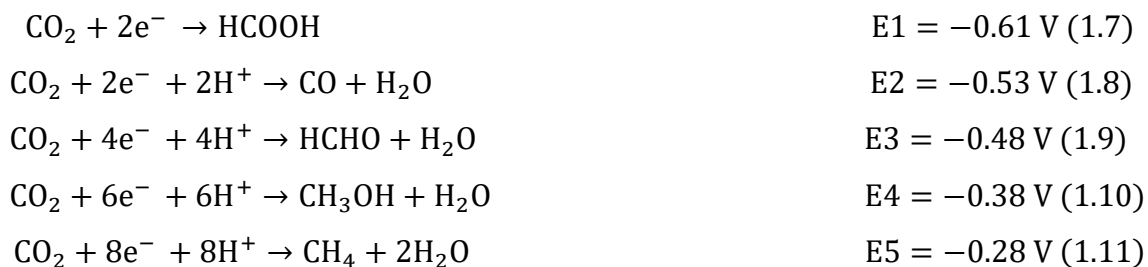


Figure 1.29 Les structures possibles du CO₂ adsorbé à la surface d'un catalyseur. Ref. [35], Copyright (2025), with permission from the Royal Society of Chemistry (RSC).

Ci-dessous figurent quelques réactions typiques de réduction de CO₂ en milieux aqueux, accompagnées de leurs potentiels électrochimiques standard (vs ENH, pH 7) :^{288, 289}



1.13 Les photosensibilisateurs

Les photosensibilisateurs (PS) sont des molécules photoréactives capables d'absorber l'énergie lumineuse incidente et de la transférer efficacement à une molécule voisine.²⁹⁰ L'interaction entre le photosensibilisateur et le catalyseur est essentielle pour optimiser la séparation des charges et limiter leur recombinaison, garantissant ainsi une meilleure efficacité et sélectivité du processus.²⁹¹⁻²⁹³

En tant que chromophores, les photosensibilisateurs sont généralement des complexes de coordination contenant des métaux de transition, tels que le ruthénium et l'iridium,²⁹⁴ dotés de propriétés optiques et électroniques attrayantes.²⁹¹⁻²⁹³

Ils sont capables d'absorber les photons lumineux, induisant à une transition électronique de l'état fondamental vers un état excité, par une promotion d'un électron de l'HOMO vers le LUMO. Cet électron excité peut ensuite être transféré vers un semi-conducteur ou un catalyseur pour initier des réactions d'oxydo-réduction, telles que la réduction du CO₂ ou l'oxydation de l'eau.²⁹¹⁻²⁹³

L'interaction avec le donneur sacrificiel d'électron est aussi essentielle pour la régénération continue du photosensibilisateur et son retour à son état fondamental.²⁹¹⁻²⁹³

Lorsqu'un électron excité est directement transféré au catalyseur, on parle de « quenching oxydatif », dans lequel le photosensibilisateur est directement oxydé par le catalyseur. À l'inverse, lorsque le photosensibilisateur est d'abord réduit par un donneur sacrificiel d'électron (SED), générant ainsi sa forme réduite qui transfère ensuite un électron au catalyseur, on parle de « quenching réductif ».²⁹¹⁻²⁹³ (voir **Figure 1.30**)

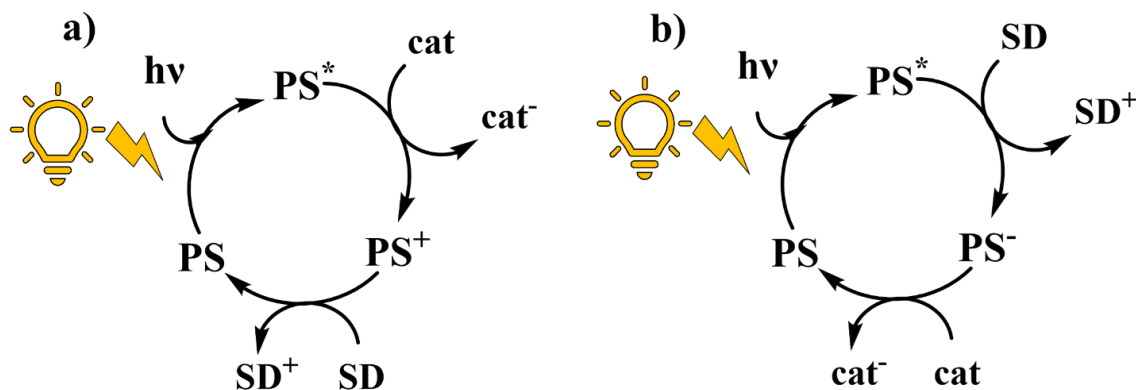


Figure 1.30 Représentation schématique du a) oxydatif quenching et b) Reductive quenching du photosensibilisateur; PS : photosensibilisateur, SD : donneur sacrificiel, Cat : catalyseur.

Parmi les photosensibilisateurs les plus largement utilisés dans les systèmes de photocatalyse pour la réduction du CO₂, on peut citer le [Ru(bpy)₃]²⁺ (bpy = 2,2'-bipyridine),²⁹⁵⁻²⁹⁸ [Ir(ppy)₃] (ppy = 2-phénylpyridine),^{299, 300} et [ReCl(CO)₃(bpy)]^{301, 302}. Leur popularité s'explique par leurs propriétés optoélectroniques excellentes, leur capacité à absorber efficacement les photons dans la région du spectre visible, à générer un état triplet de type transfert de charge métal-ligand (³MLCT), à présenter une durée de vie prolongée à l'état excité afin d'optimiser le processus de transfert d'électrons au

catalyseur, et d'avoir un pouvoir d'oxydation/ réduction suffisamment élevé à l'état excité. Ces caractéristiques font de ces complexes des candidats de choix pour la conception et le développement de systèmes photocatalytiques performants.

1.14 Les donneurs sacrificiels d'électrons

L'utilisation d'un donneur sacrificiel d'électron (SED) est essentielle dans les systèmes photocatalytiques.³⁰³ Son rôle principal est la régénération de l'état d'oxydation initial du photosensibilisateur, en lui transférant un électron selon un mécanisme de « quenching reductive ». Une fois que ce transfert est réalisé, le SED s'oxyde de manière irréversible et ne participe plus au cycle catalytique, d'où l'appellation « donneur sacrificiel ».³⁰³⁻³⁰⁵

Parmi les SED les plus couramment employés pour la réduction photocatalytique du CO₂, on trouve la triéthylamine (TEOA), le 1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide (BNAH), le triméthylamine (TEA), l'ascorbate de sodium (NaHA) et l'hydrochlorure de tris(2-carboxyéthyl) phosphine (TCEP). (Figure 1.28).

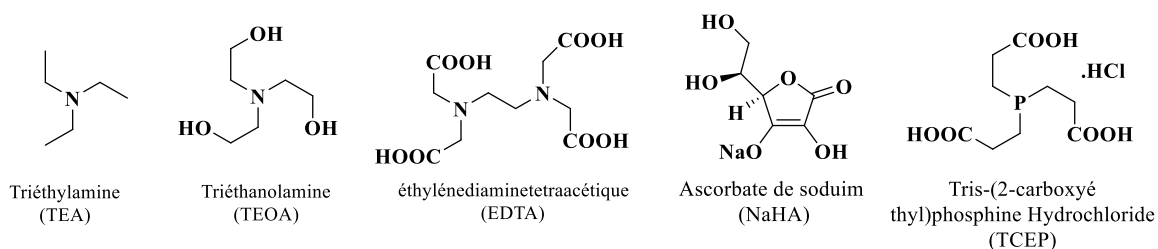


Figure 1.31 Les principaux donneurs sacrificiels d'électrons utilisés dans la littérature.³⁰³

1.15 Paramètres d'évaluation des performances photocatalytiques

L'efficacité des systèmes photocatalytiques est généralement évaluée en utilisant des paramètres quantitatifs qui permettent de comparer les performances de différents catalyseurs et d'évaluer leur rendement, leur stabilité et leur robustesse dans les conditions réactionnelles au cours le temps.³⁰⁶⁻³⁰⁸

Parmi les paramètres les plus couramment utilisés, on trouve le nombre de cycles catalytiques (TON), la fréquence de turnover (TOF), la sélectivité et le rendement quantique (QY/AQY). Ces métriques sont plus adaptées dans le cadre de la photocatalyse homogène, mais leur application dans des systèmes hétérogènes ou hybrides reste tout aussi pertinente, même si leur mise en œuvre y est souvent plus complexe.³⁰⁶⁻³⁰⁸

1.15.1 Nombre de cycle catalytique (TON)

Le nombre de cycles catalytiques ou turnover number (TON), constitue un paramètre clé pour l'évaluation de l'activité catalytique des systèmes catalytiques.³⁰⁶⁻³⁰⁸ Il correspond au rapport entre la quantité de produit formé (en moles) et la quantité de catalyseur actif introduit (en moles), selon l'équation suivante :

$$TON = \frac{\text{Quantité de produit (mol)}}{\text{Quantité de catalyseur actif (mol)}} \quad (1.12)$$

Dans les systèmes homogènes, le nombre de sites actifs est bien défini, ce qui permet une évaluation précise de la quantité réelle de catalyseur actif impliqué dans la réaction. En revanche, dans les systèmes hétérogènes, il est généralement difficile de déterminer la quantité de catalyseur actif, on utilise dans ce cas la quantité totale de catalyseur introduite au début de la réaction.³⁰⁶⁻³⁰⁸

Le TON est généralement calculé au moment où la production catalytique atteint son plateau, c.-à-d lorsque la formation de produit cesse d'augmenter.³⁰⁶⁻³⁰⁸

Par ailleurs, les catalyseurs moléculaires homogènes présentent souvent des performances supérieures en termes de TON et TOF, grâce à une utilisation plus efficace de leurs sites actifs. On peut citer, comme exemple, le système Cu-PP/Fe-TDHPP a atteint un TON remarquable de 16,109 et un TOF de 700 h⁻¹, illustrant le fort potentiel des catalyseurs moléculaires pour des applications photocatalytiques.³⁰⁹

1.15.2 Fréquence de Turnover (TOF)

La fréquence de Turnover ou Turnover frequency (TOF) représente la vitesse de la réaction photocatalytique.³⁰⁶⁻³⁰⁸ Elle est définie par le rapport entre le nombre de cycles catalytiques (TON) et le temps pendant lequel le TOF a été mesuré, exprimé généralement en h⁻¹ :

$$TOF = \frac{TON}{\text{Temps (h)}} \quad (1.13)$$

Le TOF correspond au nombre de cycles catalytiques effectués par unité de temps, permettant ainsi d'estimer l'efficacité cinétique du photocatalyseur. Cependant, cette valeur est variable d'un photosystème à un autre et dépend largement du temps d'irradiation. Dans la majorité des systèmes, l'activité est souvent plus élevée au début de la réaction, puis diminue progressivement, en raison de divers facteurs, notamment, la dégradation du catalyseur, l'accumulation des produits, ou l'épuisement des donneurs sacrificiels.³⁰⁶⁻³⁰⁸

1.15.3 La sélectivité

La sélectivité constitue un paramètre fondamental dans l'évaluation des systèmes catalytiques. Elle permet de mesurer la capacité du catalyseur à favoriser la formation d'un produit cible parmi plusieurs autres dans le même système.³⁰⁶⁻³⁰⁸ Elle se définit comme le rapport entre la quantité de produit d'intérêt formé et la somme totale des produits générés au cours de la réaction :

$$\text{Sélectivité} = \frac{\text{Quantité de produit ciblé } (\mu\text{mol})}{\text{Somme des quantités de tous les produits } (\mu\text{mol})} \quad (1.14)$$

Ce paramètre permet de mieux comprendre les interactions entre la molécule à convertir et les sites catalytiques actifs. Il offre notamment un critère pertinent pour classer les catalyseurs en fonction de leur affinité pour orienter la réaction vers les produits ciblés.³⁰⁶⁻³⁰⁸

La sélectivité varie non seulement d'un catalyseur à l'autre au sein d'un même système réactionnel, mais aussi en modifiant légèrement la structure du même matériau (ajout des groupements fonctionnels, dopage métallique, etc).³⁰⁶⁻³⁰⁸ Elle dépend principalement de la structure du catalyseur et des interactions qu'il peut établir avec les molécules réactives. À titre illustratif, on peut comparer l'activité catalytique du MOF NH₂-MIL-125(Ti),^{310, 311} caractérisé par la présence de groupements amines, et son matériau parent MIL-125(Ti), après 10 heures d'irradiation par une source de lumière visible. Sous ces conditions, MIL-125(Ti) reste inactif tandis que NH₂-MIL-125(Ti) permet la formation de 8,14 μmol de formiate (HCOO⁻).^{310,311} Cette différence notable de sélectivité vis-à-vis de la conversion de CO₂ en HCOO⁻ est attribuée à la présence du ligand fonctionnalisé, qui améliore l'absorption dans le visible et favorise le transfert

d'électrons photoinduits vers le cluster métallique Ti–O, générant ainsi du Ti³⁺ capable de réduire le CO₂ en HCOO⁻.²⁸⁹

1.15.4 Rendement quantique et efficacité de conversion.

Le rendement quantique (QY) ou souvent appelé le rendement quantique interne (IQY),³⁰⁶⁻³⁰⁸ est défini par le rapport entre le nombre d'électrons photogénérés ayant contribué à la formation de produit (en moles) et le nombre total de photons absorbés par le photocatalyseur :

$$QY = \frac{\text{Quantité de produit} \times \text{Nombre d'électrons transférés par mol de produit}}{\text{Nombre de photons absorbés}} \quad (1.15)$$

Dans la majorité des cas, il est difficile de déterminer précisément le nombre de photons absorbés, on utilise donc le rendement quantique apparent (AQY), calculé à partir de nombre de photons incidents.³⁰⁶⁻³⁰⁸

$$AQY = \frac{\text{Quantité de produit} \times \text{Nombre d'électrons transférés par mol de produit}}{\text{Nombre de photons incidents}} \quad (1.16)$$

Le rendement quantique (QY) et le rendement quantique apparent (AQY) sont deux paramètres essentiels pour l'évaluation des systèmes photocatalytiques. Ils permettent de mesurer l'efficacité du photocatalyseur à convertir l'énergie lumineuse en réaction chimique, ainsi de comparer les performances des différents photocatalyseurs entre eux.³⁰⁶⁻³⁰⁸

1.16 Objectif de la thèse

L'objectif principal de cette thèse est la conception et la synthèse de nouveaux matériaux fonctionnels de type « polymères de coordination, CPs », obtenus par l'assemblage de briques organiques (ligand) et inorganiques (cations métalliques) (**Figure 1.32**). Ce travail vise à étudier les propriétés photophysiques, photoélectrochimiques et thermiques des matériaux développés, ainsi qu'à évaluer leur efficacité en tant que catalyseur pour la réduction de CO₂ en CO dans un système photocatalytique assisté par un photosensibilisateur, sous irradiation solaire simulée.

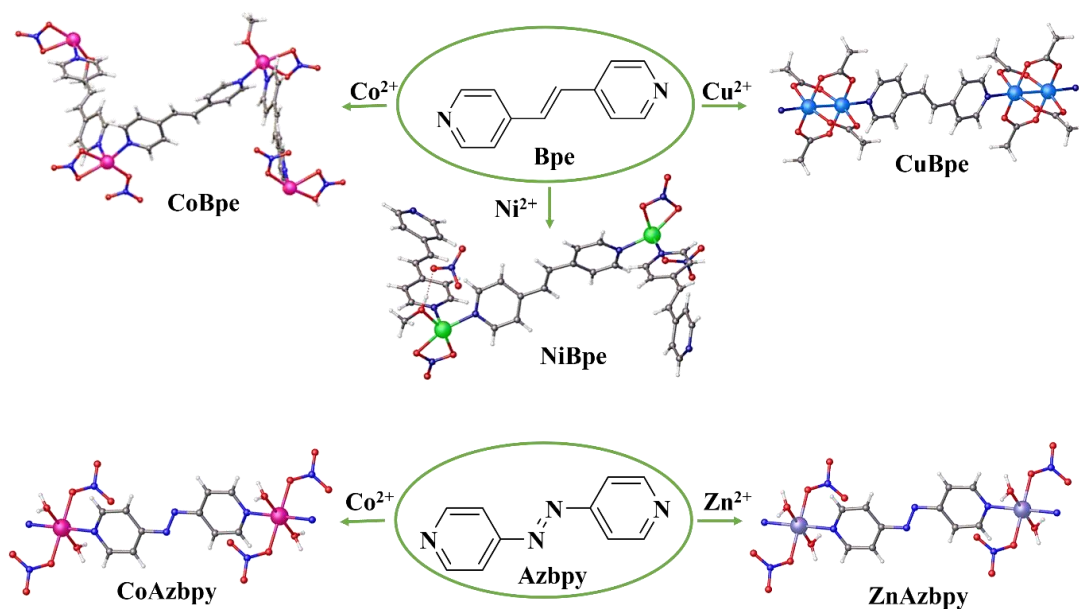


Figure 1.32 Ligands bis(pyridyl) utilisés dans cette thèse et les polymères de coordination développés.

Suivant cette optique, deux ligands organiques bis(pyridyl) ont été choisis : « 1,2-di(4-pyridyl)éthylène (Bpe) » et « 4,4'-azopyridine (Azbpy) » et ont été combinés aux cations métalliques suivant « Cobalt(II), Nickel(II), Cuivre(II) et Zinc(II) » afin de former de nouvelles séries de polymères de coordination uni-, bi- et tridimensionnels : « CoBpe, NiBpe, CuBpe, CoAzbpy et ZnAzbpy ». Ces matériaux ont ensuite été utilisés en tant que catalyseurs pour la réduction du CO₂ en CO.

Un deuxième objectif était de conceptualiser de nouveaux ligands organiques, dont le but de développer de nouvelles structures de polymères de coordination et/ou MOFs. Pour ce faire, une nouvelle série de tectons moléculaires organiques, isomères de position, a été élaborée en combinant les motifs diaminotriazine (DAT) et pyridone (PDO). Cette approche a permis d'obtenir une nouvelle classe de ligands, « DAT-PDO », dotés de propriétés structurales et électroniques prometteuses (**Figure 1.33**).

Ce travail constitue une avancée significative en chimie des matériaux, mettant en évidence une stratégie de synthèse à la fois simple, économique et peu chronophage.

Ces structures présentent une grande richesse en interactions intermoléculaires, qui se manifeste par l'abondance de liaisons hydrogène, d'interactions π - π et de forces de Van der Waals, favorisant la formation de réseaux étendus et stables.

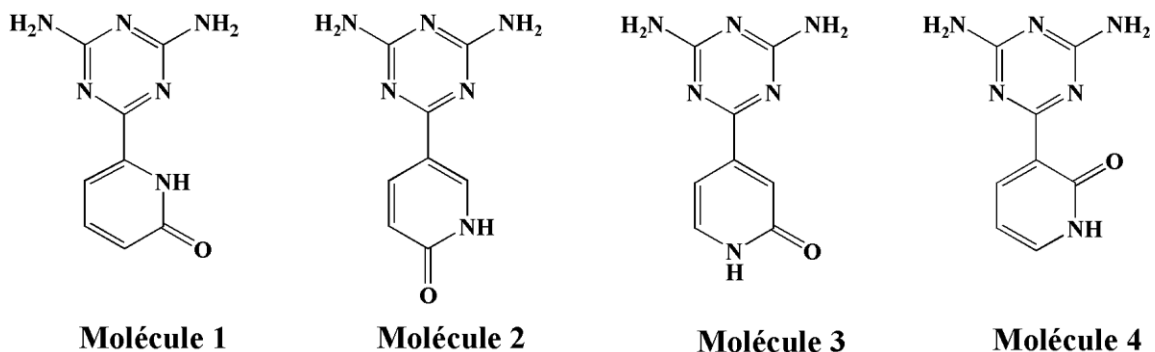


Figure 1.33 Série de ligands organiques DAT-PDO.

L'originalité de cette approche repose sur une stratégie de conception rationnelle combinant le choix de ligands N-donneurs π -conjugués et de centres métalliques aux propriétés électroniques contrastées. L'utilisation de ligands bis(pyridyl) conjugués vise à favoriser le transfert de charge et à moduler les propriétés photophysiques des polymères de coordination, tandis que la sélection de cations métalliques redox-actifs (Co(II), Ni(II), Cu(II)) et redox-inertes (Zn(II)) permet d'explorer différentes voies mécanistiques de réduction du CO₂. Cette approche comparative offre une meilleure compréhension du rôle respectif du centre métallique et du ligand dans l'activité catalytique. Par ailleurs, la conception des ligands DAT-PDO s'inscrit dans une logique d'ingénierie moléculaire visant à introduire de nouveaux motifs capables d'auto-assemblage et de coordination multiple, ouvrant ainsi la voie au développement de structures innovantes et fonctionnelles.

1.17 Choix des ligands organiques

Le choix du ligand organique joue un rôle primordial dans la conception des polymères de coordination et dépend de plusieurs critères clés. Une sélection rigoureuse aide à anticiper l'architecture globale du réseau, sa topologie et ses propriétés physico-chimiques.^{312, 313}

La nature du ligand organique (monodentate, bidentée, ou polydentée), la position des sites de coordination, ainsi que la présence de groupes fonctionnels spécifiques (carboxylate, amine, thiolate, phosphonate, pyridine, etc.),^{314, 315} influencent directement l'arrangement spatial des centres métalliques dans la structure du polymère de coordination et ses applications potentielles,³¹⁴⁻³¹⁷ telles que le stockage de gaz, la catalyse, des applications optoélectroniques, etc.³¹⁴⁻³¹⁸

1.17.1 Type de ligand organique – architecture du polymère de coordination

La relation entre la structure du ligand organique et la topologie du polymère de coordination repose principalement sur plusieurs critères, en particulier le nombre et la disposition des sites de coordination du ligand organique.

Les ligands monodentates possèdent un seul atome donneur pouvant interagir avec un seul cation métallique. Ces ligands conduisent souvent à la formation de complexes de coordination ou/ et de réseaux unidimensionnels. Ils sont rarement utilisés pour former des polymères de coordination étendus en raison de leur nature non extensible.^{319, 320}

Les ligands bidentés possèdent deux atomes donneurs. Ils permettent la formation de structures en chaîne unidimensionnelles (1D) ou de réseaux bidimensionnels (2D).^{321, 322}

Les ligands polydentés, dotés de plusieurs sites de coordination, sont favorables à la formation de réseaux tridimensionnels (3D) robustes, souvent poreux ou microporeux. Les polymères de coordination obtenus sont fréquemment utilisés pour l'absorption et la séparation des gaz et la catalyse.^{323, 324}

1.17.2 Rôle du groupement fonctionnel

Les groupements fonctionnels portés par les ligands organiques jouent un rôle essentiel dans la détermination du mode de coordination métal-ligand et des propriétés de la structure obtenue.

Les carboxylates ($-COO^-$) sont utilisés pour la formation de réseaux tridimensionnels poreux.³²⁵⁻³²⁸ ils permettent la formation de structures thermiquement et chimiquement stables, particulièrement adaptées pour des applications en adsorption de gaz,³²⁹ de catalyse³³⁰ et de stockage d'énergie.³³¹

Les amines ($-NH_2$) présentent une affinité pour la coordination avec des cations métalliques de transition dits « doux » (Cu(II), Zn(II), Co(II)), selon la théorie de

HSAB.³³²⁻³³⁴ Ils favorisent la formation de topologies flexibles grâce au développement de liaisons hydrogène, créant ainsi des réseaux supramoléculaires stables.^{335, 336}

Les pyridyles (-C₅H₅N), caractérisés par des atomes d'azotes donneurs hybridés sp², peuvent établir des liaisons de coordination stables avec les cations métalliques.^{337, 338} Ils sont fréquemment utilisés pour générer des réseaux bidimensionnels ou tridimensionnels, conduisant à des propriétés électroniques et optiques remarquables.³³⁹⁻³⁴¹

1.17.3 Mode de coordination – Propriétés des polymères de coordination

Le mode de coordination influence directement les propriétés structurales, physiques et chimiques des polymères de coordination.³⁴²

Porosité : Les ligands rigides et polydentés conduisent dans la majorité des temps à la formation de polymères 3D poreux.^{112, 318}

La stabilité thermique et chimique : plus le réseau est polydenté et réticulé, plus la stabilité thermique et chimique est élevée.³⁴³

Les propriétés optiques et électroniques : la présence de ligands π -conjugués (comme les dérivés pyridiniques ou azobenzéniques) améliore les propriétés photophysiques et peut conduire à des matériaux fluorescents ou semiconducteurs (cas des polymères de coordination développés dans cette thèse).^{270, 344}

L'activité catalytique : certains ligands polydentés permettent une stabilisation des centres métalliques actifs, favorisant leur utilisation en catalyse hétérogène.³⁴⁵

Le choix rationnel du ligand organique et la compréhension des interactions *métal-ligand* qui se produisent lors du développement de la charpente de coordination, permettent de contrôler les propriétés des matériaux développés. Cette compréhension favorise la formation de matériaux fonctionnels attrayants répondant aux défis actuels en science des matériaux.

Deux ligands organiques de type bispyridyles ont été choisis pour le développement des polymères de coordination synthétisés au cours de cette thèse, notamment le « 1,2-di(4-pyridyl)éthylène » et « 4,4'-azopyridine », connus le plus par leurs abréviations « bpe et azpy », respectivement. (Voir **Figure 1.34**)

Il s'agit de deux ligands linéaires, symétriques, formés par deux cycles pyridiniques, séparés par des espaceurs de type (-C=C-) et (-N=N-), respectivement. Ces espaceurs

offrent une flexibilité structurelle aux matériaux développés, ils favorisent la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires et d'interactions π - π au sein du réseau, facilitant ainsi l'obtention de nouveaux matériaux avec des propriétés électroniques et optiques attrayantes. Les ligands de type *N*-donneurs sont couramment utilisés pour la formation de polymères de coordination unidimensionnels, bidimensionnels et souvent tridimensionnels. Plusieurs exemples ont été élucidés dans le **chapitre 2**.

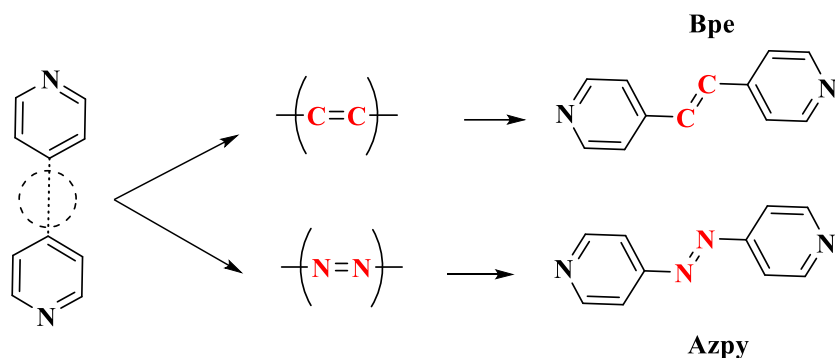


Figure 1.34 Les ligands 1,2-di(4-pyridyl) éthylène (Bpe) et 4,4-azopyridine (Azpy).

Dans le **chapitre 6**, on a conceptualisé et synthétisé une série de ligands, isomères de position, de type (DAT-PDO). (**Figure 1.33**). Cette série a été spécialement conçue pour sa nouveauté et sa créativité en termes de conception et de synthèse organique. Ces molécules sont capables de s'autoassembler à travers des liaisons faibles (liaisons hydrogène, interactions π - π , Van der Waals) pour former plusieurs réseaux moléculaires 1D (bandes, rubans, chaînes, couches).³⁴⁶ De plus, grâce à l'abondance de leurs sites de coordination, ils peuvent donner naissance à de nouvelles structures supramoléculaires attrayantes (complexes de coordination et/ou des polymères de coordination). Le motif pyridone (2-hydroxypyridine) est connu depuis 1968.³⁴⁷ Plusieurs chercheurs l'ont utilisé dans la synthèse des polymères de coordination et des MOFs en raison de la robustesse et de la stabilité des liaisons de coordination qu'il forme comparativement aux ligands carboxylates.³⁴⁷ Ce motif possède deux hétéroatomes donneurs (N, O) et peut se présenter sous deux formes tautomères (2-pyridinol et 2-pyridone) comme élucidées dans la **Figure 1.35**. Ces deux exemples de tautomères constituent l'une des formes de tautomérie hétérocyclique les plus connues depuis 1907.³⁴⁸

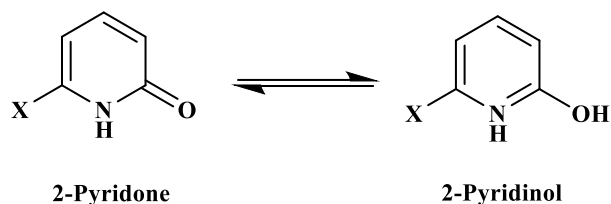


Figure 1.35 Les formes tautomériques de PDO.³⁴⁶

Mohan *et al.* ont mené des travaux sur la synthèse, la caractérisation et la coordination des ligands de type pyridone.^{349, 350} Ils ont réussi à coordonner ce ligand avec des cations Co(II), conduisant à la formation du fameux polymère de coordination « CP-671 ».³⁵¹

Les motifs PDO sont connus pour leurs capacités à s'autoassembler en dimère à travers des liaisons hydrogène (N-H...O), grâce à leurs hétéroatomes (N, O) comme est présenté dans la **Figure 1.36**.

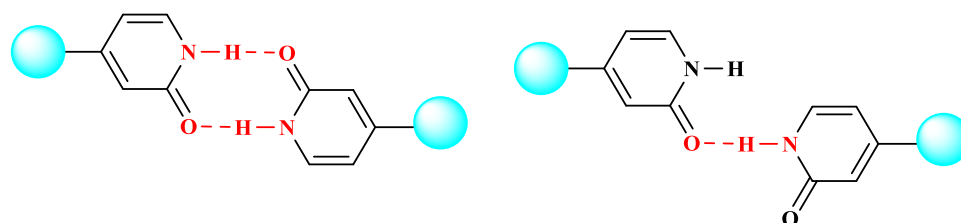


Figure 1.36 Autoassemblage des motifs PDO à travers des liaisons hydrogène.³⁴⁶

L'atome d'azote, appartenant au cycle aromatique du PDO, favorise la formation d'une liaison de coordination azote-métal stable. Les deux hétéroatomes du groupement PDO sont coplanaires, ce qui limite leur mobilité.³⁴⁷ Cette configuration confère aux structures développées une stabilité et une flexibilité réduites comparées à celles des carboxylates. Les différents modes de coordination des motifs PDO sont présentés dans la **Figure 1.37**.

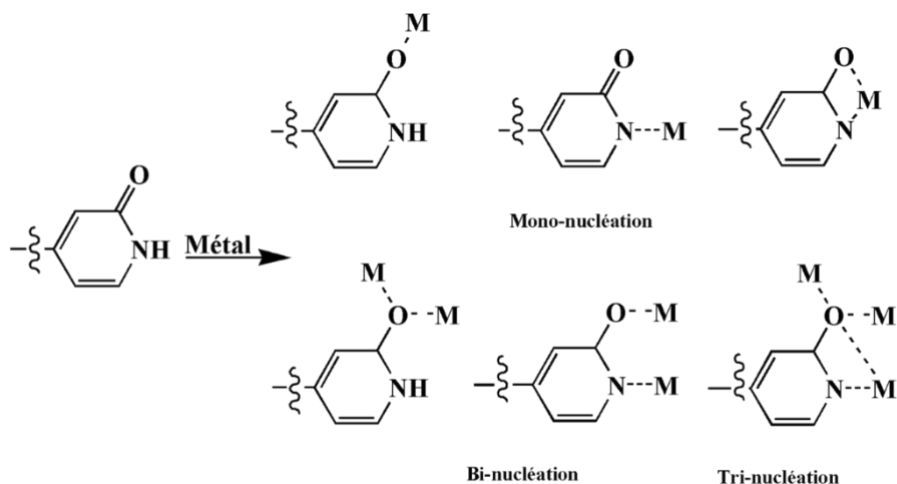


Figure 1.37 Les différents modes de coordination des motifs Pyridones (PDO).³⁴⁶

Le groupement diaminotriazine (DAT) a été largement exploité dans la formation de plusieurs ligands ayant des propriétés remarquables (**Figure 1.38**).³⁵²⁻³⁵⁵ Il est reconnu comme un motif idéal pour l'établissement de liaisons hydrogène, facilitant ainsi l'auto-assemblage supramoléculaire. Rajak *et al.* ont largement exploré le potentiel de ce motif en développant plusieurs nouveaux ligands à base de DAT.³⁵⁶⁻³⁶⁰ Ces ligands ont été utilisés pour synthétiser de nouveaux complexes de coordination à base de métaux de transition et ont mis en évidence leur efficacité en tant que catalyseurs dans la production d'hydrogène par des réactions photocatalytiques sous l'influence de lumière visible .

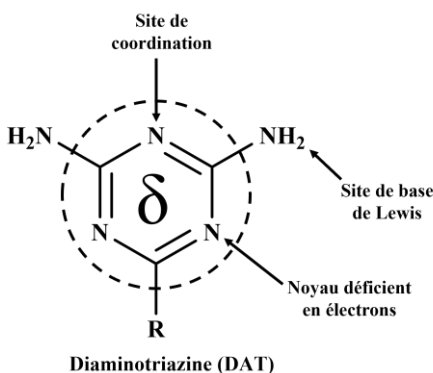


Figure 1.38 Représentation du groupement Diaminotriazine (DAT).³⁴⁶

Les DATs possèdent plusieurs atomes d'azote donneurs, présentant ainsi des sites de coordination favorables à la formation de complexes métalliques, de polymères de coordination ou de structures tridimensionnelles (MOFs) aux applications visées.^{361, 362}

Par ailleurs, les groupements amino (-NH₂) peuvent former des liaisons hydrogène avec des groupements donneurs ou accepteurs appartenant à d'autres molécules adjacentes. Les unités DAT peuvent s'autoassembler entre elles via des liaisons hydrogène (N-H···N) au sein du même réseau. (**Figure 1.39**)

Ces ligands bispyridyles et pyridones ont été choisis pour leurs propriétés attrayantes et leurs affinités à former des matériaux fonctionnels.

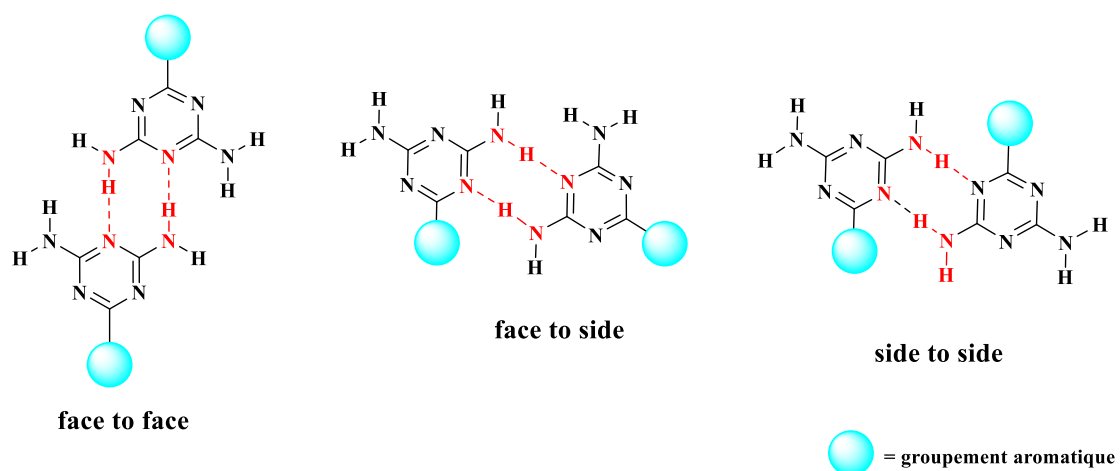


Figure 1.39 Autoassemblage des motifs DAT à travers des liaisons hydrogène.³⁴⁶

1.18 Choix des cations métalliques

Le choix des cations métalliques constitue le deuxième paramètre clé dans la conception des polymères de coordination. Ce choix influence la topologie, la dimensionnalité, les propriétés structurales et physico-chimiques du matériau développé et ses applications futures. (**Figure 1.40**).^{338, 363-367}

Ce choix dépend notamment de la nature de l'interaction « *Métal-Ligand* », de la géométrie de coordination du cation métallique (octaédrique, trigonale plane, linéaire, bipyramidale, etc.), de sa configuration électronique, de son état d'oxydation, de sa stabilité thermique et chimique, etc.

Les métaux du bloc *d*, en particulier les métaux de transition, sont les plus couramment utilisés dans la conception des matériaux métallo-organiques. Toutefois, les termes « métaux de transition » et « métaux du bloc *d* » sont souvent confondus. Selon l'UIPAC, « Un élément de transition est un élément dont l'atome possède une sous-couche électronique *d* incomplète, ou qui peut former au moins un cation ayant une sous-couche *d* incomplète ». ³⁶⁸ En revanche, bien que le zinc, le cadmium et le mercure font partie du bloc *d* du tableau périodique, ils ne sont pas considérés comme des métaux de transition, car ils présentent des sous-couches *d* complètes, tant à l'état neutre qu'à l'état cationique. ³⁶⁹

Tableau Périodique des Éléments

1 H Hydrogène 1.008																	2 He Hélium 4.003
3 Li Lithium 6.941	4 Be Béryllium 9.012											5 B Bore 10.811	6 C Carbone 12.011	7 N Azote 14.007	8 O Oxygène 15.999	9 F Fluor 18.998	10 Ne Neon 20.180
11 Na Sodium 22.990	12 Mg Magnésium 24.305											13 Al Aluminium 26.982	14 Si Silicium 28.086	15 P Phosphore 30.974	16 S Soufre 32.064	17 Cl Chlore 35.453	18 Ar Argon 39.948
19 K Potassium 39.098	20 Ca Calcium 40.078	21 Sc Scandium 44.956	22 Ti Titane 47.867	23 V Vanadium 50.942	24 Cr Chrome 51.996	25 Mn Manganèse 54.938	26 Fe Fer 55.845	27 Co Cobalt 58.933	28 Ni Nickel 58.693	29 Cu Cuivre 63.546	30 Zn Zinc 65.38	31 Ga Gallium 69.723	32 Ge Germanium 72.631	33 As Arsenic 74.922	34 Se Sélénium 78.971	35 Br Brome 79.904	36 Kr Krypton 84.798
37 Rb Rubidium 84.468	38 Sr Strontium 87.62	39 Y Yttrium 88.906	40 Zr Zirconium 91.224	41 Nb Niobium 92.906	42 Mo Molibdène 95.95	43 Tc Technétium 98.907	44 Ru Ruthénium 101.07	45 Rh Rhodium 101.906	46 Pd Paladium 106.42	47 Ag Argent 107.868	48 Cd Cadmium 112.414	49 In Indium 114.818	50 Sn Étain 118.711	51 Sb Antimoine 121.760	52 Te Tellure 127.4	53 I Iode 126.905	54 Xe Xénon 131.294
55 Cs Césium 132.905	56 Ba Baryum 137.328	57-71 Lanthanides	72 Hf Hafnium 178.49	73 Ta Tantale 180.948	74 W Tungstène 183.84	75 Re Rhenium 186.207	76 Os Osmium 190.23	77 Ir Iridium 192.223	78 Pt Platine 195.085	79 Au Or 196.967	80 Hg Mercure 200.592	81 Tl Thallium 204.383	82 Pb Plomb 207.2	83 Bi Bismuth 208.980	84 Po Polonium (209)	85 At Astato (209)	86 Rn Radon (222)
87 Fr Francium 223.020	88 Ra Radium 226.025	89-103 Actinides	104 Rf Rutherfordium (261)	105 Db Dubnium (262)	106 Sg Seaborgium (263)	107 Bh Bohrium (264)	108 Hs Hassium (265)	109 Mt Meitnerium (268)	110 Ds Darmstadtium (271)	111 Rg Roentgenium (272)	112 Cn Copernicium (285)	113 Nh Nihonium (284)	114 Fl Flerovium (289)	115 Uup Ununpentium (288)	116 Lv Livermorium (293)	117 Uus Ununseptium (294)	118 Uuo Ununoctium (294)
57 La Lanthane 138.905	58 Ce Cérium 140.116	59 Pr Praseodyme 140.908	60 Nd Néodyme 144.242	61 Pm Prométhium 144.913	62 Sm Samarium 150.36	63 Eu Europium 151.964	64 Gd Gadolinium 157.25	65 Tb Terbium 158.925	66 Dy Dysprosium 162.500	67 Ho Holmium 164.930	68 Er Erbium 167.259	69 Tm Thulium 168.934	70 Yb Ytterbium 173.055	71 Lu Lutécium 174.967			
89 Ac Actinium 227.028	90 Th Thorium 232.038	91 Pa Protactinium 231.036	92 U Uranium 238.029	93 Np Néptunium 237.048	94 Pu Plutonium 244.064	95 Am Américium 243.061	96 Cm Curium 247.070	97 Bk Berkélium 247.070	98 Cf Californium 251.080	99 Es Einsteinium (252)	100 Fm Fermium 257.105	101 Md Mendelevium 258.1	102 No Nobelium 259.101	103 Lr Lawrencium (262)			

Figure 1.40 Tableau périodique des éléments chimiques, mettant en évidence les métaux des blocs *d*- (vert) et *f*- (orange), les plus couramment utilisés dans la synthèse des polymères de coordination et des MOF. ³⁷⁰ Les cations métalliques employés dans cette thèse sont encadrés en rouge.

Le nombre de coordination du cation métallique, défini par le nombre de ligands qui peuvent se lier au centre métallique, constitue un critère de sélection principal. Ce paramètre dépend de plusieurs facteurs, plus précisément, de la nature électronique du cation métallique, de sa taille ionique, ainsi que de l'encombrement stérique des ligands. En général, les lanthanides présentent une coordination élevée (8 à 12), ce qui favorise la formation de structures tridimensionnelles étendues. ³⁷¹ Tandis que les métaux de

transition et ceux du bloc *d* présentent une coordination moins élevée (2 à 6) conduisant plus fréquemment à des architectures bidimensionnelles ou unidimensionnelles.^{372, 373}

Les contre-ions (ClO_4^- , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , BF_4^- , etc.) et l'état d'oxydation du cation métallique influencent également l'autoassemblage du polymère de coordination et les interactions électrostatiques qui y découlent. L'ajustement de ces paramètres permet de contrôler l'architecture du matériau, offrant une flexibilité dans la conception, ainsi que des propriétés adaptées à des applications spécifiques.³⁷⁴

La stabilité thermique est aussi un critère de sélection essentiel pour les centres métalliques. Les cations métalliques, comme le zirconium, confèrent aux matériaux développés une stabilité thermique remarquable. On peut citer comme exemple les MOFs UIO-66³⁷⁵ et UIO-67³⁷⁶, qui sont stables jusqu'à 540 °C.

Dans le cadre de cette thèse, on vise à synthétiser des polymères de coordination avec des propriétés photoactives, capables d'absorber la lumière (en particulier la lumière solaire), de jouer le rôle de plateforme catalytique et d'initier des réactions photocatalytiques, plus précisément la réduction de CO_2 et la production de dihydrogène.

En se basant sur les critères cités précédemment, notre choix s'est orienté vers les ions métalliques du bloc *d*, tels que (cobalt(II), nickel(II), cuivre(II), zinc(II)). Ces ions métalliques ont été largement exploités pour la conception et la synthèse des matériaux métallo-organiques.^{176, 377-380} Leur présence confère aux matériaux développés des propriétés attrayantes, leur rendant des candidats promoteurs pour une panoplie d'applications, telles que la catalyse, la photocatalyse, le magnétisme, la détection, l'adsorption de CO_2 .^{176, 270, 381-391}

De plus, la disponibilité des orbitales *d* (vides ou partiellement remplies) des métaux de transition (Co(II), Ni(II), Cu(II)) facilite la formation de liaisons de coordination stables avec les ligands pyridyles, permettant ainsi la réduction réversible du centre métallique et le transfert d'électrons indispensables pour initier des photocatalytiques.

Les ions métalliques du bloc *d* sont aussi reconnus pour leur capacité à activer la molécule de CO_2 et à former des espèces intermédiaires ($\text{CO}_2^{\delta-}$) dans le cas de la photocatalyse hétérogène.^{286, 287} Le Zn(II), bien qu'ayant une sous-couche *d* complète, contribue par sa stabilité structurale et sa faible toxicité, ce qui le rend idéal pour la conception de plateformes hybrides.^{391, 392}

Toutefois, les catalyseurs à base de métaux nobles, comme l'iridium ou la platine (métaux de deuxième et troisième rang),³⁹³⁻³⁹⁵ ont été largement utilisés en photocatalyse en raison de leurs excellentes propriétés photophysiques. Les métaux de premier rang comme les métaux du bloc *d*, présentent plusieurs avantages, tels qu'ils sont plus abondants, moins coûteux et moins toxiques.

Néanmoins, leurs performances photocatalytiques restent limitées. Les chercheurs travaillent activement pour trouver des stratégies afin d'améliorer leur efficacité.^{260, 396}

1.19 Références

- (1) Cook, M. Trends in global energy supply and demand. In *Developments in Petroleum Science*, Vol. 71; Elsevier, 2021; pp 15-42.
- (2) Heidari, H.; Akbari, M.; Souhankar, A.; Hafezi, R. Review of global energy trends towards 2040 and recommendations for Iran oil and gas sector. *International Journal of Environmental Science and Technology* **2022**, 19 (8), 8007-8018.
- (3) Grenon, M. Global energy resources.[Review, emphasizing fossil fuels]. *Annu. Rev. Energy;(United States)* **1977**, 2.
- (4) Carbonnier, G.; Grinevald, J. *Energie et développement*; Institut de hautes études internationales et du développement, 2011.
- (5) Masseron, J.; George, J. Energy research and development, towards which solutions for 2020-2060?; Recherche-développement de l'énergie, vers quelles solutions pour 2020-2060? *Petrole et Techniques* **1998**.
- (6) Arutyunov, V. S.; Lisichkin, G. V. Energy resources of the 21st century: problems and forecasts. Can renewable energy sources replace fossil fuels. *Russian Chemical Reviews* **2017**, 86 (8), 777.
- (7) North, M.; Styring, P. Perspectives and visions on CO₂ capture and utilisation. *Faraday Discussions* **2015**, 183, 489-502.
- (8) Landrieu, G. Les impacts des énergies fossiles sur l'environnement. In 5. *Entretiens de la Villette" L'énergie: un concept des usages des enjeux"*, 1994.
- (9) Lecomte, F.; Broutin, P.; Lebas, E. *Le captage du CO₂: Des technologies pour réduire les émissions de gaz à effet de serre*; Editions Technip, 2009.
- (10) Decroocq, D. Économies d'énergie et émission de CO₂ dans le traitement-utilisation des hydrocarbures. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science* **2001**, 333 (12), 797-810.
- (11) Pataki, D. E.; Emmi, P.; Forster, C.; Mills, J.; Pardyjak, E. R.; Peterson, T.; Thompson, J.; Dudley-Murphy, E. An integrated approach to improving fossil fuel emissions scenarios with urban ecosystem studies. *Ecological complexity* **2009**, 6 (1), 1-14.
- (12) Treut, H.; Jancovici, J.-M. *L'effet de serre: Allons-nous changer le climat?*; Flammarion, 2009.

- (13) Mitchell, J. F. The “greenhouse” effect and climate change. *Reviews of Geophysics* **1989**, 27 (1), 115-139.
- (14) Taylor, F. The greenhouse effect and climate change. *Reports on Progress in Physics* **1991**, 54 (6), 881.
- (15) Jeffry, L.; Ong, M. Y.; Nomanbhay, S.; Mofijur, M.; Mubashir, M.; Show, P. L. Greenhouse gases utilization: A review. *Fuel* **2021**, 301, 121017.
- (16) deLlano-Paz, F.; Calvo-Silvosa, A.; Antelo, S. I.; Soares, I. The European low-carbon mix for 2030: The role of renewable energy sources in an environmentally and socially efficient approach. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2015**, 48, 49-61.
- (17) Kabeyi, M. J. B.; Olanrewaju, O. A. Sustainable energy transition for renewable and low carbon grid electricity generation and supply. *Frontiers in Energy research* **2022**, 9, 743114.
- (18) Varon, H. Le pétrole. *L'Information Géographique* **1946**, 10 (2), 63-65.
- (19) Budzianowski, W. M. Single solvents, solvent blends, and advanced solvent systems in CO₂ capture by absorption: a review. *International Journal of Global Warming* **2015**, 7 (2), 184-225.
- (20) Aschenbrenner, O.; Styring, P. Comparative study of solvent properties for carbon dioxide absorption. *Energy & Environmental Science* **2010**, 3 (8), 1106-1113.
- (21) Li, L.; Zhao, N.; Wei, W.; Sun, Y. A review of research progress on CO₂ capture, storage, and utilization in Chinese Academy of Sciences. *Fuel* **2013**, 108, 112-130.
- (22) Gao, T.; Selinger, J. L.; Rochelle, G. T. Demonstration of 99% CO₂ removal from coal flue gas by amine scrubbing. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2019**, 83, 236-244.
- (23) Adams, D. *Flue gas treatment for CO₂ capture*; IEA Clean Coal Centre London, 2010.
- (24) MacDowell, N.; Florin, N.; Buchard, A.; Hallett, J.; Galindo, A.; Jackson, G.; Adjiman, C. S.; Williams, C. K.; Shah, N.; Fennell, P. An overview of CO₂ capture technologies. *Energy & Environmental Science* **2010**, 3 (11), 1645-1669.
- (25) Ahmed, A. S.; Alsultan, M.; Sabah, A. A.; Swiegers, G. F. Carbon dioxide adsorption by a high-surface-area activated charcoal. *Journal of Composites Science* **2023**, 7 (5), 179.

- (26) Bonenfant, D.; Kharoune, M.; Niquette, P.; Mimeault, M.; Hausler, R. Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites. *Science and technology of advanced materials* **2008**, *9* (1), 013007.
- (27) Kitagawa, S.; Matsuda, R. Chemistry of coordination space of porous coordination polymers. *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, *251* (21-24), 2490-2509.
- (28) Kong, M.; Song, L.; Liao, H.; Zhang, S.; Wang, Y.; Deng, X.; Feng, W. A review on development of post-combustion CO₂ capture technologies: Performance of carbon-based, zeolites and MOFs adsorbents. *Fuel* **2024**, *371*, 132103.
- (29) Velty, A.; Corma, A. Advanced zeolite and ordered mesoporous silica-based catalysts for the conversion of CO₂ to chemicals and fuels. *Chemical Society Reviews* **2023**, *52* (5), 1773-1946.
- (30) Peng, H. Cadre organique métallique-Cadre organique covalent dans les applications de stockage d'énergie. Université de Strasbourg, 2022.
- (31) Fateeva, A. Polymères de coordination poreux (MOFs) fonctionnels: élaboration, mise en forme et activité en catalyse. Université Claude Bernard Lyon 1, 2024.
- (32) Ma, M.; Lu, X.; Guo, Y.; Wang, L.; Liang, X. Combination of metal-organic frameworks (MOFs) and covalent organic frameworks (COFs): Recent advances in synthesis and analytical applications of MOF/COF composites. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2022**, *157*, 116741.
- (33) Freund, R.; Zaremba, O.; Arnauts, G.; Ameloot, R.; Skorupskii, G.; Dincă, M.; Bavykina, A.; Gascon, J.; Ejsmont, A.; Goscianska, J. The current status of MOF and COF applications. *Angewandte Chemie International Edition* **2021**, *60* (45), 23975-24001.
- (34) Smil, V. World history and energy. *Encyclopedia of energy* **2004**, *6*, 549-561.
- (35) Abas, N.; Kalair, A.; Khan, N. Review of fossil fuels and future energy technologies. *Futures* **2015**, *69*, 31-49.
- (36) Armaroli, N.; Balzani, V. The legacy of fossil fuels. *Chemistry—An Asian Journal* **2011**, *6* (3), 768-784.
- (37) Zou, C.; Zhao, Q.; Zhang, G.; Xiong, B. Energy revolution: From a fossil energy era to a new energy era. *Natural Gas Industry B* **2016**, *3* (1), 1-11.
- (38) Smil, V. *Energy and civilization: a history*; MIT press, 2017.

- (39) Louis, M.; Tissot, B. Influence de la température et de la pression sur la formation des hydrocarbures dans les argiles à kérogène. In *World Petroleum Congress*, 1967; WPC: pp WPC-12105.
- (40) Kozlova, E.; Fadeeva, N.; Kalmykov, G.; Balushkina, N.; Pronina, N.; Poludetkina, E.; Kostenko, O.; Yurchenko, A. Y.; Borisov, R.; Bychkov, A. Y. Geochemical technique of organic matter research in deposits enriched in kerogen (the Bazhenov Formation, West Siberia). *Moscow University Geology Bulletin* **2015**, *70*, 409-418.
- (41) écologique, M. d. l. T. *Chiffres clés de l'énergie – Édition numérique 2021*. 2021. <https://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/edition-numerique/chiffres-cles-energie-2021/credits> (accessed 02-2025).
- (42) Fettweis, G.; Zimmermann, E. ICT energy consumption-trends and challenges. In *Proceedings of the 11th international symposium on wireless personal multimedia communications*, 2008; (Lapland Finland: Vol. 2, p 6.
- (43) Inumaru, J.; Hasegawa, T.; Shirai, H.; Nishida, H.; Noda, N.; Ohya, S. Fossil fuels combustion and environmental issues. In *Advances in power boilers*, Elsevier, 2021; pp 1-56.
- (44) Boisson de Chazournes, L. La Convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques. In *Le droit international face à l'éthique et à la politique de l'environnement*, Rens, I. Ed.; Stratégies énergétiques, biosphère et société, Georg, 1996; pp 135-141.
- (45) Tuddenham, M.; Mazin, V.; Robert, C.; Cozette, L. 6e rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat (Giec). **2022**.
- (46) Abdelhady, A. Le système mondial de surveillance de l'environnement. *Revue juridique de l'Environnement* **1982**, *7* (1), 18-37.
- (47) Beaudoin, S.; Simard, P.; Chaloux, A. La 27e Conférence des Parties de la Convention-cadre des Nations unies sur les changements climatiques: un bilan critique. *Canadian Journal of Political Science/Revue canadienne de science politique* **2023**, *56* (2), 474-482.
- (48) Bustinza, R.; Campagna, C.; Marchal, J.; Bour, B.; Budei, B. C.; Nininahazwe, F.; Armellin, C.; Varin, M. Rapport méthodologique. **2022**.

- (49) Seguin, B.; Soussana, J.-F. Emissions de gaz à effet de serre et changement climatique: causes et conséquences observées pour l'agriculture et l'élevage. *Le Courrier de l'environnement de l'INRA* **2008**, 55 (55), 79-91.
- (50) Maljean-Dubois, S. La mise en route du Protocole de Kyoto à la Convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques. *Annuaire français de droit international* **2005**, 51 (1), 433-463.
- (51) Gilfillan, D.; Marland, G. CDIAC-FF: global and national CO₂ emissions from fossil fuel combustion and cement manufacture: 1751–2017, *Earth Syst. Sci. Data*, 13, 1667–1680. 2021.
- (52) Jeffries, H.; Stanisstreet, M.; Boyes, E. Knowledge about the 'Greenhouse Effect': have college students improved? *Research in Science & Technological Education* **2001**, 19 (2), 205-221.
- (53) Kweku, D. W.; Bismark, O.; Maxwell, A.; Desmond, K. A.; Danso, K. B.; Oti-Mensah, E. A.; Quachie, A. T.; Adormaa, B. B. Greenhouse effect: greenhouse gases and their impact on global warming. *Journal of Scientific research and reports* **2018**, 17 (6), 1-9.
- (54) Vitry-sur-Seine, V. d. *Climat - Air - Énergie*. 2025. <https://www.vitry94.fr/1312/services/climat-air-energie.htm> (accessed 2025 22-03).
- (55) Petroleum, B. B. *BP Statistical Review of World Energy 2021*; 2021. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2021-full-report.pdf> (accessed 02-2025).
- (56) Energy, B. Renewable energy sources. *Ergon Energy* **2015**, 1-10.
- (57) Blazquez, J.; Fuentes-Bracamontes, R.; Bollino, C. A.; Nezamuddin, N. The renewable energy policy Paradox. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, 82, 1-5.
- (58) Lewis, N. S. Introduction: solar energy conversion. *Chemical Reviews* **2015**, 115 (23), 12631-12632.
- (59) Kabir, E.; Kumar, P.; Kumar, S.; Adelodun, A. A.; Kim, K.-H. Solar energy: Potential and future prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2018**, 82, 894-900.
- (60) Gross, R.; Leach, M.; Bauen, A. Progress in renewable energy. *Environment international* **2003**, 29 (1), 105-122.

- (61) Truitt, A.; Mahmoodi, S. N. A review on active wind energy harvesting designs. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing* **2013**, *14*, 1667-1675.
- (62) Vuataz, F.-D. Geothermal energy; L'énergie géothermique. Un grand potentiel et de nombreuses applications. *Bulletin/Electrosuisse (SEV, Verband fuer Elektro-, Energie- und Informationstechnik), VSE/AES (Verband Schweizerischer Elektrizitaetsunternehmen)* **2005**, *15*.
- (63) Bakis, R. The current status and future opportunities of hydroelectricity. *Energy Sources, Part B* **2007**, *2* (3), 259-266.
- (64) Pérez-Vigueras, M.; Sotelo-Boyás, R.; de Guadalupe González-Huerta, R.; Bañuelos-Ruedas, F. Feasibility analysis of green hydrogen production from oceanic energy. *Heliyon* **2023**, *9* (9).
- (65) européenne, C. d. c. *Énergies renouvelables : rapport spécial 5*. 2018. <https://op.europa.eu/webpub/eca/special-reports/renewable-energy-5-2018/fr/> (accessed 2025 22-03).
- (66) Kovač, A.; Paranos, M.; Marciuš, D. Hydrogen in energy transition: A review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2021**, *46* (16), 10016-10035.
- (67) Hwang, H. T.; Varma, A. Hydrogen storage for fuel cell vehicles. *Current Opinion in Chemical Engineering* **2014**, *5*, 42-48.
- (68) Shadidi, B.; Najafi, G.; Yusaf, T. A review of hydrogen as a fuel in internal combustion engines. *Energies* **2021**, *14* (19), 6209.
- (69) Wallace, J.; Ward, C. Hydrogen as a fuel. *International Journal of Hydrogen Energy* **1983**, *8* (4), 255-268.
- (70) Saha, P.; Akash, F. A.; Shovon, S. M.; Monir, M. U.; Ahmed, M. T.; Khan, M. F. H.; Sarkar, S. M.; Islam, M. K.; Hasan, M. M.; Vo, D.-V. N. Grey, blue, and green hydrogen: A comprehensive review of production methods and prospects for zero-emission energy. *International Journal of Green Energy* **2024**, *21* (6), 1383-1397.
- (71) Hermesmann, M.; Müller, T. E. Green, turquoise, blue, or grey? Environmentally friendly hydrogen production in transforming energy systems. *Progress in Energy and Combustion Science* **2022**, *90*, 100996.

- (72) Atilhan, S.; Park, S.; El-Halwagi, M. M.; Atilhan, M.; Moore, M.; Nielsen, R. B. Green hydrogen as an alternative fuel for the shipping industry. *Current Opinion in Chemical Engineering* **2021**, *31*, 100668.
- (73) Panchenko, V.; Daus, Y. V.; Kovalev, A.; Yudaev, I.; Litti, Y. V. Prospects for the production of green hydrogen: Review of countries with high potential. *International Journal of Hydrogen Energy* **2023**, *48* (12), 4551-4571.
- (74) Aratubo. L'hydrogène : l'élément clé de la décarbonisation. 2023; Vol. 2025.
- (75) Farret, R.; Gombert, P. Les principales techniques de captage du CO₂: opportunités et difficultés. *Géologues* **2018**, *196*, 76-80.
- (76) Durand, B. Captage et stockage du gaz carbonique (CSC). *The International Nuclear Information System* **2011**.
- (77) Wang, M.; Lawal, A.; Stephenson, P.; Sidders, J.; Ramshaw, C. Post-combustion CO₂ capture with chemical absorption: A state-of-the-art review. *Chemical engineering research and design* **2011**, *89* (9), 1609-1624.
- (78) Jansen, D.; Gazzani, M.; Manzolini, G.; van Dijk, E.; Carbo, M. Pre-combustion CO₂ capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2015**, *40*, 167-187.
- (79) Perrin, N.; Dubettier, R.; Lockwood, F.; Tranier, J.-P.; Bourhy-Weber, C.; Terrien, P. Oxycombustion for coal power plants: Advantages, solutions and projects. *Applied Thermal Engineering* **2015**, *74*, 75-82.
- (80) Kanniche, M.; Gros-Bonnivard, R.; Jaud, P.; Valle-Marcos, J.; Amann, J.-M.; Bouallou, C. Pre-combustion, post-combustion and oxy-combustion in thermal power plant for CO₂ capture. *Applied Thermal Engineering* **2010**, *30* (1), 53-62.
- (81) Mangane, P. O. Caractérisation des changements dans les propriétés de réservoir carbonaté induits par une modification dans la structure des pores lors d'une injection de CO₂: application au stockage géologique du CO₂. Université Montpellier 2, 2013.
- (82) Jean-Baptiste, P.; Ducroux, R. Potentiel des méthodes de séparation et stockage du CO₂ dans la lutte contre l'effet de serre. *Comptes Rendus Geoscience* **2003**, *335* (6-7), 611-625.
- (83) Ban, Z. H.; Keong, L. K.; Mohd Shariff, A. Physical absorption of CO₂ capture: a review. *Advanced Materials Research* **2014**, *917*, 134-143.

- (84) De Guido, G. Cryogenic CO₂ capture from oxy-combustion flue gas by a hybrid distillation+ physical absorption process. *Chemical Engineering Research and Design* **2023**, *199*, 639-658.
- (85) Luis, P. Use of monoethanolamine (MEA) for CO₂ capture in a global scenario: Consequences and alternatives. *Desalination* **2016**, *380*, 93-99.
- (86) de Ávila, S. G.; Logli, M. A.; Silva, L. C. C.; Fantini, M. C.; Matos, J. R. Incorporation of monoethanolamine (MEA), diethanolamine (DEA) and methyldiethanolamine (MDEA) in mesoporous silica: An alternative to CO₂ capture. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2016**, *4* (4), 4514-4524.
- (87) Yu, C.-H.; Cheng, H.-H.; Tan, C.-S. CO₂ capture by alkanolamine solutions containing diethylenetriamine and piperazine in a rotating packed bed. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2012**, *9*, 136-147.
- (88) Ramzan, N.; Rizwan, M.; Zaman, M.; Adnan, M.; Ullah, A.; Gungor, A.; Shakeel, U.; Haq, A. u. Pre - combustion carbon dioxide capture: A thermo - economic comparison for dual - stage Selexol process and combined Sulfinol - Selexol process. *International Journal of Energy Research* **2022**, *46* (15), 23775-23795.
- (89) Pakzad, P.; Mofarahi, M.; Izadpanah, A. A.; Afkhamipour, M.; Lee, C.-H. An experimental and modeling study of CO₂ solubility in a 2-amino-2-methyl-1-propanol (AMP)+ N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) solution. *Chemical Engineering Science* **2018**, *175*, 365-376.
- (90) Wu, X.; Yu, Y.; Qin, Z.; Zhang, Z. The advances of post-combustion CO₂ capture with chemical solvents: review and guidelines. *Energy Procedia* **2014**, *63*, 1339-1346.
- (91) Ooi, Z. L.; Tan, P. Y.; Tan, L. S.; Yeap, S. P. Amine-based solvent for CO₂ absorption and its impact on carbon steel corrosion: A perspective review. *Chinese Journal of Chemical Engineering* **2020**, *28* (5), 1357-1367.
- (92) Yu, C.-H.; Huang, C.-H.; Tan, C.-S. A review of CO₂ capture by absorption and adsorption. *Aerosol and air quality research* **2012**, *12* (5), 745-769.
- (93) Mahi, M. R. Captage du CO₂ par des amines en milieu aqueux et non aqueux (solvant eutectique profond). Université de Lyon; Université Abou Bekr Belkaid (Tlemcen, Algérie), 2019.

- (94) Nicolas, C.-H. Captage du CO₂ par procédé membranaire: application au transport routier. Université Claude Bernard-Lyon I, 2011.
- (95) Berstad, D.; Anantharaman, R.; Neksa, P. Low-temperature CO₂ capture technologies—Applications and potential. *International Journal of Refrigeration* **2013**, *36* (5), 1403-1416.
- (96) Králik, M. Adsorption, chemisorption, and catalysis. *Chemical Papers* **2014**, *68* (12), 1625-1638.
- (97) Khelifa, A.; Hasnaoui, A.; Derriche, Z.; Bengueddach, A. Adsorption de CO₂ par des zeolithes X échangees par des cations bivalents. In *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 2001; Elsevier: Vol. 26, pp 55-66.
- (98) Soubeyrand, E. Adsorption et séparation de gaz en mode dynamique sur des matériaux hybrides. Aix-Marseille, 2012.
- (99) Vinayakumar, K.; Palliyarayil, A.; Kumar, N. S.; Sil, S. Processing of aerogels and their applications toward CO₂ adsorption and electrochemical reduction: a review. *Environmental Science and Pollution Research* **2022**, *29* (32), 47942-47968.
- (100) Bruch, L. Theory of physisorption interactions. *Surface Science* **1983**, *125* (1), 194-217.
- (101) Liu, Y.; Wilcox, J. CO₂ adsorption on carbon models of organic constituents of gas shale and coal. *Environmental science & technology* **2011**, *45* (2), 809-814.
- (102) Berger, A. H.; Bhowan, A. S. Comparing physisorption and chemisorption solid sorbents for use separating CO₂ from flue gas using temperature swing adsorption. *Energy Procedia* **2011**, *4*, 562-567.
- (103) Khraisheh, M.; Mukherjee, S.; Kumar, A.; Al Momani, F.; Walker, G.; Zaworotko, M. J. An overview on trace CO₂ removal by advanced physisorbent materials. *Journal of environmental management* **2020**, *255*, 109874.
- (104) Wang, S.-G.; Cao, D.-B.; Li, Y.-W.; Wang, J.; Jiao, H. Chemisorption of CO₂ on nickel surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B* **2005**, *109* (40), 18956-18963.
- (105) Hahn, M. W.; Jelic, J.; Berger, E.; Reuter, K.; Jentys, A.; Lercher, J. A. Role of amine functionality for CO₂ chemisorption on silica. *The Journal of Physical Chemistry B* **2016**, *120* (8), 1988-1995.

- (106) Duan, X.; Song, G.; Lu, G.; Wang, Y.; Sun, J.; Chen, A.; Xie, X. Chemisorption and regeneration of amine-based CO₂ sorbents in direct air capture. *Materials Today Sustainability* **2023**, *23*, 100453.
- (107) Mohammad-Khah, A.; Ansari, R. Activated charcoal: preparation, characterization and applications: a review article. *Int J Chem Tech Res* **2009**, *1* (4), 859-864.
- (108) Asefa, T.; Tao, Z. Mesoporous silica and organosilica materials—Review of their synthesis and organic functionalization. *Canadian Journal of Chemistry* **2012**, *90* (12), 1015-1031.
- (109) Bahmanzadegan, F.; Ghaemi, A. Modification and functionalization of zeolites to improve the efficiency of CO₂ adsorption: A review. *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* **2024**, *9*, 100564.
- (110) Batten, S. R.; Neville, S. M.; Turner, D. R. *Coordination polymers: design, analysis and application*; Royal Society of Chemistry, 2008.
- (111) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. i. Functional porous coordination polymers. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43* (18), 2334-2375.
- (112) Ghanbari, T.; Abnisa, F.; Daud, W. M. A. W. A review on production of metal organic frameworks (MOF) for CO₂ adsorption. *Science of The Total Environment* **2020**, *707*, 135090.
- (113) Raganati, F.; Miccio, F.; Ammendola, P. Adsorption of carbon dioxide for post-combustion capture: a review. *energy & fuels* **2021**, *35* (16), 12845-12868.
- (114) Muttakin, M.; Mitra, S.; Thu, K.; Ito, K.; Saha, B. B. Theoretical framework to evaluate minimum desorption temperature for IUPAC classified adsorption isotherms. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2018**, *122*, 795-805.
- (115) Xu, C.; Hedin, N. Microporous adsorbents for CO₂ capture—a case for microporous polymers? *Materials Today* **2014**, *17* (8), 397-403.
- (116) Suib, S. L. A review of recent developments of mesoporous materials. *The Chemical Record* **2017**, *17* (12), 1169-1183.
- (117) Siegelman, R. L.; Kim, E. J.; Long, J. R. Porous materials for carbon dioxide separations. *Nature materials* **2021**, *20* (8), 1060-1072.
- (118) Chuah, C. Y.; Laziz, A. M. Recent progress in synthesis and application of activated carbon for CO₂ capture. *C* **2022**, *8* (2), 29.

- (119) De la Torre Chauvin, E. H. Préparation de charbon actif à partir de coques de noix de palmier à huile pour la récupération d'or et le traitement d'effluents cyanurés. UCL-Université Catholique de Louvain, 2015.
- (120) Jacobsen, E. K. Water filtration. *Journal of Chemical Education* **2004**, *81* (2), 224A.
- (121) Iqbal, M. J.; Ashiq, M. N. Adsorption of dyes from aqueous solutions on activated charcoal. *Journal of hazardous materials* **2007**, *139* (1), 57-66.
- (122) Guo, B.; Chang, L.; Xie, K. Adsorption of carbon dioxide on activated carbon. *Journal of Natural Gas Chemistry* **2006**, *15* (3), 223-229.
- (123) Doyle, G. J.; Bekowies, P. J.; Winer, A. M.; Pitts, J. N. Charcoal-adsorption air purification system for chamber studies investigating atmospheric photochemistry. *Environmental Science & Technology* **1977**, *11* (1), 45-51.
- (124) Alkhatib, A. J.; Al Zailaey, K. Medical and environmental applications of activated charcoal. *European Scientific Journal* **2015**, *11* (3).
- (125) Heidarinejad, Z.; Dehghani, M. H.; Heidari, M.; Javedan, G.; Ali, I.; Sillanpää, M. Methods for preparation and activation of activated carbon: a review. *Environmental Chemistry Letters* **2020**, *18*, 393-415.
- (126) Li, G.; Iakunkov, A.; Boulanger, N.; Lazar, O. A.; Enachescu, M.; Grimm, A.; Talyzin, A. V. Activated carbons with extremely high surface area produced from cones, bark and wood using the same procedure. *RSC advances* **2023**, *13* (21), 14543-14553.
- (127) Rodriguez-Reinoso, F.; Molina-Sabio, M. Textural and chemical characterization of microporous carbons. *Advances in colloid and interface science* **1998**, *76*, 271-294.
- (128) Mehmood, A.; Ghafar, H.; Yaqoob, S.; Gohar, U. F.; Ahmad, B. Mesoporous silica nanoparticles: a review. *J. Dev. Drugs* **2017**, *6* (02), 100174.
- (129) Narayan, R.; Nayak, U. Y.; Raichur, A. M.; Garg, S. Mesoporous silica nanoparticles: A comprehensive review on synthesis and recent advances. *Pharmaceutics* **2018**, *10* (3), 118.
- (130) Huo, Q.; Margolese, D. I.; Stucky, G. D. Surfactant control of phases in the synthesis of mesoporous silica-based materials. *Chemistry of Materials* **1996**, *8* (5), 1147-1160.
- (131) Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W.; McCullen, S. B. A new family of

mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114* (27), 10834-10843.

(132) Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120* (24), 6024-6036.

(133) Hensen, R. E. *A study of the academic success of transfer students to Michigan State University from selected Michigan community colleges*; Michigan State University, 1970.

(134) Bagshaw, S. A.; Pinnavaia, T. J. Mesoporous alumina molecular sieves. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1996**, *35* (10), 1102-1105.

(135) Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Fröba, M. Silica - based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45* (20), 3216-3251.

(136) Pérez-Botella, E.; Valencia, S.; Rey, F. Zeolites in adsorption processes: State of the art and future prospects. *Chemical reviews* **2022**, *122* (24), 17647-17695.

(137) Cronstedt, A. F. *Rön och beskrifning om en obekant bärg art, som kallas Zeolites*; 1756.

(138) Loewenstein, W. The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates. *American Mineralogist: Journal of Earth and Planetary Materials* **1954**, *39* (1-2), 92-96.

(139) Flanigen, E. M. Molecular sieve zeolite technology-the first twenty-five years. *Pure and Applied Chemistry Fifth* **1980**, *52* (9), 2191-2211.

(140) Kulprathipanja, S. *Zeolites in industrial separation and catalysis*; John Wiley & Sons, 2010.

(141) Itoi, H.; Hirade, R.; Matsuoka, C.; Kasai, Y.; Morishita, K.; Gotoh, Y.; Iwata, H.; Ohzawa, Y. Facile synthesis of high surface area zeolite-templated carbon from sugars and propylene. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2022**, *10* (33), 10827-10838.

(142) Rhodes, C. J. Properties and applications of zeolites. *Science progress* **2010**, *93* (3), 223-284.

(143) Frising, T.; Leflaive, P. Extraframework cation distributions in X and Y faujasite zeolites: A review. *Microporous and Mesoporous materials* **2008**, *114* (1-3), 27-63.

- (144) Lu, C.; Bai, H.; Wu, B.; Su, F.; Hwang, J. F. Comparative study of CO₂ capture by carbon nanotubes, activated carbons, and zeolites. *Energy & Fuels* **2008**, *22* (5), 3050-3056.
- (145) Lai, J. Y.; Ngu, L. H.; Hashim, S. S. A review of CO₂ adsorbents performance for different carbon capture technology processes conditions. *Greenhouse Gases: Science and Technology* **2021**, *11* (5), 1076-1117.
- (146) Kim, K.; Kim, S.; Talapaneni, S. N.; Buyukcakir, O.; Almutawa, A. M. I.; Polychronopoulou, K.; Coskun, A. Transition metal complex directed synthesis of porous cationic polymers for efficient CO₂ capture and conversion. *Polymer* **2017**, *126*, 296-302.
- (147) Farha, O. K.; Eryazici, I.; Jeong, N. C.; Hauser, B. G.; Wilmer, C. E.; Sarjeant, A. A.; Snurr, R. Q.; Nguyen, S. T.; Yazaydin, A. O. z. r.; Hupp, J. T. Metal-organic framework materials with ultrahigh surface areas: is the sky the limit? *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (36), 15016-15021.
- (148) Wang, K.; Zhang, S.; Wang, R.; He, Z.; Chen, H.; Ho, S.-H. Rational design of recyclable metal-organic frameworks-based materials for water purification: An opportunity for practical application. *Science of The Total Environment* **2023**, *892*, 164345.
- (149) Singh, G.; Lee, J.; Karakoti, A.; Bahadur, R.; Yi, J.; Zhao, D.; AlBahily, K.; Vinu, A. Emerging trends in porous materials for CO₂ capture and conversion. *Chemical Society Reviews* **2020**, *49* (13), 4360-4404.
- (150) Pires, J. C.; Martins, F. G.; Alvim-Ferraz, M. C.; Simões, M. Recent developments on carbon capture and storage: An overview. *Chemical engineering research and design* **2011**, *89* (9), 1446-1460.
- (151) Berardi, S.; Drouet, S.; Francàs, L.; Gimbert-Suriñach, C.; Guttentag, M.; Richmond, C.; Stoll, T.; Llobet, A. Molecular artificial photosynthesis. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (22), 7501-7519.
- (152) Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L. Solar fuels via artificial photosynthesis. *Accounts of chemical research* **2009**, *42* (12), 1890-1898.
- (153) Meyer, T. J. Chemical approaches to artificial photosynthesis. *Accounts of Chemical Research* **1989**, *22* (5), 163-170.

- (154) Osterloh, F. E. Photocatalysis versus photosynthesis: a sensitivity analysis of devices for solar energy conversion and chemical transformations. *ACS Energy Letters* **2017**, 2 (2), 445-453.
- (155) Wasielewski, M. R. Photoinduced electron transfer in supramolecular systems for artificial photosynthesis. *Chemical reviews* **1992**, 92 (3), 435-461.
- (156) Ma, J.; Sun, N.; Zhang, X.; Zhao, N.; Xiao, F.; Wei, W.; Sun, Y. A short review of catalysis for CO₂ conversion. *Catalysis Today* **2009**, 148 (3-4), 221-231.
- (157) Zhang, B.; Sun, L. Artificial photosynthesis: opportunities and challenges of molecular catalysts. *Chemical Society Reviews* **2019**, 48 (7), 2216-2264.
- (158) Balzani, V.; Credi, A.; Venturi, M. Photochemical conversion of solar energy. *ChemSusChem: Chemistry & Sustainability Energy & Materials* **2008**, 1 (1 - 2), 26-58.
- (159) Beller, J.-N.; Beller, M. Spiers memorial lecture artificial photosynthesis: an introduction. *Faraday Discussions* **2019**, 215, 9-14.
- (160) Komissarov, G. G. A new concept of photosynthesis. In *The Chemistry and Physics of Engineering Materials*, Apple Academic Press, 2018; pp 209-240.
- (161) Hodges, J. D. Patterns of photosynthesis under natural environmental conditions. *Ecology* **1967**, 48 (2), 234-242.
- (162) Hall, D. O.; Rao, K. *Photosynthesis*; Cambridge University Press, 1999.
- (163) Barber, J. Biological solar energy. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2007**, 365 (1853), 1007-1023.
- (164) Calvin, M.; Benson, A. A. The path of carbon in photosynthesis. *Science* **1948**, 107 (2784), 476-480.
- (165) Biel, K.; Fomina, I. Benson-Bassham-Calvin cycle contribution to the organic life on our planet. *Photosynthetica* **2015**, 53, 161-167.
- (166) Calvin, M. The Path of Carbon in Photosynthesis: The carbon cycle is a tool for exploring chemical biodynamics and the mechanism of quantum conversion. *Science* **1962**, 135 (3507), 879-889.
- (167) Heineke, D.; Scheibe, R. Photosynthesis: the Calvin cycle. *eLS* **2009**.
- (168) University, M. *Photosystems & Photosynthesis*. <https://www.studocu.com/en-au/document/monash-university/biology-i/photosystems-photosynthesis/1946845> (accessed 2025 12 avril).

- (169) Farineau, J.; Morot-Gaudry, J.-F. La photosynthèse: processus physiques, moléculaires et physiologiques. **2018**.
- (170) Lofficial, D. Photosynthèse artificielle: élaboration de matériaux composites pour la valorisation de CO₂ par photocatalyse. Université Claude Bernard-Lyon I, 2015.
- (171) Beltran, H.; Perez, E.; Aparicio, N.; Rodriguez, P. Daily solar energy estimation for minimizing energy storage requirements in PV power plants. *IEEE transactions on sustainable energy* **2012**, 4 (2), 474-481.
- (172) MacKay, D. J. Solar energy in the context of energy use, energy transportation and energy storage. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2013**, 371 (1996), 20110431.
- (173) Davis, U. *How Is Solar Power Generated?* 2021. <https://www.ucdavis.edu/climate/definitions/how-is-solar-power-generated> (accessed 2025 15-04).
- (174) Dessus, B.; Devin, B.; Pharabod, F. World potential of renewable energies. **1991**.
- (175) Chandler, D. L. *Shining brightly*. 2011. <https://news.mit.edu/2011/energy-scale-part3-1026> (accessed).
- (176) Dalle, K. E.; Warnan, J.; Leung, J. J.; Reuillard, B.; Karmel, I. S.; Reisner, E. Electro- and solar-driven fuel synthesis with first row transition metal complexes. *Chemical reviews* **2019**, 119 (4), 2752-2875.
- (177) Segev, G.; Kibsgaard, J.; Hahn, C.; Xu, Z. J.; Deutsch, T. G.; Xiang, C.; Zhang, J. Z.; Hammarström, L.; Nocera, D. G.; Weber, A. Z. The 2022 solar fuels roadmap. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2022**, 55 (32), 323003.
- (178) Dogutan, D. K.; Nocera, D. G. Artificial photosynthesis at efficiencies greatly exceeding that of natural photosynthesis. *Accounts of chemical research* **2019**, 52 (11), 3143-3148.
- (179) Faunce, T. Does the world need a global project on artificial photosynthesis? The Royal Society: 2015; Vol. 5, p 20150029.
- (180) Hagfeldt, A.; Boschloo, G.; Sun, L.; Kloo, L.; Pettersson, H. Dye-sensitized solar cells. *Chemical reviews* **2010**, 110 (11), 6595-6663.

- (181) Ru Ng, A. Y.; Boruah, B.; Chin, K. F.; Modak, J. M.; Soo, H. S. Photoelectrochemical cells for artificial photosynthesis: alternatives to water oxidation. *ChemNanoMat* **2020**, *6* (2), 185-203.
- (182) Collomb, M.-N.; Fortage, J. Photoélectrochimie, photocatalyse et énergie. *L'Act. Chim* **2015**, 400-401.
- (183) Ager, J. W.; Shaner, M. R.; Walczak, K. A.; Sharp, I. D.; Ardo, S. Experimental demonstrations of spontaneous, solar-driven photoelectrochemical water splitting. *Energy & Environmental Science* **2015**, *8* (10), 2811-2824.
- (184) Ashford, D. L.; Gish, M. K.; Vannucci, A. K.; Brennaman, M. K.; Templeton, J. L.; Papanikolas, J. M.; Meyer, T. J. Molecular chromophore–catalyst assemblies for solar fuel applications. *Chemical reviews* **2015**, *115* (23), 13006-13049.
- (185) Sivula, K.; Le Formal, F.; Grätzel, M. Solar water splitting: progress using hematite (α -Fe₂O₃) photoelectrodes. *ChemSusChem* **2011**, *4* (4), 432-449.
- (186) Kalanur, S. S.; Duy, L. T.; Seo, H. Recent progress in photoelectrochemical water splitting activity of WO₃ photoanodes. *Topics in Catalysis* **2018**, *61*, 1043-1076.
- (187) Gibson, E. A. Dye-sensitized photocathodes for H₂ evolution. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46* (20), 6194-6209.
- (188) Wick, R.; Tilley, S. D. Photovoltaic and photoelectrochemical solar energy conversion with Cu₂O. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119* (47), 26243-26257.
- (189) Horowitz, G.; Bourrassé, A. Cellules photo-électrochimiques à électrodes semiconductrices pour la conversion et le stockage de l'énergie solaire. *Revue de Physique Appliquée* **1980**, *15* (3), 463-476.
- (190) Zhang, B.; Daniel, Q.; Cheng, M.; Fan, L.; Sun, L. Temperature dependence of electrocatalytic water oxidation: a triple device model with a photothermal collector and photovoltaic cell coupled to an electrolyzer. *Faraday discussions* **2017**, *198*, 169-179.
- (191) Kim, J. H.; Hansora, D.; Sharma, P.; Jang, J.-W.; Lee, J. S. Toward practical solar hydrogen production—an artificial photosynthetic leaf-to-farm challenge. *Chemical Society Reviews* **2019**, *48* (7), 1908-1971.

- (192) Honda, H.; Ishizaki, A.; Soma, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. Application of photocatalytic reactions caused by TiO₂ film to improve the maintenance factor of lighting systems. *Journal of the Illuminating Engineering Society* **1998**, 27 (1), 42-49.
- (193) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature* **1972**, 238 (5358), 37-38.
- (194) Roy, N.; Suzuki, N.; Terashima, C.; Fujishima, A. Recent improvements in the production of solar fuels: from CO₂ reduction to water splitting and artificial photosynthesis. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2019**, 92 (1), 178-192.
- (195) Habisreutinger, S. N.; Schmidt - Mende, L.; Stolarczyk, J. K. Photocatalytic reduction of CO₂ on TiO₂ and other semiconductors. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52 (29), 7372-7408.
- (196) Wenderich, K.; Mul, G. Methods, mechanism, and applications of photodeposition in photocatalysis: a review. *Chemical reviews* **2016**, 116 (23), 14587-14619.
- (197) Nozik, A. J. Photochemical diodes. *Applied Physics Letters* **1977**, 30 (11), 567-569.
- (198) Bard, A. J. Photoelectrochemistry and heterogeneous photo-catalysis at semiconductors. *Journal of photochemistry* **1979**, 10 (1), 59-75.
- (199) Coridan, R. H.; Nielander, A. C.; Francis, S. A.; McDowell, M. T.; Dix, V.; Chatman, S. M.; Lewis, N. S. Methods for comparing the performance of energy-conversion systems for use in solar fuels and solar electricity generation. *Energy & Environmental Science* **2015**, 8 (10), 2886-2901.
- (200) Licht, S.; Wang, B.; Mukerji, S.; Soga, T.; Umeno, M.; Tributsch, H. Over 18% solar energy conversion to generation of hydrogen fuel; theory and experiment for efficient solar water splitting. *International journal of hydrogen energy* **2001**, 26 (7), 653-659.
- (201) Grätzel, M. Photoelectrochemical cells. *nature* **2001**, 414 (6861), 338-344.
- (202) Sivula, K.; Van De Krol, R. Semiconducting materials for photoelectrochemical energy conversion. *Nature Reviews Materials* **2016**, 1 (2), 1-16.
- (203) Maeda, K.; Takata, T.; Hara, M.; Saito, N.; Inoue, Y.; Kobayashi, H.; Domen, K. GaN: ZnO solid solution as a photocatalyst for visible-light-driven overall water splitting. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127 (23), 8286-8287.

- (204) Ohtani, B. Photocatalysis by inorganic solid materials: Revisiting its definition, concepts, and experimental procedures. In *Advances in inorganic chemistry*, Vol. 63; Elsevier, 2011; pp 395-430.
- (205) Bensasson, R. V.; Land, E.; Truscott, T. G. *Excited states and free radicals in biology and medicine: contributions from flash photolysis and pulse radiolysis*; Oxford University Press, 1993.
- (206) Burrows, H. D.; Azenha, M. E.; Monteiro, C. J. Homogeneous photocatalysis. *Catalysis from theory to application*. Coimbra University Press, Coimbra **2008**.
- (207) Severance, R. C. Separation and coordination chemistry of actinides. University of South Carolina, 2012.
- (208) Ireland, J.; Wyatt, P. Acid-base properties of electronically excited states of organic molecules. In *Advances in physical organic chemistry*, Vol. 12; Elsevier, 1976; pp 131-221.
- (209) Turro, N. J. *Modern molecular photochemistry*; University science books, 1991.
- (210) Huang, Z.; Jin, L.; Feng, Y.; Peng, P.; Yi, H.; Lei, A. Iron-catalyzed oxidative radical cross-coupling/cyclization between phenols and olefins. *Angewandte Chemie* **2013**, *125* (28).
- (211) 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.
- (212) Khan, M.; Akmal, Z.; Tayyab, M.; Mansoor, S.; Zeb, A.; Ye, Z.; Zhang, J.; Wu, S.; Wang, L. MOFs materials as photocatalysts for CO₂ reduction: Progress, challenges and perspectives. *Carbon Capture Science & Technology* **2024**, *11*, 100191.
- (213) Nawaz, A.; Kuila, A.; Mishra, N. S.; Leong, K. H.; Sim, L. C.; Saravanan, P.; Jang, M. Challenges and implication of full solar spectrum-driven photocatalyst. *Reviews in Chemical Engineering* **2021**, *37* (4), 533-560.
- (214) Ameta, R.; Solanki, M. S.; Benjamin, S.; Ameta, S. C. Photocatalysis. In *Advanced oxidation processes for waste water treatment*, Elsevier, 2018; pp 135-175.
- (215) Yang, X.; Wang, D. Photocatalysis: from fundamental principles to materials and applications, *ACS Appl. Energy Mater.* **1** (2018) 6657–6693.

- (216) Nahar, S.; Zain, M.; Kadhum, A. A. H.; Hasan, H. A.; Hasan, M. R. Advances in photocatalytic CO₂ reduction with water: a review. *Materials* **2017**, *10* (6), 629.
- (217) Ibhaddon, A. O.; Fitzpatrick, P. Heterogeneous photocatalysis: recent advances and applications. *Catalysts* **2013**, *3* (1), 189-218.
- (218) Gelderman, K.; Lee, L.; Donne, S. Flat-band potential of a semiconductor: using the Mott–Schottky equation. *Journal of chemical education* **2007**, *84* (4), 685.
- (219) Makuła, P.; Pacia, M.; Macyk, W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra. ACS Publications: 2018; Vol. 9, pp 6814-6817.
- (220) Kodis, G.; Liddell, P. A.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D. Synthesis and photochemistry of a carotene–porphyrin–fullerene model photosynthetic reaction center. *Journal of physical organic chemistry* **2004**, *17* (9), 724-734.
- (221) Redmore, N. P.; Rubtsov, I. V.; Therien, M. J. Synthesis, Electronic Structure, and Electron Transfer Dynamics of (Aryl) ethynyl-Bridged Donor– Acceptor Systems. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (29), 8769-8778.
- (222) Lu, Y.; Chakraborty, S.; Miner, K.; Wilson, T.; Mukherjee, A.; Yu, Y.; Liu, J.; Marshall, N.; Champaign, U. Comprehensive inorganic chemistry II. *Ed.*; Elsevier, Amsterdam **2013**, 565-593.
- (223) Windle, C. D.; Perutz, R. N. Advances in molecular photocatalytic and electrocatalytic CO₂ reduction. *Coordination Chemistry Reviews* **2012**, *256* (21-22), 2562-2570.
- (224) Thompson, D. W.; Ito, A.; Meyer, T. J. [Ru (bpy) ₃] ²⁺* and other remarkable metal-to-ligand charge transfer (MLCT) excited states. *Pure and Applied Chemistry* **2013**, *85* (7), 1257-1305.
- (225) Krenske, D.; Abdo, S.; Van Damme, H.; Cruz, M.; Fripiat, J. Photochemical and photocatalytic properties of adsorbed organometallic compounds. 1. Luminescence quenching of tris (2, 2'-bipyridine) ruthenium (II) and chromium (III) in clay membranes. *The Journal of Physical Chemistry* **1980**, *84* (19), 2447-2457.
- (226) Ishida, H.; Tanaka, K.; Tanaka, T. Photoreduction of CO₂ in the [Ru (bpy) ₂ (CO) ₂] ²⁺/[Ru (bpy) ₃] ²⁺ or [Ru (phen) ₃] ²⁺/triethanolamine/N, N-dimethylformamide system. *Chemistry Letters* **1987**, (6), 1035-1038.

- (227) Eckenhoff, W. T.; Eisenberg, R. Molecular systems for light driven hydrogen production. *Dalton Transactions* **2012**, 41 (42), 13004-13021.
- (228) Thoi, V. S.; Sun, Y.; Long, J. R.; Chang, C. J. Complexes of earth-abundant metals for catalytic electrochemical hydrogen generation under aqueous conditions. *Chemical Society Reviews* **2013**, 42 (6), 2388-2400.
- (229) Wang, M.; Chen, L.; Sun, L. Recent progress in electrochemical hydrogen production with earth-abundant metal complexes as catalysts. *Energy & Environmental Science* **2012**, 5 (5), 6763-6778.
- (230) Artero, V.; Chavarot - Kerlidou, M.; Fontecave, M. Splitting water with cobalt. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, 50 (32), 7238-7266.
- (231) Sakai, K.; Ozawa, H. Homogeneous catalysis of platinum (II) complexes in photochemical hydrogen production from water. *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, 251 (21-24), 2753-2766.
- (232) Helm, M. L.; Stewart, M. P.; Bullock, R. M.; DuBois, M. R.; DuBois, D. L. A synthetic nickel electrocatalyst with a turnover frequency above 100,000 s⁻¹ for H₂ production. *Science* **2011**, 333 (6044), 863-866.
- (233) Yoshino, S.; Takayama, T.; Yamaguchi, Y.; Iwase, A.; Kudo, A. CO₂ reduction using water as an electron donor over heterogeneous photocatalysts aiming at artificial photosynthesis. *Accounts of chemical research* **2022**, 55 (7), 966-977.
- (234) Benson, E. E.; Kubiak, C. P.; Sathrum, A. J.; Smieja, J. M. Electrocatalytic and homogeneous approaches to conversion of CO₂ to liquid fuels. *Chemical Society Reviews* **2009**, 38 (1), 89-99.
- (235) Tamaki, Y.; Morimoto, T.; Koike, K.; Ishitani, O. Photocatalytic CO₂ reduction with high turnover frequency and selectivity of formic acid formation using Ru (II) multinuclear complexes. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2012**, 109 (39), 15673-15678.
- (236) 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.
- (237) Barber, J.; Tran, P. D. From natural to artificial photosynthesis. *Journal of The Royal Society Interface* **2013**, 10 (81), 20120984.

- (238) Xie, S.; Zhang, Q.; Liu, G.; Wang, Y. Photocatalytic and photoelectrocatalytic reduction of CO₂ using heterogeneous catalysts with controlled nanostructures. *Chemical communications* **2016**, 52 (1), 35-59.
- (239) Herrmann, J.-M. Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. RL Burwell Jr.(1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill). *Topics in catalysis* **2005**, 34, 49-65.
- (240) Bekbölet, M.; Boyacioglu, Z.; Özkaraova, B. The influence of solution matrix on the photocatalytic removal of color from natural waters. *Water Science and Technology* **1998**, 38 (6), 155-162.
- (241) Mills, A.; Belghazi, A.; Rodman, D. Bromate removal from drinking water by semiconductor photocatalysis. *Water Research* **1996**, 30 (9), 1973-1978.
- (242) Wang, B.; Shen, S.; Mao, S. S. Black TiO₂ for solar hydrogen conversion. *Journal of Materiomics* **2017**, 3 (2), 96-111.
- (243) Izumi, Y. Recent advances in the photocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels with water and/or hydrogen using solar energy and beyond. *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, 257 (1), 171-186.
- (244) Kokorin, A. I.; Bahnemann, D. *Chemical physics of nanostructured semiconductors*; CRC Press, 2003.
- (245) Nakata, K.; Fujishima, A. TiO₂ photocatalysis: Design and applications. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry Reviews* **2012**, 13 (3), 169-189.
- (246) Batzill, M. Fundamental aspects of surface engineering of transition metal oxide photocatalysts. *Energy & Environmental Science* **2011**, 4 (9), 3275-3286.
- (247) Zhang, S.; Ou, X.; Xiang, Q.; Carabineiro, S. A.; Fan, J.; Lv, K. Research progress in metal sulfides for photocatalysis: From activity to stability. *Chemosphere* **2022**, 303, 135085.
- (248) Cheng, Z.; Qi, W.; Pang, C. H.; Thomas, T.; Wu, T.; Liu, S.; Yang, M. Recent advances in transition metal nitride - based materials for photocatalytic applications. *Advanced Functional Materials* **2021**, 31 (26), 2100553.

- (249) Mai, H.; Chen, D.; Tachibana, Y.; Suzuki, H.; Abe, R.; Caruso, R. A. Developing sustainable, high-performance perovskites in photocatalysis: design strategies and applications. *Chemical Society Reviews* **2021**, *50* (24), 13692-13729.
- (250) Yuan, Y.; Guo, R.-t.; Hong, L.-f.; Ji, X.-y.; Lin, Z.-d.; Li, Z.-s.; Pan, W.-g. A review of metal oxide-based Z-scheme heterojunction photocatalysts: actualities and developments. *Materials Today Energy* **2021**, *21*, 100829.
- (251) Wang, H.; Wang, H.; Wang, Z.; Tang, L.; Zeng, G.; Xu, P.; Chen, M.; Xiong, T.; Zhou, C.; Li, X. Covalent organic framework photocatalysts: structures and applications. *Chemical Society Reviews* **2020**, *49* (12), 4135-4165.
- (252) Zhang, H.; Liu, G.; Shi, L.; Liu, H.; Wang, T.; Ye, J. Engineering coordination polymers for photocatalysis. *Nano energy* **2016**, *22*, 149-168.
- (253) Wu, Y.; Lu, L.; Feng, J.; Li, Y.; Sun, Y.; Ma, A. Design and construction of diverse structures of coordination polymers: Photocatalytic properties. *Journal of Solid State Chemistry* **2017**, *245*, 213-218.
- (254) Kuila, A.; Surib, N. A.; Mishra, N. S.; Nawaz, A.; Leong, K. H.; Sim, L. C.; Saravanan, P.; Ibrahim, S. Metal organic frameworks: a new generation coordination polymers for visible light photocatalysis. *ChemistrySelect* **2017**, *2* (21), 6163-6177.
- (255) Gisbertz, S.; Pieber, B. Heterogeneous photocatalysis in organic synthesis. *ChemPhotoChem* **2020**, *4* (7), 456-475.
- (256) Xia, T.; Lin, Y.; Li, W.; Ju, M. Photocatalytic degradation of organic pollutants by MOFs based materials: A review. *Chinese Chemical Letters* **2021**, *32* (10), 2975-2984.
- (257) Luo, T.; Gilmanova, L.; Kaskel, S. Advances of MOFs and COFs for photocatalytic CO₂ reduction, H₂ evolution and organic redox transformations. *Coordination Chemistry Reviews* **2023**, *490*, 215210.
- (258) Pandikumar, A.; Jothivenkatachalam, K. *Photocatalytic functional materials for environmental remediation*; John Wiley & Sons, 2019.
- (259) Chen, Y.; Wang, D.; Deng, X.; Li, Z. Metal–organic frameworks (MOFs) for photocatalytic CO₂ reduction. *Catalysis Science & Technology* **2017**, *7* (21), 4893-4904.
- (260) Wang, Q.; Gao, Q.; Al-Enizi, A. M.; Nafady, A.; Ma, S. Recent advances in MOF-based photocatalysis: environmental remediation under visible light. *Inorganic Chemistry Frontiers* **2020**, *7* (2), 300-339.

- (261) Dhakshinamoorthy, A.; Li, Z.; Garcia, H. Catalysis and photocatalysis by metal organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2018**, *47* (22), 8134-8172.
- (262) Bato, K. M.; Ali, E.; Hussein, S. A.; Chandra, S.; Abdulwahid, A. S.; Kareem, S. H.; Ijaz, M. F.; Omran, A. A.; Abid, M. K.; Alawadi, A. UiO-67 metal-organic frameworks with dual amino/iodo functionalization, and mixed Zr/Ce clusters: Highly selective and efficient photocatalyst for CO₂ transformation to methanol. *Journal of Molecular Structure* **2024**, *1312*, 138492.
- (263) Saadh, M. J.; Mustafa, M. A.; Altalbawy, F. M.; Kaur, M.; Sharma, R.; Juraev, N.; Ghazy, H.; Abdulwahid, A. S.; Muften, N. F.; Saud, H. R. Incorporation anthracene and Cu to NH₂-Zr-UiO-67 metal-organic framework: Introducing the simultaneous selectivity and efficiency in photocatalytic CO₂ reduction to ethanol. *Journal of Molecular Structure* **2024**, *1318*, 139329.
- (264) 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.
- (265) 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.
- (266) Li, R.; Zhang, W.; Zhou, K. Metal-organic - framework - based catalysts for photoreduction of CO₂. *Advanced Materials* **2018**, *30* (35), 1705512.
- (267) Du, J.-J.; Yuan, Y.-P.; Sun, J.-X.; Peng, F.-M.; Jiang, X.; Qiu, L.-G.; Xie, A.-J.; Shen, Y.-H.; Zhu, J.-F. New photocatalysts based on MIL-53 metal-organic frameworks for the decolorization of methylene blue dye. *Journal of hazardous materials* **2011**, *190* (1-3), 945-951.
- (268) Guesh, K.; Caiuby, C. A.; Mayoral, A. I.; Díaz-García, M.; Díaz, I.; Sanchez-Sanchez, M. Sustainable preparation of MIL-100 (Fe) and its photocatalytic behavior in the degradation of methyl orange in water. *Crystal Growth & Design* **2017**, *17* (4), 1806-1813.

- (269) Liu, L.; Liu, Y.; Wang, X.; Hu, N.; Li, Y.; Li, C.; Meng, Y.; An, Y. Synergistic effect of B-TiO₂ and MIL-100 (Fe) for high-efficiency photocatalysis in methylene blue degradation. *Applied Surface Science* **2021**, *561*, 149969.
- (270) Wang, X.-K.; Liu, J.; Zhang, L.; Dong, L.-Z.; Li, S.-L.; Kan, Y.-H.; Li, D.-S.; Lan, Y.-Q. Monometallic catalytic models hosted in stable metal–organic frameworks for tunable CO₂ photoreduction. *ACS Catalysis* **2019**, *9* (3), 1726-1732.
- (271) Dao, X.-Y.; Guo, J.-H.; Zhang, X.-Y.; Wang, S.-Q.; Cheng, X.-M.; Sun, W.-Y. Structure-dependent iron-based metal–organic frameworks for selective CO₂-to-CH₄ photocatalytic reduction. *Journal of Materials Chemistry A* **2020**, *8* (48), 25850-25856.
- (272) Deng, X.; Yang, L.; Huang, H.; Yang, Y.; Feng, S.; Zeng, M.; Li, Q.; Xu, D. Shape - defined hollow structural Co - MOF - 74 and metal nanoparticles@ Co - MOF - 74 composite through a transformation strategy for enhanced photocatalysis performance. *Small* **2019**, *15* (35), 1902287.
- (273) Qin, J.; Wang, S.; Wang, X. Visible-light reduction CO₂ with dodecahedral zeolitic imidazolate framework ZIF-67 as an efficient co-catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental* **2017**, *209*, 476-482.
- (274) Wang, S.; Yao, W.; Lin, J.; Ding, Z.; Wang, X. Cobalt imidazolate metal–organic frameworks photosplit CO₂ under mild reaction conditions. *Angewandte Chemie* **2014**, *126* (4), 1052-1056.
- (275) Quach, T.-A.; Gopalakrishnan, V. N.; Becerra, J.; Nguyen, D.-T.; Ahad, J. M.; Mohan, S.; Do, T.-O. Z-scheme heterojunction of chemically integrated COF-366-Co/UiO-66-NH₂ MOFs nanocomposites for selective production of CO via CO₂ solar-drive photoreduction. *Catalysis Today* **2023**, *421*, 114218.
- (276) Abidi, A.; Quach, T.; Essalhi, M.; Chartrand, D.; Do, T.; Barnabé, S.; Cibian, M. Transition metal-based coordination polymers of bipyridyl-ethylene for sunlight-driven photocatalytic CO₂ reduction into CO. *Sustainable Energy & Fuels* **2025**, *9* (11), 2951-2960.
- (277) Sun, D.; Gao, Y.; Fu, J.; Zeng, X.; Chen, Z.; Li, Z. Construction of a supported Ru complex on bifunctional MOF-253 for photocatalytic CO₂ reduction under visible light. *Chemical Communications* **2015**, *51* (13), 2645-2648.

- (278) Chen, E. X.; Qiu, M.; Zhang, Y. F.; Zhu, Y. S.; Liu, L. Y.; Sun, Y. Y.; Bu, X.; Zhang, J.; Lin, Q. Acid and base resistant zirconium polyphenolate - metalloporphyrin scaffolds for efficient CO₂ photoreduction. *Advanced Materials* **2018**, *30* (2), 1704388.
- (279) Solymosi, F. The bonding, structure and reactions of CO₂ adsorbed on clean and promoted metal surfaces. *Journal of Molecular Catalysis* **1991**, *65* (3), 337-358.
- (280) Rasko, J.; Solymosi, F. Infrared spectroscopic study of the photoinduced activation of CO [sub 2] on TiO [sub 2] and Rh/TiO [sub 2] catalysts. *Journal of Physical Chemistry;(United States)* **1994**, *98* (29).
- (281) Indrakanti, V. P.; Kubicki, J. D.; Schobert, H. H. Photoinduced activation of CO₂ on Ti-based heterogeneous catalysts: Current state, chemical physics-based insights and outlook. *Energy & Environmental Science* **2009**, *2* (7), 745-758.
- (282) Dowben, P.; Xu, B.; Choi, J.; Morikawa, E. Band structure and orientation of molecular adsorbates on surfaces by angle-resolved electron spectroscopies. In *Handbook of thin films*, Elsevier, 2002; pp 61-114.
- (283) Freund, H.-J.; Messmer, R. On the bonding and reactivity of CO₂ on metal surfaces. *Surface science* **1986**, *172* (1), 1-30.
- (284) Indrakanti, V.; Kubicki, J.; Schobert, H. *Energy Environ. Sci.*, *2* (2009) 745.
- (285) Rasko, J.; Solymosi, F. Infrared spectroscopic study of the photoinduced activation of CO₂ on TiO₂ and Rh/TiO₂ catalysts. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98* (29), 7147-7152.
- (286) Tanaka, K.; Miyahara, K.; Toyoshima, I. Adsorption of CO₂ on TiO₂ and Pt/TiO₂ studied by X-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy. *Journal of physical chemistry (1952)* **1984**, *88* (16), 3504-3508.
- (287) Tanaka, K.; Miyahara, K.; Toyoshima, I. Adsorption of carbon dioxide on titanium dioxide and platinum/titanium dioxide studied by x-ray photoelectron spectroscopy and Auger electron spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88* (16), 3504-3508.
- (288) Deronzier, A.; Chardon-Noblat, S. La réduction électrocatalytique du dioxyde de carbone. *l'actualité chimique* **2013**, (371-372), 84.
- (289) Li, K.; Peng, B.; Peng, T. Recent advances in heterogeneous photocatalytic CO₂ conversion to solar fuels. *Acs Catalysis* **2016**, *6* (11), 7485-7527.

- (290) Sosoe, J. Synthèse, caractérisation et évaluation des performances de photosensibilisateurs à base de cuivre en synthèse organique. **2019**.
- (291) Correia, J. H.; Rodrigues, J. A.; Pimenta, S.; Dong, T.; Yang, Z. Photodynamic therapy review: principles, photosensitizers, applications, and future directions. *Pharmaceutics* **2021**, *13* (9), 1332.
- (292) Kim, D.; Dang, V. Q.; Teets, T. S. Improved transition metal photosensitizers to drive advances in photocatalysis. *Chemical Science* **2024**, *15* (1), 77-94.
- (293) Zhang, J.-H.; Gong, Y.-N.; Wang, H.-J.; Wang, Y.-C.; Yang, W.; Mei, J.-H.; Zhong, D.-C.; Lu, T.-B. Ordered heterogeneity of molecular photosensitizer toward enhanced photocatalysis. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2022**, *119* (11), e2118278119.
- (294) Zhang, Y.; Lee, T. S.; Petersen, J. L.; Milsman, C. A zirconium photosensitizer with a long-lived excited state: mechanistic insight into photoinduced single-electron transfer. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, *140* (18), 5934-5947.
- (295) Balzani, V.; Juris, A. Photochemistry and photophysics of Ru (II) • polypyridine complexes in the Bologna group. From early studies to recent developments. *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, *211* (1), 97-115.
- (296) Nazeeruddin, M. K.; Kalyanasundaram, K. Acid-base behavior in the ground and excited states of ruthenium (II) complexes containing tetraamines or dicarboxybipyridines as protonatable ligands. *Inorganic Chemistry* **1989**, *28* (23), 4251-4259.
- (297) JURIS, A.; BALZANI, V.; BARIGELLETI, F.; CAMPAGNA, S.; BELSER, P.; VON ZELEWSKY, A. Ru (II) POLYPYRIDINE COMPLEXES: PHOTOPI3YSICS, PHOTOCHEMWT'RY, ELECI? ROCHEMISTRY, AND CHEMILUMINE SCENCE.
- (298) Yeh, A. T.; Shank, C. V.; McCusker, J. K. Ultrafast electron localization dynamics following photo-induced charge transfer. *Science* **2000**, *289* (5481), 935-938.
- (299) King, K.; Spellane, P.; Watts, R. J. Excited-state properties of a triply ortho-metalated iridium (III) complex. *Journal of the American Chemical Society* **1985**, *107* (5), 1431-1432.
- (300) Dixon, I. M.; Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P.; Flamigni, L.; Encinas, S.; Barigelletti, F. A family of luminescent coordination compounds: iridium (III) polyimine complexes. *Chemical Society Reviews* **2000**, *29* (6), 385-391.

- (301) Sato, S.; Matubara, Y.; Koike, K.; Falkenström, M.; Katayama, T.; Ishibashi, Y.; Miyasaka, H.; Taniguchi, S.; Chosrowjan, H.; Mataga, N. Photochemistry of fac - [Re (bpy)(CO) 3Cl]. *Chemistry -A European Journal* **2012**, *18* (49), 15722-15734.
- (302) El Nahhas, A.; Consani, C.; Blanco-Rodríguez, A. M.; Lancaster, K. M.; Braem, O.; Cannizzo, A.; Towrie, M.; Clark, I. P.; Z liš, S.; Chergui, M. Ultrafast excited-state dynamics of rhenium (I) photosensitizers [Re (Cl)(CO) 3 (N, N)] and [Re (imidazole)(CO) 3 (N, N)]+: diimine effects. *Inorganic chemistry* **2011**, *50* (7), 2932-2943.
- (303) Pellegrin, Y.; Odobel, F. Sacrificial electron donor reagents for solar fuel production. *Comptes Rendus Chimie* **2017**, *20* (3), 283-295.
- (304) Schneider, J.; Bahnemann, D. W. Undesired role of sacrificial reagents in photocatalysis. ACS Publications: 2013; Vol. 4, pp 3479-3483.
- (305) Vo, N. T.; Mekmouche, Y.; Tron, T.; Guillot, R.; Banse, F.; Halime, Z.; Sircoglou, M.; Leibl, W.; Aukauloo, A. A reversible electron relay to exclude sacrificial electron donors in the photocatalytic oxygen atom transfer reaction with O₂ in water. *Angewandte Chemie* **2019**, *131* (45), 16169-16173.
- (306) Bonchio, M.; Bonin, J.; Ishitani, O.; Lu, T.-B.; Morikawa, T.; Morris, A. J.; Reisner, E.; Sarkar, D.; Toma, F. M.; Robert, M. Best practices for experiments and reporting in photocatalytic CO₂ reduction. *Nature Catalysis* **2023**, *6* (8), 657-665.
- (307) Fang, S.; Rahaman, M.; Bharti, J.; Reisner, E.; Robert, M.; Ozin, G. A.; Hu, Y. H. Photocatalytic CO₂ reduction. *Nature reviews methods primers* **2023**, *3* (1), 61.
- (308) Ziegenbalg, D.; Pannwitz, A.; Rau, S.; Dietzek - Ivanšić, B.; Streb, C. Comparative evaluation of light - driven catalysis: A framework for standardized reporting of data. *Angewandte Chemie International Edition* **2022**, *61* (28), e202114106.
- (309) Yuan, H.; Cheng, B.; Lei, J.; Jiang, L.; Han, Z. Promoting photocatalytic CO₂ reduction with a molecular copper purpurin chromophore. *Nature Communications* **2021**, *12* (1), 1835.
- (310) Baluk, M. A.; Pieczyńska, A.; Mazierski, P.; Kroczevska, M.; Nikiforow, K.; Mikolajczyk, A.; Dołzonek, J.; Łuczak, J.; Zaleska-Medynska, A. Effect of copper and silver modification of NH₂-MIL-125 (Ti) on the photoreduction of carbon dioxide to

formic acid over this framework under visible-light irradiation. *Applied Catalysis B: Environment and Energy* **2024**, *354*, 124107.

(311) Alkhatib, I. I.; Garlisi, C.; Pagliaro, M.; Al-Ali, K.; Palmisano, G. Metal-organic frameworks for photocatalytic CO₂ reduction under visible radiation: A review of strategies and applications. *Catalysis Today* **2020**, *340*, 209-224.

(312) Hong, M.-C.; Chen, L. *Design and construction of coordination polymers*; John Wiley & Sons, 2009.

(313) Liang, X.-Q.; Zhou, X.-H.; Chen, C.; Xiao, H.-P.; Li, Y.-Z.; Zuo, J.-L.; You, X.-Z. Self-assembly of metal–organic coordination polymers constructed from a versatile multipyridyl ligand: diversity of coordination modes and structures. *Crystal Growth and Design* **2009**, *9* (2), 1041-1053.

(314) Zhao, D.; Timmons, D. J.; Yuan, D.; Zhou, H.-C. Tuning the topology and functionality of metal–organic frameworks by ligand design. *Accounts of chemical research* **2011**, *44* (2), 123-133.

(315) Liu, J. Q.; Wang, Y. Y.; Zhang, Y. N.; Liu, P.; Shi, Q. Z.; Batten, S. R. Topological Diversification in Metal - Organic Frameworks: Secondary Ligand and Metal Effects. Wiley Online Library: 2009.

(316) González Miera, G.; Bermejo Gómez, A.; Chupas, P. J.; Martín-Matute, B.; Chapman, K. W.; Platero-Prats, A. E. Topological transformation of a metal–organic framework triggered by ligand exchange. *Inorganic Chemistry* **2017**, *56* (8), 4576-4583.

(317) Lv, X.-L.; Yuan, S.; Xie, L.-H.; Darke, H. F.; Chen, Y.; He, T.; Dong, C.; Wang, B.; Zhang, Y.-Z.; Li, J.-R. Ligand rigidification for enhancing the stability of metal–organic frameworks. *Journal of the American Chemical Society* **2019**, *141* (26), 10283-10293.

(318) Guillerm, V.; Jiang, H.; Alezi, D.; Alsadun, N.; Eddaoudi, M. From Elementary to Advanced Design of Functional Metal–Organic Frameworks: A User Guide to Deciphering the Reticular Chemistry Toolbox. *Advanced Materials* **2024**, 2414153.

(319) Saha, S.; Regeni, I.; Clever, G. H. Structure relationships between bis-monodentate ligands and coordination driven self-assemblies. *Coordination Chemistry Reviews* **2018**, *374*, 1-14.

- (320) Kostakis, G. E.; Casella, L.; Boudalis, A. K.; Monzani, E.; Plakatouras, J. C. Structural variation from 1D chains to 3D networks: a systematic study of coordination number effect on the construction of coordination polymers using the terephthaloylbisglycinate ligand. *New Journal of Chemistry* **2011**, *35* (5), 1060-1071.
- (321) Debata, N. B.; Tripathy, D.; Chand, D. K. Self-assembled coordination complexes from various palladium (II) components and bidentate or polydentate ligands. *Coordination Chemistry Reviews* **2012**, *256* (17-18), 1831-1945.
- (322) Croitor, L.; Coropceanu, E. B.; Chisca, D.; Baca, S. G.; van Leusen, J.; Kerger, P.; Bourosh, P.; Kravtsov, V. C.; Grabco, D.; Pyrtsac, C. Effects of anion and bipyridyl bridging ligand identity on the Co (II) coordination networks. *Crystal growth & design* **2014**, *14* (6), 3015-3025.
- (323) El Fatmi, A. Synthèse et caractérisation structurales de nouveaux ligands polydentés à noyau pyrazolique et leurs complexes de cuivre (II) et cobalt (II). **2008**.
- (324) Coxall, R. A.; Harris, S. G.; Henderson, D. K.; Parsons, S.; Tasker, P. A.; Winpenny, R. E. Inter-ligand reactions: in situ formation of new polydentate ligands. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2000**, (14), 2349-2356.
- (325) Derakhshandeh, P. G.; Abednatanzi, S.; Leus, K.; Janczak, J.; Van Deun, R.; Van Der Voort, P.; Van Hecke, K. Ce (III)-Based Frameworks: From 1D Chain to 3D Porous Metal–Organic Framework. *Crystal Growth & Design* **2019**, *19* (12), 7096-7105.
- (326) Han, Y.; Li, X.; Li, L.; Ma, C.; Shen, Z.; Song, Y.; You, X. Structures and properties of porous coordination polymers based on lanthanide carboxylate building units. *Inorganic chemistry* **2010**, *49* (23), 10781-10787.
- (327) Song, Y.-J.; Zuo, Y.-H.; Li, Z.-F.; Li, G. Recent advances in carboxylate-based indium (III)–organic frameworks. *Inorganic Chemistry Frontiers* **2024**, *11* (21), 7256-7295.
- (328) Rao, C.; Natarajan, S.; Vaidhyanathan, R. Metal carboxylates with open architectures. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43* (12), 1466-1496.
- (329) Lu, X.; Tang, Y.; Yang, G.; Wang, Y.-Y. Porous functional metal–organic frameworks (MOFs) constructed from different N-heterocyclic carboxylic ligands for gas adsorption/separation. *CrystEngComm* **2023**, *25* (6), 896-908.

- (330) Zhao, M.; Ou, S.; Wu, C.-D. Porous metal–organic frameworks for heterogeneous biomimetic catalysis. *Accounts of chemical research* **2014**, *47* (4), 1199-1207.
- (331) Lin, Z.; Tong, M.-L. The coordination chemistry of cyclohexanepolycarboxylate ligands. Structures, conformation and functions. *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255* (3-4), 421-450.
- (332) Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society* **1963**, *85* (22), 3533-3539. DOI: 10.1021/ja00905a001.
- (333) Pearson, R. G.; Songstad, J. Application of the principle of hard and soft acids and bases to organic chemistry. *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89* (8), 1827-1836.
- (334) Pearson, R. G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles. *Journal of Chemical Education* **1968**, *45* (9), 581.
- (335) Gupta, G.; Prasad, K. T.; Das, B.; Rao, K. M. Study of half-sandwich platinum group metal complexes bearing dpt-NH₂ ligand. *Polyhedron* **2010**, *29* (2), 904-910.
- (336) Rajak, S.; Mohan, M.; A. Tremblay, A.; Maris, T.; Leal do Santos, S.; Venancio, E. C.; Ferreira Santos, S.; Duong, A. Programmed Molecular Construction: Driving the Self-Assembly by Coordination and Hydrogen Bonds Using 6-(Pyridin-2-yl)-1, 3, 5-triazine-2, 4-diamine with M (NO₃)₂ Salts. *ACS omega* **2019**, *4* (2), 2708-2718.
- (337) Manna, B.; Desai, A. V.; Ghosh, S. K. Neutral N-donor ligand based flexible metal–organic frameworks. *Dalton Transactions* **2016**, *45* (10), 4060-4072.
- (338) Zhou, Y.; Hong, M.; Wu, X. Lanthanide–transition metal coordination polymers based on multiple N-and O-donor ligands. *Chemical Communications* **2006**, (2), 135-143.
- (339) Ryan, P. E. Chimie supramoléculaire: des interactions faibles à la liaison de coordination. **2006**.
- (340) Rajput, A.; Mukherjee, R. Coordination chemistry with pyridine/pyrazine amide ligands. Some noteworthy results. *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, *257* (2), 350-368.
- (341) Milios, C. J.; Stamatatos, T. C.; Perlepes, S. P. The coordination chemistry of pyridyl oximes. *Polyhedron* **2006**, *25* (1), 134-194.

- (342) Suh, M. P.; Moon, H. R. Coordination polymer open frameworks constructed of macrocyclic complexes. *Advances in Inorganic Chemistry* **2006**, *59*, 39-79.
- (343) Lu, W. Synthesis and characterization of MOF based selective membranes for energy storage systems. Université Paris sciences et lettres, 2023.
- (344) Sabzehmeidani, M. M.; Gafari, S.; Kazemzad, M. Concepts, fabrication and applications of MOF thin films in optoelectronics: A review. *Applied Materials Today* **2024**, *38*, 102153.
- (345) Pottier, Y.; Mortreux, A.; Petit, F. Utilisation des ligands aminophosphinephosphinites en hydroformylation catalysée par le rhodium: amélioration de l'énantioselectivité par synthèse selective des hydrures RhH (CO) 2L★ 2. *Journal of organometallic chemistry* **1989**, *370* (1-3), 333-342.
- (346) Abidi, A.; Fortin, E.; Larocque, K.; Essalhi, M.; Dissem, N.; Chartrand, D.; Maris, T.; Duong, A. Missing puzzle in crystal engineering: 2-pyridone and [1, 3, 5]-triazine-2, 4-diamine, the two most common cyclic hydrogen bonding sticky sites, in a single core. *CrystEngComm* **2023**, *25* (6), 1018-1028.
- (347) Rawson, J. M.; Winpenny, R. E. The coordination chemistry of 2-pyridone and its derivatives. *Coordination chemistry reviews* **1995**, *139*, 313-374.
- (348) WENNER, W.; PLATI, J. T. DERIVATIVES OF 2-PYRIDONE. *The Journal of Organic Chemistry* **1946**, *11* (6), 751-759.
- (349) Mohan, M.; Essalhi, M.; Zaye, S.; Rana, L. K.; Maris, T.; Duong, A. Hydrogen Bond Patterns of Dipyridone and Bis (Hydroxypyridinium) Cations. *ACS omega* **2021**, *6* (51), 35649-35656.
- (350) Mohan, M.; Rana, L. K.; Maris, T.; Duong, A. Intercalated 2D+ 2D hydrogen-bonded sheets in co-crystals of cobalt salt with 1 H, 1' H-[3, 3'] bipyridinyl-6, 6' -dione. *Canadian Journal of Chemistry* **2020**, *98* (3), 347-351.
- (351) Mohan, M.; Maris, T.; Duong, A. Building coordination polymers using dipyridone ligands. *CrystEngComm* **2020**, *22* (3), 441-447.
- (352) Chen, L.; Zhang, B.; Chen, L.; Liu, H.; Hu, Y.; Qiao, S. Hydrogen-bonded organic frameworks: design, applications, and prospects. *Materials Advances* **2022**, *3* (9), 3680-3708.

- (353) Chand, S.; Elahi, S. M.; Pal, A.; Das, M. C. A new set of Cd (ii)-coordination polymers with mixed ligands of dicarboxylate and pyridyl substituted diaminotriazine: selective sorption towards CO₂ and cationic dyes. *Dalton Transactions* **2017**, 46 (30), 9901-9911.
- (354) Mei, H.-X.; Zhang, T.; Wang, D.-F.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. Metallacycles or coexistence of isomeric metallacycle and chain: Anion-dependent luminescent Ag complexes of a flexible diaminotriazine–imidazole ligand. *Journal of Molecular Structure* **2015**, 1091, 57-64.
- (355) Mei, H.-X.; Huang, H.-Q.; Zhang, T.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. Ag coordination compounds of a bifunctional diaminotriazine–imidazole ligand with various anions and solvents: Synthesis, structures, photoluminescence, and thermal properties. *Journal of Molecular Structure* **2016**, 1107, 266-277.
- (356) Rajak, S.; Vu, N.-N.; Kaur, P.; Duong, A.; Nguyen-Tri, P. Recent progress on the design and development of diaminotriazine based molecular catalysts for light-driven hydrogen production. *Coordination Chemistry Reviews* **2022**, 456, 214375.
- (357) Chair, K.; Luna Caceres, C. A.; Rajak, S.; Schott, O.; Ramirez-Caballero, G. E.; Maris, T.; Hanan, G. S.; Duong, A. Photocatalytic Carbon Dioxide Reduction and Density Functional Theory Investigation of 2, 6-(Pyridin-2-yl)-1, 3, 5-triazine-2, 4-diamine and Its Cobalt and Nickel Complexes. *ACS Applied Energy Materials* **2022**, 5 (9), 11077-11090.
- (358) Garcia, L. M.; Rajak, S.; Chair, K.; Godoy, C. M.; Silva, A. J.; Gomes, P. V.; Sanches, E. A.; Ramos, A. S.; De Souza, R. F.; Duong, A. Conversion of Methane into Methanol Using the [6, 6'-(2, 2'-Bipyridine-6, 6'-Diyl) bis (1, 3, 5-Triazine-2, 4-Diamine)](Nitrate-O) Copper (II) Complex in a Solid Electrolyte Reactor Fuel Cell Type. *ACS omega* **2020**, 5 (26), 16003-16009.
- (359) Rajak, S.; Schott, O.; Kaur, P.; Maris, T.; Hanan, G. S.; Duong, A. Mimicking 2, 2' : 6' , 2' ' : 6' ' , 2' ' ' -quaterpyridine complexes for the light-driven hydrogen evolution reaction: synthesis, structural, thermal and physicochemical characterizations. *RSC advances* **2019**, 9 (48), 28153-28164.
- (360) Rajak, S.; Schott, O.; Kaur, P.; Maris, T.; Hanan, G. S.; Duong, A. Synthesis, crystal structure, characterization of pyrazine diaminotriazine based complexes and their

systematic comparative study with pyridyl diaminotriazine based complexes for light-driven hydrogen production. *Polyhedron* **2020**, *180*, 114412.

(361) Ghorbani-Choghamarani, A.; Kakakhani, Z.; Taherinia, Z. 4, 6-Diamino-2-thiopyrimidine-based Cobalt Metal Organic Framework (Co-DAT - MOF): green, efficient, novel and reusable nanocatalyst for synthesis of multicomponent reactions. *Scientific Reports* **2023**, *13* (1), 7502.

(362) Manna, B.; Mukherjee, S.; Desai, A. V.; Sharma, S.; Krishna, R.; Ghosh, S. K. A π -electron deficient diaminotriazine functionalized MOF for selective sorption of benzene over cyclohexane. *Chemical Communications* **2015**, *51* (84), 15386-15389.

(363) Ye, G.; Chen, C.; Lin, J.; Peng, X.; Kumar, A.; Liu, D.; Liu, J. Alkali/alkaline earth-based metal–organic frameworks for biomedical applications. *Dalton Transactions* **2021**, *50* (47), 17438-17454.

(364) He, T.; Kong, X.-J.; Li, J.-R. Chemically stable metal–organic frameworks: rational construction and application expansion. *Accounts of chemical research* **2021**, *54* (15), 3083-3094.

(365) Sun, S.; Zhao, Y.; Wang, J.; Pei, R. Lanthanide-based MOFs: Synthesis approaches and applications in cancer diagnosis and therapy. *Journal of Materials Chemistry B* **2022**, *10* (46), 9535-9564.

(366) Patra, K.; Pal, H. Lanthanide-based metal–organic frameworks (Ln-MOFs): synthesis, properties and applications. *RSC Sustainability* **2025**.

(367) Xie, J.; Wang, L.; Anderson, J. S. Heavy chalcogenide-transition metal clusters as coordination polymer nodes. *Chemical science* **2020**, *11* (32), 8350-8372.

(368) McNaught, A. D.; Wilkinson, A. *Compendium of chemical terminology*; Blackwell Science Oxford, 1997.

(369) Templeton, D. M.; Fujishiro, H. Terminology of elemental speciation—an IUPAC perspective. *Coordination Chemistry Reviews* **2017**, *352*, 424-431.

(370) Soddy, F. La table périodique des éléments. *Radium (Paris)* **1914**, *11* (1), 6-8.

(371) Bünzli, J.-C. G. Lanthanide coordination chemistry: from old concepts to coordination polymers. *Journal of Coordination Chemistry* **2014**, *67* (23-24), 3706-3733.

- (372) Glasson, C. R.; Lindoy, L. F.; Meehan, G. V. Recent developments in the d-block metallo-supramolecular chemistry of polypyridyls. *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, *252* (8-9), 940-963.
- (373) Housecroft, C. E.; Constable, E. C. Solar energy conversion using first row d-block metal coordination compound sensitizers and redox mediators. *Chemical Science* **2022**, *13* (5), 1225-1262.
- (374) Peedikakkal, A. M. P.; Song, Y. M.; Xiong, R. G.; Gao, S.; Vittal, J. J. Cobalt (II) Coordination Polymers Containing trans - 1, 2 - Bis (4 - pyridyl) ethene and Their Magnetic Properties. Wiley Online Library: 2010.
- (375) Lin, K.-Y. A.; Liu, Y.-T.; Chen, S.-Y. Adsorption of fluoride to UiO-66-NH₂ in water: stability, kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Journal of colloid and interface science* **2016**, *461*, 79-87.
- (376) Vahabi, A. H.; Norouzi, F.; Sheibani, E.; Rahimi-Nasrabadi, M. Functionalized Zr-UiO-67 metal-organic frameworks: Structural landscape and application. *Coordination Chemistry Reviews* **2021**, *445*, 214050.
- (377) Zhang, Y.-J.; Sethuraman, V.; Michalsky, R.; Peterson, A. A. Competition between CO₂ reduction and H₂ evolution on transition-metal electrocatalysts. *Acs Catalysis* **2014**, *4* (10), 3742-3748.
- (378) Liu, C.; Cundari, T. R.; Wilson, A. K. CO₂ reduction on transition metal (Fe, Co, Ni, and Cu) surfaces: In comparison with homogeneous catalysis. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (9), 5681-5688.
- (379) Zhao, H.; Jian, L.; Gong, M.; Jing, M.; Li, H.; Mao, Q.; Lu, T.; Guo, Y.; Ji, R.; Chi, W. Transition - metal - based cocatalysts for photocatalytic water splitting. *Small Structures* **2022**, *3* (7), 2100229.
- (380) Twilton, J.; Le, C.; Zhang, P.; Shaw, M. H.; Evans, R. W.; MacMillan, D. W. The merger of transition metal and photocatalysis. *Nature Reviews Chemistry* **2017**, *1* (7), 0052.
- (381) Li, M.; Shen, L.; Yang, M.-Q. Cobalt-based cocatalysts for photocatalytic CO₂ reduction. *Transactions of Tianjin University* **2022**, *28* (6), 506-532.

- (382) Call, A.; Cibian, M.; Yamamoto, K.; Nakazono, T.; Yamauchi, K.; Sakai, K. Highly efficient and selective photocatalytic CO₂ reduction to CO in water by a cobalt porphyrin molecular catalyst. *ACS Catalysis* **2019**, *9* (6), 4867-4874.
- (383) Yuan, H.; Mei, J.-H.; Gong, Y.-N.; Zhong, D.-C.; Lu, T.-B. Cobalt-based heterogeneous catalysts for photocatalytic carbon dioxide reduction. *Tungsten* **2024**, *6* (2), 410-421.
- (384) Zhang, W.; Huang, R.; Song, L.; Shi, X. Cobalt-based metal-organic frameworks for the photocatalytic reduction of carbon dioxide. *Nanoscale* **2021**, *13* (20), 9075-9090.
- (385) Ejsmont, A.; Jankowska, A.; Goscianska, J. Insight into the photocatalytic activity of cobalt-based metal-organic frameworks and their composites. *Catalysts* **2022**, *12* (2), 110.
- (386) Wang, Z.; Sun, W.; Li, G.; Li, Y.; Jiang, B. Nickel-Based Photocatalyst: From Structure to Application. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2025**.
- (387) Albero, J.; Garcia, H.; Corma, A. Temperature dependence of solar light assisted CO₂ reduction on Ni based photocatalyst. *Topics in Catalysis* **2016**, *59* (8), 787-791.
- (388) Xie, H.; Wang, J.; Ithisuphalap, K.; Wu, G.; Li, Q. Recent advances in Cu-based nanocomposite photocatalysts for CO₂ conversion to solar fuels. *Journal of energy chemistry* **2017**, *26* (6), 1039-1049.
- (389) Rhimi, B.; Zhou, M.; Yan, Z.; Cai, X.; Jiang, Z. Cu-based materials for enhanced C₂⁺ product selectivity in photo-/electro-catalytic CO₂ reduction: challenges and prospects. *Nano-Micro Letters* **2024**, *16* (1), 64.
- (390) Li, P.; He, T. Recent advances in zinc chalcogenide-based nanocatalysts for photocatalytic reduction of CO₂. *Journal of Materials Chemistry A* **2021**, *9* (41), 23364-23381.
- (391) Wang, Z.; Wang, Y.; Ning, S.; Kang, Q. Zinc-based materials for photoelectrochemical reduction of carbon dioxide. *Energy & Fuels* **2022**, *36* (19), 11380-11393.
- (392) Dang, L.-L.; Zhang, T.-T.; Li, T.-T.; Chen, T.; Zhao, Y.; Zhao, C.-C.; Ma, L.-F. Stable zinc-based metal-organic framework photocatalyst for effective visible-light-driven hydrogen production. *Molecules* **2022**, *27* (6), 1917.

- (393) Kumagai, H.; Tamaki, Y.; Ishitani, O. Photocatalytic systems for CO₂ reduction: metal-complex photocatalysts and their hybrids with photofunctional solid materials. *Accounts of Chemical Research* **2022**, *55* (7), 978-990.
- (394) Sato, S.; Morikawa, T.; Kajino, T.; Ishitani, O. A highly efficient mononuclear iridium complex photocatalyst for CO₂ reduction under visible light. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, *52* (3), 988-992.
- (395) Wang, Y.; Huang, Y.; Liu, S.; Cui, S.; Zhang, Y.; Deng, P. Iridium complex modified MOFs for enhancing photocatalytic hydrogen evolution. *Energy Advances* **2024**, *3* (6), 1414-1421.
- (396) Dhakshinamoorthy, A.; Asiri, A. M.; Garcia, H. Metal–organic framework (MOF) compounds: photocatalysts for redox reactions and solar fuel production. *Angewandte Chemie International Edition* **2016**, *55* (18), 5414-5445.

Chapitre 2

La chimie de coordination des ligands pyridyles

CHAPITRE 2 : LA CHIMIE DE COORDINATION DES LIGANDS PYRIDYLES

Après avoir introduit la problématique générale de la thèse, nous allons maintenant mettre en lumière la chimie de coordination et l'ingénierie cristalline comme une alternative innovante pour répondre aux défis environnementaux actuels. Nous allons ensuite nous intéresser au rôle des ligands organiques de type « pyridyles » dans la formation de polymères de coordination et leurs applications potentielles.

2.1 Introduction

Au cours des dernières décennies, les réseaux métallo-organiques hybrides ont suscité un grand intérêt au sein de la communauté scientifique. Leur essor a été initié par la découverte du premier complexe de coordination octaédrique à base de Co(III) et des ligands ammonia, « hexammincobalt(III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ », synthétisé par Alfred Werner en 1893.¹⁻⁴ Cette avancée a permis une meilleure compréhension de la théorie de coordination.⁴⁻⁶ Cette évolution a été poursuivie par Karl Andreas Hoffmann et Kuspert⁷⁻⁹ en 1897, en développant des clathrates de type Hoffmann $(\text{Ni}(\text{NH}_3)_2\text{Ni}(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6)$ dans une solution ammoniacale de nickel (II) (**Figure 2.1**).^{7, 10, 11} Ce type de complexes se caractérise par une structure organisée en unités répétitives et constitue une référence dans l'étude des réseaux métallo-organiques.⁹ Les travaux pionniers de ces chercheurs ont marqué une révolution dans le domaine de la chimie de coordination.^{1, 12}

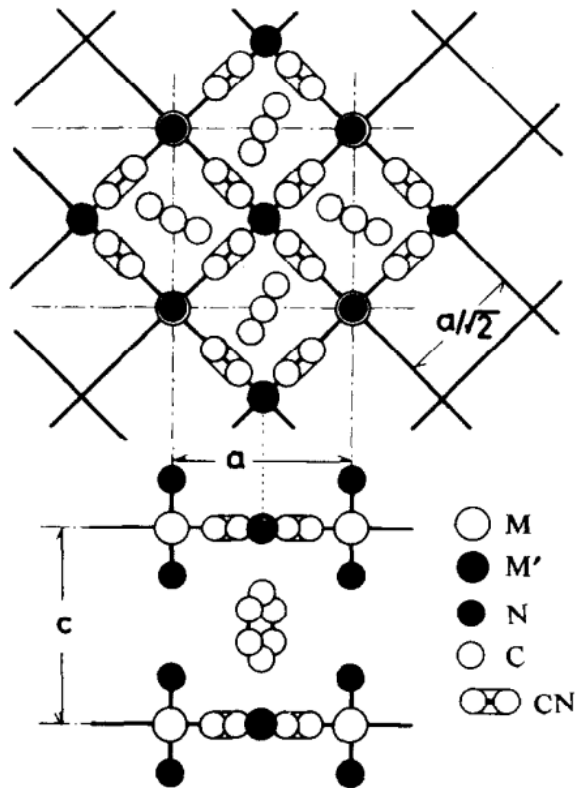


Figure 2.1 Structure du clathrate de type Hofmann de formule $M(\text{NH}_3)_2M'(\text{CN})_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_6$, (où $M = M' = \text{Ni}$, tel que dans le clathrate de Hofmann). Reprinted from Ref. [7], Copyright (2025), with permission from Elsevier.

Parallèlement, l'ingénierie cristalline a émergé comme un domaine de recherche fondamentale grâce aux travaux pionniers de G.M.J Schmidt en 1970.¹³⁻¹⁵ Il a démontré que les propriétés physiques et chimiques des matériaux à l'état solide dépendent fortement de l'emplacement et de la distribution des atomes à l'intérieur du réseau cristallin.¹⁵⁻¹⁸ Ce concept a été approfondi par Desiraju en 1989,¹⁹ qui a élargi la définition de l'ingénierie cristalline en intégrant l'ensemble des interactions intermoléculaires présentes dans un réseau, incluant les liaisons covalentes ainsi que les liaisons non covalentes, telles que les liaisons hydrogène, les interactions π - π , les interactions de Van der Waal, etc.^{15, 19-21} Ces interactions jouent un rôle déterminant dans la conception et la fonctionnalisation des solides cristallins pour des applications spécifiques.

L'évolution conjointe de la chimie de coordination et de l'ingénierie cristalline a conduit à l'émergence d'une grande variété de matériaux aux propriétés remarquables, notamment les zéolithes,²²⁻²⁴ les complexes de coordination et les polymères de coordination (CPs).^{25, 26} Dans le cadre des CPs, les réseaux métallo-organiques/ Metal-Organic Frameworks (MOFs)²⁷⁻²⁹ se démarquent comme une classe spécifique avec des caractéristiques spéciales de porosité.³⁰

2.2 La chimie de coordination supramoléculaire

La chimie de coordination supramoléculaire constitue une branche de la chimie supramoléculaire qui se focalise sur la formation de réseaux moléculaires étendus à partir des liaisons répétitives.³¹⁻³⁴ Ces réseaux sont souvent des structures ordonnées uni-, bi- ou tridimensionnelles, connues sous le nom de polymères de coordination (CPs)⁴ (non poreux) ou de réseaux métallo-organiques poreux (MOFs)²⁸, etc.

Ces matériaux fonctionnels sont constitués d'unités structurales répétitives, formées par des liaisons de coordination établies entre un cation métallique (M^{n+}) et des ligands organiques (L). Ces ligands peuvent inclure des groupes fonctionnels oxygénés (p. ex., carboxylates,^{33, 35} sulfates,³³ phosphates,³⁶ phénolates) ou azotés, dotés d'un doublet libre non liant (p. ex., cyanates,³⁷ cyanures,³⁷ amines,^{38, 39} pyridines⁴⁰), confèrent ainsi aux polymères des propriétés physiques et chimiques attrayantes, les rendant intéressants pour diverses applications.⁴¹⁻⁴⁵

2.2.1 Les polymères de coordination

Selon l'IUPAC, les polymères de coordination (PCs) sont des composés issus de la coordination de deux entités différentes, dont une inorganique (cation métallique) et une autre organique (ligand).⁴⁶ Le monomère obtenu est répété de façon similaire et ordonné dans une, deux ou trois directions de l'espace (**Figure 2.2**).⁴⁶

Depuis leur émergence, les polymères de coordination ont captivé l'attention de la communauté scientifique. Ils sont connus en tant que matériaux fonctionnels obtenus par l'établissement des liaisons de coordination Métal-Ligand.^{26, 47}

L'organisation des briques élémentaires (ligands) peut conduire à la formation de réseaux métallo-organiques présentant une grande diversité de topologies et de

dimensionnalités : unidimensionnelle (1D), bidimensionnelle (2D) ou tridimensionnelle (3D).

Cette organisation dépend non seulement de la nature des ligands et des centres métalliques choisis, mais aussi de leur environnement de coordination, incluant les contre-ions, les molécules de solvant, etc.⁴⁸

Ces réseaux se distinguent par leurs propriétés physico-chimiques uniques, les rendant promoteurs dans plusieurs domaines (photocatalyse,⁴⁹ stockage et séparation de gaz,⁵⁰ traitements des eaux,⁵¹ magnétisme⁵²).

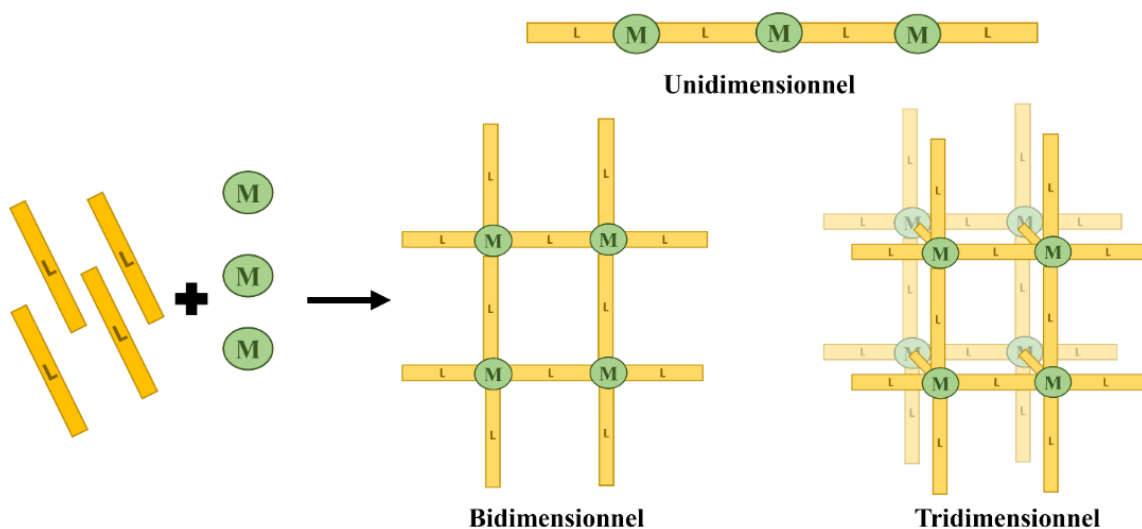


Figure 2.2 Schéma explicatif du principe de construction des polymères de coordination (M : cation métallique ; L : ligand)

2.2.1.1 Les polymères de coordination unidimensionnels (1D)

Les polymères de coordination peuvent être classés selon leur topologie en réseaux unidimensionnels (1D)⁵³, bidimensionnels (2D)⁵⁴ ou tridimensionnels (3D).⁵⁵⁻⁶¹

Les structures 1D résultent généralement de la coordination d'un cation métallique présentant au moins deux sites de coordination orientés de façon divergente avec deux ligands organiques linéaires dotés de groupements d'atomes donneurs tels que N, O, S, etc).²⁵ Parmi ces ligands, les N-donneurs, notamment les pyridines, les bipyridyles, les imidazoles, les pyrazoles, les triazoles, les pyrimidines, etc.²⁵ sont les plus couramment employés pour la formation de polymères unidimensionnels. Ces polymères peuvent

adopter diverses conformations, notamment des chaînes linéaires,⁶²⁻⁶⁵ en zigzag,⁶⁶⁻⁶⁸ en hélice,⁶⁹⁻⁷¹ en forme d'échelle,⁷² etc. (**Figure 2.3**).^{26, 55-61, 73}

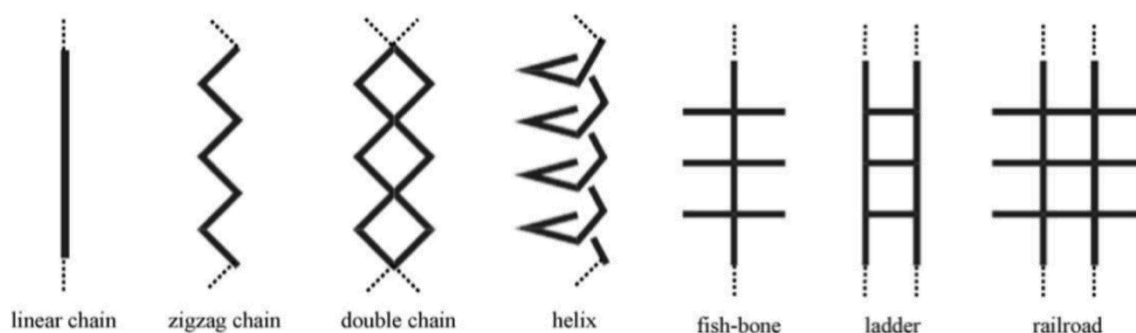


Figure 2.3 Les différents types de conformation des polymères de coordination 1D. Reprinted from Ref. [26], Copyright (2024), with permission from Elsevier.

J. Zubieta et son groupe⁷⁴ ont développé un réseau unidimensionnel ($\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})(\text{H}_2\text{O})_3(\text{SO}_4)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) en 1997, obtenu par la combinaison du ligand 4,4'-bipyridine et du sel de cuivre $\text{Cu}(\text{SO}_4)_2$. Ce composé cristallise sous forme de chaînes linéaires unidimensionnelles. Dans cette structure, l'ion $\text{Cu}(\text{II})$ est entouré de deux ligands 4,4'-bipyridine en position axiale, trois molécules d'eaux agissant comme ligands, et un atome d'oxygène issu d'un ion sulfate (**Figure 2.4**).⁷⁴

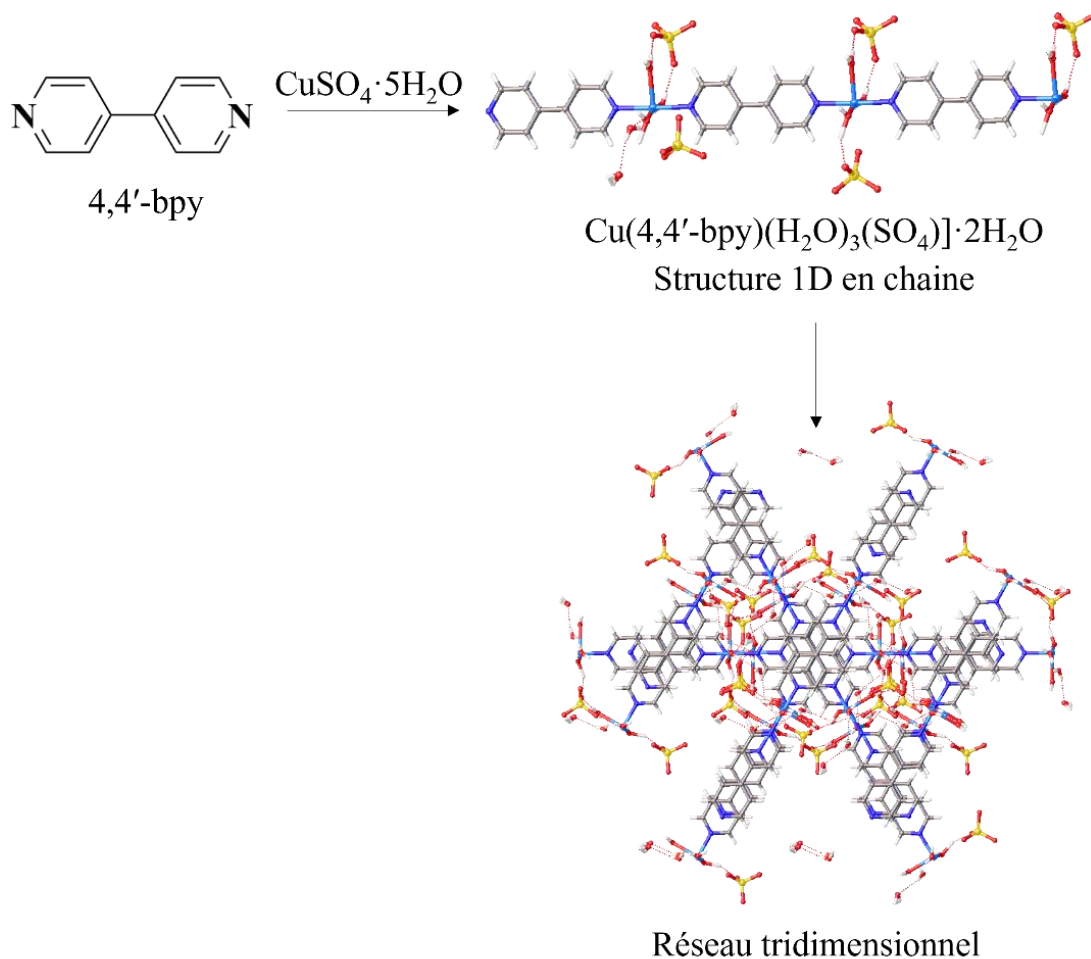


Figure 2.4 Structure 1D en chaîne linéaire développée par J. Zubieta et *al.*, en utilisant le ligand 4,4'-bipyridine et le sulfate de cuivre(II). L'arrangement des chaînes unidimensionnelles forme un réseau tridimensionnel⁷⁴

2.2.1.2 Les polymères de coordination bidimensionnels (2D)

Les polymères de coordination bidimensionnels sont généralement issus de la combinaison entre un cation métallique et quatre ligands organiques, conduisant à la formation d'un réseau plan.^{75, 76} La répétition de cette unité asymétrique permet l'extension régulière de la structure dans les deux dimensions.⁷⁶⁻⁸⁰ Le motif le plus fréquemment observé est la grille carrée, qui se forme généralement lorsque le cation métallique dispose de quatre sites de coordination coplanaires.²⁶

L'arrangement spatial de ces unités répétitives donne naissance à des feuillet, dont l'orientation dépend des interactions interplans. Ces interactions jouent un rôle crucial

dans le maintien de la stabilité thermodynamique de l'ensemble du réseau. Ces feuillets peuvent ainsi s'organiser de manière parallèle éclipsée, décalée ou pivotée (**Figure 2.5**).⁸¹

Les cavités des grilles sont fréquemment occupées par des molécules de solvant ou interpénétrées par un second réseau.^{26, 82}

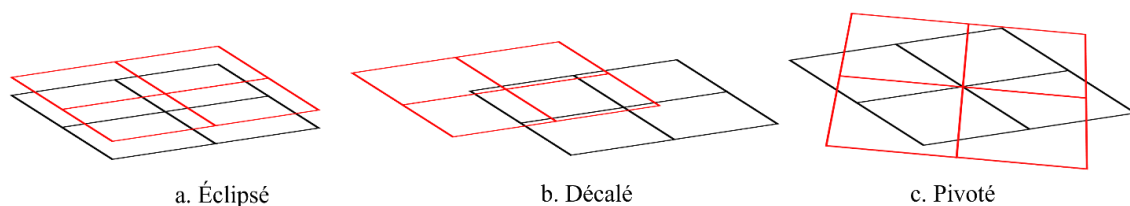


Figure 2.5 Schéma de l'empilement des réseaux 2D : a) éclipsé b) décalé c) pivoté²⁶

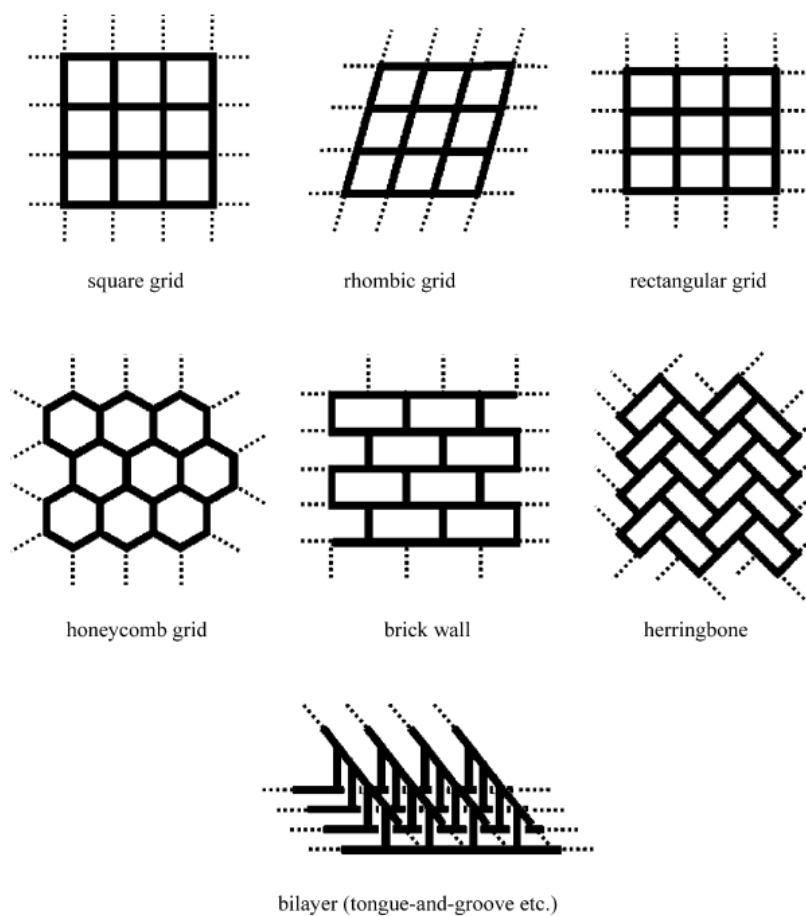


Figure 2.6 Les différents types de conformation des polymères de coordination 2D. Reprinted from Ref. [26], Copyright (2024), with permission from Elsevier.

M. Fujita et son groupe ont développé un réseau de polymère coplanaire 2D, de formule $\{[\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})_2](\text{NO}_3)_2\}_\infty$, présentant une géométrie de type plan carré.⁸³ Ce réseau 2D a été obtenu par la combinaison du nitrate de cadmium $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ et du ligand 4,4'-bipyridine. La structure cristalline révèle que les positions apicales des centres métalliques sont occupées par des anions nitrate, ce qui favorise la coordination des bipyridines dans les quatre positions équatoriales, permettant ainsi la formation d'un réseau plan à motif carré (**Figure 2.7**).⁸³

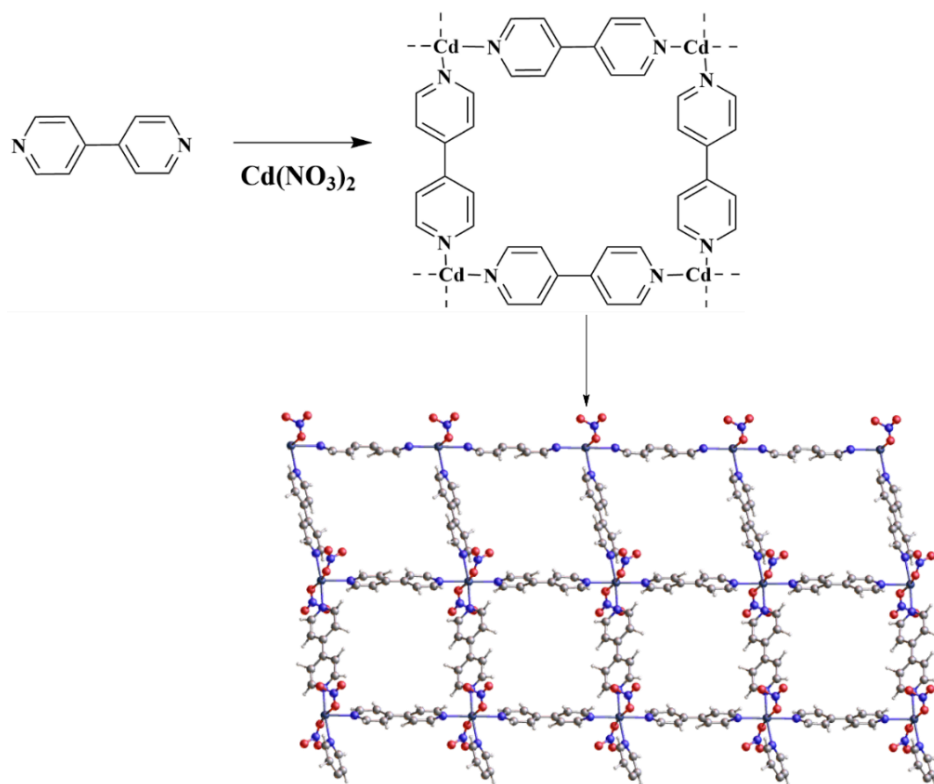


Figure 2.7 Réseau 2D coplanaire $\{[\text{Cd}(4,4'\text{-bpy})_2](\text{NO}_3)_2\}_\infty$ en grille développée par M. Fujita à base du ligand 4,4'-bipyridine et du nitrate de cadmium(II).⁸³

2.2.1.3 Les polymères de coordination tridimensionnels (3D)

La construction des polymères de coordination tridimensionnels repose principalement sur l'extension du réseau dans les trois dimensions de l'espace. Ils sont formés à partir d'un ou de plusieurs clusters métalliques associés à des ligands organiques multidentés. Ces matériaux peuvent avoir différentes topologies et se caractérisent par leur

porosité remarquable et leur large volume de pores libres, qui peut être occupé par des molécules de solvants ou de gaz.²⁶

Z. Chen *et al.*, ont développé un exemple remarquable de structure tridimensionnelle à motif diamanté par l'auto-assemblage de cations Cd(II) et du ligand dicarboxylate 3,3'-azodibenzoate (3,3'-azdb).⁸⁴ Chaque ion cadmium de ce réseau agit comme un nœud tétraconnecté, en raison de la nature bidentée des groupes carboxylates.⁸⁴ Cette disposition aboutit à une architecture en réseau diamanté tridimensionnel, de formule $[\text{Cd}(3,3'\text{-AZDB})_2 \cdot (\text{H}_2\text{NMe}_2) \cdot (\text{NH}_4)]$, caractérisée par de larges cavités, atteignant une distance en moyenne de 15 Å entre chaque deux centres métalliques $\text{Cd} \cdots \text{Cd}$. Cette configuration favorise l'interpénétration de réseaux voisins, dans ce cas, six réseaux diamantés interconnectés coexistent dans la même structure cristalline (**Figure 2.8**).⁸⁴

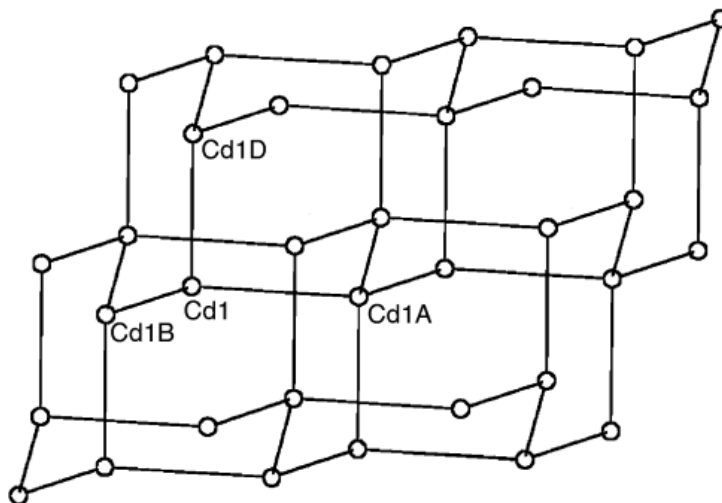


Figure 2.8 Réseau 3D diamanté interpénétré $[\text{Cd}(3,3'\text{-AZDB})_2 \cdot (\text{H}_2\text{NMe}_2) \cdot (\text{NH}_4)]$ développé par Z. Chen *et al.* à partir du ligand 3,3'-azodibenzoate et du cadmium(II). La structure présente une architecture de type adamantine avec une interpénétration des réseaux voisins. Reprinted from Ref. [⁸⁴], Copyright (2025), with permission from the Royal Society of Chemistry (RSC).

D'autres exemples représentatifs de réseaux à topologie diamantée a été rapporté par Lin *et al.*, obtenus par la combinaison d'ions Zn(II) ou Cd(II) avec le ligand 4-[2-(4-pyridyl)éthényl]benzoate conduisant aux composés : bis{4-[2-(4-

pyridyl)ethenyl]benzoato}zinc(II), et bis{4-[2-(4-pyridyl)ethenyl]benzoato}cadmium(II).⁸¹

Les centres métalliques de ces structures adoptent une géométrie de coordination tétraédrique ou octaédrique légèrement déformée (**Figure 2.9**), respectivement, permettant la formation de réseaux tridimensionnels de type diamant. Ces systèmes se distinguent par un degré d'interpénétration particulièrement élevé, pouvant atteindre jusqu'à huit réseaux imbriqués les uns dans les autres, illustrant la capacité de ces systèmes à former des architectures denses et hautement ordonnées.⁸¹

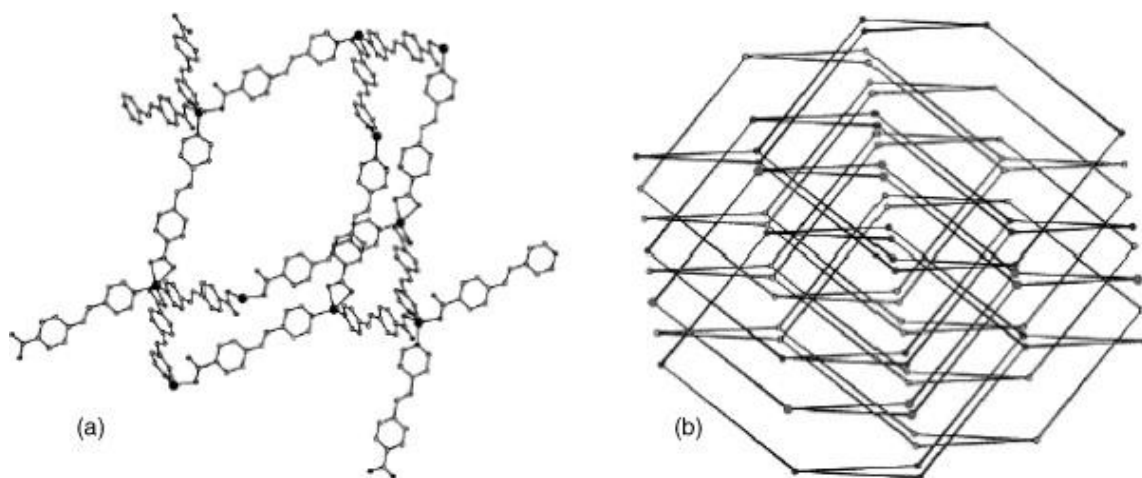


Figure 2.9 a) Réseau tridimensionnel de type diamanté de bis{4-[2-(4-pyridyl)éthényl]benzoato}zinc(II); b) schéma illustrant l'interpénétration de huit réseaux indépendants (les centres métalliques sont représentés par des cercles noirs et les ligands par des lignes droites). Reprinted from Ref. [⁸¹], Copyright (2025), with permission from the Royal Society of Chemistry (RSC).

Parmi les polymères de coordination 3D les plus étudiés figurent les matériaux poreux hybrides, connus sous le nom de Metal-Organic Frameworks (MOFs). Cette classe de matériaux sera abordée en détail dans la section suivante.²⁷

2.2.2 Les Metal-Organic Frameworks (MOFs)

Les Metal-Organic Frameworks, « *MOFs* » constituent une classe de matériaux poreux cristallins, issus de l'assemblage d'unités inorganiques (clusters ou ions métalliques) et de ligands organiques multifonctionnels.^{30, 85} Ces polymères de coordination tridimensionnels sont particulièrement populaires pour leur structure

hautement organisée, leur porosité remarquable et leur large surface spécifique. Ces propriétés les rendent favorables à diverses applications, notamment l'adsorption de gaz⁸⁶⁻⁸⁸ et le stockage de l'énergie.^{41,89-91} (**Figure 2.10**)

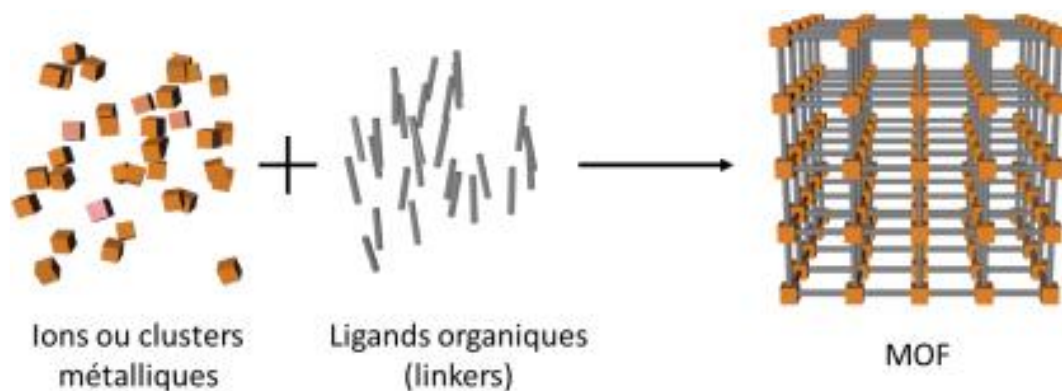


Figure 2.10 Schéma de synthèse des Métal-Organique Frameworks ³⁰

Les MOFs se situent à mi-chemin entre les zéolithes (matériaux purement inorganiques) et les COFs (Covalent Organic Frameworks, matériaux entièrement organiques), comme le montre la classification suivante :

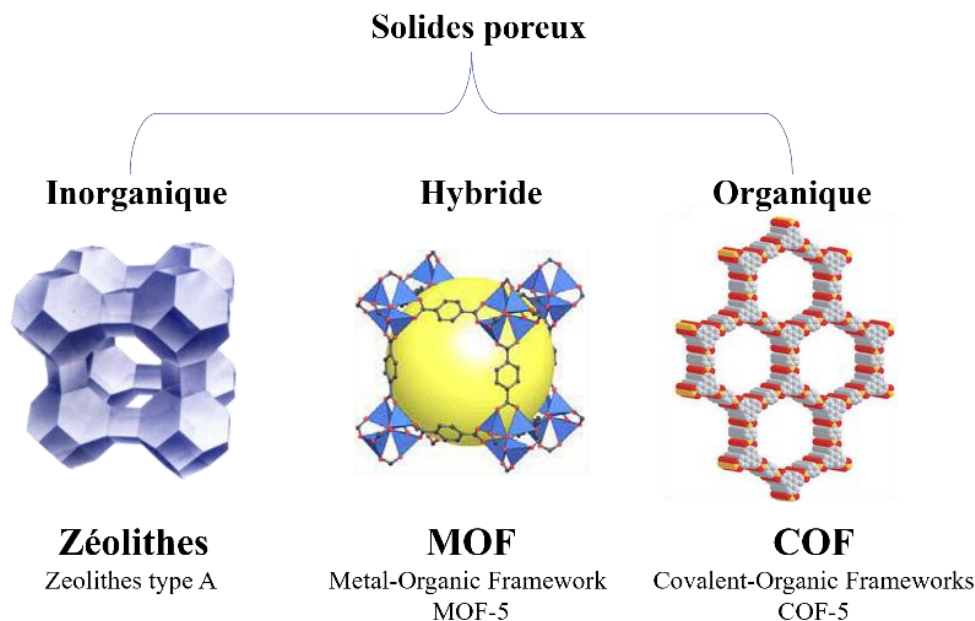


Figure 2.11 Classification des solides poreux⁹²⁻⁹⁴

Yaghi et son équipe ont été pionniers dans le développement de nombreuses structures de MOFs conçues spécifiquement pour l'adsorption de CO₂.^{30, 95, 96} Parmi ces structures, le *MOF-5*⁹⁵ représente l'un des prototypes de référence les plus emblématiques. Il a été largement utilisé dans l'adsorption de gaz, en raison de ces propriétés exceptionnelles, incluant sa structure hautement poreuse et sa grande surface spécifique exceptionnelle, atteignant 2200 m²/g.⁹⁷

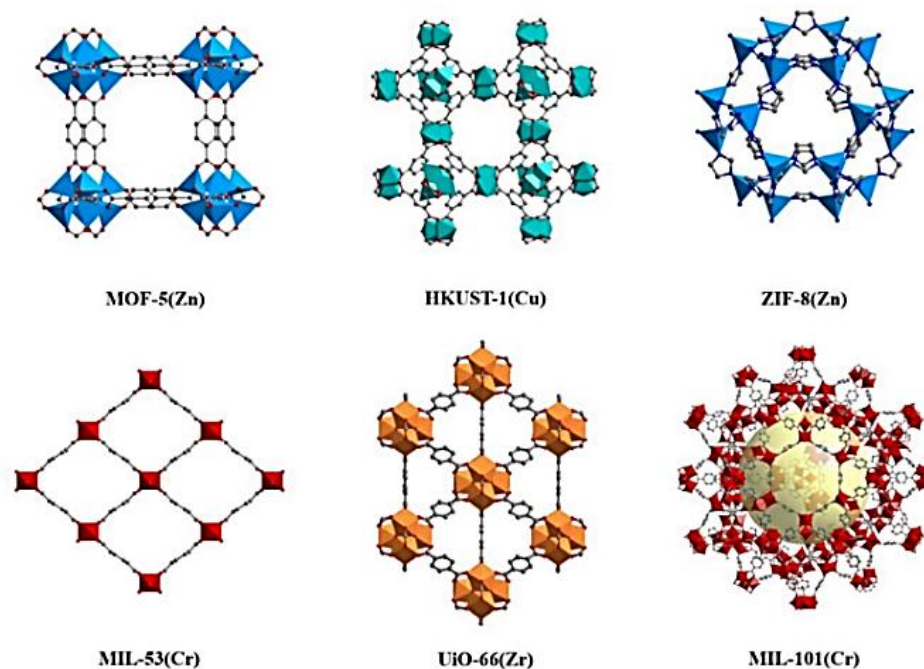


Figure 2.12 Exemples de quelques structures cristallines des matériaux métallo-organiques (les MOFs les plus populaires dans la littérature)^{33, 98, 99}

Leur succès de cette classe de matériau repose sur plusieurs caractéristiques clés, notamment la robustesse de leur cadre métallo-organique, leur vaste surface spécifique (pouvant dépasser 7000 m²/g), leur stabilité physico-chimique et thermique (**Figure 2.12**).³⁰

La conception de nouvelles structures de polymères de coordination dépend principalement du choix sélectif et rigoureux des tectons organiques, des clusters métalliques, du solvant, du pH du milieu réactionnel et de la température de cristallisation.^{27, 85, 100, 101} Ces paramètres influencent directement la topologie et les propriétés physico-chimiques des matériaux développés.³⁰

L'unité de construction organique est constituée de connecteurs polytopiques qui sont généralement des molécules multifonctionnelles, aussi appelées tectons moléculaires organiques.³⁰ Ces unités possèdent plusieurs sites de coordination, leur permettant d'établir des liaisons de coordination avec un ou plusieurs cations métalliques, conduisant à la formation de réseaux poreux tridimensionnels.^{30, 102}

Ces tectons jouent un rôle crucial dans la détermination de l'architecture de MOFs, en servant de groupements d'ancrage grâce à la présence de fonctions coordonnantes, capables de céder une densité électronique aux centres métalliques.^{26, 30, 102} Ces ligands peuvent être neutres ou chargés, incluant des groupements carboxylates, imidazoles, pyrazoles, pyridines, pyridones, etc.).^{26, 30, 10239} (**Figure 2.13**)

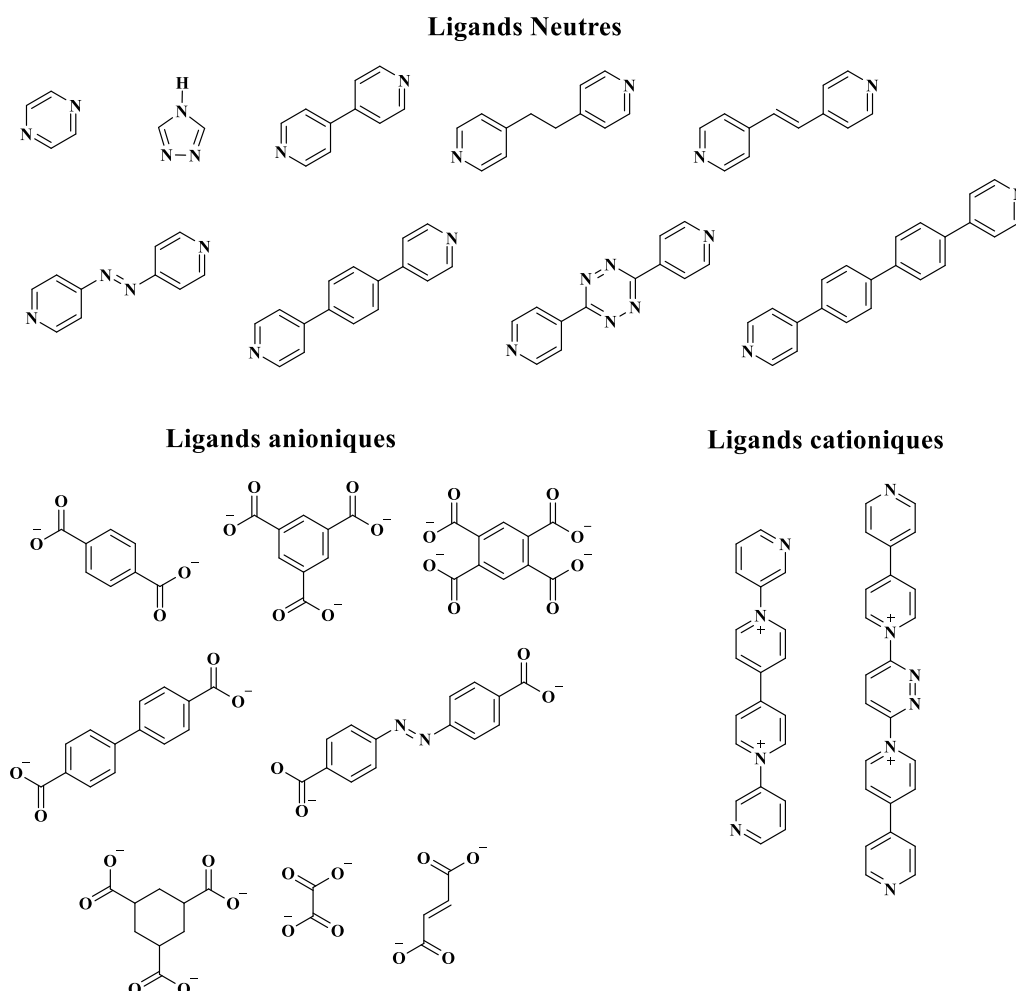


Figure 2.13 Quelques tectons moléculaires organiques utilisés dans la synthèse des MOFs, classés selon leur caractère : neutre, anionique et cationique.²⁶

Ces connecteurs organiques peuvent être monodentés, bidentés, ou tridentés, selon le nombre de leurs sites de coordination. Ils peuvent adopter une orientation divergente,¹⁰³⁻¹⁰⁵ avec au moins deux atomes donneurs, généralement O-, N-, ou S-, favorable pour la formation de réseaux moléculaires étendus (bi-, ou tridimensionnels) ou une orientation convergente, via des sites de chélation, conduisant à la formation de complexes moléculaires.^{106, 107} Ces tectons sont généralement formés par des cycles aromatiques riches en électrons π , conférant une robustesse à la structure du polymère obtenu.^{34, 108}

Un exemple représentatif de l'orientation divergente est l'acide téréphtalique (BDC), un ligand linéaire bidenté portant deux groupements carboxylates orientés de manière divergente, favorable pour la formation de réseaux bi- et tridimensionnels.¹⁰⁹⁻¹¹⁵ Ce ligand a été utilisé dans la synthèse de plusieurs polymères de coordination,¹⁰⁹⁻¹¹⁵ notamment dans celle du MOF-5 (*IRMOF-1*),⁹⁵ en association avec le Zn(II). Cette combinaison a conduit à la formation d'un cluster métallique tétraédrique « $Zn_4O(CO_2)_6$ ». La répétition de cette unité asymétrique dans l'espace génère un réseau tridimensionnel cubique poreux, de surface spécifique atteignant $3800 \text{ m}^2/\text{g}$.⁹⁵

De manière similaire, l'acide tricarboxylique (BTC), un ligand tritopique comportant trois groupements carboxylates, a été utilisé dans la synthèse du célèbre MOF « *HKUST-1* ». ¹¹⁶ Ce MOF a été obtenu par coordination avec les ions Cu(II). Dans ce cas, chaque paire d'ions cuivre forme un cluster binucléaire de type « paddlewheel », constituant les nœuds du réseau. (**Figure 2.14**).¹¹⁶

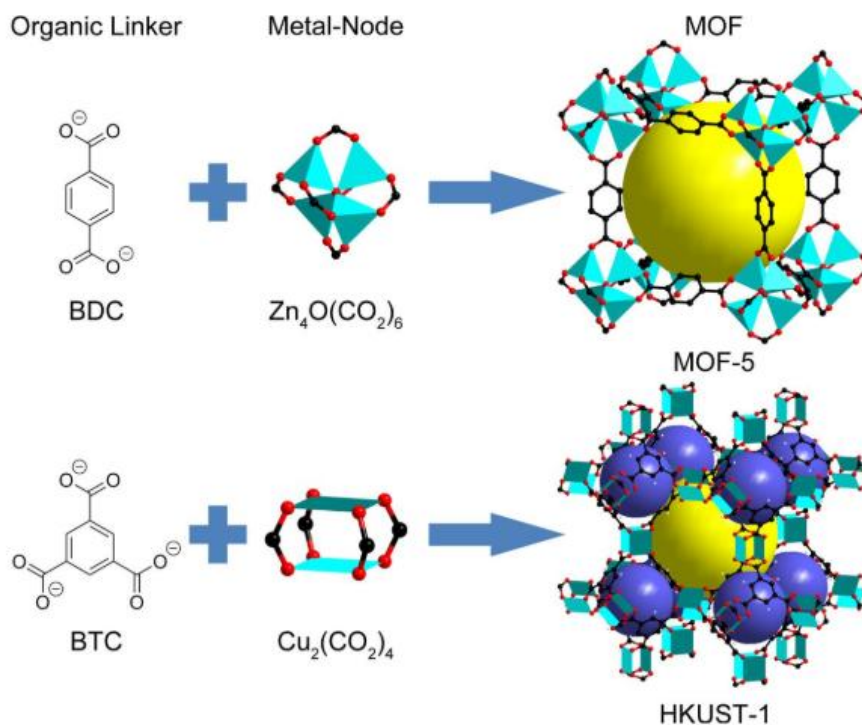


Figure 2.14 Synthèse et structure des deux MOFs les plus connus dans la littérature : MOF-5 and HKUST-1.^{95, 116}

La partie inorganique (tectons métalliques) peut offrir une grande variété de sites de coordination, associés à des géométries de coordination diverses. En général, ces tectons proviennent de différentes familles du tableau périodique, incluant, les métaux alcalins (Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+), les alcalinoterreux (Be^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), les lanthanides ($Ce^{3+/4+}$, Nd^{3+} , $Sm^{2+/3+}$, Er^{3+} , etc.), les actinides (Th^{4+} , $U^{4+/5+}$), les métaux pauvres (Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Sn^{4+} , etc.), ainsi que les métaux de transition ($Fe^{2+/3+}$, Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zr^{4+} , etc.).^{48, 96, 117-121}

Ces tectons peuvent se présenter sous forme de nœuds métalliques mononucléaires, constitués d'un seul centre métallique, ou de clusters métalliques polynucléaires, impliquant plusieurs cations métalliques interconnectés.^{122, 117-121, 123} Leur réactivité dépend de plusieurs facteurs, notamment de leur environnement de coordination, de leur degré d'oxydation, ainsi que de leur géométrie de coordination (plan carré, prismatique, octaédrique, etc.).^{124, 125}

De nombreux types de clusters inorganiques peuvent ainsi être formés, conduisant à l'élaboration de réseaux unidimensionnels (1D), bidimensionnels (2D), ou tridimensionnels (3D).¹²⁴⁻¹²⁶ (**Figure 2.15**)

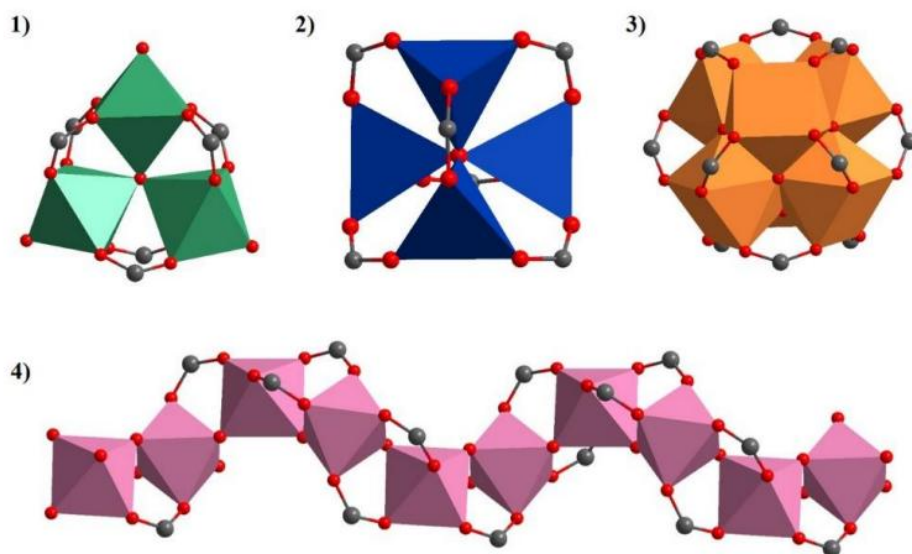


Figure 2.15 Représentation de différents types de clusters inorganiques : 1) trimère, 2) tétramère, 3) hexamère, 4) chaînes d'octaèdre.¹²⁷

L'établissement de liaison de coordination métal-ligand est un phénomène complexe, fortement influencé par différents paramètres, incluant la nature des réactifs initiaux et des conditions de synthèse. Ce phénomène conduit à la formation de structures de polymères de coordination présentant une grande diversité de topologies.

La topologie du réseau cristallin reflète l'agencement spatial des unités de construction secondaires (SBUs) au sein de la structure. Elle constitue un critère clé pour la classification des polymères de coordination et pour anticiper leurs applications potentielles.

Parmi les topologies les plus fréquemment rapportées dans la littérature, on peut citer la **topologie pcu** (primitive cubic unit),¹²⁸ caractérise les MOFs avec de larges cavités. Ces types de MOFs sont largement exploités dans le stockage de gaz; **la topologie dia (diamond-like)**,¹²⁹ associée à des structures à cavités interconnectées. Cette topologie est idéale pour des applications qui nécessitent une haute porosité; **hcb (honeycomb)**,¹³⁰

se distingue par la forme exceptionnelle de ces pores en forme de nids d'abeilles. Cette caractéristique offre une grande accessibilité aux sites actifs de la structure, favorable pour des réactions catalytiques.^{131, 132}

Mohamed Eddaoudi et O. Yaghi ont développé une série de MOF isoréticulaires, IRMOFs (*Iso-Reticular Metal-Organic Frameworks*), basée principalement sur l'architecture squelette du prototype MOF-5.^{95, 133} comme mentionné précédemment dans ce manuscrit, MOF-5 est obtenu à partir de clusters octaédriques Zn-O-C, reliés par des unités benzéniques (BDC), donnant naissance à un réseau cubique primitif (topologie pcu). Cette structure a servi de modèle pour la conception d'une série de MOFs isoreticulaires, dans laquelle la taille des pores et la fonctionnalisation interne ont été modulées, sans altérer la topologie cubique d'origine.¹³³

Cette série d'IRMOFs a mis en lumière le principe de l'isostructuralité, qui consiste à maintenir la même géométrie cristalline, les mêmes paramètres de maille et la même topologie pcu, tout en modifiant les propriétés fonctionnelles par la variation de la taille et les groupements fonctionnels des ligands.¹³³

Cette modification vise à optimiser la capacité d'adsorption de gaz et à améliorer la sélectivité des matériaux (**Figure 2.16**).

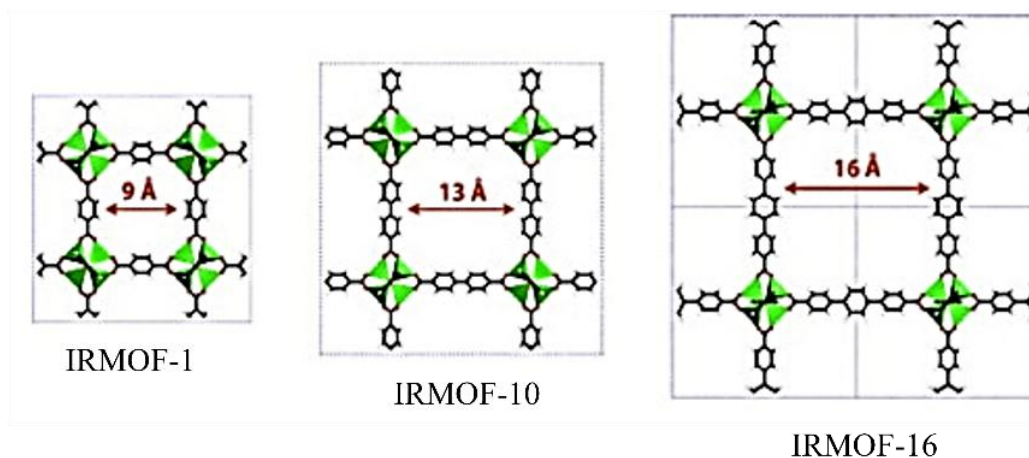


Figure 2.16 Taille des pores des IRMOFs⁹⁴. Reprinted from Ref. [39], Copyright (2024), with permission from the Journal of Colloid and Interface Science (JCIS).

Dans cette optique, la série *IRMOFs* a été obtenue en substituant le tecton organique de la structure de *MOF-5* (*IRMOF-1*), le ligand BDC, par d'autres ligands similaires

portants des groupements fonctionnels additionnels et/ ou de cycles aromatiques supplémentaires

Les IRMOF-8, -10, -12, -14, et -16, se distinguent par des structures élargies, caractérisées par des pores de type mésoporeux, atteignant des diamètres allant jusqu'à 28,8 Å.¹³³

Par exemple, dans la structure cristalline d'IRMOF-10, le BDC est remplacé par « l'acide biphenyl-4,4'-dicarboxylique, BPDC », ce qui permet l'élargissement significatif de la taille des pores et l'augmentation de la surface spécifique.¹³³

Pareil pour l'IRMOF-16, la BDC a été remplacée par « l'acide terphenyl-4,4''-dicarboxylique, TPDC », cela a conduit à l'expansion de la structure tout en conservant le même cluster métallique octaédrique $Zn_4O(CO_2)_6$, avec un volume libre atteignant 91,1 % contre 77,4 % pour IRMOF-1.¹³³

À l'inverse, les IRMOFs qui comportent des groupements fonctionnels, comme l'IRMOF-2 (BDC-NH₂) et l'IRMOF-3 (BDC-Br) présentent des pores largement réduits en comparaison avec ceux de l'IRMOF-1, d'environ 3,8 Å, en raison de la présence de groupements fonctionnels orientés à l'intérieur des cavités.¹³³

Ainsi, en conservant le cluster métallique octaédrique $Zn_4O(CO_2)_6$ et la topologie cubique primitive (pcu), l'introduction de ligands plus longs ou fonctionnalisés, permet une diversification structurale des matériaux développés.¹³³ (**Figure 2.17**).

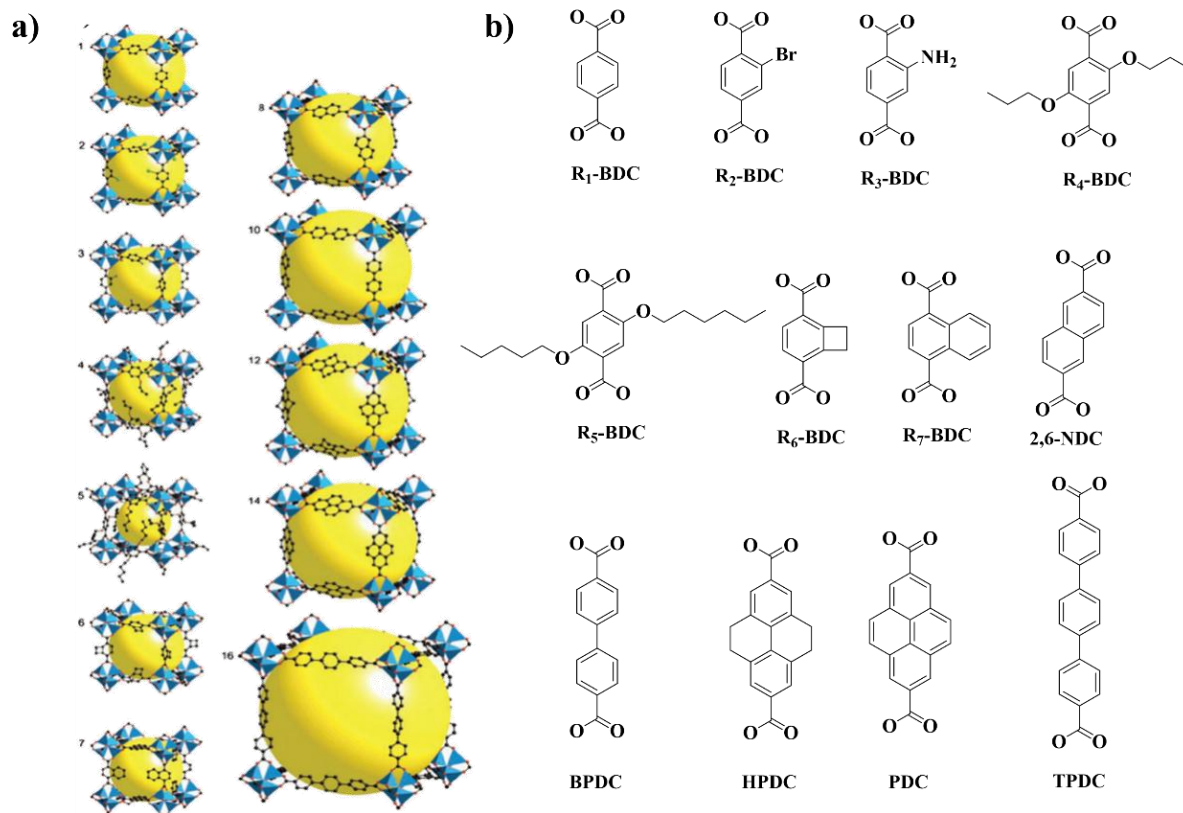


Figure 2.17 a) Représentation cristallographique des IRMOF-n ($n = 1-8, 10, 12, 14, 16$); b) Structures des ligands carboxylates employés dans la synthèse de la série IRMOFs. Reprinted from Ref. [133], Copyright (2024), with permission from the American Association for the Advancement of Science (AAAS).

2.3 Synthèse et cristallisation des polymères de coordination

2.3.1 Phénomène de cristallisation

L'IUPAC définit la cristallisation par un phénomène physico-chimique, par lequel un solide cristallin, appelé « cristal », se forme à partir d'une phase homogène, liquide, vapeur, gaz ou d'une phase solide différente, généralement induite par un abaissement de la température ou par évaporation d'un solvant.¹³⁴

Ce phénomène peut se produire naturellement, comme dans les grottes ou le long des côtes maritimes,¹³⁵ ou artificiellement en laboratoire par l'intervention humaine.¹³⁶ Ce phénomène peut se produire aussi suite à des processus géologiques, comme le refroidissement du magma, qui conduit à la formation des cristaux de quartz,¹³⁷ ou de phénomènes chimiques, tels que l'évaporation des solutions saturées en minéraux, conduisant à la précipitation des cristaux de calcite.¹³⁸

Les cristaux peuvent présenter une grande diversité de formes, de couleurs et de géométries, en fonction des conditions de température et de pression auxquelles ils sont soumis lors de leur formation.^{139, 140} à titre d'exemple, on peut citer les émeraudes de Colombie et de Zambie. Bien qu'elles partagent la même composition chimique et le même système cristallin hexagonal. Ces deux types se forment selon des mécanismes géologiques distincts.^{141, 142} En Colombie, les émeraudes se développent par un processus hydrothermal, dans des veines géologiques riches en béryllium, aluminium et silicium, ce qui leur confère une couleur vert vif.¹⁴³ Tandis qu'en Zambie, les émeraudes se forment par métamorphisme, dans des roches de schistes et métamorphiques, sous des conditions extrêmes de pression et de température, ce qui donne aux émeraudes une couleur vert bleuâtre.¹⁴⁴

Le monde des cristaux a toujours captivé l'attention des chercheurs par la diversité de leurs formes géométriques, leurs couleurs éclatantes, leur brillance et leur transparence remarquable. Parmi les exemples de cristallisation les plus courants, on trouve les flocons de neige,¹⁴⁵ le sel de cuisine¹⁴⁶ ou encore certaines structures plus complexes, comme la pérovskite, etc. Cet intérêt a conduit à l'étude approfondie de leurs propriétés physiques et chimiques et à leur exploitation dans diverses applications.¹⁴⁷



Figure 2.18 La grotte de cristaux géants de la mine de Naica au Mexique.¹⁴⁸

2.3.2 Synthèse des polymères de coordination

Il existe plusieurs méthodes de synthèse des polymères de coordination, dépendamment des conditions expérimentales, de la nature des réactifs et des objectifs recherchés (cristaux de haute qualité, rapidité de réaction, rendement, etc.).

2.3.2.1 Synthèse en solution

La majorité des polymères de coordination sont obtenus en solution, en utilisant des solvants organiques polaires protiques, tels que le DMF, le DMSO, l'eau ou les alcools (éthanol, méthanol), permettant une dissolution efficace des espèces impliquées (ligands, cations métalliques).^{149, 150} Ces conditions favorisent la formation progressive de structures cristallines, indispensables pour la caractérisation par diffraction de rayons X sur monocristaux.^{149, 150}

La cristallisation de ces polymères de coordination suit deux étapes clés :

- La nucléation, au cours de laquelle des germes cristallins apparaissent suite à l'interaction métal-ligand.
- La croissance, au cours de laquelle ces germes interagissent via des forces intermoléculaires et se condensent en « nucléus » dispersés dans le milieu réactionnel. Ces nucléus s'agglomèrent par nucléation pour former des noyaux cristallins, qui croissent progressivement par la cinétique d'interface jusqu'à atteindre une taille macroscopique (**Figure 2.19**).^{149, 150, 151}

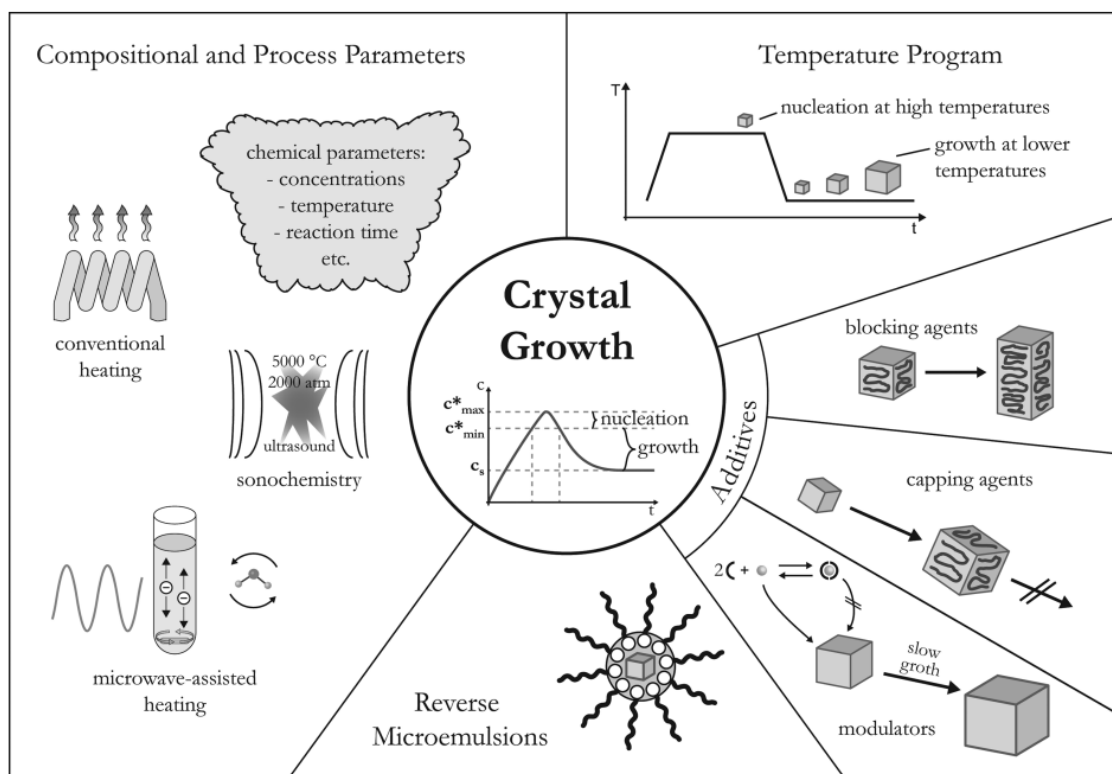


Figure 2.19 Représentation explicative des étapes de cristallisation.¹⁵¹

La modification d'un seul paramètre au sein du système réactionnel agit significativement sur la cinétique de cristallisation. Parmi ces paramètres, les modulateurs réactionnels jouent un rôle clé. Ils sont introduits en très faible quantité afin d'accélérer la vitesse de formation des cristaux et d'améliorer leur taille et leur forme. Ces modulateurs sont généralement des ligands monodentés, capables de créer un environnement compétitif avec le ligand principal au niveau du centre métallique. Cette compétition accélère ainsi le processus de coordination.¹⁵²

La synthèse des polymères de coordination est le plus souvent réalisée par la méthode solvothermale, en raison de sa simplicité et de son efficacité. Toutefois, plusieurs méthodes alternatives ont émergé au cours des dernières décennies. Notamment, la synthèse par sonochimie, la synthèse par micro-ondes, par mécanochemie, par électrochimie, par évaporation lente, etc.¹⁵³ Chacune de ces méthodes offre de nombreux avantages. Cependant, le contrôle de la topologie et de la dimension des structures obtenues demeure un défi majeur.¹⁵⁴

2.3.2.2 Synthèse solvothermale

La méthode solvothermale compte parmi les méthodes les plus anciennes de synthèse des polymères de coordination. Elle consiste à dissoudre les réactifs de départ (ligand, cation métallique) dans un solvant réactionnel, ou dans un mélange de solvants, choisi en fonction de sa capacité à solubiliser les espèces impliquées. La réaction est généralement conduite dans un autoclave, placé dans un four programmable, à température supérieure ou égale à celle d'ébullition du solvant. Parmi les solvants les plus fréquemment employés figurent le DMF, le DMSO, les alcools (EtOH, MeOH), l'eau (dans ce cas, la synthèse est dite hydrothermale).²⁷

2.3.2.3 Synthèse par activation micro-ondes

L'utilisation des micro-ondes permet d'accélérer la cinétique de cristallisation grâce à un chauffage rapide et homogène. Cette énergie apporte un déséquilibre thermique dans le système, permettant ainsi aux réactifs de surmonter plus rapidement leurs barrières énergétiques.¹⁵⁵ La première synthèse réalisée par cette technique remonte à 2005, aboutissant à l'obtention de MIL-100(Cr)⁴⁴. Depuis, de nombreux autres MOFs ont été synthétisés par cette méthode innovante.

Cette technique offre plusieurs avantages notables, tels qu'une meilleure pureté des produits obtenus, des rendements accrus, ainsi que des cristaux de taille supérieure à ceux obtenus par la méthode solvothermal. Cette méthode est écologique et génère peu de déchets.^{155 27}

2.3.2.4 La synthèse par sonochimie

La synthèse par sonochimie constitue une technique économique et respectueuse de l'environnement, en raison de sa faible consommation d'énergie et de sa production limitée de déchets.¹⁵⁶ Elle repose sur l'application des ondes ultrasonores au système réactionnel, généralement à des fréquences entre 20 kHz et 10 MHz, ce qui permet de réduire considérablement le temps de réaction.^{157, 158}

Cette approche offre de nombreux avantages, notamment une amélioration notable des propriétés morphologiques des cristaux. Elle peut être utilisée dans divers domaines, tels que la chimie des matériaux, la nanotechnologie et la chimie organométallique. Elle a notamment été utilisée pour la resynthèse de MOF-5 à une puissance de 40 kHz et a permis l'obtention de changements drastiques dans la morphologie des cristaux.^{27, 159}

2.4 Caractérisation des polymères de coordination

Pour l'analyse approfondie des polymères de coordination synthétisés, il est indispensable d'utiliser des techniques de caractérisation structurale et physico-chimique adaptées, parmi lesquelles, on peut citer : la spectroscopie infrarouge (FTIR), qui permet d'identifier les groupements fonctionnels présents dans le matériau ; La diffraction des rayons X sur monocristal (SCXRD), indispensable pour la détermination de la structure cristalline du matériau à l'état solide ; La diffraction des rayons X sur poudre (PXRD), utilisée pour évaluer la pureté et l'homogénéité de la phase cristalline ; L'analyse thermogravimétrique (ATG) qui permet de tester la stabilité thermique du matériau.¹⁶⁰

Certaines techniques complémentaires, comme la diffraction du neutron et la microscopie électronique à balayage (MEB), sont également employées pour obtenir des informations plus détaillées sur la morphologie et la microstructure des matériaux.

Enfin, la porosité et la surface spécifique des matériaux sont généralement évaluées par des mesures d'adsorption de gaz, afin d'estimer leur potentiel pour des applications comme l'adsorption ou la catalyse.¹⁶¹

2.5 Les applications des polymères de coordination

Depuis leur découverte, les polymères de coordination ont suscité un vif intérêt en raison de leur structure ordonnée, de leur grande porosité, de leur large surface spécifique et de la présence de sites métalliques actifs, favorisant de nombreuses applications.^{162, 163}

La combinaison des tectons organiques et des centres métalliques a permis l'obtention de matériaux cristallins possédant des cavités de dimensions et de géométries variées, facilitant ainsi l'insertion de molécules pour des applications innovantes.¹⁶⁴

Depuis 1990, le nombre de publications et de revues portant sur les polymères de coordination, leurs synthèses et leurs applications potentielles ont connu une croissance exponentielle, illustrant l'évolution dynamique du domaine.^{165, 166}

La Cambridge Structural Database (CSD), maintenue par le Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), constitue une ressource de référence pour étudier les structures chimiques dans l'espace en 3D (**Figure 2.20**).¹⁶⁷ Allen et *al.*, décrivent dans leur article : “*3D Search and Research Using the Cambridge Structural Database*”,¹⁶⁸ l'évolution de cette base de données depuis sa création en 1960 et son rôle central dans la recherche des structures 3D. Cette analyse approfondie révèle que les polymères impliquant des liaisons métal-oxygène (M–O), avec M étant un cation métallique de transition, sont légèrement plus nombreux (7074 entrées) que ceux basés sur des liaisons métal-azote (M–N, 6392 entrées). Cette analyse souligne aussi que 53 % des M–O impliquent des groupes carboxylates, tandis que 40 % des M–N impliquent des groupements pyridyles. Ces statistiques révèlent le rôle fondamental des unités carboxylate et pyridine dans la conception des réseaux de coordination.¹⁶⁸ Dans une étude plus récente réalisée en 2017, Moghadam et *al.*, ont développé un sous-ensemble spécifique de la CSD dédié aux structures de MOFs, appelé CSD MOF Subset, en se basant sur des critères chimiques et topologiques rigoureux.¹⁶⁹

Les structures métallo-organiques tridimensionnelles poreuses (MOFs) ont ainsi été largement répertoriées dans la CSD,^{170, 171} témoignant d'une croissance exponentielle des données durant les dernières décennies. Cette diversité remarquable a permis aux MOFs de gouverner plusieurs domaines, notamment, le stockage et la séparation des gaz,¹⁷² la conversion du CO₂,⁴⁴ la catalyse,¹⁷³ la luminescence,¹⁷⁴ le traitement des eaux,¹⁷⁵ le transport des substances actives des médicaments,¹⁷⁶ le magnétisme,¹⁷⁷ etc.

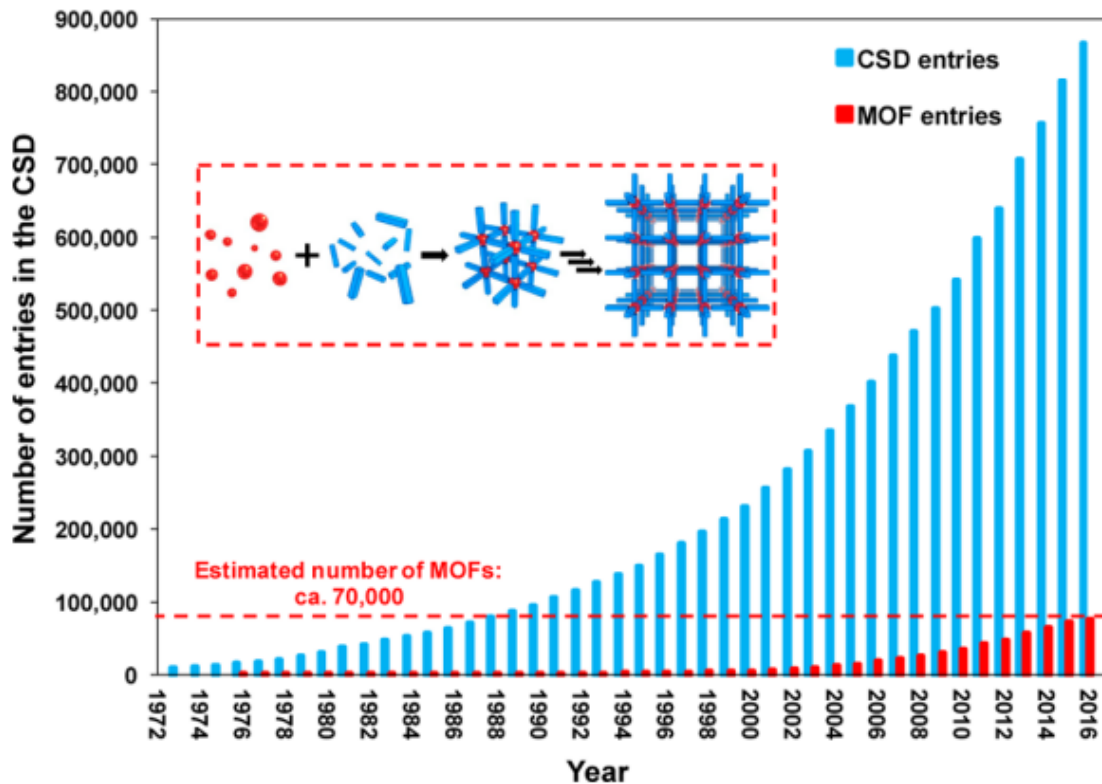


Figure 2.20 : La croissance des entrées de la base de données CSD et les Metal-Organic Frameworks (MOFs) depuis 1972 jusqu'à 2016. ¹⁷¹

On peut citer le MOF « NU-110 », (NU : *Northwestern University*) synthétisé par Farha *et al.*, utilisé pour le stockage de gaz et possédant, à ce jour, la plus grande surface spécifique rapportée dans la littérature, d'environ 7140 m²/g.¹⁷⁸

En photocatalyse, le PCN-222 constitue un exemple promoteur et représente l'un des meilleurs catalyseurs rapportés pour la photoréduction de CO₂ en CO. D'autres exemples de MOFs caractérisés par des propriétés photocatalytiques variées ont été abordés dans le chapitre 1.^{179 180}

Les MOFs sont également exploités dans le secteur biomédical, en tant que systèmes de transport ciblés de médicaments. Leurs structures poreuses constituent un siège favorable à l'encapsulation efficace des molécules bioactives. On peut citer comme exemple le MIL-101(Fe), qui a été utilisé par Wang *et al.*, pour le transport de médicaments anticancéreux, tels que la doxorubicine (DOX),¹⁸¹ en raison de sa grande surface spécifique, de sa biocompatibilité et de sa stabilité en milieu acide. UIO-66(Zr), ZIF-8 et MOF-74 sont aussi utilisés comme supports pour le transport de médicaments.¹⁸²

Les MOFs à base de lanthanides, très connus pour leurs propriétés luminescentes exceptionnelles, sont largement exploités dans le domaine de la détection biomoléculaire. À titre d'exemple, le MOF UoZ-7 a été utilisé pour la détection de la tétracycline.¹⁸³ On peut citer aussi comme exemple les Ln-MOFs, développés pour la détection ultrasensible des acides nucléiques, ouvrant la voie à des diagnostics médicaux de haute précision.¹⁸⁴

2.6 Aperçu sur les ligands pyridyles

2.6.1 Introduction générale

Les ligands de type pyridyle constituent une famille largement étudiée en chimie de coordination pour la conception de matériaux fonctionnels en raison de leurs nombreuses propriétés intéressantes. Ces ligands peuvent comporter un ou plusieurs sites de coordination hybridée sp^2 , généralement des atomes d'azote, porteurs de doublets non liants, favorables à la formation de liaisons de coordination stables avec divers cations métalliques. Leur structure aromatique confère une richesse en électrons π délocalisés, renforçant la stabilité des liaisons formées.¹⁸⁵

2.6.2 Propriétés structurales et électroniques

La majorité des ligands pyridines se distinguent par une géométrie plane due à l'hybridation sp^2 du cycle pyridinique, ainsi qu'une électronégativité localisée au niveau de l'atome d'azote. Ces caractéristiques facilitent la formation de liaisons de coordination thermodynamiquement stables et confèrent aux matériaux développés une diversité géométrique et structurale.

Selon la théorie HSAB (*Hard and Soft Acid-Base Theory*) développée par Ralph Pearson, au début des années 1960,¹⁸⁶⁻¹⁸⁸ l'interaction entre un site donneur d'un ligand organique et un centre métallique dépend de leurs caractéristiques électroniques. Dans ce contexte, les ligands sont considérés comme des bases de Lewis (donneurs d'électrons) et les cations métalliques sont des bases de Lewis (accepteurs d'électrons).

Ainsi, les acides durs, tels que les cations métalliques à valence élevée (Co(II), Cu(II), Ni(II), Fe(II)) ont plus de préférence à réagir avec des bases dures.

Les ligands pyridines, quant à eux, possèdent un caractère amphotère, leur permettant d'interagir à la fois avec des acides durs (hard acids) et doux (soft acids).¹⁸⁹ L'atome d'azote du cycle pyridyl est à la fois fortement électronégatif et donneur de

doublet non liant, favorable à la coordination avec les cations métalliques environnants. Leur structure riche en cycles aromatiques joue le rôle d'un réservoir d'électrons π délocalisés, renforçant la stabilité des liaisons formées.¹⁸⁹

Outre la chimie de coordination, les pyridyles sont largement exploités dans de nombreuses applications, telles que la synthèse de molécules pharmaceutiques,¹⁹⁰⁻¹⁹² la catalyse,¹⁹³⁻¹⁹⁵ le stockage et la séparation de gaz,¹⁹⁶⁻¹⁹⁸ le magnétisme,^{199, 200} le traitement des eaux,²⁰¹ etc.

2.6.3 Classification des ligands pyridyles

Les ligands pyridines peuvent être classés en fonction du nombre de cycles pyridine qu'ils possèdent et de la nature de l'espaceur reliant ces cycles (**Figure 2.21**) :

- Les monopyridyles sont des ligands simples, tels que la pyridine et ses dérivés fonctionnalisés.^{202, 203}
- Les bispyridyles,^{103, 204, 205} sont formés de deux cycles pyridine reliés par un espaceur, qui peut être des chaînes alkyles, des groupements aryles, des ponts éthylène ou des ponts π -conjugués plus complexes.²⁰⁶⁻²⁰⁹
- Les polypyridyles, incluant les terpyridines, les quaterpyridines, les quinquepyridines, ou d'autres oligopyridines, comportent trois cycles pyridine ou plus, reliés par des espaceurs rigides ou conjugués. Ces ligands multidendantes permettent la formation de réseaux étendus.²¹⁰⁻²¹³

Ces ligands sont considérés comme des candidats promoteurs pour la formation de matériaux fonctionnels hautement ordonnés, offrant un large éventail de propriétés attrayantes.^{206, 213, 214}

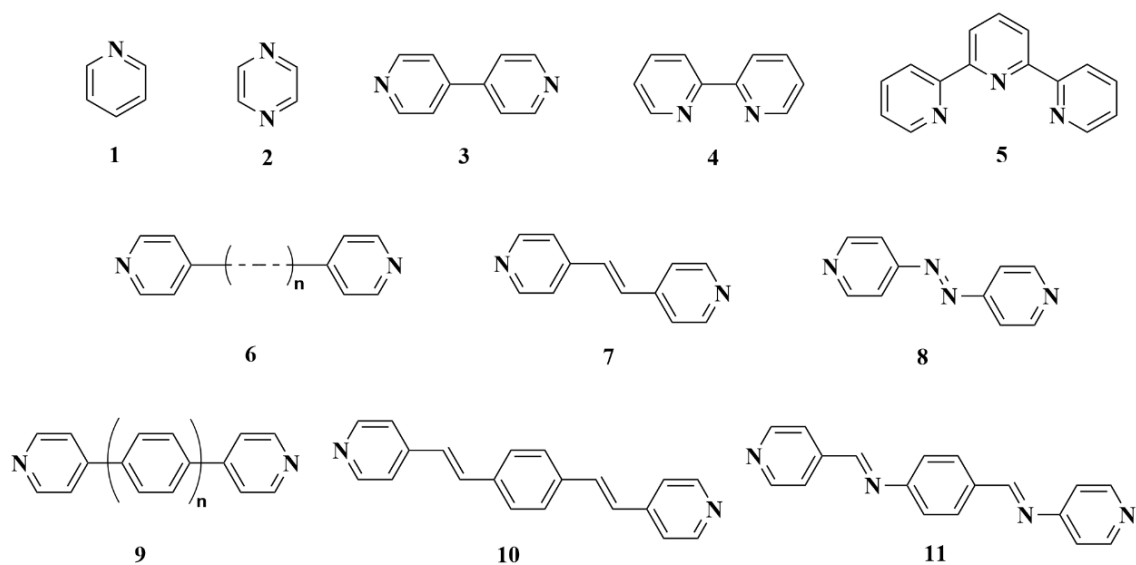
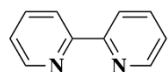


Figure 2.21 Quelques exemples de ligands pyridines: monopyridines (1-4), bispyridyles (6-11) et polypyridyles (5).

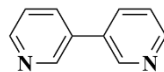
2.6.3.1 Les ligands bipyridines

Parmi les ligands pyridyles les plus cités dans la littérature, « les bipyridines », ce type de ligands a été découvert à la fin du XIXe siècle. Il se caractérise par sa facilité de synthèse, sa stabilité chimique, sa structure simple et sa capacité à former des complexes de coordination stables avec divers métaux de transition (Co(II)²¹⁵, Ni(II)²¹⁶, Cu(II)²¹⁷, etc).²¹⁸ Cette molécule existe sous six isomères de position, en fonction de la localisation de ses deux atomes d'azote et de ses cycles pyridine : trois symétriques (2,2'/3,3'/4,4') et trois asymétriques (2,3'/2,4'/3,4') comme illustré dans la **Figure 1.22**.²¹⁸

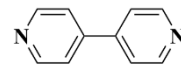
Isomères symétriques



2,2'-Bipyridine

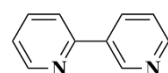


3,3'-Bipyridine

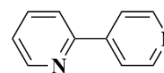


4,4'-Bipyridine

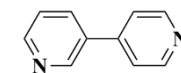
Isomères asymétriques



2,3'-Bipyridine



2,4'-Bipyridine



3,4'-Bipyridine

Figure 2.22 Les différents isomères de position de la molécule de bipyridine.²¹⁸

Parmi ces isomères, les bipyridines symétriques ont été exhaustivement exploitées dans le domaine de la chimie de coordination, en raison de la position favorable de leurs atomes d'azote, qui favorisent la formation de structures ordonnées avec des topologies intéressantes.²¹⁹

2,2'-bipyridine (bpy)²²⁰ a été découverte pour la première fois en 1888 par Fritz Blau.²¹⁹ Elle a été obtenue par une réaction de distillation sèche du cuivre(II) avec le pyridine-2-carboxylate (**Figure 2.23**). Cette molécule constitue un excellent chélateur, formant des complexes de coordination stables avec divers cations métalliques (**Figure 2.24**).²²¹⁻²²³

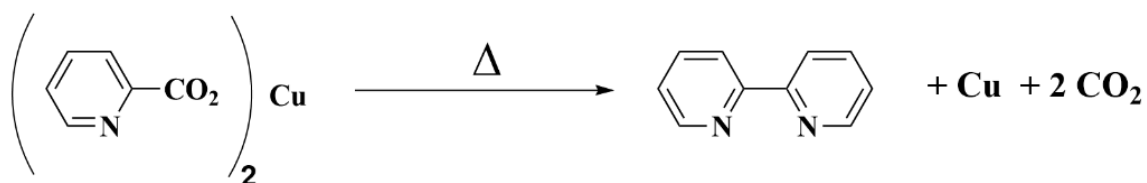


Figure 2.23 Réaction de formation de la 2,2'-bipyridine par Blau.²¹⁹

Le complexe tris(2,2'-bipyridine) de fer(II), noté $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$, a été développé par Fritz Blau à partir du ligand 2,2'-bipyridine et de sels ferreux.²²⁴ Cette structure marque l'un des premiers exemples de complexes de coordination à base de bipyridine.²²⁴

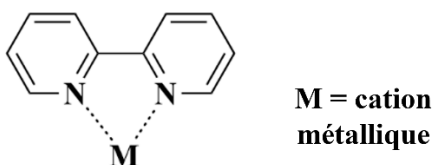


Figure 2.24 Coordination de 2,2'-bipyridine

En 1959, Paris et Brandt ont développé un analogue de ce complexe, le « tris(2,2'-bipyridine) de ruthénium(II), $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ». ²²⁵ Ce complexe a marqué une avancée majeure dans le domaine de la photocatalyse (**Figure 2.25**). Grâce à ces propriétés photochimiques intéressantes, il a été largement utilisé en tant que photosensibilisateur dans divers systèmes photocatalytiques homogènes et hétérogènes. ²²⁶ Il se distingue par sa capacité à absorber efficacement les photons de lumière dans le domaine du visible, sa bonne solubilité dans des solvants polaires et sa longue durée de vie à l'état excité, des qualités essentielles pour des applications photocatalytiques. ²²⁷⁻²²⁹

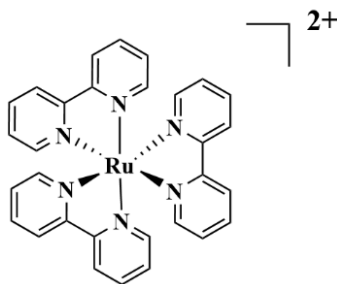


Figure 2.25 Le complexe tris(2,2'-bipyridine) de Ruthénium(II)

Ziessel *et al.* ²³⁰ ont également mis en évidence les propriétés photocatalytiques des complexes $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ dans des systèmes homogènes pour la photoréduction de CO_2 en CO et la dissociation de l'eau en H_2 (**Figure 2.26**). Cette expérience a été suivie pendant 26 heures sous irradiation continue avec une source de lumière visible ($\lambda > 400 \text{ nm}$). Dans ce système, le complexe $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ joue le rôle de photosensibilisateur, absorbant l'énergie lumineuse pour initier le transfert d'électrons, tandis que le complexe de $\text{Co}(\text{II})$ agit en tant que catalyseur et assure la réduction catalytique de CO_2 en CO . Les résultats obtenus ont mis en évidence une forte synergie entre ces deux composés, permettant une photocatalyse efficace de CO_2 et de l'eau. ²³⁰

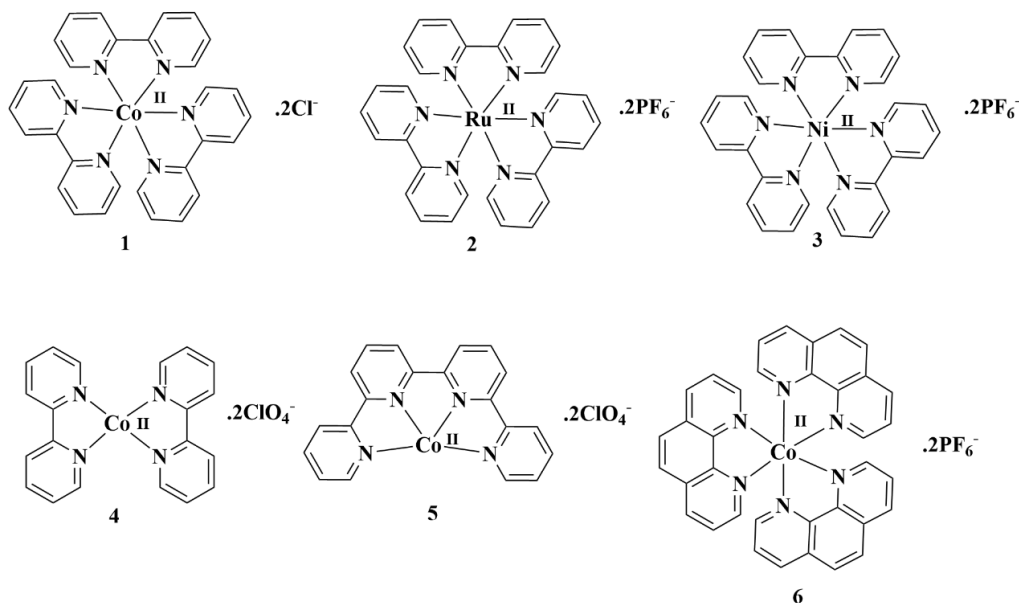


Figure 2.26 Des exemples choisis de complexes de coordination à base de 2,2'-bipyridine et de ses dérivés.²²⁰

Tableau 2.1 : Quelques exemples de complexes de coordination à base de 2,2'-bipyridine utilisés dans le domaine de la photocatalyse.

Composés	Nom du produit	Application	Références
1	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$	Photocatalyse	231-233
2	$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$		234
3	$[\text{Ni}(\text{bpy})_3](\text{PF}_6)_2$		235
4	$\text{Co}(\text{Bpy})_2(\text{ClO}_4)_2$		236
5	$\text{Co}(\text{qtpy})(\text{ClO}_4)_2$		237
6	$[\text{Ru}(\text{phen})_3](\text{PF}_6)_2$		238

L'utilisation du ligand 4,4'-bipyridine (bpy) dans la conception de nouveaux polymères de coordination remonte aux années 1980, en raison de ces propriétés structurales remarquables et sa capacité à générer des architectures étendues avec les métaux de transition.²³⁹

La première structure cristalline de polymère de coordination impliquant le ligand bpy a été rapportée en 1982, en utilisant le complexe $[\text{Co}(\text{diméthylglyoximate})_2]$. Dans cette structure, le cobalt adopte une géométrie octaédrique et le ligand relie les unités métalliques, conduisant à la formation d'un réseau unidimensionnel à géométrie linéaire.²⁴⁰

Entre 1985 et 1986, trois nouvelles structures ont été publiées, impliquant le ligand bpy et les cations métalliques Cu(II) et Ni(II). Deux d'entre elles, associées au Cu(II) et au butylxanthate, donnent naissance à des polymères de coordination unidimensionnels et adoptent une géométrie en zigzag. La troisième, formée à base de Ni(II), adopte une géométrie linéaire et se distingue par la présence de deux molécules de CCl_4 par centre métallique. Ces travaux ont marqué les premières étapes de l'exploration du ligand 4,4'-bipyridine dans la chimie de coordination.²³⁹

En 1990, Robson et ses collaborateurs ont développé la première structure de polymère de coordination en utilisant le ligand 4,4'-bipyridine, de formule $[\text{Zn}(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot \text{SiF}_6$, adoptant une topologie en grille carrée.¹⁰³

Quelques années plus tard, en 1994, Zaworotko et al., a publié une structure tridimensionnelle poreuse formée à partir de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4] \cdot \text{PF}_6$ et de bpy.²⁴¹

En 1995, Omar Yaghi, également pionnier dans le domaine de la synthèse des polymères de coordination, a développé une structure tridimensionnelle poreuse, de formule $\text{Cu}(4,4'\text{-bpy})_{1.5}\text{NO}_3(\text{H}_2\text{O})_{1.25}$, obtenue à partir de nitrate de cuivre hydraté, caractérisée par une topologie interpénétrée.²⁴²

Ces avancées ont permis l'exploration intensive de ce ligand dans divers domaines de la chimie de coordination.²²⁰

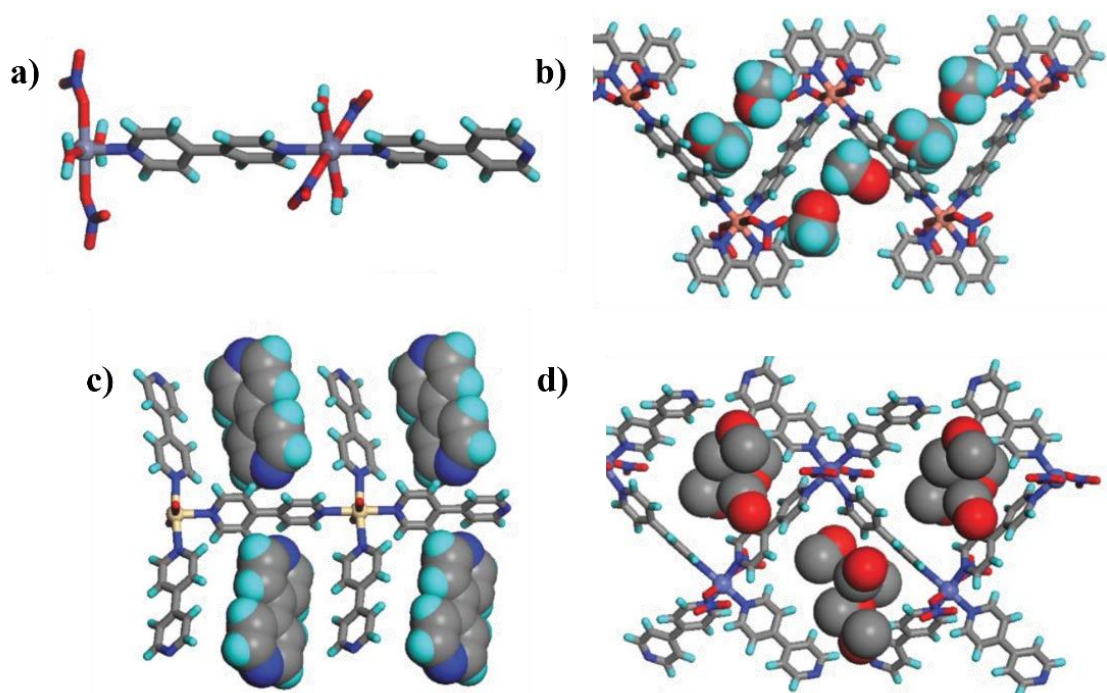


Figure 2.27 Les modes de coordination de 4,4'-bipyridine : a) Chaîne linéaire 1D; b) Chaîne en Zigzag avec des molécules de MeOH; c) Structure en antenne; d) Structure en Zigzag dont deux de ces ligands sont monodentés. Reproduced and Reprinted from Ref. [54], Copyright (2024), with permission from the Royal Society of Chemistry (RSC).

En 2006, Kumar Biradha et ses collaborateurs ont mené une étude exhaustive sur l'importance du ligand 4,4'-bipyridine²²⁰ dans la chimie de coordination.²³⁹ Ce travail a mis en lumière les principales structures cristallines issues de la coordination de 4,4'-bipyridine avec des métaux de transition.²³⁹ En s'appuyant sur les données enregistrées dans la Cambridge Structural Database (CSD) jusqu'en 2005, ils ont recensé 2467 structures de polymères de coordination à base de motifs pyridiniques, parmi lesquelles, 683 structures impliquent directement le 4,4'-bipyridine (bpy), soit 30 % du total. Le succès de ce ligand repose principalement sur plusieurs critères, il s'agit d'une molécule rigide, symétrique, dotée de deux sites de coordination divergents, favorable à la formation de réseaux étendus par coordination à un ou plusieurs centres métalliques. Sa longueur est parfaitement adaptée à la génération de réseaux poreux capables d'accueillir de petites molécules de gaz telles que CO₂, H₂, CH₄.²³⁹ Ces caractéristiques ont permis le développement d'un grand nombre de topologies originales, notamment des structures

linéaires, en zigzag, en hélices à plusieurs brins, en échelle, en réseau en nid d'abeille, ou encore en cadres tridimensionnels de type diamant ou cubique, démontrant sa grande polyvalence dans l'ingénierie des matériaux de coordination (**Figure 2.27**).^{243, 244}

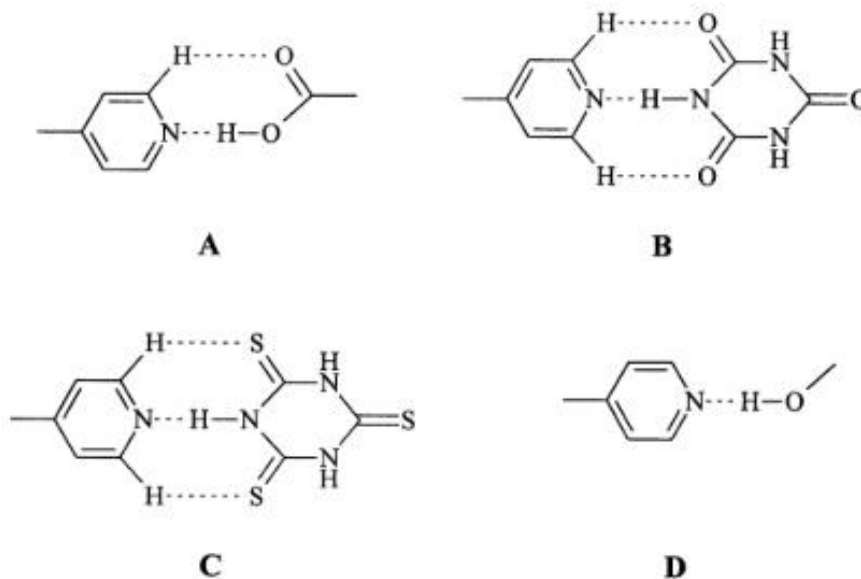


Figure 2.28 Auto-assemblage du pyridyl avec des fonctionnalités exodentates via des liaisons hydrogène : A) avec groupement carboxylate; B) acide cyanurique; C) acide trithiocyanurique; D) alcool.²⁴⁵

Outre la chimie de coordination, le ligand 4,4'-bipyridine présente également une aptitude remarquable à former des réseaux supramoléculaires.²⁴⁵ Il peut s'autoassembler avec d'autres ligands dotés de sites exodentates, tels que l'acide trimésique²⁴⁶, la mélamine²⁴⁷, l'acide trithiocyanurique²⁴⁸, l'acide cyanurique²⁴⁹, etc., via des liaisons hydrogène. (**Figure 2.28**) On peut citer comme exemple la cocristallisation de mélamine avec le 4,4'-bipyridine dans l'eau. Ce système forme des rubans moléculaires, stabilisés par des liaisons hydrogène (N-H...O) formées entre la molécule de mélamine et l'eau. Ces rubans interagissent ensuite avec le 4,4'-bpy par des liaisons hydrogène aussi (N-H...N) et forment une structure de type boîte rectangulaire comme est indiqué dans la **Figure 2.29**.²⁴⁷

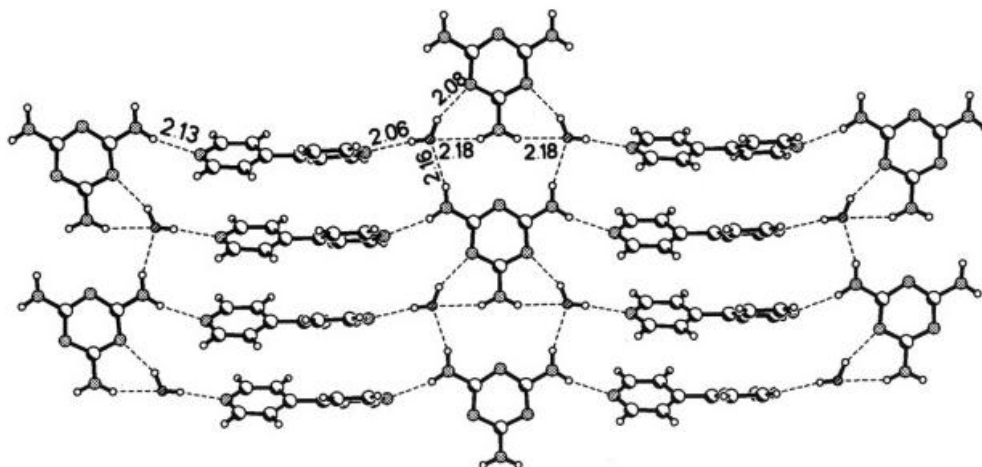


Figure 2.29 Agencement bidimensionnel résultant de la cocrystalisation de 4,4'-bipyridine, mélamine et eau via des liaisons hydrogène²⁴⁷

2.7 Les bispyridyles

Inspirées par la géométrie fascinante du 4,4'-bipyridine, de nombreuses structures de ligands bispyridyles ont été conçues. Pour ce faire, différents espaceurs ont été introduits entre les deux unités pyridiniques, donnant naissance à une large gamme de ligands à tailles, géométries et degrés de flexibilité variés.²⁵⁰ Ces espaceurs, allant de simples ponts d'éthylène à des systèmes π -conjugués plus complexes,²⁰⁶⁻²⁰⁹ permettent de moduler les propriétés structurales et fonctionnelles des polymères de coordination obtenus.²⁰⁶⁻²⁰⁹ Cette diversité influence significativement l'architecture globale des réseaux, en particulier leur surface spécifique, leur taille de pores, ainsi que leur capacité d'adsorption de gaz, en particulier dans le cas de matériaux poreux. (**Figure 2.30**).^{250, 251}

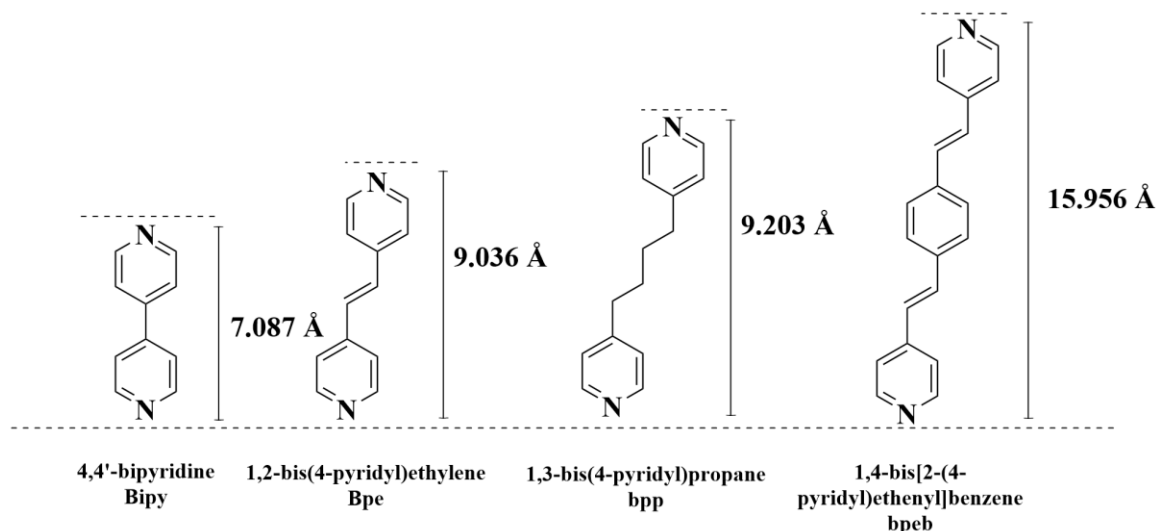


Figure 2.30 Influence de l'ajout des espaceurs sur la taille du ligand.²⁵⁰

Ces espaceurs peuvent être de nature variée : des groupements alkyles ($-\text{CH}_2-$, $(\text{CH}_2)_n-$), insaturés ($-\text{CH}=\text{CH}-$) ou hétéroatomiques ($-\text{N}=\text{N}-$). On peut citer comme exemple le ligand « 1,2-di(4-pyridyl)éthylène », désigné sous le nom de « bpe » dans la littérature. Ce ligand comporte deux groupements pyridyl reliés par une liaison éthylène ($-\text{CH}=\text{CH}-$), comme illustré dans la **Figure 2.30**.

De nombreux polymères de coordination ont été développés à partir de la coordination du Bpe avec divers cations métalliques, notamment des métaux de transition et des lanthanides.²⁵² Ces assemblages ont conduit à la formation de réseaux uni-, bi-, ou tridimensionnels (**Figure 2.31**) aux propriétés structurales et électroniques remarquables, telles que l'émission de lumière visible,²⁵² l'adsorption de gaz,²⁵³ le magnétisme, etc. (**Tableau 2.2**).

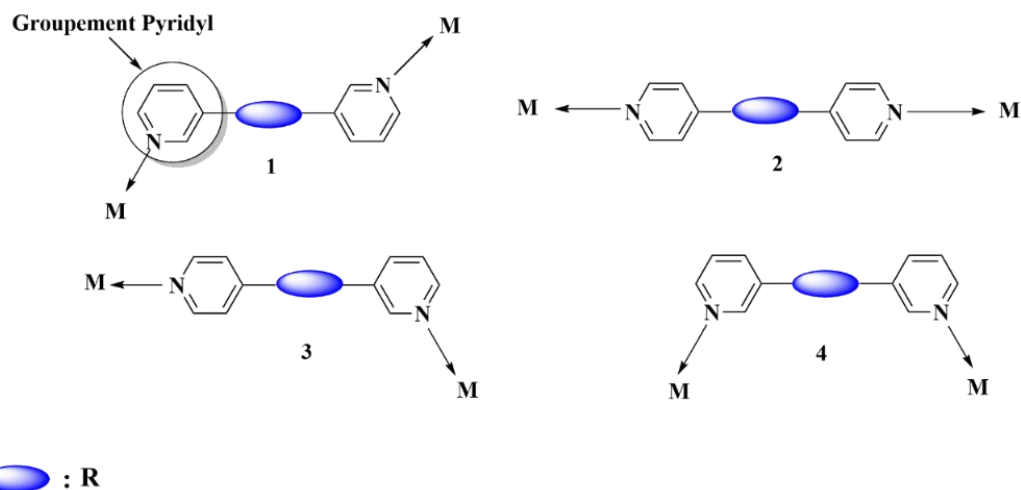
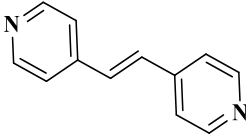
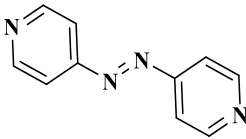


Figure 2.31 Les différents modes de coordination des ligands bispyridyles : 1 & 2 favorisent la formation de structures linéaires, 3 et 4 structures angulaires, R : espaceur.²¹¹

Un autre exemple d'intérêt est le « 4,4'-Azopyridine », communément appelé « Azpy ». Ce ligand se distingue par la présence d'une liaison (-N=N-) comme espaceur entre les deux cycles pyridyles. Sa flexibilité structurale, associée à la nature exodentate des atomes d'azote, le rend particulièrement adapté à la formation de polymères de coordination aux topologies variées et de pores fonctionnalisés. (Tableau 2.2).²⁵⁰

Ce type de ligands adopte une conformation plane qui favorise l'auto-assemblage en réseau, cela est dû à la possibilité d'établir des liaisons hydrogène entre les cycles pyridyles et les atomes d'azote du groupe « azo ». Leur coordination avec des métaux de transition conduit généralement à des polymères de coordination unidimensionnels, présentant des géométries variées, telles que des chaînes linéaires, des structures en échelle interpénétrée ou des motifs en zigzag.^{254, 255}

Tableau 2.2 : Matériaux synthétisés à partir des ligands : 1,2-di(4-pyridyl)éthylène et 4,4-azopyridine et leurs applications potentielles.

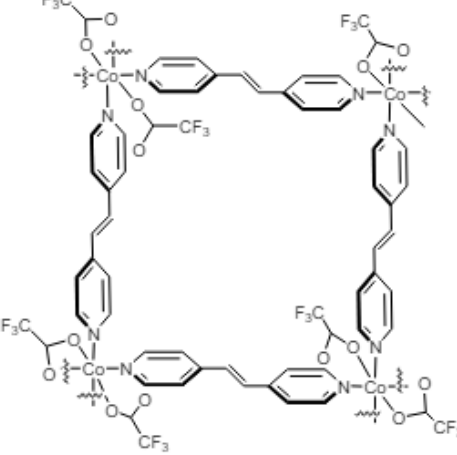
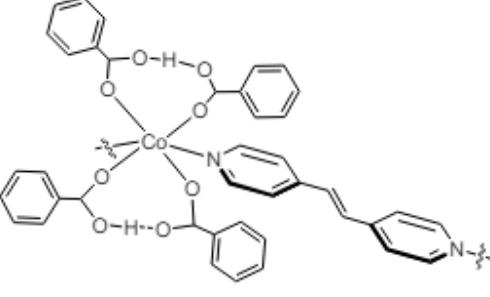
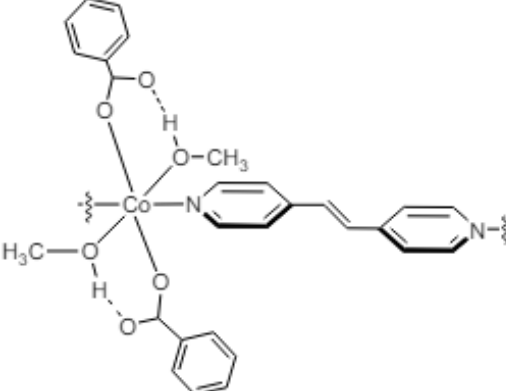
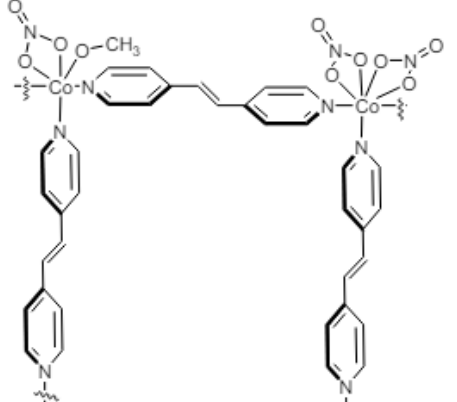
Ligand	Nom du composé	Application	Référence
 <p>1,2-di(4-pyridyl)éthylène</p>	[Ce ₂ Cl ₆ (dpe) ₂ (thz) ₄]·dpe	Photoluminescence	252
	[Nd ₂ Cl ₆ (dpe) ₂ (thz) ₄]·dpe		
	[GdCl ₃ (dpe)(py) ₂]		
	[ErCl ₃ (dpe)(py) ₂]		
	[SmCl ₃ (dpe)(thz) ₂]		
	[GdCl ₃ (dpe)(thz) ₂]		
	[TbCl ₃ (dpe)(thz) ₂]		
	[DyCl ₃ (dpe)(thz) ₂]		
	[ErCl ₃ (dpe)(thz) ₂]		
	[YbCl ₃ (dpe)(thz) ₂]		
	[HoCl ₃ (dpe)(thz) ₂]·thz		
	[La ₂ Cl ₆ (dpe) ₃ (py) ₂]·dpe		
	[{Mn(L)(H ₂ O) ₂ }·2Nap] ₁		
	[{Mn(L)(Ibu) ₂ (H ₂ O) ₂ }] ₁		
	[{Mn(L)(Flr) ₂ (H ₂ O) ₂ }] ₁		
	[{Mn(L)(Ind) ₂ (H ₂ O) ₂ }·H ₂ O] ₁		
	[{Mn ₂ (L) ₂ (mTol) ₄ (H ₂ O) ₂ }] ₁		
	[{Mn ₂ (L) ₂ (m-Mef) ₄ (H ₂ O) ₂ }] ₁	Adsorption d'iode	257
	[Ni ₂ (IDA) ₂ (dpe)(H ₂ O) ₄](H ₂ O) ₆		
	[Cu ₂ (IDA) ₂ (dpe)(H ₂ O) ₂]	Magnétisme	258
[Mn(bpe)(NBA) ₂]			
[Mn(bpe)(MBA) ₂]	Luminescente	259	
[Zn(cna) ₂ (dpe)] _n			
[Cd(cna) ₂ (dpe)] _n			
Ni(1,2-bis(4-pyridyl)éthylène)[Ni(CN) ₄]	CO ₂ adsorption	260	
 <p>4,4-azopyridine</p>	[Mn ₂ (Rmal) ₂ (H ₂ O) ₂ (azpy)] _n	Magnétisme	261
	[Mn(Phmal)(H ₂ O)-(azpy)] _n		
	[Mn ₂ (Et ₂ mal) ₂ (H ₂ O) ₄ (azpy) ₂] _n		
	Zn(μ-azpy)(Dic) ₂	Pharmaceutique : Fabrication de Médicaments	262
	Zn(μ-azpy)(Ibu) ₂		
	Zn(μ-azpy)(Flu) ₂ (H ₂ O)		
	Zn(μ-azpy)(Flu) ₂ (H ₂ O)		
	Zn(μ-azpy)(Nap) ₂ (H ₂ O)		
	Co{SSi(O ^t Bu) ₃ } ₂ (azpy)·2CHCl ₃	Luminescente	255
	{Cd{SSi(O ^t Bu) ₃ } ₂ (azpy)}·C _{3.5} H ₄] _n		
	[Zn(acac) ₂ (azpy)] _n	Adsorption de gaz	263
	Zn(PDA)(AZPY)·4H ₂ O		
	[Co(NDC)(AZPY)] ₂ ·2H ₂ O·DMF		
Ni(AZPY)[Ni(CN) ₄]		264	

Peedikakkal *et al.* ont contribué à travers plusieurs travaux et publications scientifiques à l'exploration du potentiel du ligand 1,2-di(4-pyridyl)éthylène (*trans*) dans le cadre de la conception de nouveaux polymères de coordination (**Tableau 2.3**). Ce

ligand a été utilisé dans des réactions de cycloaddition photochimique à l'état solide, ce qui permet sa conversion en cyclobutane sans recourir à des solvants organiques toxiques, conformément au principe de la chimie verte.^{56, 265, 266} Ces auteurs ont également étudié la coordination du bpe avec des métaux du bloc *d*, en particulier le Co(II). Leurs travaux ont mis en évidence l'influence significative du contre-ion sur la topologie cristalline du matériau obtenu, ainsi que sur ses propriétés magnétiques.²⁶⁷

Tableau 2.3 : Polymères de coordination synthétisés à base de Co(II) et de ligand bpe, élaborés par Peedikakkal *et al.*²⁶⁷

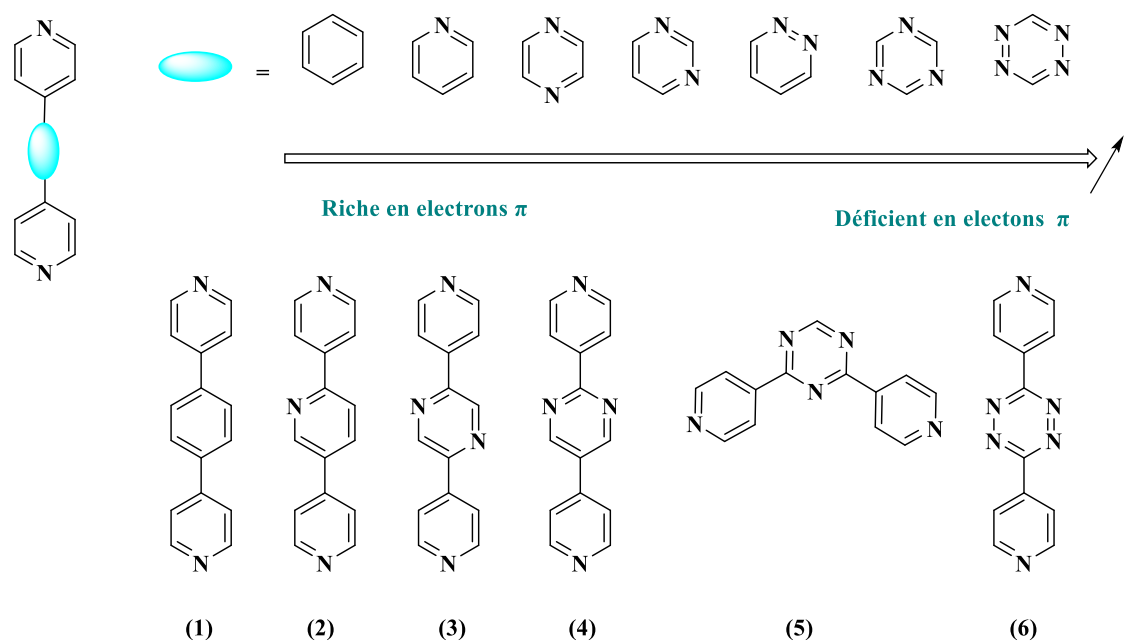
Nom du composé	Anions	Topologie	Figure
$[\text{Co}_2(\mu\text{-bpe})_2(\mu\text{-O}_2\text{CCH}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]$	CH_3CO_2^-	Échelle (1D)	
$[\text{Co}_2(\mu\text{-bpe})_2(\mu\text{-O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]$	CF_3CO_2^-		

$[\text{Co}(\mu\text{-bpe})_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2]$	CF_3CO_2^-	Feuilletés (2D)	
$[\text{Co}(\mu\text{-bpe})(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_2(\text{HO}^{247}\text{CC}_6\text{H}_5)_2]$	PhCO_2^-	Zig-zag (1D)	
$[\text{Co}(\mu\text{-bpe})(\text{O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_2(\text{CH}_3\text{OH})_2]$	PhCO_2^-	Linéaire (1D)	
$[\text{Co}_2(\mu\text{-bpe})_3(\text{NO}_3)_3(\text{CH}_3\text{OH})] \cdot (\text{NO}_3)$	NO_3^-	Échelle (3D)	

Peedikakkal et ses collaborateurs ont également développé d'autres polymères de coordination à base de Pb(II) et bpe. Ces derniers présentent des topologies et des modes de coordination variés. Ces travaux contribuent significativement à l'avancement du domaine des matériaux fonctionnels.²⁶⁸⁻²⁷⁰

Outre les espaceurs azotés tels que les groupes azo (-N=N-), les ligands bispyridyles peuvent également comporter des espaceurs aromatiques, tels que des cycles benzéniques ou hétéroromantiques. (**Figure 2.32**) Ce type d'espaceurs favorise la formation de polymères de coordination robustes et thermiquement stables, avec des architectures variées.

Parmi ces ligands, le « 1,4-bis-(4-pyridyl)benzene, dpbz » figure parmi les plus étudiés. Ce ligand a permis la formation de plusieurs réseaux étendus grâce à sa structure attrayante. Sa coordination avec des métaux de transition conduit à la formation de polymères à la fois flexibles et rigides.^{271, 272} On peut citer comme exemple le MOF « Ni-dpbz »,²⁷³ qui est un réseau tridimensionnel poreux, caractérisé par des canaux rectangulaires d'environ 4,1 Å de diamètre. Ce matériau présente une surface spécifique de 507 m²/g et une capacité d'adsorption de CO₂ d'environ 204 mg/g.²⁷³



- (1) bpbenz ou dzpz = 1,4-bis(4-pyridyl)benzene
 (2) bpp = 2,5-bis(pyrid-4-yl)pyridine
 (3) dpp = 2,5-Di-4-pyridinylpyrazine
 (4) 2,5-Di-4-pyridinylpyrimidine
 (5) dpt = 2,4-bis(4-pyridyl)-1,3,5-triazine
 (6) pbptz = 3,6-bis(4-pyridyl)-1,2,4,5-tetrazine

Figure 2.32 Ligands bispyridyles avec des espaceurs hétérocycliques ²¹¹

Les ligands bispyridyles peuvent être combinés avec des ligands polycarboxylates et forment des structures tridimensionnelles poreuses (MOFs).²⁷⁴

Les matériaux ainsi développés offrent des caractéristiques les rendant des matériaux exceptionnels, telles que de larges surfaces spécifiques et de volumes poreux modulables et adaptés à de nombreuses applications. Grâce à ces caractéristiques, ces matériaux démontrent leur efficacité dans divers domaines (**Tableau 2.4**), tels que l'adsorption de gaz,^{127, 275} la photocatalyse,²⁷⁶ détections,²⁷⁷⁻²⁷⁹ etc.

Tableau 2.4 : Exemples de polymères de coordination à base de ligands bispyridyles et de ligands carboxylates et leurs applications.

Numéro	Nom du composé	Type	Application	Référence
1	$\{[\text{Cd}(\text{bpbenz})(\text{pim})]\}_n$	2D	Luminescence	278
	$\{[\text{Cd}(\text{bpbenz})(\text{sea})] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_n$			
	$\{[\text{Cd}(\text{bpbenz})(\text{hfipbb})] \cdot (\text{H}_2\text{O})_3\}_n$			
	$\{[\text{Co}(\text{bpbenz})(4,4'\text{-sdb})] \cdot (\text{H}_2\text{O})_{2.75}\}_n$			
	$\{[\text{Ni}(\text{bpbenz})(4,4'\text{-sdb}) (\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2\}_n$			
	$\{[\text{Co}(\text{bpbenz})(\text{Hbtc})] \cdot (\text{H}_2\text{O})\}_n$	3D	Fluorescence	279
	$[\text{Cd}(\text{HL}_1)(4,4'\text{-bipb})]_n$			
	$[\text{Cd}_2(\text{L}_2)(4,4'\text{-bipb})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$			
	$\{[\text{Cd}_2(\text{L}_3)(4,4'\text{-bipb})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot (4,4'\text{-bipb})_{0.5}\}_n$			
	Ni-dpbz (Ni(L)[Ni(CN) ₄]	3D	Adsorption de CO ₂	127
2	WAU-1 : $\text{Cd}_{10}(\text{btc})_8((\text{bpp})_4(\text{Hbpp})_4) \cdot 2\text{bpp} \cdot \text{H}_2\text{O}$	3D MOF	Détection : capteur fluorescent hautement sensible pour détecter le pymetrozine (PYM)	277
	$\text{Zn}_2(\text{bpyp})(\text{nip})_2 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$	3D MOF	Photocatalyse pour la dégradation de methyl bleu	276
	$[\text{Zn}(\text{bpyp})(\text{HL-NO}_2)_2]_n$	2D	Photocatalyse pour la dégradation de methyl bleu et Rodamine B (RhB)	
3	$\{[\text{Co}(\text{HL})(\text{dpp})] \cdot \text{DMF}\}_n$	3D	CO ₂ adsorption	275
5	$[\text{Zn}(\text{DPT})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Zn}(\text{DPT})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2](\text{ClO}_4)_4, (\text{CH}_3\text{CN})_2$	2D	—	280
	$[\text{Cd}_2(\text{NO}_3)_4(\text{dpt})_2(\text{MeCN})]_\infty$	2D	—	281
	$[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2(\text{dpt})]_\infty$	2D	—	282
6	$\{[\text{Zn}_2(\mu_4\text{-bdc})_2(\mu\text{-pbptz})] \cdot 2\text{DMF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n$	3D	Luminescence	283
	$\{[\text{Cd}(\mu_3\text{-bdc})(\mu\text{-pbptz})] \cdot 3\text{DMF}\}_n$			
	$\{[\text{Cd}_3(\mu_5\text{-btc})_2(\mu\text{-pbptz})] \cdot 2\text{DMF}\}_n$			
	$\{[\text{Zn}_2(\mu\text{-dhbdc})_2(\mu\text{-pbptz})(\text{DMF})_4] \cdot 2\text{DMF} \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$			

2.8 Conclusion

La chimie de coordination des ligands pyridyles joue un rôle fondamental dans la conception de nouveaux polymères de coordination aux propriétés remarquables. Grâce à leur aptitude à former des liaisons de coordination stables avec une grande variété de cations métalliques, ces ligands permettent le développement de réseaux métallo-organiques aux topologies variées.

Les mono-, bis- ou polypyridyles, se distinguent par leur polyvalence structurale et leur richesse électronique. Les ligands pyridyles, en particulier, les bispyridyles, représentent des briques essentielles pour la conception de polymères de coordination aux topologies variées, allant de structures unidimensionnelles linéaires à des réseaux tridimensionnels poreux, incluant les Metal–Organic Frameworks (MOFs).

Ces matériaux démontrent des propriétés intéressantes, notamment en termes de porosité, de surface spécifique, de modularité des pores adaptée aux applications visées, etc.

Grâce à ces caractéristiques, ces matériaux constituent des candidats prometteurs dans plusieurs domaines, notamment l'adsorption de gaz, la catalyse, la photocatalyse, le stockage de l'énergie, le magnétisme, ou encore le transport de molécules bioactives.

2.9 Références

- (1) Kauffman, G. B. Early experimental studies of cobalt-ammines. *Isis* **1977**, *68* (3), 392-403.
- (2) Bowman-James, K. Alfred Werner revisited: the coordination chemistry of anions. *Accounts of chemical research* **2005**, *38* (8), 671-678.
- (3) Morral, F. Alfred werner and cobalt complexes. ACS Publications, 2009.
- (4) Constable, E. C.; Housecroft, C. E. Coordination chemistry: the scientific legacy of Alfred Werner. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42* (4), 1429-1439.
- (5) Kauffman, G. B. Classics in coordination chemistry. (*No Title*) **1968**.
- (6) Kauffman, G. B. *Alfred Werner: founder of coordination chemistry*; Springer Science & Business Media, 2013.
- (7) Iwamoto, T.; Nakano, T.; Morita, M.; Miyoshi, T.; Miyamoto, T.; Sasaki, Y. The Hofman-type clathrate: $M(NH_3)_2M'(CN)_4 \cdot 2G$. *Inorganica Chimica Acta* **1968**, *2*, 313-316.
- (8) Iwamoto, T. Aromatic Guest Molecules Enclathrated in Hofmann-Type and Analogous Clathrates. *Israel Journal of Chemistry* **1979**, *18* (3-4), 240-245.
- (9) Iwamoto, T. Recent developments in the chemistry of Hofmann-type and the analogous clathrates. *Journal of Molecular Structure* **1981**, *75* (1), 51-65.
- (10) Miyoshi, T.; Iwamoto, T.; Sasaki, Y. The ESR spectra of diamminecopper (II) tetracyanometallate (II) aromatic clathrates. *Inorganica Chimica Acta* **1968**, *2*, 329-332.
- (11) Kartal, Z.; Şahin, O. Synthesis of two Hofmann type and Hofmann-type-like compounds in crystal form from 4-aminopyridine and their characterizations by various methods. *Journal of Molecular Structure* **2022**, *1252*, 132088.
- (12) Gispert, J. R. *Coordination chemistry*; Wiley-VCH Weinheim, 2008.
- (13) Schmidt, G. Photodimerization in the solid state. *Pure and Applied Chemistry* **1971**, *27* (4), 647-678.
- (14) Thomas, J. M. Crystal engineering: origins, early adventures and some current trends. *CrystEngComm* **2011**, *13* (13), 4304-4306.
- (15) Desiraju, G. R. Crystal engineering: from molecule to crystal. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (27), 9952-9967.

- (16) Bregman, J.; Hirshfeld, F.; Rabinovich, D.; Schmidt, G. The crystal structure of [18]annulene, I. X-ray study. *Acta Crystallographica* **1965**, *19* (2), 227-234.
- (17) Braga, D.; Desiraju, G. R.; Miller, J. S.; Orpen, A. G.; Price, S. S. L. Innovation in crystal engineering. *CrystEngComm* **2002**, *4* (83), 500-509.
- (18) Brammer, L. Developments in inorganic crystal engineering. *Chemical Society Reviews* **2004**, *33* (8), 476-489.
- (19) Desiraju, G. R. Supramolecular synthons in crystal engineering—a new organic synthesis. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1995**, *34* (21), 2311-2327.
- (20) Desiraju, G. R. Hydrogen bridges in crystal engineering: interactions without borders. *Accounts of chemical research* **2002**, *35* (7), 565-573.
- (21) Desiraju, G. R. C–H···O and other weak hydrogen bonds. From crystal engineering to virtual screening. *Chemical Communications* **2005**, (24), 2995-3001.
- (22) Barrer, R. M. Zeolites and their synthesis. *Zeolites* **1981**, *1* (3), 130-140.
- (23) Weitkamp, J. Zeolites and catalysis. *Solid state ionics* **2000**, *131* (1-2), 175-188.
- (24) Jha, B.; Singh, D. A review on synthesis, characterization and industrial applications of flyash zeolites. *Journal of materials Education* **2011**, *33* (1), 65.
- (25) Chen, C.-T.; Suslick, K. S. One-dimensional coordination polymers: Applications to material science. *Coordination chemistry reviews* **1993**, *128* (1-2), 293-322.
- (26) Robin, A. Y.; Fromm, K. M. Coordination polymer networks with O- and N-donors: What they are, why and how they are made. *Coordination Chemistry Reviews* **2006**, *250* (15-16), 2127-2157.
- (27) Dey, C.; Kundu, T.; Biswal, B. P.; Mallick, A.; Banerjee, R. Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function. *Structural Science* **2014**, *70* (1), 3-10.
- (28) Qian, Y.; Zhang, F.; Pang, H. A review of MOFs and their composites-based photocatalysts: synthesis and applications. *Advanced Functional Materials* **2021**, *31* (37), 2104231.
- (29) Al Obeidli, A.; Salah, H. B.; Al Murisi, M.; Sabouni, R. Recent advancements in MOFs synthesis and their green applications. *International Journal of Hydrogen Energy* **2022**, *47* (4), 2561-2593.

- (30) Dey, C.; Kundu, T.; Biswal, B. P.; Mallick, A.; Banerjee, R. Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials* **2014**, *70* (1), 3-10.
- (31) Lehn, J.-M. Supramolecular chemistry. *Science* **1993**, *260* (5115), 1762-1763.
- (32) Lehn, J.-M. *Supramolecular chemistry*; Vch, Weinheim Germany, 1995.
- (33) Lehn, J.-M. Supramolecular chemistry: Where from? Where to? *Chemical Society Reviews* **2017**, *46* (9), 2378-2379.
- (34) Steed, J. W.; Atwood, J. L. *Supramolecular chemistry*; John Wiley & Sons, 2022.
- (35) Gyurcsik, B.; Nagy, L. Carbohydrates as ligands: coordination equilibria and structure of the metal complexes. *Coordination chemistry reviews* **2000**, *203* (1), 81-149.
- (36) Gagnon, K. J.; Perry, H. P.; Clearfield, A. Conventional and unconventional metal-organic frameworks based on phosphonate ligands: MOFs and UMOFs. *Chemical reviews* **2012**, *112* (2), 1034-1054.
- (37) Xie, Y.; Lin, R. B.; Chen, B. Old materials for new functions: recent progress on metal cyanide based porous materials. *Advanced Science* **2022**, *9* (1), 2104234.
- (38) Ma, L.-N.; Zhang, L.; Zhang, W.-F.; Wang, Z.-H.; Hou, L.; Wang, Y.-Y. Amide-functionalized In-MOF for effective hydrocarbon separation and CO₂ catalytic fixation. *Inorganic Chemistry* **2022**, *61* (5), 2679-2685.
- (39) Sharifzadeh, Z.; Morsali, A. Amine-functionalized metal-organic frameworks: from synthetic design to scrutiny in application. *Coordination Chemistry Reviews* **2022**, *459*, 214445.
- (40) Isaeva, V. I.; Belyaeva, E. V.; Fitch, A. N.; Chernyshev, V. V.; Klyamkin, S. N.; Kustov, L. M. Synthesis and structural characterization of a series of novel Zn (II)-based MOFs with pyridine-2, 5-dicarboxylate linkers. *Crystal growth & design* **2013**, *13* (12), 5305-5315.
- (41) Cui, Y.; Li, B.; He, H.; Zhou, W.; Chen, B.; Qian, G. Metal-Organic Frameworks as Platforms for Functional Materials. *Accounts of Chemical Research* **2016**, *49* (3), 483-493. DOI: 10.1021/acs.accounts.5b00530.
- (42) Masoomi, M. Y.; Morsali, A.; Dhakshinamoorthy, A.; Garcia, H. Mixed-metal MOFs: unique opportunities in metal-organic framework (MOF) functionality and design. *Angewandte Chemie* **2019**, *131* (43), 15330-15347.

- (43) Goetjen, T. A.; Liu, J.; Wu, Y.; Sui, J.; Zhang, X.; Hupp, J. T.; Farha, O. K. Metal–organic framework (MOF) materials as polymerization catalysts: a review and recent advances. *Chemical Communications* **2020**, *56* (72), 10409-10418.
- (44) Ghanbari, T.; Abnisa, F.; Daud, W. M. A. W. A review on production of metal organic frameworks (MOF) for CO₂ adsorption. *Science of The Total Environment* **2020**, *707*, 135090.
- (45) Ma, S.; Han, W.; Han, W.; Dong, F.; Tang, Z. Recent advances and future perspectives in MOF-derived single-atom catalysts and their application: a review. *Journal of Materials Chemistry A* **2023**, *11* (7), 3315-3363.
- (46) Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhr L.; O’keeffe, M.; Paik Suh, M.; Reedijk, J. Terminology of metal–organic frameworks and coordination polymers (IUPAC Recommendations 2013). *Pure and Applied Chemistry* **2013**, *85* (8), 1715-1724.
- (47) Fromm, K. M. Coordination polymer networks with s-block metal ions. *Coordination Chemistry Reviews* **2008**, *252* (8-9), 856-885.
- (48) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. i. Functional porous coordination polymers. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43* (18), 2334-2375.
- (49) Zhang, H.; Liu, G.; Shi, L.; Liu, H.; Wang, T.; Ye, J. Engineering coordination polymers for photocatalysis. *Nano energy* **2016**, *22*, 149-168.
- (50) Li, H.; Wang, K.; Sun, Y.; Lollar, C. T.; Li, J.; Zhou, H.-C. Recent advances in gas storage and separation using metal–organic frameworks. *Materials Today* **2018**, *21* (2), 108-121.
- (51) Rego, R. M.; Kuriya, G.; Kurkuri, M. D.; Kigga, M. MOF based engineered materials in water remediation: Recent trends. *Journal of hazardous materials* **2021**, *403*, 123605.
- (52) Batten, S. R.; Murray, K. S. Structure and magnetism of coordination polymers containing dicyanamide and tricyanomethanide. *Coordination Chemistry Reviews* **2003**, *246* (1-2), 103-130.
- (53) Zhao, J.; Yuan, J.; Fang, Z.; Huang, S.; Chen, Z.; Qiu, F.; Lu, C.; Zhu, J.; Zhuang, X. One-dimensional coordination polymers based on metal–nitrogen linkages. *Coordination Chemistry Reviews* **2022**, *471*, 214735.

- (54) Xie, Y. R.; Zhao, H.; Wang, X. S.; Qu, Z. R.; Xiong, R. G.; Xue, X.; Xue, Z.; You, X. Z. 2D Chiral Uranyl(VI) Coordination Polymers with Second-Harmonic Generation Response and Ferroelectric Properties. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2003**, (20), 3712-3715, Article. DOI: 10.1002/ejic.200300483 Scopus.
- (55) Biradha, K.; Hongo, Y.; Fujita, M. Crystal-to-crystal sliding of 2D coordination layers triggered by guest exchange. *Angewandte Chemie-International Edition* **2002**, *41* (18), 3395-3397.
- (56) Nagarathinam, M.; Peedikakkal, A. M. P.; Vittal, J. J. Stacking of double bonds for photochemical [2+ 2] cycloaddition reactions in the solid state. *Chemical communications* **2008**, (42), 5277-5288.
- (57) Kawaguchi, S. *Variety in coordination modes of ligands in metal complexes*; Springer Science & Business Media, 2012.
- (58) Wang, G.-Y.; Yang, L.-L.; Li, Y.; Song, H.; Ruan, W.-J.; Chang, Z.; Bu, X.-H. A luminescent 2D coordination polymer for selective sensing of nitrobenzene. *Dalton Transactions* **2013**, *42* (36), 12865-12868.
- (59) Junggeburth, S. C.; Diehl, L.; Werner, S.; Duppel, V.; Sigle, W.; Lotsch, B. V. Ultrathin 2D coordination polymer nanosheets by surfactant-mediated synthesis. *Journal of the American chemical society* **2013**, *135* (16), 6157-6164.
- (60) Lippi, M.; Cametti, M. Highly dynamic 1D coordination polymers for adsorption and separation applications. *Coordination Chemistry Reviews* **2021**, *430*, 213661.
- (61) Aziz, K. N.; Ahmed, K. M.; Omer, R. A.; Qader, A. F.; Abdulkareem, E. I. A review of coordination compounds: structure, stability, and biological significance. *Reviews in Inorganic Chemistry* **2025**, *45* (1), 1-19.
- (62) Choi, H. J.; Suh, M. P. Synthesis, crystal structure, and properties of a 3-D network assembled by nickel(II) macrocyclic complex and terephthalato bridge. *Inorganic Chemistry* **1999**, *38* (26), 6309-6312, Article. DOI: 10.1021/ic990664d Scopus.
- (63) Robin, A. Y.; Fromm, K. M.; Goesmann, H.; Bernardinelli, G. Structural relationship of two coordination polymers of Cu(I) with the ligand ethanediyl bis(isonicotinate). *CrystEngComm* **2003**, *5*, 405-410, Article. DOI: 10.1039/b309410c Scopus.
- (64) Holman, K. T.; Hammud, H. H.; Isber, S.; Tabbal, M. One-dimensional coordination polymer [Co(H₂O)₄(pyz)](NO₃)₂·2H₂O (pyz=pyrazine) with intra- and inter-chain H-

- bonds: structure, electronic spectral studies and magnetic properties. *Polyhedron* **2005**, *24* (2), 221-228. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.poly.2004.11.017>.
- (65) Shi, X.; Zhu, G.; Wang, X.; Li, G.; Fang, Q.; Wu, G.; Tian, G.; Xue, M.; Zhao, X.; Wang, R.; et al. From a 1-D chain, 2-D layered network to a 3-D supramolecular framework constructed from a metal-organic coordination compound. *Crystal Growth and Design* **2005**, *5* (1), 207-213, Article. DOI: 10.1021/cg049932v Scopus.
- (66) Zaman, M. B.; Smith, M. D.; Ciurtin, D. M.; Zur Loye, H. C. New Cd(II)-, Co(II)-, and Cu(II)-containing coordination polymers synthesized by using the rigid ligand 1,2-bis(3-pyridyl)ethyne (3,3'-DPA). *Inorganic Chemistry* **2002**, *41* (19), 4895-4903, Article. DOI: 10.1021/ic011305x Scopus.
- (67) Dong, Y. B.; Layland, R. C.; Smith, M. D.; Pschirer, N. G.; Bunz, U. H. F.; Loye, H. C. Z. Syntheses and characterizations of one-dimensional coordination polymers generated from cadmium nitrate and bipyridine ligands. *Inorganic Chemistry* **1999**, *38* (13), 3056-3060, Article. DOI: 10.1021/ic9814569 Scopus.
- (68) Manson, J. L.; Lancaster, T.; Chapon, L. C.; Blundell, S. J.; Schlueter, J. A.; Brooks, M. L.; Pratt, F. L.; Nygren, C. L.; Qualls, J. S. Cu(HCO₂)₂(pym) (pym = pyrimidine): Low-dimensional magnetic behavior and long-range ordering in a quantum-spin lattice. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44* (4), 989-995, Article. DOI: 10.1021/ic048723x Scopus.
- (69) Hong, M.; Su, W.; Cao, R.; Fujita, M.; Lu, J. Assembly of silver(I) polymers with helical and lamellar structures. *Chemistry - A European Journal* **2000**, *6* (3), 427-431, Article. DOI: 10.1002/(sici)1521-3765(20000204)6:3<427::aid-chem427>3.0.co;2-q Scopus.
- (70) Cheng, J. Y.; Dong, Y. B.; Huang, R. Q.; Smith, M. D. Synthesis and characterization of new coordination polymers generated from oxadiazole-containing ligands and IIB metal ions. *Inorganica Chimica Acta* **2005**, *358* (4), 891-902, Article. DOI: 10.1016/j.ica.2004.10.034 Scopus.
- (71) Fromm, K. M.; Doimeadios, J. L. S.; Robin, A. Y. Concomitant crystallization of two polymorphs - A ring and a helix: Concentration effect on supramolecular isomerism. *Chemical Communications* **2005**, (36), 4548-4550, Article. DOI: 10.1039/b506389b Scopus.

- (72) Wells, B. M.; Landee, C. P.; Turnbull, M. M.; Awwadi, F. F.; Twamley, B. Design and synthesis of magnetic ladders: Structure and magnetic properties of Cu(2,3-dimethylpyrazine)Br₂. In *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005; Vol. 228, pp 117-123. DOI: 10.1016/j.molcata.2004.09.068.
- (73) Bhatt, V.; Ram, S. The role of ligands, polytopic ligands and Metal Organic Ligands (Mols) in coordination chemistry. *Chem. Sci. Rev. Lett* **2015**, 4, 414-428.
- (74) Hagrman, D.; Hammond, R. P.; Haushalter, R.; Zubieta, J. Organic/Inorganic Composite Materials: Hydrothermal Syntheses and Structures of the One-, Two-, and Three-Dimensional Copper (II) Sulfate– Organodiamine Phases [Cu (H₂O) 3 (4, 4 ‘-bipyridine)(SO₄)][⊖] 2H₂O,[Cu (bpe) 2][Cu (bpe)(H₂O) 2 (SO₄) 2][⊖] 2H₂O, and [Cu (bpe)(H₂O)(SO₄)](bpe= trans-1, 2-Bis (4-pyridyl) ethylene). *Chemistry of materials* **1998**, 10 (8), 2091-2100.
- (75) He, Y.-C.; Xiao, L.-Y.; Yuan, Z.-H.; Zhang, J.; Wang, Y.; Xu, N. Two coordination polymers constructed by 5-[(4-carboxyphenoxy) methyl] benzene-1, 3-dicarboxylic acid and 2, 2'-bipyridine: syntheses, structures and luminescence properties. *Crystal Structure Communications* **2019**, 75 (12), 1562-1568.
- (76) Xiao, L.; Wang, Z.; Guan, J. 2D MOFs and their derivatives for electrocatalytic applications: Recent advances and new challenges. *Coordination Chemistry Reviews* **2022**, 472, 214777. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214777>.
- (77) Li, J.; Song, S.; Meng, J.; Tan, L.; Liu, X.; Zheng, Y.; Li, Z.; Yeung, K. W. K.; Cui, Z.; Liang, Y. 2D MOF periodontitis photodynamic ion therapy. *Journal of the American Chemical Society* **2021**, 143 (37), 15427-15439.
- (78) Wang, L.; Saji, S. E.; Wu, L.; Wang, Z.; Chen, Z.; Du, Y.; Yu, X. f.; Zhao, H.; Yin, Z. Emerging synthesis strategies of 2D MOFs for electrical devices and integrated circuits. *Small* **2022**, 18 (33), 2201642.
- (79) Khan, U.; Nairan, A.; Gao, J.; Zhang, Q. Current progress in 2D metal–organic frameworks for electrocatalysis. *Small Structures* **2023**, 4 (6), 2200109.
- (80) Ma, Y.; Fang, H.-X.; Chen, R.; Chen, Q.; Liu, S.-J.; Zhang, K.; Li, H.-J. 2D-MOF/2D-MOF heterojunctions with strong hetero-interface interaction for enhanced photocatalytic hydrogen evolution. *Rare Metals* **2023**, 42 (12), 3993-4004.

- (81) Lin, W.; Ma, L.; Evans, O. R. NLO-active zinc(II) and cadmium(II) coordination networks with 8-fold diamondoid structures. *Chemical Communications* **2000**, (22), 2263-2264, Article. DOI: 10.1039/b007335k Scopus.
- (82) Spichal, Z.; Necas, M.; Pinkas, J. From parquets to bricks: A series of lanthanide coordination polymers with bis(diphenylphosphino)ethane dioxide. *Inorganic Chemistry* **2005**, 44 (6), 2074-2080, Article. DOI: 10.1021/ic048826f Scopus.
- (83) Fujita, M.; Kwon, Y. J.; Washizu, S.; Ogura, K. Preparation, clathration ability, and catalysis of a two-dimensional square network material composed of cadmium (II) and 4, 4'-bipyridine. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, 116 (3), 1151-1152.
- (84) Chen, Z. F.; Xiong, R. G.; Abrahams, B. F.; You, X. Z.; Che, C. M. An unprecedented six-fold anion-type chiral diamondoid-like eight-coordinate Cd(II) coordination polymer with a second-order nonlinear optical effect. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2001**, (17), 2453-2455, Article. DOI: 10.1039/b105130j Scopus.
- (85) Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. Metal-organic frameworks: A new class of porous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, 73 (1-2), 3-14, Review. DOI: 10.1016/j.micromeso.2004.03.034 Scopus.
- (86) Bae, Y. S.; Snurr, R. Q. Development and evaluation of porous materials for carbon dioxide separation and capture. *Angewandte Chemie - International Edition* **2011**, 50 (49), 11586-11596, Review. DOI: 10.1002/anie.201101891 Scopus.
- (87) Uzun, A.; Keskin, S. Site characteristics in metal organic frameworks for gas adsorption. *Progress in Surface Science* **2014**, 89 (1), 56-79, Review. DOI: 10.1016/j.progsurf.2013.11.001 Scopus.
- (88) Adeel, M.; Ashraf, M. W.; Sajid, M.; Hanif, S.; Shah, S. S. A.; Nazir, M. A. Exploring MOF-74 composites: From novel synthesis to cutting-edge applications. *Inorganic Chemistry Communications* **2025**, 174, Review. DOI: 10.1016/j.inoche.2025.114026 Scopus.
- (89) Xiao, B.; Yuan, Q. Nanoporous metal organic framework materials for hydrogen storage. *Particuology* **2009**, 7 (2), 129-140, Review. DOI: 10.1016/j.partic.2009.01.006 Scopus.

- (90) Lim, K. L.; Kazemian, H.; Yaakob, Z.; Daud, W. R. W. Solid-state materials and methods for hydrogen storage: A critical review. *Chemical Engineering and Technology* **2010**, *33* (2), 213-226, Review. DOI: 10.1002/ceat.200900376 Scopus.
- (91) Zhou, W. Methane storage in porous metal-organic frameworks: Current records and future perspectives. *Chemical Record* **2010**, *10* (3), 200-204, Review. DOI: 10.1002/tcr.201000004 Scopus.
- (92) Breck, D. W.; Eversole, W. G.; Milton, R. M.; Reed, T. B.; Thomas, T. Crystalline zeolites. I. The properties of a new synthetic zeolite, type A. *Journal of the American chemical society* **1956**, *78* (23), 5963-5972.
- (93) 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.
- (94) Afrin, S.; Khan, M. W.; Haque, E.; Ren, B.; Ou, J. Z. Recent advances in the tuning of the organic framework materials—The selections of ligands, reaction conditions, and post-synthesis approaches. *Journal of Colloid and Interface Science* **2022**, *623*, 378-404.
- (95) Eddaoudi, M.; Li, H.; Yaghi, O. M. Highly porous and stable metal-organic frameworks: Structure design and sorption properties. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122* (7), 1391-1397, Article. DOI: 10.1021/ja9933386 Scopus.
- (96) Furukawa, H.; Cordova, K. E.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. The chemistry and applications of metal-organic frameworks. *Science* **2013**, *341* (6149), 1230444.
- (97) Yaghi, O. M.; Li, G.; Li, H. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework. *Nature* **1995**, *378* (6558), 703-706.
- (98) Prasad, S. B.; Shinde, A.; Srinivasrao, D. A.; Famta, P.; Shah, S.; Kolipaka, T.; Pandey, G.; Gaonker, D.; Vambhurkar, G.; Khairnar, P.; et al. Metal-Organic Frameworks as Therapeutic Chameleons: Revolutionizing the Cancer Therapy Employing Novel Nanoarchitectonics. *Asian Journal of Pharmaceutical Sciences* **2025**, 101054. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ajps.2025.101054>.
- (99) Fan, G.; Dundas, C. M.; Zhang, C.; Lynd, N. A.; Keitz, B. K. Sequence-Dependent Peptide Surface Functionalization of Metal-Organic Frameworks. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2018**, *10* (22), 18601-18609. DOI: 10.1021/acsami.8b05148.

- (100) Qiu, S.; Zhu, G. Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal-organic frameworks with multifunctional properties. *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, *253* (23-24), 2891-2911, Review. DOI: 10.1016/j.ccr.2009.07.020 Scopus.
- (101) Meek, S. T.; Greathouse, J. A.; Allendorf, M. D. Metal-organic frameworks: A rapidly growing class of versatile nanoporous materials. *Advanced Materials* **2011**, *23* (2), 249-267, Review. DOI: 10.1002/adma.201002854 Scopus.
- (102) Kitagawa, S.; Noro, S. Coordination Polymers: Infinite Systems. In *Comprehensive Coordination Chemistry II*, Vol. 7; 2004; pp 231-261.
- (103) Gable, R. W.; Hoskins, B. F.; Robson, R. A new type of interpenetration involving enmeshed independent square grid sheets. The structure of diaquabis-(4, 4'-bipyridine) zinc hexafluorosilicate. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1990**, (23), 1677-1678.
- (104) Schubert, U. S.; Lehn, J. M.; Hassmann, J.; Hahn, C. Y.; Muller, P. Design of polymeric systems from functionalized nanoscopic grid-like coordination arrays. In *Polymeric Materials Science and Engineering, Proceedings of the ACS Division of Polymeric Materials Science and Engineering*, 1997; Vol. 76, p 324.
- (105) Kitagawa, S.; Noro, S. Coordination polymers: Infinite systems. *Comprehensive Coordination Chemistry II* **2003**, *35*, 231-261.
- (106) Negrebetsky, V. V.; Baukov, Y. I. Dynamic stereochemistry of hypervalent silicon, germanium and tin compounds containing amidomethyl C,O-chelating ligands. *Russian Chemical Bulletin* **1997**, *46* (11), 1807-1831, Review. DOI: 10.1007/BF02503766 Scopus.
- (107) Pullen, A. E.; Olk, R. M. The coordination chemistry of 1,3-dithiole-2-thione-4,5-dithiolate (dmit) and isologs. *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *188* (1), 211-262, Review. DOI: 10.1016/S0010-8545(99)00031-4 Scopus.
- (108) Roesky, H. W.; Andruh, M. The interplay of coordinative, hydrogen bonding and π - π stacking interactions in sustaining supramolecular solid-state architectures. A study case of bis(4-pyridyl)- and bis(4-pyridyl-N-oxide) tectons. *Coordination Chemistry Reviews* **2003**, *236* (1-2), 91-119, Review. DOI: 10.1016/S0010-8545(02)00218-7 Scopus.

- (109) Vodak, D. T.; Braun, M. E.; Kim, J.; Eddaoudi, M.; Yaghi, O. M. Metal—organic frameworks constructed from pentagonal antiprismatic and cuboctahedral secondary building units. *Chemical Communications* **2001**, *1* (24), 2534-2535, Article. DOI: 10.1039/b108684g Scopus.
- (110) Braun, M. E.; Steffek, C. D.; Kim, J.; Rasmussen, P. G.; Yaghi, O. M. 1,4-Benzenedicarboxylate derivatives as links in the design of paddle-wheel units and metal—organic frameworks. *Chemical Communications* **2001**, *1* (24), 2532-2533, Article. DOI: 10.1039/b108031h Scopus.
- (111) Thirumurugan, A.; Natarajan, S. Synthesis, structure and luminescent properties of yttrium benzene dicarboxylates with one- And three-dimensional structure. *Dalton Transactions* **2004**, (18), 2923-2928, Article. DOI: 10.1039/b408403a Scopus.
- (112) Gómez-Lor, B.; Gutiérrez-Puebla, E.; Iglesias, M.; Monge, M. A.; Ruiz-Valero, C.; Snejko, N. Novel 2D and 3D indium metal-organic frameworks: Topology and catalytic properties. *Chemistry of Materials* **2005**, *17* (10), 2568-2573, Article. DOI: 10.1021/cm047748r Scopus.
- (113) Yang, Q.; Zhang, M.; Song, S.; Yang, B. Surface modification of PCC filled cellulose paper by MOF-5 (Zn₃(BDC)₂) metal—organic frameworks for use as soft gas adsorption composite materials. *Cellulose* **2017**, *24*, 3051-3060.
- (114) Cheong, V. F.; Moh, P. Y. Recent advancement in metal—organic framework: synthesis, activation, functionalisation, and bulk production. *Materials Science and Technology (United Kingdom)* **2018**, *34* (9), 1025-1045, Review. DOI: 10.1080/02670836.2018.1468653 Scopus.
- (115) Feng, Y.; Chen, Q.; Jiang, M.; Yao, J. Tailoring the Properties of UiO-66 through Defect Engineering: A Review. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2019**, *58* (38), 17646-17659, Review. DOI: 10.1021/acs.iecr.9b03188 Scopus.
- (116) Chui, S. S.-Y.; Lo, S. M.-F.; Charmant, J. P.; Orpen, A. G.; Williams, I. D. A chemically functionalizable nanoporous material [Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n. *Science* **1999**, *283* (5405), 1148-1150.
- (117) Wang, Q.; Astruc, D. State of the Art and Prospects in Metal—Organic Framework (MOF)-Based and MOF-Derived Nanocatalysis. *Chemical Reviews* **2020**, *120* (2), 1438-1511. DOI: 10.1021/acs.chemrev.9b00223.

- (118) Martos, M.; Pastor, I. M. Node Modification of Metal-Organic Frameworks for Catalytic Applications. *ChemistryOpen* **2025**, Review. DOI: 10.1002/open.202400428 Scopus.
- (119) Zhao, S.-N.; Wang, G.; Poelman, D.; Voort, P. V. D. Luminescent lanthanide MOFs: A unique platform for chemical sensing. *Materials* **2018**, *11* (4), 572.
- (120) Andreichenko, A.; Willauer, A. R.; Schertenleib, T.; Curé, A.; Scopelliti, R.; Fadaei-Tirani, F.; Queen, W. L.; Chauvin, A.-S.; Mazzanti, M. Uranium (IV) and Thorium (IV) Coordination Polymers Based on Tritopic Carboxylic Acids. *Inorganic Chemistry* **2023**, *62* (20), 7982-7992.
- (121) Eddaoudi, M.; Moler, D. B.; Li, H.; Chen, B.; Reineke, T. M.; O'keeffe, M.; Yaghi, O. M. Modular chemistry: secondary building units as a basis for the design of highly porous and robust metal–organic carboxylate frameworks. *Accounts of chemical research* **2001**, *34* (4), 319-330.
- (122) Zhou, H.-C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M. Introduction to metal–organic frameworks. ACS Publications: 2012; Vol. 112, pp 673-674.
- (123) Brozek, C. K.; Dincă, M. Lattice-imposed geometry in metal–organic frameworks: lacunary Zn₄O clusters in MOF-5 serve as tripodal chelating ligands for Ni²⁺. *Chemical Science* **2012**, *3* (6), 2110-2113.
- (124) Humphrey, S. M.; Mole, R. A.; McPartlin, M.; McInnes, E. J.; Wood, P. T. Isolated magnetic clusters of Co (II) and Ni (II) within 3-dimensional organic frameworks of 6-mercaptonicotinic acid: Unique structural topologies based on selectivity for hard and soft coordination environments. *Inorganic chemistry* **2005**, *44* (17), 5981-5983.
- (125) Chong, Y. L.; Zhao, D. D.; Wang, B.; Feng, L.; Li, S. J.; Shao, L. X.; Tong, X.; Du, X.; Cheng, H.; Zhuang, J. L. Metal-Organic Frameworks Functionalized Separators for Lithium-Sulfur Batteries. *The Chemical Record* **2022**, *22* (10), e202200142.
- (126) Meek, S. T.; Greathouse, J. A.; Allendorf, M. D. Metal-organic frameworks: A rapidly growing class of versatile nanoporous materials. *Advanced materials* **2011**, *23* (2), 249-267.
- (127) <https://ciusss-centresudmtl.gouv.qc.ca/soins-et-services/imagerie-medicale-et-radiologie-rayons-x> (accessed).

- (128) Dey, A.; Bairagi, D.; Biradha, K. MOFs with PCU topology for the inclusion of one-dimensional water cages: selective sorption of water vapor, CO₂, and dyes and luminescence properties. *Crystal Growth & Design* **2017**, *17* (7), 3885-3892.
- (129) Öhr L. Let's talk about MOFs—topology and terminology of metal-organic frameworks and why we need them. *Crystals* **2015**, *5* (1), 154-162.
- (130) Hoffmann, F. The topology of crystalline matter. *Physical Sciences Reviews* **2023**, *8* (12), 5059-5087.
- (131) Lin, Z.-J.; Lü, J.; Hong, M.; Cao, R. Metal–organic frameworks based on flexible ligands (FL-MOFs): structures and applications. *Chemical Society Reviews* **2014**, *43* (16), 5867-5895.
- (132) Guillerm, V.; Jiang, H.; Alezi, D.; Alsadun, N.; Eddaoudi, M. From Elementary to Advanced Design of Functional Metal–Organic Frameworks: A User Guide to Deciphering the Reticular Chemistry Toolbox. *Advanced Materials* **2024**, 2414153.
- (133) 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.
- (134) Clarke, J.; Hastie, J.; Kihlberg, L.; Metselaar, R.; Thackeray, M. Definitions of terms relating to phase transitions of the solid state (IUPAC Recommendations 1994). *Pure and Applied Chemistry* **1994**, *66* (3), 577-594.
- (135) Onac, B. P.; Forti, P. Minerogenetic mechanisms occurring in the cave environment: an overview. *International Journal of Speleology* **2011**, *40* (2), 79.
- (136) Ahmadzadeh, M.; Marcial, J.; McCloy, J. Crystallization of iron-containing sodium aluminosilicate glasses in the NaAlSiO₄-NaFeSiO₄ join. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **2017**, *122* (4), 2504-2524.
- (137) Swanson, S. E.; Fenn, P. M. Quartz crystallization in igneous rocks. *American Mineralogist* **1986**, *71* (3-4), 331-342.
- (138) Miyamoto, S.; Pingitore, N. Predicting calcium and magnesium precipitation in saline solutions following evaporation. *Soil Science Society of America Journal* **1992**, *56* (6), 1767-1775.
- (139) Steiger, M. Crystal growth in porous materials—I: The crystallization pressure of large crystals. *Journal of crystal growth* **2005**, *282* (3-4), 455-469.

- (140) Hazen, R. M. Effects of temperature and pressure on the crystal structure of forsterite. *American Mineralogist* **1976**, *61* (11-12), 1280-1293.
- (141) Groat, L.; Giuliani, G.; Marshall, D.; Turner, D. Emerald deposits and occurrences: A review. *Ore Geology Reviews* **2008**, *34* (1-2), 87-112.
- (142) Giuliani, G.; Groat, L. A.; Marshall, D.; Fallick, A. E.; Branquet, Y. Emerald deposits: A review and enhanced classification. *Minerals* **2019**, *9* (2), 105.
- (143) Ottaway, T.; Wicks, F.; Bryndzia, L.; Kyser, T.; Spooner, E. Formation of the Muzo hydrothermal emerald deposit in Colombia. *Nature* **1994**, *369* (6481), 552-554.
- (144) Zwaan, J. C. Gemmology, geology and origin of the Sandawana emerald deposits, Zimbabwe. *Scripta Geologica* **2006**, *131*, 1-212.
- (145) Strub, M.; Jabbour, O.; Strub, F.; Bédécarrats, J. Experimental study and modelling of the crystallization of a water droplet. *International journal of refrigeration* **2003**, *26* (1), 59-68.
- (146) Koniorczyk, M. Salt transport and crystallization in non-isothermal, partially saturated porous materials considering ions interaction model. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2012**, *55* (4), 665-679.
- (147) Vere, A. W. *Crystal growth: principles and progress*; Springer Science & Business Media, 2013.
- (148) Arciero, C.; Audet, M.; Merleau-Bourassa, J. LES GROTTES DE FOND EN COMBLE. *Quelle fierté! Pour une 6e année, on reconnaît tout le professionnalisme et l'engagement des étudiantes et des étudiants à la production de la revue scientifique Ça, c'est de la science!. Fidèle à ses objectifs, la revue présente divers articles qui décrivent et expliquent certains phénomènes de la science en les vulgarisant, en captant l'attention du lecteur, et ce, tout en faisant subtilement la promotion de la science.*, 13.
- (149) Carpenter, B. P.; Talosig, A. R.; Rose, B.; Di Palma, G.; Patterson, J. P. Understanding and controlling the nucleation and growth of metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2023**, *52* (20), 6918-6937.
- (150) Wang, X. G.; Cheng, Q.; Yu, Y.; Zhang, X. Z. Controlled nucleation and controlled growth for size predictable synthesis of nanoscale metal–organic frameworks (MOFs): a general and scalable approach. *Angewandte Chemie International Edition* **2018**, *57* (26), 7836-7840.

- (151) Ren, J.; Dyosiba, X.; Musyoka, N. M.; Langmi, H. W.; Mathe, M.; Liao, S. Review on the current practices and efforts towards pilot-scale production of metal-organic frameworks (MOFs). *Coordination Chemistry Reviews* **2017**, *352*, 187-219. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2017.09.005>.
- (152) Webber, T. E.; Liu, W.-G.; Desai, S. P.; Lu, C. C.; Truhlar, D. G.; Penn, R. L. Role of a Modulator in the Synthesis of Phase-Pure NU-1000. *ACS applied materials & interfaces* **2017**, *9* (45), 39342-39346.
- (153) Duguet, M. Matériaux composites poreux pour la conversion du CO₂: synthèse, caractérisation et modélisation. Université Paris-Saclay, 2021.
- (154) Zhang, Q.; Wang, Y.; Braunstein, P.; Lang, J.-P. Construction of olefinic coordination polymer single crystal platforms: precise organic synthesis, in situ exploration of reaction mechanisms and beyond. *Chemical Society Reviews* **2024**, *53* (10), 5227-5263.
- (155) Lagashetty, A.; Havanoor, V.; Basavaraja, S.; Balaji, S.; Venkataraman, A. Microwave-assisted route for synthesis of nanosized metal oxides. *Science and Technology of Advanced Materials* **2007**, *8* (6), 484.
- (156) Safarifard, V.; Morsali, A. Applications of ultrasound to the synthesis of nanoscale metal-organic coordination polymers. *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *292*, 1-14, Review. DOI: 10.1016/j.ccr.2015.02.014 Scopus.
- (157) Aslani, A.; Morsali, A.; Yilmaz, V. T.; Kazak, C. Hydrothermal and sonochemical synthesis of a nano-sized 2D lead (II) coordination polymer: a precursor for nano-structured PbO and PbBr₂. *Journal of Molecular Structure* **2009**, *929* (1-3), 187-192.
- (158) Vaitis, C.; Sourkouni, G.; Argirusis, C. Metal Organic Frameworks (MOFs) and ultrasound: A review. *Ultrasonics Sonochemistry* **2019**, *52*, 106-119, Review. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2018.11.004 Scopus.
- (159) Yi, J.; Lee, G.; Park, S. S. Solvent-Induced Structural Rearrangement in Ultrasound-Assisted Synthesis of Metal–Organic Frameworks. *Small Methods* **2024**, *8* (12), 2400363.
- (160) Payam, A. F.; Khalil, S.; Chakrabarti, S. Synthesis and characterization of MOF-derived structures: Recent advances and future perspectives. *Small* **2024**, *20* (32), 2310348.

- (161) Langseth, E.; Swang, O.; Arstad, B.; Lind, A.; Cavka, J. H.; Jensen, T. L.; Kristensen, T. E.; Moxnes, J.; Unneberg, E.; Heyn, R. H. Synthesis and characterization of Al@MOF materials. *Materials Chemistry and Physics* **2019**, *226*, 220-225.
- (162) Ding, M.; Cai, X.; Jiang, H.-L. Improving MOF stability: approaches and applications. *Chemical Science* **2019**, *10* (44), 10209-10230.
- (163) Salehi, M. M.; Esmailzadeh, F.; Hassanzadeh-Afruzi, F. Applications of MOFs. In *Physicochemical Aspects of Metal-Organic Frameworks: A New Class of Coordinative Materials*, Springer, 2023; pp 197-305.
- (164) Heydarinasab, H.; sadeghi, F. H.; Mohammadloo, H. E.; Ramezanzadeh, B. Multi-metal/ligand MOFs: Transformative materials for energy storage, photocatalysis, and sensor technologies. *Advances in Colloid and Interface Science* **2025**, *344*, Review. DOI: 10.1016/j.cis.2025.103592 Scopus.
- (165) Aakeröy, C. B.; Champness, N. R.; Janiak, C. Recent advances in crystal engineering. *CrystEngComm* **2010**, *12* (1), 22-43.
- (166) Krishnamohan Sharma, C. Crystal engineering— where do we go from here? *Crystal growth & design* **2002**, *2* (6), 465-474.
- (167) Allen, F. H. The Cambridge Structural Database: a quarter of a million crystal structures and rising. *Structural Science* **2002**, *58* (3), 380-388.
- (168) Version, C. 5.17. 3D Search and Research Using the Cambridge Structural Database, FH Allen and O. Kennard, *Chem. Des. Automat. News* **1993**, *8* (1), 1.
- (169) Moghadam, P. Z.; Li, A.; Wiggin, S. B.; Tao, A.; Maloney, A. G.; Wood, P. A.; Ward, S. C.; Fairen-Jimenez, D. Development of a Cambridge Structural Database subset: a collection of metal–organic frameworks for past, present, and future. *Chemistry of materials* **2017**, *29* (7), 2618-2625.
- (170) Allen, F. H.; Taylor, R. Research applications of the Cambridge structural database (CSD). *Chemical Society Reviews* **2004**, *33* (8), 463-475.
- (171) Moghadam, P. Z.; Li, A.; Wiggin, S. B.; Tao, A.; Maloney, A. G. P.; Wood, P. A.; Ward, S. C.; Fairen-Jimenez, D. Development of a Cambridge Structural Database Subset: A Collection of Metal–Organic Frameworks for Past, Present, and Future. *Chemistry of Materials* **2017**, *29* (7), 2618-2625. DOI: 10.1021/acs.chemmater.7b00441.

- (172) Peng, Y.; Krungleviciute, V.; Eryazici, I.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; Yildirim, T. Methane storage in metal–organic frameworks: current records, surprise findings, and challenges. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (32), 11887-11894.
- (173) Lee, J.; Farha, O. K.; Roberts, J.; Scheidt, K. A.; Nguyen, S. T.; Hupp, J. T. Metal–organic framework materials as catalysts. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38* (5), 1450-1459.
- (174) Allendorf, M. D.; Bauer, C. A.; Bhakta, R.; Houk, R. Luminescent metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38* (5), 1330-1352.
- (175) Peng, R.; Zhang, S.; Yao, Y.; Wang, J.; Zhu, X.; Jiang, R.; Zhang, J.; Zhang, W.; Wang, C. MOFs meet electrospinning: New opportunities for water treatment. *Chemical Engineering Journal* **2023**, *453*, 139669.
- (176) Sun, Y.; Jiang, X.; Liu, Y.; Liu, D.; Chen, C.; Lu, C.; Zhuang, S.; Kumar, A.; Liu, J. Recent advances in Cu (II)/Cu (I)-MOFs based nano-platforms for developing new nano-medicines. *Journal of inorganic biochemistry* **2021**, *225*, 111599.
- (177) Salomon, W. Incorporation de polyoxométallates dans des matériaux hybrides de type MOFs pour des applications en magnétisme et en électrocatalyse. Université Paris Saclay (COMUE), 2016.
- (178) Farha, O. K.; Eryazici, I.; Jeong, N. C.; Hauser, B. G.; Wilmer, C. E.; Sarjeant, A. A.; Snurr, R. Q.; Nguyen, S. T.; Yazaydin, A. O. z. r.; Hupp, J. T. Metal–organic framework materials with ultrahigh surface areas: is the sky the limit? *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134* (36), 15016-15021.
- (179) Dao, X.-Y.; Xie, X.-F.; Guo, J.-H.; Zhang, X.-Y.; Kang, Y.-S.; Sun, W.-Y. Boosting photocatalytic CO₂ reduction efficiency by heterostructures of NH₂-MIL-101 (Fe)/g-C₃N₄. *ACS Applied Energy Materials* **2020**, *3* (4), 3946-3954.
- (180) Chung, W.-T.; Mekhemer, I. M.; Mohamed, M. G.; Elewa, A. M.; EL-Mahdy, A. F.; Chou, H.-H.; Kuo, S.-W.; Wu, K. C.-W. Recent advances in metal/covalent organic frameworks based materials: Their synthesis, structure design and potential applications for hydrogen production. *Coordination Chemistry Reviews* **2023**, *483*, 215066.
- (181) Wang, X. G.; Dong, Z. Y.; Cheng, H.; Wan, S. S.; Chen, W. H.; Zou, M. Z.; Huo, J. W.; Deng, H. X.; Zhang, X. Z. A multifunctional metal-organic framework based tumor

targeting drug delivery system for cancer therapy. *Nanoscale* **2015**, *7* (38), 16061-16070, Article. DOI: 10.1039/c5nr04045k Scopus.

(182) Mallakpour, S.; Nikkhoo, E.; Hussain, C. M. Application of MOF materials as drug delivery systems for cancer therapy and dermal treatment. *Coordination Chemistry Reviews* **2022**, *451*, 214262. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2021.214262>.

(183) Mohammed Ameen, S. S.; Omer, K. M. Dual-state red-emitting zinc-based MOF accompanied by dual-mode and dual-state detection: color tonality visual mode for the detection of tetracycline. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2024**, *16* (38), 51376-51383.

(184) Yu, L.; Feng, Y.; Yuan, Q.; Peng, S.; Xiao, Y.; Wu, G.; Zhou, X. Customized Controllable Pyrophosphate Nanosensor Based on Lanthanide Metal–Organic Frameworks for Accurate and Sensitive Detection of Nucleic Acids. *Analytical Chemistry* **2025**, *97* (8), 4614-4624. DOI: 10.1021/acs.analchem.4c06590.

(185) Liu, S.; Zhang, P.; Fu, J.; Wei, C.; Cai, G. A mini-review: Pyridyl-based coordination polymers for energy efficient electrochromic application. *Frontiers in Energy Research* **2021**, *9*, 620203.

(186) Pearson, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. *Journal of the American Chemical Society* **1963**, *85* (22), 3533-3539. DOI: 10.1021/ja00905a001.

(187) Pearson, R. G.; Songstad, J. Application of the principle of hard and soft acids and bases to organic chemistry. *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89* (8), 1827-1836.

(188) Pearson, R. G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles. *Journal of Chemical Education* **1968**, *45* (9), 581.

(189) Hamisu, A. M.; Ariffin, A.; Wibowo, A. C. Cation exchange in metal-organic frameworks (MOFs): The hard-soft acid-base (HSAB) principle appraisal. *Inorganica Chimica Acta* **2020**, *511*, 119801.

(190) Guan, A.-Y.; Liu, C.-L.; Sun, X.-F.; Xie, Y.; Wang, M.-A. Discovery of pyridine-based agrochemicals by using intermediate derivatization methods. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2016**, *24* (3), 342-353.

- (191) Ling, Y.; Hao, Z.-Y.; Liang, D.; Zhang, C.-L.; Liu, Y.-F.; Wang, Y. The expanding role of pyridine and dihydropyridine scaffolds in drug design. *Drug design, development and therapy* **2021**, 4289-4338.
- (192) Koniarczyk, J. L.; Hesk, D.; Overgard, A.; Davies, I. W.; McNally, A. A general strategy for site-selective incorporation of deuterium and tritium into pyridines, diazines, and pharmaceuticals. *Journal of the American Chemical Society* **2018**, 140 (6), 1990-1993.
- (193) Harrod, J. F.; Shu, R.; Woo, H.-G.; Samuel, E. Titanocene (III) catalyzed homogeneous hydrosilation-hydrogenation of pyridines. *Canadian Journal of Chemistry* **2001**, 79 (5-6), 1075-1085.
- (194) Mallet, M.; Branger, G.; Marsais, F.; Queguiner, G. Migration du lithium en série pyridinique: Double catalyse et reformage. Accès aux dérivés de la bromo-2 lithio-3 pyridine et des bromo-4 halogéno-2 lithio-3 pyridines. *Journal of organometallic chemistry* **1990**, 382 (3), 319-332.
- (195) Buston, J. E.; Compton, R. G.; Leech, M. A.; Moloney, M. G. On the structure and reaction with pyridine of o-methoxyphenyllead acetates. *Journal of organometallic chemistry* **1999**, 585 (2), 326-330.
- (196) Pham, M.-H. Nacoscale Metal-organic Frameworks: Synthesis and Application of Bimodal Micro/Meso-structure and Nanocrystals with Controlled Size and Shape. **2013**.
- (197) Loloie, M. Production and characterization of mixed matrix membranes based on metal-organic frameworks. **2022**.
- (198) McAvoy, R. J.; Janes, H. W. Glucose metabolism and pyridine nucleotide levels in potato tubers treated with ethylene. *Journal of plant physiology* **1990**, 135 (6), 759-762.
- (199) De, A.; Bala, S.; Saha, S.; Das, K. S.; Akhtar, S.; Adhikary, A.; Ghosh, A.; Huang, G.-Z.; Chowdhuri, S. P.; Das, B. B. Lanthanide clusters of phenanthroline containing a pyridine-pyrazole based ligand: magnetism and cell imaging. *Dalton Transactions* **2021**, 50 (10), 3593-3609.
- (200) Shao, D.; Moorthy, S.; Yang, X.; Yang, J.; Shi, L.; Singh, S. K.; Tian, Z. Tuning the structure and magnetic properties via distinct pyridine derivatives in cobalt (II) coordination polymers. *Dalton Transactions* **2022**, 51 (2), 695-704.

- (201) Li, Y.; Yi, R.; Yi, C.; Zhou, B.; Wang, H. Research on the degradation mechanism of pyridine in drinking water by dielectric barrier discharge. *Journal of Environmental Sciences* **2017**, *53*, 238-247.
- (202) Wong, W.-Y.; Cheung, S.-H.; Lee, S.-M.; Leung, S.-Y. Synthesis, characterization and crystal structures of some tungsten and triosmium carbonyl complexes with monopyridyl and dipyridyl azo ligands. *Journal of Organometallic Chemistry* **2000**, *596* (1-2), 36-45.
- (203) Banerjee, S.; Dastidar, P. Studying fluorine interactions in a series of coordination compounds derived from mono-pyridyl ligands equipped with hydrogen bonding functionality: exploiting anion... π F interaction in separating ClO₄⁻ anion from a competing mixture of anions. *CrystEngComm* **2013**, *15* (45), 9415-9428.
- (204) Blake, A.; Hill, S. Rectangular grid two-dimensional sheets of copper (II) bridged by both co-ordinated and hydrogen bonded 4, 4'-bipyridine (4, 4'-bipy) in [Cu (4, 4'-bipy)(H₂O)₂ (FBF₃)₂]_n. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1997**, (6), 913-914.
- (205) Hagrman, D.; Zubeita, C.; Rose, D. J.; Zubieta, J.; Haushalter, R. C. Composite solids constructed from one-dimensional coordination polymer matrices and molybdenum oxide subunits: polyoxomolybdate clusters within [Cu (4, 4'-bpy)]₄Mo₈O₂₆ and [Ni (H₂O)₂ (4, 4'-bpy)₂]₂Mo₈O₂₆ and one-dimensional oxide chains in [Cu (4, 4'-bpy)]₄Mo₁₅O₄₇·8H₂O. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, *36* (8), 873-876.
- (206) Batten, S. R.; Jeffery, J. C.; Ward, M. D. Studies of the construction of coordination polymers using linear pyridyl-donor ligands. *Inorganica Chimica Acta* **1999**, *292* (2), 231-237.
- (207) Blake, A. J.; Brooks, N. R.; Champness, N. R.; Crew, M.; Hanton, L. R.; Hubberstey, P.; Parsons, S.; Schröder, M. Two- and three-dimensional CuSCN coordination networks including new CuSCN structural motifs. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1999**, (16), 2813-2817.
- (208) Blake, A. J.; Champness, N. R.; Khlobystov, A.; Li, W.-S.; Schröder, M.; Lemenovskii, D. A. Polycatenated copper (I) molecular ladders: a new structural motif in inorganic coordination polymers. *Chemical Communications* **1997**, (21), 2027-2028.

- (209) JungáKwon, Y. One-dimensional coordinate polymer involving heptacoordinate cadmium (II) ions. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, (17), 1977-1978.
- (210) Kumar, G.; Kumar, G.; Gupta, R. Effect of pyridyl donors from organic ligands: Versus metalloligands on material design. *Inorganic Chemistry Frontiers* **2021**, 8 (5), 1334-1373, Review. DOI: 10.1039/d0qi00768d Scopus.
- (211) Hancock, R. D. The pyridyl group in ligand design for selective metal ion complexation and sensing. *Chemical Society Reviews* **2013**, 42 (4), 1500-1524.
- (212) Kumar, G.; Kumar, G.; Gupta, R. Effect of pyridyl donors from organic ligands versus metalloligands on material design. *Inorganic Chemistry Frontiers* **2021**, 8 (5), 1334-1373.
- (213) Pashaei, B.; Karimi, S.; Shahroosvand, H.; Abbasi, P.; Pilkington, M.; Bartolotta, A.; Fresta, E.; Fernandez-Cestau, J.; Costa, R. D.; Bonaccorso, F. Polypyridyl ligands as a versatile platform for solid-state light-emitting devices. *Chemical Society Reviews* **2019**, 48 (19), 5033-5139.
- (214) Li, A.; Turro, C.; Kodanko, J. J. Ru (II) polypyridyl complexes derived from tetradentate ancillary ligands for effective photocaging. *Accounts of chemical research* **2018**, 51 (6), 1415-1421.
- (215) Drath, O.; Boskovic, C. Switchable cobalt coordination polymers: Spin crossover and valence tautomerism. *Coordination Chemistry Reviews* **2018**, 375, 256-266.
- (216) Wojciechowska, A.; Janczak, J.; Staszak, Z.; Duczmal, M.; Zierkiewicz, W.; Tokar, J.; Ozarowski, A. Structural, spectroscopic, magnetic behavior and DFT investigations of L-tyrosinato nickel (II) coordination polymer. *New Journal of Chemistry* **2015**, 39 (9), 6813-6822.
- (217) Que, Z.; Ye, Y.; Yang, Y.; Xiang, F.; Chen, S.; Huang, J.; Li, Y.; Liu, C.; Xiang, S.; Zhang, Z. Solvent-assisted modification to enhance proton conductivity and water stability in metal phosphonates. *Inorganic Chemistry* **2020**, 59 (6), 3518-3522.
- (218) 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. *Chemical Reviews* **2000**, 100 (10), 3553-3590. DOI: 10.1021/cr990376z.

- (219) Constable, E. C.; Housecroft, C. E. The early years of 2, 2'-bipyridine—A ligand in its own lifetime. *Molecules* **2019**, *24* (21), 3951.
- (220) 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. *Chemical reviews* **2000**, *100* (10), 3553-3590.
- (221) Brandt, W. W.; Dwyer, F. P.; Gyarfas, E. D. Chelate complexes of 1, 10-phenanthroline and related compounds. *Chemical Reviews* **1954**, *54* (6), 959-1017.
- (222) Schubert, U. S.; Eschbaumer, C. Macromolecules containing bipyridine and terpyridine metal complexes: towards metallocsupramolecular polymers. *Angewandte Chemie International Edition* **2002**, *41* (16), 2892-2926.
- (223) Kinnunen, T.-J.; Haukka, M.; Pesonen, E.; Pakkanen, T. A. Ruthenium complexes with 2, 2'-, 2, 4'-and 4, 4'-bipyridine ligands: The role of bipyridine coordination modes and halide ligands. *Journal of organometallic chemistry* **2002**, *655* (1-2), 31-38.
- (224) Collomb, M.-N.; Deronzier, A.; Gorgy, K.; Leprêtre, J.-C. Chemical and electrochemical generation of [Fe (bpy) ₂ (S) ₂] ²⁺ (bpy= 2, 2'-bipyridine, S= H₂O or CH₃ CN). A route for synthesis of coordinatively dissymmetrical iron (II) polypyridine complexes and supramolecular structures containing a Fe (bpy) ₃ ²⁺ moiety. *New Journal of Chemistry* **2000**, *24* (6), 455-461.
- (225) Paris, J.; Brandt, W. W. Charge transfer luminescence of a ruthenium (II) chelate. *Journal of the American Chemical Society* **1959**, *81* (18), 5001-5002.
- (226) Kirch, M.; Lehn, J. M.; Sauvage, J. P. Hydrogen generation by visible light irradiation of aqueous solutions of metal complexes. An approach to the photochemical conversion and storage of solar energy. *Helvetica Chimica Acta* **1979**, *62* (4), 1345-1384.
- (227) Ma, H.; Peng, J.; Chen, Y.; Feng, Y.; Wang, E. Photoluminescent multilayer film based on polyoxometalate and tris (2, 2'-bipyridine) ruthenium. *Journal of Solid State Chemistry* **2004**, *177* (10), 3333-3338.
- (228) Durham, B.; Caspar, J. V.; Nagle, J. K.; Meyer, T. J. Photochemistry of tris (2, 2'-bipyridine) ruthenium (2+) ion. *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104* (18), 4803-4810.

- (229) Caspar, J. V.; Meyer, T. J. Photochemistry of tris (2, 2'-bipyridine) ruthenium (2+) ion (Ru (bpy) 3²⁺). Solvent effects. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105* (17), 5583-5590.
- (230) Ziessel, R.; Hawecker, J.; Lehn, J. M. Photogeneration of Carbon Monoxide and of Hydrogen via Simultaneous Photochemical Reduction of Carbon Dioxide and Water by Visible-Light Irradiation of Organic Solutions Containing Tris (2, 2'-bipyridine) ruthenium (II) and Cobalt (II) Species as Homogeneous Catalysts. *Helvetica chimica acta* **1986**, *69* (5), 1065-1084.
- (231) Kavallieratos, K.; Rosenberg, J. M.; Bryan, J. C. Pb (II) Coordination and Synergistic Ion-Exchange Extraction by Combinations of Sulfonamide Chelates and 2, 2'-Bipyridine. *Inorganic chemistry* **2005**, *44* (8), 2573-2575.
- (232) Girnt, D.; Roesky, P. W.; Geist, A.; Ruff, C. M.; Panak, P. J.; Denecke, M. A. 6-(3, 5-dimethyl-1 H-pyrazol-1-yl)-2, 2'-bipyridine as ligand for actinide (III)/lanthanide (III) separation. *Inorganic chemistry* **2010**, *49* (20), 9627-9635.
- (233) Fletcher, N. C.; Nieuwenhuyzen, M.; Rainey, S. The isolation and purification of tris-2, 2'-bipyridine complexes of ruthenium (ii) containing unsymmetrical ligands. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2001**, (18), 2641-2648.
- (234) Deponti, E.; Natali, M. Photocatalytic hydrogen evolution with ruthenium polypyridine sensitizers: unveiling the key factors to improve efficiencies. *Dalton Transactions* **2016**, *45* (22), 9136-9147.
- (235) Yuan, Y. J.; Lu, H. W.; Tu, J. R.; Fang, Y.; Yu, Z. T.; Fan, X. X.; Zou, Z. G. A Noble-Metal-Free Nickel (II) Polypyridyl Catalyst for Visible-Light-Driven Hydrogen Production from Water. *ChemPhysChem* **2015**, *16* (14), 2925-2930.
- (236) Krishnan, C.; Sutin, N. Homogeneous catalysis of the photoreduction of water by visible light. 2. Mediation by a tris (2, 2'-bipyridine) ruthenium (II)-cobalt (II) bipyridine system. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103* (8), 2141-2142.
- (237) Leung, C.-F.; Ng, S.-M.; Ko, C.-C.; Man, W.-L.; Wu, J.; Chen, L.; Lau, T.-C. A cobalt (II) quaterpyridine complex as a visible light-driven catalyst for both water oxidation and reduction. *Energy & Environmental Science* **2012**, *5* (7), 7903-7907.
- (238) Ouyang, T.; Hou, C.; Wang, J.-W.; Liu, W.-J.; Zhong, D.-C.; Ke, Z.-F.; Lu, T.-B. A highly selective and robust Co (II)-based homogeneous catalyst for reduction of CO₂

to CO in CH₃CN/H₂O solution driven by visible light. *Inorganic chemistry* **2017**, 56 (13), 7307-7311.

(239) Biradha, K.; Sarkar, M.; Rajput, L. Crystal engineering of coordination polymers using 4, 4'-bipyridine as a bond between transition metal atoms. *Chemical communications* **2006**, (40), 4169-4179.

(240) Kübel, F.; Strähle, J. Polymere Dimethyl-und Diphenylglyoximatokomplexe des Cobalts und Eisens mit 4,4'-Bipyridin als Brückenligand. Die Kristallstruktur des Bis (dimethylglyoximato) 4,4'-bipyridincobalt (II)*/Polymeric Dimethyl-and Diphenylglyoximato Complexes of Cobalt and Iron with 4, 4'-Bipyridine as a Bridging Ligand. The Crystal Structure of Bis (dimethylglyoximato) 4, 4'-bipyridine Cobalt (II). *Zeitschrift für Naturforschung B* **1982**, 37 (3), 272-275.

(241) MacGillivray, L. S. Subramanian and MJ Zaworotko. *J. Chem. Soc., Chem. Commun* **1994**, 1325.

(242) Yaghi, O. M.; Li, H. Hydrothermal synthesis of a metal-organic framework containing large rectangular channels. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117 (41), 10401-10402.

(243) Rosseinsky, M. Recent developments in metal-organic framework chemistry: design, discovery, permanent porosity and flexibility. *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, 73 (1-2), 15-30.

(244) Barnett, S. A.; Blake, A. J.; Champness, N. R.; Wilson, C. Structural diversity in two-dimensional coordination polymers constructed from simple building-blocks; a rare example of coordination polymer polymorphs structurally characterised from multiple crystals. *Dalton Transactions* **2005**, (24), 3852-3861.

(245) Roesky, H. W.; Andruh, M. The interplay of coordinative, hydrogen bonding and π - π stacking interactions in sustaining supramolecular solid-state architectures.: A study case of bis(4-pyridyl)- and bis(4-pyridyl-N-oxide) tectons. *Coordination Chemistry Reviews* **2003**, 236 (1), 91-119. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(02\)00218-7](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(02)00218-7).

(246) Sharma, C. K.; Rogers, R. D. 'Molecular Chinese blinds': self-organization of tetranitrato lanthanide complexes into open, chiral hydrogen bonded networks. *Chemical Communications* **1999**, (1), 83-84.

- (247) Sivashankar, K.; Ranganathan, A.; Pedireddi, V.; Rao, C. Novel supramolecular organizations in melamine complexes with 4, 4'-bipyridyl and silver nitrate. *Journal of Molecular Structure* **2001**, *559* (1-3), 41-48.
- (248) Pedireddi, V.; Chatterjee, S.; Ranganathan, A.; Rao, C. Noncovalent synthesis of layered and channel structures involving sulfur-mediated hydrogen bonds. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119* (44), 10867-10868.
- (249) Ranganathan, A.; Pedireddi, V.; Sanjayan, G.; Ganesh, K.; Rao, C. Sensitive dependence of the hydrogen-bonded assemblies in cyanuric acid-4, 4'-bipyridyl adducts on the solvent and the structure of the parent acid. *Journal of Molecular Structure* **2000**, *522* (1-3), 87-94.
- (250) Adarsh, N.; Dastidar, P. Coordination polymers: what has been achieved in going from innocent 4, 4'-bipyridine to bis-pyridyl ligands having a non-innocent backbone? *Chemical Society Reviews* **2012**, *41* (8), 3039-3060.
- (251) Wang, G.-H.; Li, Z.-G.; Jia, H.-Q.; Hu, N.-H.; Xu, J.-W. Metal-organic frameworks based on the pyridine-2, 3-dicarboxylate and a flexible bispyridyl ligand: syntheses, structures, and photoluminescence. *CrystEngComm* **2009**, *11* (2), 292-297.
- (252) Dannenbauer, N.; Matthes, P. R.; Scheller, T. P.; Nitsch, J. r.; Zotnick, S. H.; Gernert, M. S.; Steffen, A.; Lambert, C.; Müller-Buschbaum, K. Near-infrared luminescence and inner filter effects of lanthanide coordination polymers with 1, 2-Di (4-pyridyl) ethylene. *Inorganic Chemistry* **2016**, *55* (15), 7396-7406.
- (253) Zheng, F.; Guo, L.; Gao, B.; Li, L.; Zhang, Z.; Yang, Q.; Yang, Y.; Su, B.; Ren, Q.; Bao, Z. Engineering the pore size of pillared-layer coordination polymers enables highly efficient adsorption separation of acetylene from ethylene. *ACS applied materials & interfaces* **2019**, *11* (31), 28197-28204.
- (254) Liu, X.-M.; Xie, L.-H.; Lin, J.-B.; Lin, R.-B.; Zhang, J.-P.; Chen, X.-M. Flexible porous coordination polymers constructed from 1, 2-bis (4-pyridyl) hydrazine via solvothermal in situ reduction of 4, 4'-azopyridine. *Dalton Transactions* **2011**, *40* (34), 8549-8554.
- (255) Pladzyk, A.; Ponikiewski, Ł.; Dołęga, A.; Słowy, K.; Sokołowska, A.; Dziubińska, K.; Hnatejko, Z. Structural Variety of Cobalt (II), Nickel (II), Zinc (II), and Cadmium (II)

- Complexes with 4, 4'-Azopyridine: Synthesis, Structure and Luminescence Properties. *Chemistry–An Asian Journal* **2015**, *10* (11), 2388-2396.
- (256) Paul, M.; Dastidar, P. Coordination Polymers Derived from Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs for Cell Imaging and Drug Delivery. *Chemistry–A European Journal* **2016**, *22* (3), 988-998.
- (257) Suebphanpho, J.; Wannapaiboon, S.; Youngme, S.; Boonmak, J. Bifunctional dinuclear complexes based on Iminodiacetate and 1, 2-Di (4-pyridyl) ethylene: crystal structures, vapochromism, and iodine adsorption. *Crystal Growth & Design* **2020**, *20* (11), 7439-7449.
- (258) Yu, X.; Weng, W.; Guo, X.; Zheng, Y. Preparation, crystal structure and magnetic properties of two 1, 2-Di (4-pyridyl) ethylene-bridged manganese (II) complexes. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2013**, *23*, 1451-1458.
- (259) Suvanvapee, P.; Boonmak, J.; Youngme, S. Synthesis, crystal structure and luminescent properties of three new zinc/cadmium coordination polymers containing cyanoacetate and 1, 2-di (4-pyridyl) ethylene. *Inorganica Chimica Acta* **2015**, *437*, 11-15.
- (260) Culp, J. T.; Smith, M. R.; Bittner, E.; Bockrath, B. Hysteresis in the physisorption of CO₂ and N₂ in a flexible pillared layer nickel cyanide. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130* (37), 12427-12434.
- (261) Deniz, M.; Hernandez-Rodriguez, I.; Pasan, J.; Fabelo, O.; Canadillas-Delgado, L.; Yuste, C.; Julve, M.; Lloret, F.; Ruiz-Perez, C. Pillaring role of 4, 4'-azobis (pyridine) in substituted malonate-containing manganese (II) complexes: syntheses, crystal structures, and magnetic properties. *Crystal growth & design* **2012**, *12* (9), 4505-4518.
- (262) Bera, S.; Chowdhury, A.; Sarkar, K.; Dastidar, P. Design and synthesis of zni-coordination polymers anchored with NSAIDs: Metallovesicle formation and multi-drug delivery. *Chemistry–An Asian Journal* **2020**, *15* (4), 503-510.
- (263) Wang, J.; Zhang, Y.; Liu, X.-Q.; Xiao, J.; Zhou, H.; Yuan, A.-H. Two Zn (II) and Co (II) compounds with dicarboxylates and curved 4, 4'-azopyridine ligands: Syntheses, crystal structures and gas sorption properties. *Microporous and mesoporous materials* **2012**, *159*, 100-104.

- (264) Wong-Ng, W.; McCandless, G. T.; Culp, J. T.; Lawson, M.; Chen, Y.-S.; Siderius, D.; Chen, Y.; Li, L. Crystal structure, sorption properties, and electronic structure of flexible MOF, (Ni-4, 4' azopyridine)[Ni (CN) 4]. *Solid State Sciences* **2021**, *118*, 106646.
- (265) Peedikakkal, A. M. P.; Vittal, J. J. Solid-State Photochemical [2+ 2] Cycloaddition in a Hydrogen-Bonded Metal Complex Containing Several Parallel and Crisscross C=C bonds. *Chemistry—A European Journal* **2008**, *14* (17), 5329-5334.
- (266) Peedikakkal, A. M. P.; Vittal, J. J. Solid-state photochemical behavior of a triple-stranded ladder coordination polymer. *Inorganic chemistry* **2010**, *49* (1), 10-12.
- (267) Peedikakkal, A. M. P.; Song, Y. M.; Xiong, R. G.; Gao, S.; Vittal, J. J. Cobalt (II) Coordination Polymers Containing trans-1, 2-Bis (4-pyridyl) ethene and Their Magnetic Properties. Wiley Online Library: 2010.
- (268) Peedikakkal, A. M. P.; Vittal, J. J. Structural transformations of Pb (II)-trans-1, 2-bis (4'-pyridyl) ethene coordination polymers in solution. *Crystal growth & design* **2011**, *11* (10), 4697-4703.
- (269) Peedikakkal, A. M. P.; Vittal, J. J. Molecular fabric structure formed by the 1D coordination polymer, [Pb (bpe)(O₂CCH₃)(O₂CCF₃)]. *Crystal Growth and Design* **2008**, *8* (2), 375-377.
- (270) Peedikakkal, A. M. P.; Koh, L. L.; Vittal, J. J. Photodimerization of a 1D hydrogen-bonded zwitter-ionic lead (II) complex and its isomerization in solution. *Chemical communications* **2008**, (4), 441-443.
- (271) Ge, Y.; Li, N.-Y.; Ji, X.-Y.; Wang, J.-F.; Liu, D.; Tang, X.-Y. Assembly of a series of zinc coordination polymers based on 1, 4-bis [2-(4-pyridyl) ethenyl]-2, 3, 5, 6-tetramethylbenzene and 1, 3-benzenedicarboxylate derivatives. *CrystEngComm* **2014**, *16* (29), 6621-6629.
- (272) Zhang, F. Molecular tectonics: functionalized dipyrins for the construction of metallo-organic architectures. Université de Strasbourg, 2017.
- (273) Wong-Ng, W.; Williamson, I.; Lawson, M.; Siderus, D. W.; Culp, J. T.; Chen, Y.-S.; Li, L. Electronic structure, pore size distribution, and sorption characterization of an unusual MOF, {[Ni (dpbz)][Ni (CN) 4]}_n, dpbz= 1, 4-bis (4-pyridyl) benzene. *Journal of Applied Physics* **2018**, *123* (24).

- (274) Li, J.; Chen, S.; Jiang, L.; Wu, D.; Li, Y. Pore Space Partitioning of Metal–Organic Framework for C₂H₆ Separation from Methane. *Inorganic Chemistry* **2019**, *58* (9), 5410-5413.
- (275) Liang, S.; Ge, F.-Y.; Ren, S.-S.; Lei, M.-Y.; Gao, X.-J.; Zheng, H.-G. Molecular engineering in a family of pillared-layered metal–organic frameworks for tuning gas adsorption behavior. *Dalton Transactions* **2021**, *50* (21), 7409-7416.
- (276) Zhang, J.; Peng, L.; Li, G.; Kushwaha, A.; Muddassir, M.; Wang, X.; Kumar, A.; Jin, J.-C. A new 3, 4-connected Zn (II)-based nitroisophthalic acid appended coordination polymer as potent photocatalyst for dye degradation. *Journal of Solid State Chemistry* **2023**, *326*, 124220.
- (277) Han, C.; Li, J.; Li, G.; Kumar, A.; Muddassir, M.; Jin, J. New 3D Cd (II)-based pillar-supported metal– organic framework as fluorescent sensor for sensitive detection of agricultural pesticide pymetrozine. *Inorganic Chemistry Communications* **2021**, *123*, 108296.
- (278) Qin, L.; Hu, J.-S.; Li, Y.-Z.; Zheng, H.-G. Effect of carboxylate coligands with different rigidity on supramolecular architectures based on one rigid didentate linear ligand. *Crystal growth & design* **2012**, *12* (1), 403-413.
- (279) Yang, Q.-L.; Xiong, D.-q.; Fu, P.-k.; Li, Y.-y.; Zhang, X.-y.; Jia, M.-m.; Dong, X.-Y. Syntheses, structures, surface analysis, DFT and fluorescence properties of three new Cd (II)-MOFs assembled with semi-rigid polycarboxylate. *Journal of Molecular Structure* **2022**, *1251*, 131957.
- (280) Sasa, M.; Tanaka, K.; Bu, X.-H.; Shiro, M.; Shionoya, M. Spontaneously resolved chiral interpenetrating 3-D nets with two different zinc coordination polymers. *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123* (43), 10750-10751.
- (281) Barnett, S. A.; Blake, A. J.; Champness, N. R.; Nicolson, J. E.; Wilson, C. Synthesis and structural characterisation of cadmium (II) and zinc (II) coordination polymers with an angular dipyrindyl bridging ligand: parallel interpenetration of two-dimensional sheets with 4.8 2 topology. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2001**, (5), 567-573.

(282) Thébault, F.; Barnett, S. A.; Blake, A. J.; Wilson, C.; Champness, N. R.; Schröder, M. Control of copper (I) iodide architectures by ligand design: Angular versus linear bridging ligands. *Inorganic chemistry* **2006**, *45* (16), 6179-6187.

(283) Seco, J. M.; Pérez-Yépez, S.; Briones, D.; García, J. Á.; Cepeda, J.; Rodríguez-Dieguez, A. Combining polycarboxylate and bipyridyl-like ligands in the design of luminescent zinc and cadmium based metal–organic frameworks. *Crystal Growth & Design* **2017**, *17* (7), 3893-3906.

Chapitre 3

Matériels et méthodes

CHAPITRE 3 : MATÉRIELS ET MÉTHODES

Ce chapitre décrit les méthodologies de synthèse des polymères de coordination développées au cours de cette thèse, ainsi que les techniques physico-chimiques employées pour leur caractérisation, notamment la spectroscopie d'infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), la diffraction des rayons X sur monocristal (SCXRD) et sur poudre (PXRD), l'analyse thermogravimétrique (TGA), la spectroscopie d'absorption UV-visible (UV-vis), l'analyse photoélectrochimique et la chromatographie en phase gazeuse (GC).

3.1 Méthodologie de synthèse

Tous les produits chimiques utilisés dans les synthèses de matériaux de cette thèse (p. Ex., solvants organiques; réactifs (ligands et sels des cations métalliques) ont été achetés auprès des fournisseurs certifiés, tels que Sigma Aldrich, Alfa Aesar et Fischer Scientific, avec une pureté supérieure à 99% et utilisés sans purification supplémentaire. Les polymères de coordination étudiés au cours de cette thèse ont été synthétisés par des méthodes différentes : les composés (CoBpe, NiBpe, CuBpe) ont été préparés par la méthode solvothermale classique, à l'aide d'un four programmable et de solvants à forte polarité (MeOH, EtOH, DMF). En revanche, les composés (CoAzbpy, ZnAzbpy) sont conçus par évaporation lente à température ambiante, en présence d'acétone et d'éthanol comme solvants. Les ligands organiques employés, « 1,2-di(4-pyridyl) éthylène, Bpe » et « 4,4-azopyridine, Azbpy », sont des ligands commerciaux, achetés auprès de Sigma Aldrich, 99%.

- **Synthèse de CoBpe. $[\text{Co}_2(\text{Bpe})_3(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{MeOH}]$:** Du Bpe (0,01 g, 0,54 mmol) et du $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1 g, 0,346 mmol) ont été pesés et ajoutés dans un vial de 20 mL. Du MeOH (7 mL) a été ajouté afin de dissoudre les réactifs. Une solution limpide de couleur violette a été obtenue. Le vial a été scellé et placé dans le four à 65 °C pendant deux jours. La solution a ensuite été refroidie à température ambiante. Des cristaux roses ont été extraits de la solution mère et lavés avec du MeOH anhydre. Rendement : 70%

- **Synthèse de NiBpe.** $[\text{Ni}_2(\text{Bpe})_3(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{MeOH}]$: Du Bpe (0,01 g, 0,054 mmol) et du $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1 g, 0,346 mmol) ont été pesés et ajoutés dans un vial de 20 mL. Du MeOH (7 mL) a été ajouté afin de dissoudre les réactifs. Une solution limpide de couleur verte a été obtenue. Le vial a été scellé et placé dans le four à 65 °C pendant deux jours. La solution a ensuite été refroidie à température ambiante. Des cristaux verts ont été extraits de la solution mère et lavés avec du MeOH anhydre. Rendement : 65%
- **Synthèse de CuBpe.** $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{Bpe})_{0.5}]$: Du Bpe (0,01 g, 0,054 mmol) et du $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,062 g, 0,346 mmol) ont été pesés et ajoutés dans un vial de 20 mL. Un mélange de solvants DMF/MeOH (7 mL, 5:2 v/v), avec quelques gouttes d'acide acétique (modulateur), a été ajouté afin de dissoudre les réactifs. Une solution limpide de couleur verte a été obtenue. Le vial a été scellé et placé dans le four à 85 °C pendant deux jours. La solution a ensuite été refroidie à température ambiante. Des cristaux verts ont été extraits de la solution mère et lavés avec du MeOH anhydre. Rendement : 100%
- **Synthèse de CoAzbp.** $[\text{Co}(\text{Azbp})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{Acétone}$: Du Azbp (0,01 g, 0,054 mmol) et du $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1 g, 0,346 mmol) ont été pesés et ajoutés dans un vial de 20 mL. Ensuite, un mélange EtOH/Acétone (7 mL, 1:1 v/v) a été ajouté afin de dissoudre les réactifs. Une solution orange limpide a été obtenue. Le vial a été scellé et laissé au repos à température ambiante (25°C) pendant un à trois jours. Des cristaux orange ont été extraits de la solution mère et lavés avec de l'acétone. Rendement : 80%.
- **Synthèse de ZnAzbp.** $[\text{Zn}(\text{Azbp})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{Acétone}$: Du Azbp (0,01 g, 0,054 mmol) et du $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,1 g, 0,346 mmol) ont été pesés et ajoutés dans un vial de 20 mL. Ensuite, un mélange EtOH/Acétone (7 mL, 1:1 v/v) a été ajouté afin de dissoudre les réactifs. Une solution jaune limpide a été obtenue. Le vial a été bien scellé et laissé au repos à température ambiante (25°C) pendant un à trois jours. Des cristaux jaunes ont été extraits de la solution mère et lavés avec de l'acétone. Rendement : 80%.

- Dans ce travail, on a aussi synthétisé des ligands organiques de type PDO-DAT. Tous les détails concernant la synthèse et la caractérisation de ces composés sont fournis dans le chapitre 6.¹

3.2 Techniques de caractérisation

On a utilisé plusieurs techniques analytiques pour caractériser les matériaux synthétisés, comme illustré dans la **Figure 3.1** : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), la diffraction des rayons X sur monocristal (SCXRD) et sur poudre (PXRD), l'analyse thermogravimétrique (TGA), la spectroscopie d'absorption UV-visible (UV-vis), l'analyse photoélectrochimique et la chromatographie en phase gazeuse (GC).

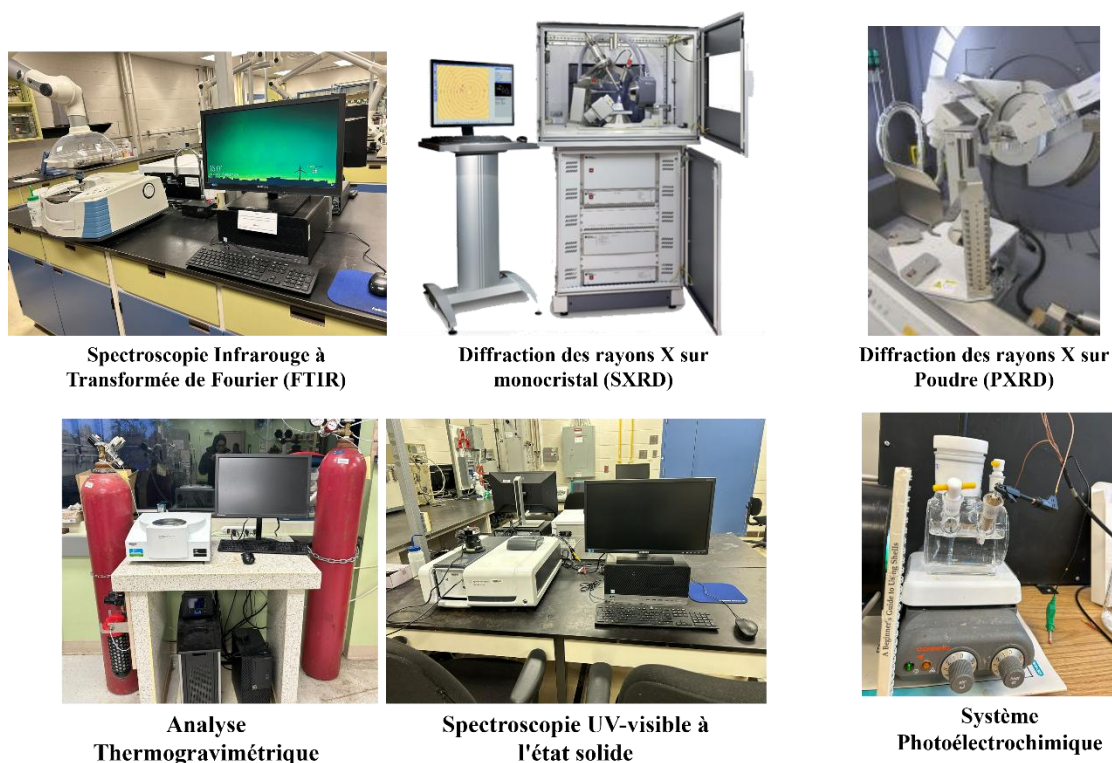


Figure 3.1 Les équipements utilisés pour la caractérisation des matériaux synthétisés dans cette thèse.

3.2.1 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) a été utilisée pour identifier les groupements fonctionnels présents dans les matériaux synthétisés, dans la plage spectrale 400–4000 cm^{-1} .²

Le principe de cette méthode repose sur l'interaction du rayonnement infrarouge avec les liaisons du matériau étudié. Lorsqu'un matériau absorbe l'énergie du rayonnement émis, ses liaisons entrent en oscillation. Une liaison chimique peut vibrer de deux façons principales: l'élongation (stretching) et la déformation (bending).

La vibration d'élongation correspond à un mouvement d'étirement ou de compression de la liaison et se produit à des nombres d'onde plus élevés dans le spectre infrarouge que la déformation. On trouve l'élongation symétrique (ou les atomes se déplacent simultanément dans la même direction), et asymétrique (ou les atomes se déplacent dans des directions opposées).

La déformation, quant à elle, correspond à un changement d'angle entre les atomes et comprend quatre modes distincts : le mode de cisaillement (où les atomes se rapprochent ou s'éloignent l'un de l'autre dans un plan), le rocking, le wagging et le twisting. Chaque mode de vibration possède une fréquence spécifique, influencée par plusieurs facteurs, notamment la masse des atomes, la force de la liaison, et la géométrie de la molécule.³

Dans ce travail de thèse, on s'est basé sur la comparaison des spectres infrarouges du ligand initial et du composé synthétisé. Cette approche permet de confirmer la coordination métal-ligand et permet essentiellement de s'assurer de la présence des groupes fonctionnels. L'ensemble des spectres FTIR élucidés a été enregistré à température ambiante, dans la plage spectrale de 500 à 4000 cm^{-1} . L'appareil utilisé est le spectromètre Nicolet™ iS™ 10 FTIR de Thermo Scientific™, assisté par le logiciel OMNIC™ de Thermo Scientific™ pour l'acquisition et le traitement des données obtenues (**Figure 3.1**).

3.2.2 Diffraction des Rayons-X sur monocristal (SCXRD)

La diffraction des rayons X sur monocristal (SCXRD) est une technique de pointe utilisée afin de déterminer la structure cristallographique des matériaux synthétisés, d'analyser la disposition spatiale des atomes au sein d'un réseau cristallin et d'identifier les paramètres de maille des structures obtenues. Le principe fondamental de cette technique repose sur la diffusion élastique des photons X par le réseau cristallin. Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique interagit avec un cristal, les plans atomiques du réseau cristallin diffractent ces rayons, générant ainsi des interférences constructives et destructives. Les interférences constructives sont à l'origine des pics de diffraction observés dans le spectre XRD. Elles se produisent lorsque la distance entre les plans cristallins respecte la loi de Bragg (équation 3.1 et **Figure 3.2**),⁴ permettant ainsi d'obtenir des informations précises sur la structure du matériau.

$$n \cdot \lambda = 2d \sin\theta \quad (3.1)$$

Où : n est l'ordre de diffraction (un entier positif); λ est la longueur d'onde du rayonnement X utilisé; d est l'espace entre les plans cristallins; θ est l'angle de diffraction.

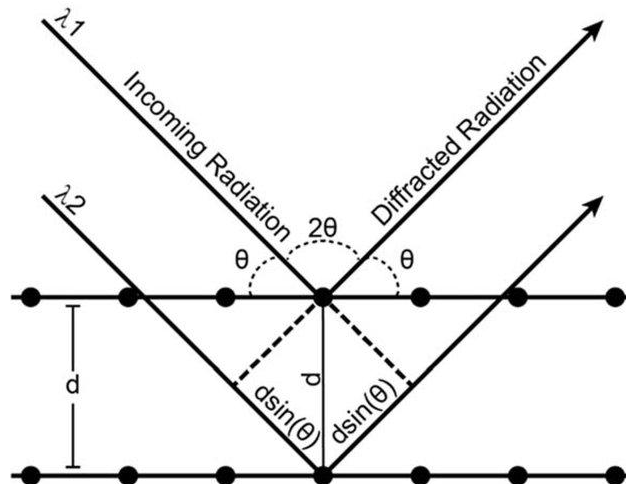


Figure 3.2 Représentation schématique des conditions de la loi de Bragg.⁵

Dans ce travail de thèse, un monocristal propre au matériau synthétisé est choisi et monté sur un goniomètre à l'aide d'une microloupe et de l'huile de Paraton et refroidi (à 100 ou à 150 K) grâce à un flux de vapeur cryogénique alimenté par l'azote liquide. Les données cristallographiques ont été collectées à l'aide de deux diffractomètres distincts : a) un diffractomètre Rigaku Gemini⁶ équipé d'une source à anode tournante (rayonnement Mo K α), d'un détecteur CCD Rigaku Saturn 724+ et d'un goniomètre kappa et b) un diffractomètre Bruker Venture, équipé d'une source MetalJet délivrant un faisceau de rayons X de haute intensité (rayonnement Ga K α), d'un système optique Helios MX, d'un détecteur Photon 100 CMOS et d'un goniomètre kappa.

La collecte, la résolution et l'affinement des structures cristallographiques ont été réalisés à l'aide des logiciels CrysAlisPro,^{7,8} APEX,^{9,10} OLEX2^{11,12} et SHELXL.¹³ Les atomes non-hydrogènes ont été affinés anisotropiquement en utilisant la méthode des moindres carrés en matrice complète, tandis que les atomes d'hydrogène ont été localisés et affinés géométriquement en utilisant le modèle de chevauchement 'riding model'.

Les données cristallographiques des composés CoBpe, NiBpe et CuBpe ont été déposées dans la base de données du Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) sous les numéros de référence 2401287 (CoBpe), 2401032 (NiBpe), 2401036 (CuBpe), 2401268 (CoAzppy) et 2401276 (ZnAzppy), respectivement.

3.2.3 Diffraction de Rayon X sur Poudre (PXRD)

Les données de diffraction des rayons X sur poudre (PXRD) ont été collectées afin d'évaluer la pureté et l'homogénéité de la phase cristalline des matériaux obtenus. Le diagramme expérimental est obtenu en analysant des poudres collectées en broyant les cristaux du composé. Le broyage est fait de manière à former une poudre fine et homogène, composée de particules de taille similaire. Le diagramme expérimental a ensuite été comparé avec un diagramme simulé à partir du fichier CIF (crystallographic information file) du monocristal du même composé. Une forte correspondance entre ces deux diagrammes indique que la phase cristalline obtenue est pure, ce qui signifie que tous les cristaux possèdent la même structure cristalline.¹⁴

Dans ce travail de thèse, les spectres PXRD des matériaux synthétisés ont été enregistrés à température ambiante à l'aide du diffractomètre Empyrean DY-2516,

(**Figure 3.1**), configuré en géométrie Bragg-Brentano et doté d'un détecteur PIXcel3D avec discriminateur d'énergie, permettant ainsi l'élimination de la fluorescence parasite lors de l'utilisation du rayonnement Cu K α .

L'analyse a été réalisée en utilisant un rayonnement Cu K α , dans la plage de 5° à 50°. La résolution et l'affinement des données ont été réalisés à l'aide du logiciel Mercury.¹⁵

3.2.4 Analyse thermogravimétrique

Afin d'évaluer la stabilité thermogravimétrique des matériaux synthétisés, une analyse thermogravimétrique a été réalisée par un analyseur thermogravimétrique « ATG », STA-6000 ATG/ATD, en utilisant le logiciel Diamond Pyris de Perkin Elmer pour l'acquisition et le traitement des données.¹⁶ L'appareil est constitué d'une porte-échantillon, comprenant un creuset en alumine frittée (Al₂O₃), placé à l'intérieur d'un four programmable (**Figure 3.1**). Une balance de haute précision enregistre en continu les variations de masse de l'échantillon tout au long de l'analyse, permettant une analyse détaillée des phénomènes thermiques associés aux matériaux étudiés au cours du temps. Environ 10 mg d'échantillon sont prélevés avec précaution et placés dans le creuset de la machine ATG. L'analyse est réalisée dans une plage de température comprise entre 30 et 800 °C, avec un taux de chauffage de 5 °C/ min et sous un flux constant de N₂ de 20 mL/min. Cette analyse a pour objectif de suivre l'évolution de la masse de l'échantillon soumis à un chauffage contrôlé, partant de la température de la pièce et allant jusqu'à des températures élevées sous atmosphère de gaz inerte (azote). Cette technique est essentielle pour identifier la présence de molécules de solvants résiduels dans le matériau analysé, grâce à leur température d'évaporation et leurs pourcentages massiques. Elle permet également d'évaluer la température maximale que le matériau est capable d'atteindre avant sa décomposition.

3.2.5 Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les propriétés optiques des matériaux synthétisés ont été évaluées par spectroscopie UV-visible à l'état solide, à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Visible Agilent Cary 60 à température ambiante.¹⁷ Le principe de cette analyse repose sur la mesure de l'absorption

de la lumière par le matériau analysé, dans les régions de l'ultra-violet et du visible allant de 200 à 800 nm. Cette technique permet de déterminer les bandes d'absorption caractéristiques du matériau, correspondantes aux transitions électroniques (p. ex.: n- π , π - π^* , d-d, MLCT, LMCT). L'étude du spectre UV-Vis permet de déterminer le caractère semi-conducteur des composés synthétisés, de calculer l'énergie de la bande interdite (energy band gap) du matériau à l'aide de la méthode de Tauc. Cette méthode consiste à convertir l'UV-Vis en une courbe de fonction Kubelka-Munk (équation 3.2).¹⁸

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3.2)$$

Où : F(R) est la fonction de Kubelka-Munk; R est la réflectance diffuse du matériau.

Ces données sont essentielles pour comprendre le comportement optoélectronique du matériau, en particulier pour les semi-conducteurs et dans des applications comme la photocatalyse.

3.2.6 Analyse photoélectrochimique

L'analyse photoélectrochimique (PEC) a été réalisée afin d'étudier les propriétés photoélectrochimiques des matériaux synthétisés et d'évaluer le comportement des porteurs de charge (électrons-trous) sous l'effet de la lumière. La compréhension du comportement des porteurs de charges au sein du matériau constitue un critère clé en photocatalyse, elle permet notamment la détermination de l'efficacité des processus d'oxydoréduction impliqués et de la valeur de la bande de conduction (CB) du catalyseur. Le montage de base d'une PEC est présenté dans la **Figure 3.3**. Cette analyse repose sur plusieurs techniques électrochimiques complémentaires:

- Le photocourant transitoire permet d'évaluer la génération et la séparation des charges sous l'influence de la lumière.¹⁹
- La voltampérométrie en balayage linéaire (LSV), permet de caractériser l'activité photoélectrochimique.²⁰

- La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), fournit des informations sur la résistance au transfert de charge.²¹
- L'analyse de Mott-Schottky, permet de déterminer la densité des porteurs de charge et la nature du semiconducteur.²²

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans une cellule photoélectrochimique (Autolab PGSTAT204) constituée de trois électrodes : une électrode de référence (Ag/AgCl), une électrode auxiliaire en platine (Pt) et une électrode de travail constituée d'un substrat en oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) de 2,5 cm × 5,0 cm, couvert du catalyseur, et une solution de Na₂SO₄ comme électrolyte aqueux de concentration 0,1 M.²³

La génération du photocourant est décrite comme suit : sous l'influence d'une irradiation lumineuse au niveau de l'électrode de travail couverte de catalyseur, des paires (électron, trou) sont créées. Les électrons photogénérés migrent vers la cellule FTO, puis sont transportés vers l'électrode auxiliaire via le circuit externe, tandis que les trous se déplacent vers la surface du semiconducteur. Ce flux d'électrons génère un photocourant transitoire, mesuré par un potentiostat, dont l'intensité reflète l'efficacité de la séparation et du transfert des charges dans le catalyseur.

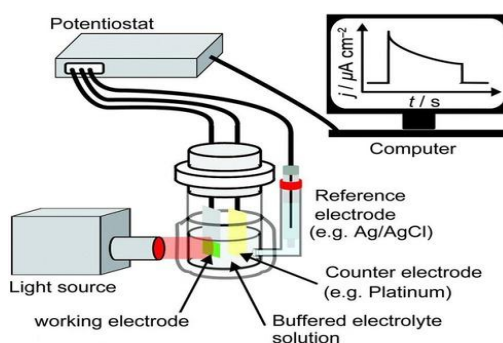


Figure 3.3 Montage de base pour une analyse photoélectrochimique (PEC). Reprinted from Ref. [23], Copyright (2025), with permission from ChemSusChem.

L'impédance électrochimique est déterminée en mesurant la réponse du système (courant) lorsqu'une tension alternative (AC) est appliquée à la cellule PEC (Autolab PGSTAT204). D'après la loi d'Ohm, l'impédance $Z(\omega)$ est définie selon l'équation (3.3) :

$$Z_{\omega} = E_v(V) / I_{\omega}(A) \quad (3.3)$$

Où Z_{ω} représente l'impédance électrochimique (Ω), $E_v(V)$ est l'amplitude de la tension alternative appliqué (Volts), $I_{\omega}(A)$ est l'amplitude du courant alternatif mesuré (Ampères), et ω est la pulsation ou la fréquence angulaire (rad/s).²⁴

3.2.7 Procédure expérimentale de la réduction photocatalytique de CO₂

La réduction photocatalytique de CO₂ a été réalisée à l'aide d'un dispositif classique développé au laboratoire, comprenant un vial transparent de 40 mL utilisé comme réacteur, un agitateur magnétique et un simulateur solaire ABET SN103 Model 11.002 SunLite™ équipé d'une lampe Xénon de 150 W.

10 mg de catalyseur (polymère de coordination) préalablement séché ont été ajoutés dans le réacteur photocatalytique, puis, 7,4 mg de photosensibilisateur ont été introduits, suivis de l'ajout d'un mélange de solvants composé d'acétonitrile (6 mL), d'eau (2 mL) et de triéthanolamine (TEOA, 2 mL).

Le mélange réactionnel a ensuite été soumis à une sonification pendant une heure, puis purgé avec un flux de CO₂ pur (99,99 %, Praxair) pendant 10 minutes. Le système a ensuite été irradié sous une lumière solaire artificielle pendant 4 heures, tout en maintenant une agitation continue. L'analyse des gaz produits a été réalisée en prélevant un échantillon de 0,5 μ L de la phase gazeuse du flacon, puis en l'injectant dans un chromatographe en phase gazeuse (GC) équipé d'un détecteur à conductivité thermique (TCD) afin de détecter et quantifier les produits gazeux formés, tels que CO et H₂. (Plus de détails sur les expériences photocatalytiques et les montages sont présentés dans les chapitres 4 et 5).

3.2.8 Chromatographie en phase gazeuse (GC)

La chromatographie en phase gazeuse (GC) est une technique analytique utilisée pour la séparation, l'identification et la quantification des composants d'un mélange en phase gazeuse.²⁵ Le schéma d'un chromatographe en phase gazeuse est présenté dans la **Figure 3.4**. Le principe général repose sur la répartition des composants entre une phase stationnaire, fixée à l'intérieur d'une colonne chromatographique, et une phase mobile constituée d'un gaz porteur (Hélium (He), Hydrogène (H₂), Azote (N₂)). La séparation des composés est induite par leur différence d'affinité avec la phase stationnaire : les composés présentant une interaction plus forte avec la phase stationnaire seront retenus plus longtemps, tandis que ceux ayant une faible affinité seront élués plus rapidement. Plusieurs types de détecteurs chromatographiques permettent l'identification et la quantification des composants séparés par la colonne chromatographique, parmi lesquels, on peut trouver: le détecteur à ionisation de flamme (FID), le détecteur à conductivité thermique (TCD), le détecteur à capture d'électrons (ECD), etc.²⁶

Dans ce travail, les analyses des produits issus de la réaction de réduction de CO₂ par photocatalyse ont été réalisées à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse TRACE™ 1310 GC (Thermo Scientific) équipé d'un détecteur à conductivité thermique (TCD) et d'une colonne capillaire Carboxen™ 1010 PLOT, avec l'azote (N₂) comme gaz vecteur.

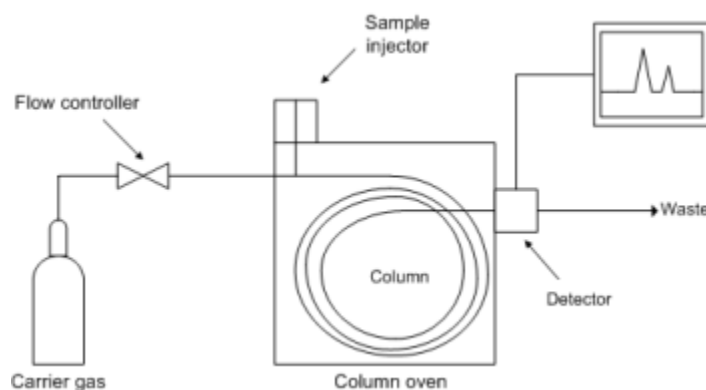


Figure 3.4 Schéma simplifié d'un chromatographe en phase gazeuse (GC). Reprinted from Ref. [26], Copyright (2025), with permission from the Journal of geophysical research. Atmospheres.

Le détecteur TCD mesure la variation de la conductivité thermique entre le gaz porteur seul (N_2) et le mélange contenant les analytes. Lorsqu'un composant gazeux est introduit, la conductivité thermique du gaz porteur change. Cette variation est détectable par l'appareil. Cette différence permet ainsi l'identification et la quantification des composants présents dans un mélange gazeux.²⁷

3.3 Références

- (1) Abidi, A.; Fortin, E.; Larocque, K.; Essalhi, M.; Dissem, N.; Chartrand, D.; Maris, T.; Duong, A. Missing puzzle in crystal engineering: 2-pyridone and [1, 3, 5]-triazine-2, 4-diamine, the two most common cyclic hydrogen bonding sticky sites, in a single core. *CrystEngComm* **2023**, 25 (6), 1018-1028.
- (2) Fadlemoula, A.; Catarino, S. O.; Minas, G.; Carvalho, V. A review of machine learning methods recently applied to FTIR spectroscopy data for the analysis of human blood cells. *Micromachines* **2023**, 14 (6), 1145.
- (3) IFSTTAR. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR). *Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées* **2023**, 230, 77-88.
- (4) Kacher, J.; Landon, C.; Adams, B. L.; Fullwood, D. Bragg's Law diffraction simulations for electron backscatter diffraction analysis. *Ultramicroscopy* **2009**, 109 (9), 1148-1156.
- (5) Stan, C. V.; Beavers, C. M.; Kunz, M.; Tamura, N. X-ray diffraction under extreme conditions at the Advanced Light Source. *Quantum Beam Science* **2018**, 2 (1), 4.
- (6) Rigaku. *CrystalClear-SM Expert 2.0 r7* **2011**.
- (7) Diffraction, R. O. *CrysAlisPro 1.171.41.113a* **2021**.
- (8) System, C. S. CrysAlisPro: Single Crystal Diffraction Software. *Rigaku J* **2016**, 32, 31-34.
- (9) Bruker, A. S.; Bruker, A. Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2004,(b) Sheldrick. *Acta Cryst. A* **1990**, 46, 467-473.
- (10) SAINT, R. 6.06; Integration Software for Single Crystal Data. *Bruker AXS Inc., Madison* **1999**.
- (11) Bourhis, L. J.; Dolomanov, O. V.; Gildea, R. J.; Howard, J. A.; Puschmann, H. The anatomy of a comprehensive constrained, restrained refinement program for the modern computing environment—Olex2 dissected. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances* **2015**, 71 (1), 59-75.
- (12) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A.; Puschmann, H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of applied crystallography* **2009**, 42 (2), 339-341.

- (13) Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry* **2015**, *71* (1), 3-8.
- (14) Chauhan, A.; Chauhan, P. Powder XRD technique and its applications in science and technology. *J Anal Bioanal Tech* **2014**, *5* (5), 1-5.
- (15) Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; Streek, J.; Wood, P. A. Mercury CSD 2.0–new features for the visualization and investigation of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography* **2008**, *41* (2), 466-470.
- (16) Prime, R. B.; Bair, H. E.; Vyazovkin, S.; Gallagher, P. K.; Riga, A. Thermogravimetric analysis (TGA). *Thermal analysis of polymers: Fundamentals and applications* **2009**, 241-317.
- (17) Youn, M. H.; Kim, H.; Song, I. K.; Barteau, K. P.; Barteau, M. A. UV-visible spectroscopic study of solid state 12-molybdophosphoricacid catalyst. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* **2005**, *87*, 85-91.
- (18) Makuła, P.; Pacia, M.; Macyk, W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra. ACS Publications: 2018; Vol. 9, pp 6814-6817.
- (19) Buscema, M.; Island, J. O.; Groenendijk, D. J.; Blanter, S. I.; Steele, G. A.; van der Zant, H. S.; Castellanos-Gomez, A. Photocurrent generation with two-dimensional van der Waals semiconductors. *Chemical Society Reviews* **2015**, *44* (11), 3691-3718.
- (20) Nadjo, L.; Savéant, J. Linear sweep voltammetry: Kinetic control by charge transfer and/or secondary chemical reactions: I. Formal kinetics. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1973**, *48* (1), 113-145.
- (21) Jorcín, J.-B. Spectroscopie d'impédance électrochimique locale: Caractérisation de la délamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu. Toulouse, INPT, 2007.
- (22) Gelderman, K.; Lee, L.; Donne, S. Flat-band potential of a semiconductor: using the Mott–Schottky equation. *Journal of chemical education* **2007**, *84* (4), 685.
- (23) Shi, X.; Cai, L.; Ma, M.; Zheng, X.; Park, J. H. General characterization methods for photoelectrochemical cells for solar water splitting. *ChemSusChem* **2015**, *8* (19), 3192-3203.

(24) Jorcin, J.-B. Spectroscopie d'impédance électrochimique locale. Institut National Polytechnique (Toulouse), 2007.

(25) CultureSciences-Chimie. *La chromatographie en phase gazeuse : principe*. 2025. <https://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/chromatographie/la-chromatographie-en-phase-gazeuse-principe> (accessed 2025 19 mars).

(26) Jain, C.; Gadhavi, H.; Kumar Sahu, L.; Achuthan, J. Volatile organic compounds (VOCs) in the air, their importance and measurements. *Earth Sci. India* **2017**, *10*, 1-15.

(27) Araujo, M. N.; Vargas, S. R.; Soares, L. A.; Trindade, L. F.; Fuess, L. T.; Adorno, M. A. Rapid method for determination of biogas composition by gas chromatography coupled to a thermal conductivity detector (GC-TCD). *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **2024**, *104* (20), 8690-8707.

Chapitre 4

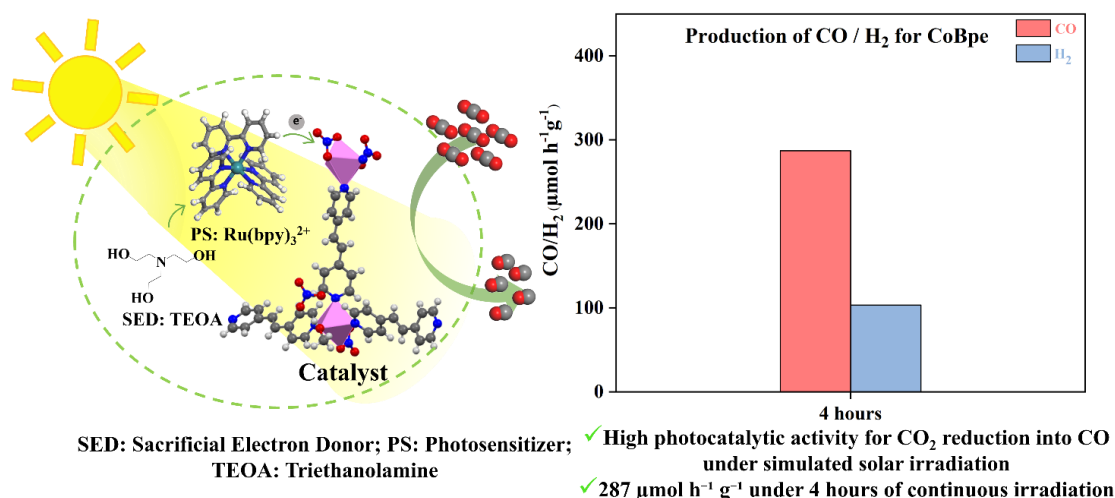
Synthèse et caractérisation
de polymères de
coordination à base de
métaux de transition et de
bipyridyl-éthylène pour la
photoréduction de CO₂ en
CO

CHAPITRE 4 : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE POLYMÈRES DE COORDINATION À BASE DE MÉTAUX DE TRANSITION ET DE BIPYRIDYL-ÉTHYLÈNE POUR LA PHOTORÉDUCTION DE CO₂ EN CO

Ce chapitre présente la synthèse et la caractérisation de trois nouveaux polymères de coordination, **CoBpe**, **NiBpe** et **CuBpe**, conçus par la coordination du ligand organique bidentate symétrique 1,2-di(4-pyridyl)éthylène (**Bpe**) avec des métaux de transition : cobalt(II), nickel(II) et cuivre(II).

L'étude de leurs propriétés optiques et photoélectrochimiques a été réalisée et a mis en évidence leurs propriétés semi-conductrices. Leur activité photocatalytique pour la réduction du CO₂ a été évaluée et a démontré leur efficacité en tant que catalyseurs, avec des performances particulièrement intéressantes, notamment en termes de sélectivité et d'efficacité.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont déjà été publiés sous forme d'article dans le journal *Sustainable Energy & Fuels*,¹ le 30 avril 2025 : A. Abidi, M. Cibian, S. Barnabé, *Sustainable Energy & Fuels*, 2025, 9 (11), 2951-2960.; DOI : <https://doi.org/10.1039/D5SE00195A>.



Contribution des auteurs :

- Adela Abidi : Conception, synthèse et caractérisation des matériaux ; analyse des résultats, études structurales et analyses Hirshfeld ; rédaction et révision de l'article.

- Anh Toan Quach : Caractérisation photoélectrochimique, réalisation des réactions photocatalytiques et révision de l'article.
- Mohamed Essalhi : Résolution et affinement de la structure cristallographique du composé CoBpe ; révision de l'article.
- Daniel Chartrand : Résolution et affinement des structures cristallographiques des composés NiBpe et CuBpe.
- Trong On Do : Supervision des expériences photocatalytiques et de la caractérisation photoélectrochimique ; révision de l'article.
- Simon Barnabé : Supervision et financement du projet ; révision et édition de l'article.
- Mihaela Cibian : Supervision et financement du projet ; écriture, révision et édition de l'article.

4.1 Résumé

Trois nouveaux polymères de coordination (**CoBpe**, **NiBpe** et **CuBpe**), ont été synthétisés à partir de la combinaison du ligand organique « 1,2-di(4-pyridyl)éthylène (**Bpe**) » avec les métaux de transition cobalt(II), nickel(II) et cuivre(II), respectivement, par une réaction solvothermale. Les composés obtenus ont été caractérisés par diverses techniques analytiques, notamment la diffraction des rayons X sur monocristal (SCXD) et sur poudre (PXRD), les spectroscopies d'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et d'absorption UV-visible (UV-vis) et l'analyse thermogravimétrique (TGA). La SCXRD a mis en évidence l'isostructuralité des composés **CoBpe** et **NiBpe**. Ces deux structures cristallisent dans un système monoclinique et adoptent une topologie en échelle unidimensionnelle, constituée de mailles carrées entrelacées. En revanche, **CuBpe** cristallise dans un système triclinique et adopte une topologie en chaîne linéaire. Ces différences structurales et topologiques résultent de la variation des conditions de synthèse ainsi que de l'influence des contre-ions utilisés. Ces matériaux présentent des propriétés optiques et photoélectrochimiques attrayantes, soulignant leur nature semi-conductrice. Dans ce travail, ces composés ont été utilisés comme catalyseurs pour la réduction photocatalytique du CO₂ en CO. Le système photocatalytique employé est formé d'un photosensibilisateur (PS), [Ru(bpy)₃]Cl₂, d'un donneur sacrificiel d'électron (sacrificial electron donor, SED), la triéthanolamine (TEOA) et d'un catalyseur (**CoBpe**, **NiBpe** &

CuBpe), sous une irradiation solaire simulée. **CoBpe** a démontré une activité photocatalytique compétitive, avec un taux de production de $287 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ après quatre (4) heures d'irradiation continue, et $410 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ après huit (8) heures.

4.2 Introduction

Au cours des dernières années, la croissance démographique rapide et la consommation excessive de combustibles fossiles ont entraîné une augmentation significative des émissions anthropiques de CO₂, engendrant des conséquences préoccupantes, telles que la crise énergétique, des phénomènes météorologiques extrêmes et la dégradation des écosystèmes.^{2,3} Afin de remédier à cette problématique et de réduire la dépendance aux énergies fossiles, diverses stratégies ont été mises en œuvre, notamment l'adoption de sources d'énergie renouvelables (solaires, éoliennes, biomasse) et l'élaboration de nouvelles politiques visant à limiter l'empreinte carbone.⁴ Par ailleurs, des technologies avancées, telles que la capture et le stockage du carbone (CCS)⁵, ont été développées pour piéger le CO₂ issu des émissions industrielles. Cependant, malgré son potentiel, cette approche demeure un défi en raison de la forte stabilité thermodynamique des molécules de CO₂ (énergie de liaison C=O : 750 kJ mol⁻¹).

Dernièrement, des efforts considérables ont été consacrés à la valorisation du CO₂ en produits à haute valeur ajoutée et en carburants, tels que l'acide formique,^{6,7} le méthanol,^{8,9} le méthane,¹⁰ et le monoxyde de carbone,¹¹ par le biais de procédés photochimiques. En s'inspirant de la photosynthèse naturelle, les systèmes artificiels alimentés par l'énergie solaire ont émergé comme une solution prometteuse pour la remédiation environnementale.^{12,13,14} Le premier système de photosynthèse artificielle a été mis au point en 1972 par Fujishima et Honda, qui ont utilisé le dioxyde de titane (TiO₂) comme photocatalyseur pour la dissociation de l'eau sous irradiation solaire.¹⁵ Cette avancée a ouvert la voie à de nombreuses applications photocatalytiques innovantes, notamment la dégradation de colorants organiques (violet de méthyle (MV),¹⁶ rhodamine B (RhB)¹⁷), l'élimination de polluants industriels,¹⁸ ainsi que la purification de l'air et de l'eau^{19,20}, et la photoréduction du CO₂.²¹

Le processus photocatalytique est déclenché lorsque la lumière visible ($\lambda \geq 400$ nm) interagit avec la surface du photocatalyseur, généralement un matériau semiconducteur,²² générant ainsi des porteurs de charge (paires électron-trou) et initiant une série de réactions redox. Grâce à leurs propriétés optiques et redox, ainsi qu'à leur stabilité thermique et chimique, divers semi-conducteurs ont été explorés pour la photoréduction du CO₂. Parmi eux, on retrouve les oxydes métalliques (TiO₂, ZnO, SiO₂, WO₃),²³ les

sulfures métalliques (CdS, ZnS),²⁴ les nitrures métalliques (GaN, TiN),²⁵ les pérovskites (BaTiO₃, CaTiO),²⁶ les Z-hétérojonctions,²⁷ les réseaux organiques covalents (Covalent-Organic Frameworks, COFs),²⁸ les réseaux métallo-organiques (Metal-Organic Frameworks, MOFs)²⁸ et les polymères de coordination (coordination polymers, CPs).²⁹⁻

31

La majorité de ces photocatalyseurs sont impliqués dans des systèmes hétérogènes.³² La photocatalyse homogène a également suscité un intérêt croissant.³³ Elle repose sur des systèmes monophasiques où tous les composants sont solubles dans un même milieu réactionnel. Cette approche exploite principalement des complexes de métaux de transition, reconnus pour leur solubilité élevée et l'accessibilité à leurs sites métalliques.³⁴

Depuis la découverte de la structure entrelacée en grille carrée $[[Zn(bpy)_2(H_2O)_2]_nSiF_6]$ par Robson et Hoskins en 1990,³⁵ suivie du développement d'un polymère de coordination poreux tridimensionnel $[Cu(4,4'-bpy)_{1.5}NO_3(H_2O)_{1.25}]$ par Yaghi en 1995,³⁶ les polymères de coordination (coordination polymers, CPs) ont marqué une avancée majeure en chimie de coordination. Ces matériaux, constitués de nœuds métalliques reliés par des ligands organiques multidentates formant des réseaux infinis, présentent des propriétés remarquables et trouvent des applications dans divers domaines, tels que l'administration des médicaments,³⁷ l'adsorption,³⁸ le stockage et la séparation³⁹ des gaz, ainsi que la photocatalyse.²⁹

Les ligands organiques utilisés dans les CPs (carboxylates,⁴⁰ oxalates,⁴¹ pyridyles,⁴² pyrazines⁴³) offrent une grande diversité topologique et de multiples modes de coordination. De plus, les cations métalliques, en particulier les métaux de transition⁴⁴ et les lanthanoides,⁴⁵ jouent un rôle clé dans la conception et l'optimisation des polymères de coordination, en raison de leurs propriétés chimiques variées. Grâce à leurs caractéristiques intrinsèques (semi-conductivité, accessibilité des clusters métalliques,⁴⁶ flexibilité structurelle, diversité topologique et abondance de sites riches en électrons de type Lewis),^{47, 48} les CPs ont attiré un intérêt croissant pour la photoréduction du CO₂.

Dans cette étude, nous avons synthétisé avec succès trois polymères de coordination (**CoBpe**, **NiBpe** et **CuBpe**) en combinant le ligand bipyridyle: 1,2-di(4-pyridyl)éthylène (**Bpe**) avec des métaux: transition cobalt (II), nickel(II) et cuivre(II), respectivement. Une

structure déjà publiée est similaire à celle à base de Cobalt,⁴⁹ ayant la même composition chimique. Par contre, **NiBpe** et **CuBpe** sont de nouvelles structures jamais publiées.

Le ligand **Bpe**⁵⁰ possède deux isomères de configuration (*cis* et *trans*)⁵¹, la configuration *trans* étant thermodynamiquement plus stable. Ce ligand se distingue par un système riche en électrons π ,⁵² sa forte connectivité et sa grande affinité pour divers cations métalliques, y compris les métaux de transition⁵³ et les lanthanides.⁵⁴ Ces caractéristiques favorisent la formation d'architectures et de topologies variées, telles que des chaînes et des échelles unidimensionnelles^{51,55} des réseaux bidimensionnels⁴⁹ et des structures tridimensionnelles.⁵⁶ Par conséquent, le **Bpe** a été largement utilisé dans le développement de polymères de coordination 1D, 2D et 3D et de cadres métallo-organiques (MOFs), présentant des propriétés variées : photoluminescence,⁵⁷ activité photocatalytique⁵⁸⁻⁶⁰ et d'adsorption des gaz.^{61, 62} À noter, Peedikakkal et ses collaborateurs⁴⁹ ont rapporté une série de six polymères de coordination à base de ligand **Bpe** et de cations métalliques de Co(II), présentant des propriétés magnétiques intéressantes.

Les polymères de coordination synthétisés dans ce travail (**CoBpe**, **NiBpe** et **CuBpe**) ont été caractérisés par différentes techniques analytiques, notamment l'analyse élémentaire CHN (EA), la diffraction des rayons X sur monocristal (SCXRD), la diffraction des rayons X sur poudre (PXRD), la spectroscopie infrarouge (IR) et l'analyse thermogravimétrique (TGA). De plus, leurs propriétés photoélectrochimiques ont été étudiées par spectroscopie d'absorption UV-Visible à l'état solide, voltammétrie en balayage linéaire (LSV), spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et analyse de Mott-Schottky. Enfin, ces matériaux ont été évalués comme catalyseurs pour la photoréduction du CO₂ sous irradiation solaire simulée, en présence de [Ru(bpy)₃]²⁺ comme photosensibilisateur (PS) et de la triéthanolamine (TEOA) comme donneur sacrificiel d'électrons (sacrificial electron donor, SED), démontrant ainsi leur efficacité pour la production de CO (**Figure 4.1**).

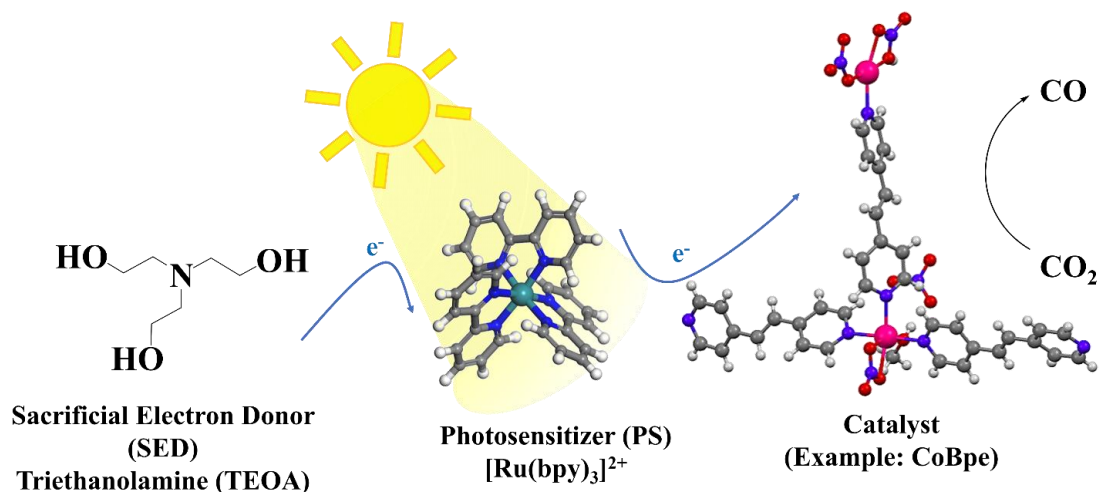


Figure 4.1 Composition du système photocatalytique utilisé dans cette étude pour la réduction du CO₂ en CO – illustré pour **CoBpe**.

4.3 Résultats et discussion

4.3.1 Caractérisation structurale et thermique de polymères de coordination

Les composés **CoBpe**, **NiBpe** et **CuBpe** ont été synthétisés avec de bons rendements sous forme de cristaux stables à l'air, en faisant réagir le sel métallique correspondant (Co(II), Ni(II) et Cu(II)) avec le ligand organique 1,2-di(4-pyridyl)éthylène (**Bpe**) dans des conditions solvothermales. L'analyse élémentaire CHN et l'analyse par diffraction des rayons X sur poudre (PXRD) ont permis de confirmer leur pureté. Tous les détails concernant ces synthèses et caractérisations sont détaillés dans la section « Partie expérimentale » et dans l'Annexe-1.

Les structures à l'état solide ont été déterminées pour chacun des trois CPs par diffraction des rayons X sur monocristal (SCXRD) (**Figure 4.2** et Fig. S1-S3, Annexe 1). Les données cristallographiques et les détails de l'affinement des structures sont fournis dans le (Tableau S1, Annexe-1), tandis que les longueurs de liaison, les angles de liaison et la géométrie des liaisons hydrogène sont rapportés dans les Tableaux S2-S9, Annexe-1.

L'isostructuralité des composés **CoBpe** et **NiBpe** a été confirmée par l'analyse SCXRD. Ces deux composés cristallisent dans un système monoclinique et appartiennent

au groupe d'espace $P2_1/c$, adoptant une structure en échelle 1D constituée de grilles carrées interpénétrées (**Figure 4.2**).

L'unité asymétrique contient deux centres métalliques indépendants (Fig. S1-S3, Annexe-1), chacun hexacoordonné et adoptant une géométrie octaédrique avec une sphère de coordination de type MN_3O_3 . Le premier centre métallique est coordonné à trois atomes d'azote provenant de trois ligands **Bpe** (deux en position axiale et un en position équatoriale), formant une géométrie en T. Ce centre est également coordonné à un atome d'oxygène provenant de la molécule de solvant (MeOH) et à deux atomes d'oxygène provenant d'anions nitrate, coordonnés en mode bidentate. Cette coordination assure l'électroneutralité de la structure. Le deuxième centre métallique est coordonné à trois ligands **Bpe** dans une topologie en T, avec deux molécules de nitrate, l'une coordonnée en mode bidentate et l'autre en mode monodentate. Cette disposition se répète à l'infini, formant une structure en grille carrée, qui constitue les réseaux en échelle 1D. Chaque carré est formé de quatre ligands **Bpe** parallèles et quatre centres métalliques situés aux sommets de la grille carrée.

Les distances entre les centres métalliques sont de 13,657(1) Å et 13,540(1) Å pour **CoBpe** et de 13,426(1) Å et 13,559(1) Å pour **NiBpe** (**Figure 4.2**). Ces grilles s'entrecroisent avec celles des échelles voisines, chaque grille carrée étant interpénétrée par deux échelles adjacentes, créant un réseau 3D interpénétré (Fig. S4, Annexe-1). De plus, la liaison éthène (-CH=CH-) du ligand **Bpe** perturbe la coplanarité des cycles pyridiniques, en raison des interactions stériques entre les groupements C-H des ligands **Bpe** adjacents.⁶³ Cette non-planarité a favorisé l'accommodation des trois donneurs pyridiniques en T, réduisant la répulsion stérique et favorisant un empilement efficace de la structure globale.

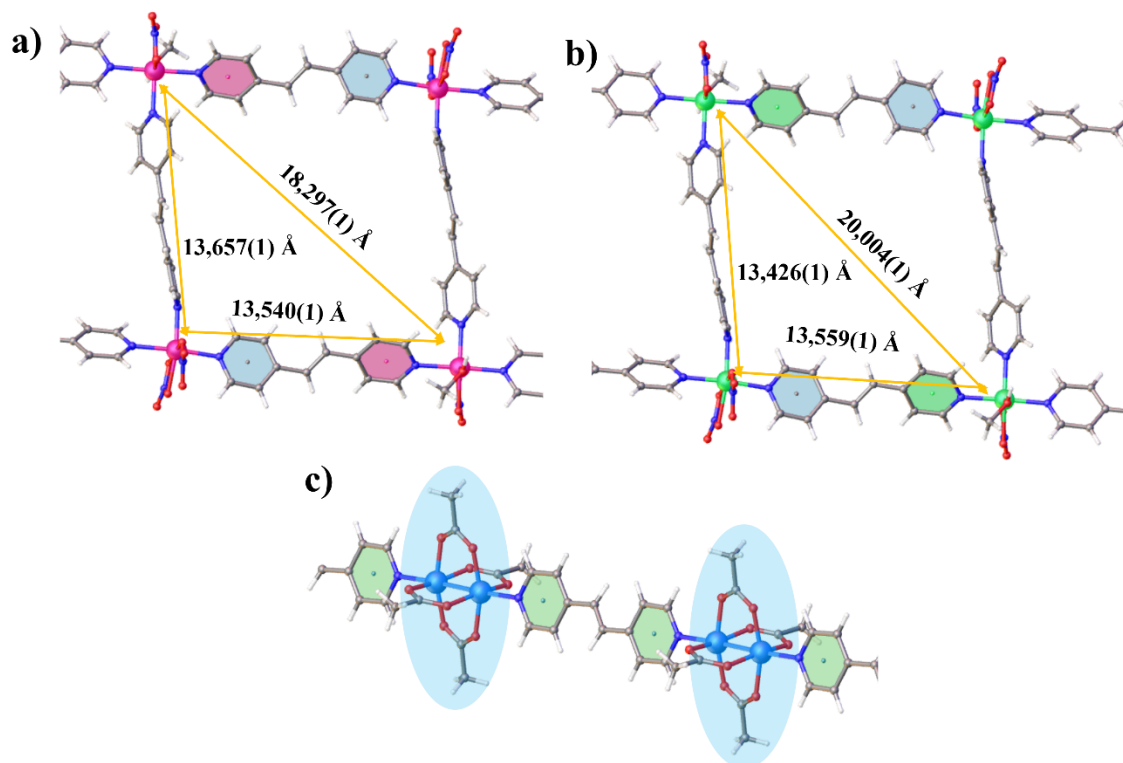


Figure 4.2 Les structures cristallines à l'état solide des composés **CoBpe** (a) et **NiBpe** (b), adoptant un mode de coordination en grille carrée, et **CuBpe** (c), présentant une topologie en chaîne linéaire 1D avec le mode de coordination en « Cluster métallique » de type dimère en roue à aubes (paddlewheel dimer) classique des centres de cuivre.

CuBpe cristallise dans un système triclinique et appartient au groupe d'espace P-1. Son unité asymétrique est constituée d'un « Cluster métallique » de type dimère acétate de cuivre en roue à aubes (paddlewheel dimer) $[\text{Cu}_2(\text{OAC})_4]$, coordonné axialement à des ligands **Bpe** coplanaires (Fig. S3, Annexe-1). Chaque centre métallique dans ce dimère de cuivre est coordonné à quatre atomes d'oxygène provenant de quatre ligands acétates pontants, ainsi qu'à un atome d'azote provenant du ligand **Bpe** (Figure 4.2,c et Fig. S5, Annexe-1). L'extension de la structure conduit à la formation de canaux 1D, définis par l'agrégat métallique $[\text{Cu}_2(\text{OAC})_4(\text{Bpe})_2]$.⁶⁴ Cet agencement se répète à l'infini, générant des couches bidimensionnelles (2D) alternées (Fig. S5).

Les longueurs des liaisons de coordination pour **CoBpe** sont les suivantes : Co–O : $[2,0380(15) - 2,2314(14)]$ Å, et Co–N : $[2,1531(15) - 2,1026(15)]$ Å, pour **NiBpe** : Ni–O : $[2,0262(14) - 2,1704(13)]$ Å, et Ni–N : $[2,0639(13) - 2,0999(14)]$ Å. Ces valeurs sont cohérentes avec celles précédemment rapportées dans la littérature.⁶⁵ Dans le cluster

binucléaire de cuivre, la distance intermétallique est de 2,6182(5) Å, tandis que les longueurs de liaison sont : Cu–O : [1,964(10) – 1,985(9)] Å, et Cu–N : [2,16(2) – 2,18(3)] Å. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus pour l'acétate de cuivre binucléaire $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2$, comme déterminé par Hull en 1938.^{66, 67}

La pureté des composés obtenus a été vérifiée par diffraction des rayons X sur poudre (PXRD). Les spectres expérimentaux sont en bon accord avec ceux simulés, en particulier au niveau des positions des pics principaux, confirmant ainsi la pureté des composés et la présence d'une seule phase cristalline (Fig. S6, Annexe-1).

Les spectres FTIR des matériaux étudiés (Figure 4.3, a) révèlent plusieurs signaux caractéristiques. Une bande faible située entre 3000 et 3100 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation $\nu(\text{C—H})$ de l'anneau pyridinique aromatique, tandis qu'une bande intense entre 1400 et 1600 cm^{-1} correspond à la vibration $\nu(\text{C=C})$ caractéristique de la pyridine. Une bande moyenne, située entre 1350 et 1000 cm^{-1} , est associée à la vibration $\nu(\text{C—N})$. De plus, le pont éthylénique du ligand **Bpe** présente une vibration $\nu(\text{C=C})$ entre 1680 et 1600 cm^{-1} . Les spectres FTIR des polymères de coordination (CPs) sont globalement similaires à celui du ligand libre **Bpe**, bien que des différences soient observées dans la région des empreintes digitales en dessous de 1500 cm^{-1} . Ces variations sont dues à la formation de la liaison de coordination entre l'atome d'azote donneur du ligand **Bpe** et les centres métalliques, typiquement observées entre 400 et 600 cm^{-1} .

L'étude de la stabilité thermique des CPs a été réalisée par analyse thermogravimétrique (TGA) dans la plage de température de 30 °C à 800 °C (**Figure 4.3,b**). **CoBpe** présente une première perte de masse à 78 °C, correspondant à l'évaporation du MeOH, suivie d'une seconde perte significative à 275 °C, marquant la décomposition du réseau polymérique. De manière similaire, **NiBpe** subit une première perte à 88 °C, liée au départ du méthanol piégé dans la structure cristalline, et une seconde perte à 350 °C, correspondant à la dégradation du polymère. **CuBpe**, en revanche, reste stable jusqu'à 265 °C, sans perte de solvant, en accord avec sa structure cristallographique (XRD). Les températures de décomposition à 95% (Td (95%)) ont été déterminées à 304 °C pour **CoBpe**, 354 °C pour **NiBpe** et 291 °C pour **CuBpe**, confirmant ainsi leur excellente stabilité thermique.

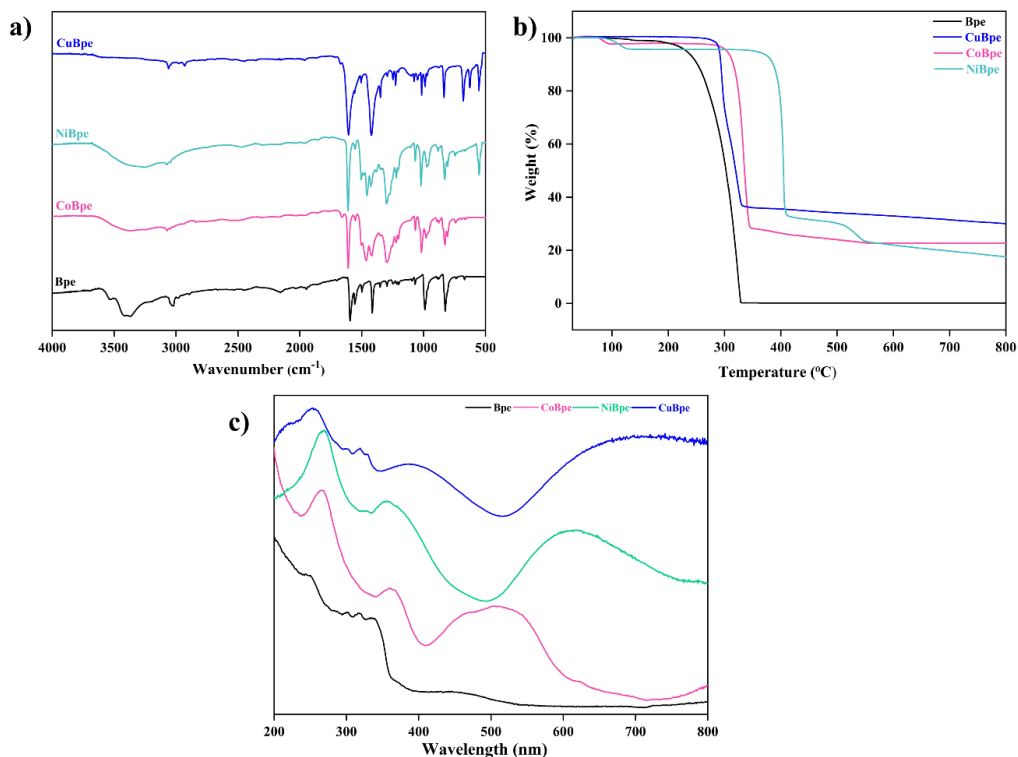


Figure 4.3 Spectres FTIR-ATR (a), courbes TGA (b) et spectres d'absorption UV-Vis à l'état solide (c) de **Bpe**, **CoBpe**, **NiBpe** et **CuBpe**.

4.3.2 Étude des propriétés optiques

La spectroscopie d'absorption UV-Vis à l'état solide a été réalisée dans la région 200-800 nm. (**Figure 4.3** [Erreur ! Source du renvoi introuvable.](#), c). Tous les composés (le ligand Bpe et les polymères de coordination) présentent une bande d'absorption dans l'ultraviolet, entre 250 et 350 nm, correspondant aux transitions π - π^* du système aromatique et conjugué du ligand **Bpe**.⁶⁸

Une bande plus large est observée dans le proche UV, centrée entre 360 et 380 nm, attribuée aux transitions π - π^* décalées, induites par la complexation, et/ou à des transitions de transfert de charge métal-ligand (MLCT), impliquant le transfert d'un électron depuis une orbitale *d* du centre métallique vers les orbitales du ligand.

Une large bande apparaît également dans la région visible (450-800 nm) est attribuée aux transitions *d-d* spécifiques, centrées sur les centres métalliques, avec des valeurs situées à 507 nm pour **CoBpe**, 612 nm pour **NiBpe** et 700 nm pour **CuBpe**. De

manière générale, les CPs présentent des bandes d'absorption significativement décalées par rapport à celles du ligand Bpe libre, confirmant l'effet de la coordination des ions métalliques de transition (Co(II), Ni(II) et Cu(II)) sur les propriétés électroniques du ligand.

4.3.3 Analyse Hirshfeld

L'analyse de surface de Hirshfeld (HS) a été réalisée à l'aide du logiciel CrystalExplorer⁶⁹ afin d'examiner plus en détail les interactions intermoléculaires et les interactions de surface entre les molécules voisines au sein du réseau cristallin. La distance de contact normalisée (d_{norm}) est représentée à l'aide d'un code de couleur : le rouge représente les contacts atomiques rapprochés, le bleu représente les contacts les plus éloignés et le blanc représente les interactions de type Van der Waals. Dans cette analyse, d_e correspond à la distance entre la surface et le noyau externe le plus proche, d_i est la distance entre la surface et le noyau interne le plus proche. Les surfaces rouges observées sur d_{norm} (**Figure 4.4**) sont principalement situées autour du centre métallique, indiquant des régions d'interactions de contact fortes. Les diagrammes d'empreinte digitale 2D (Fig. S7-S9, Annexe-1) mettent en évidence la contribution des interactions hydrogène, soulignant la prédominance des liaisons hydrogène au sein des structures.

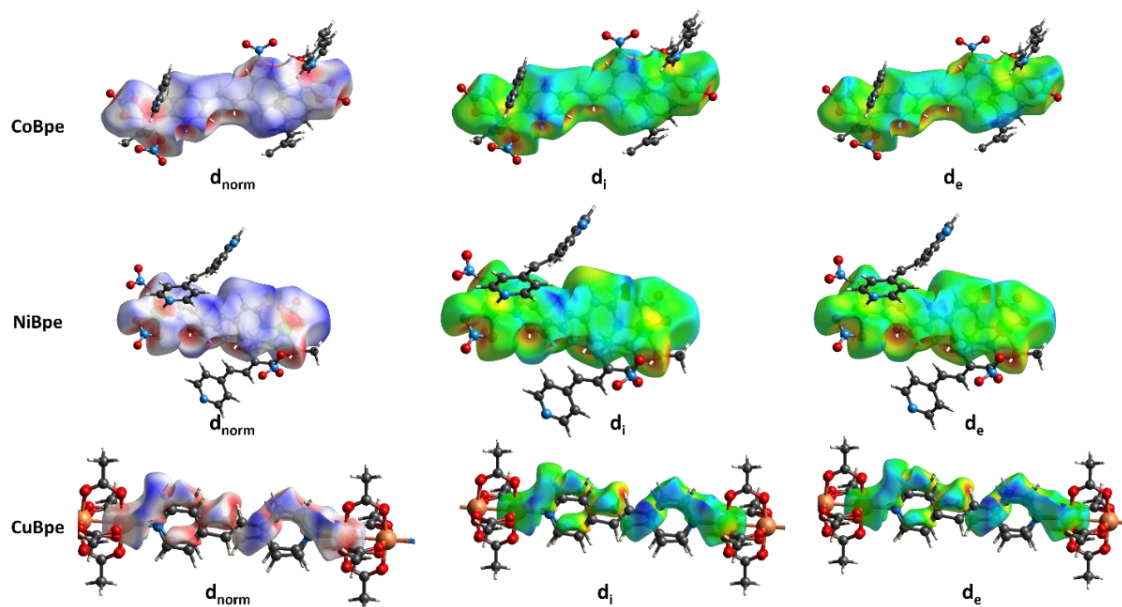


Figure 4.4 Vue des surfaces de Hirshfeld de **CoBpe**, **NiBpe** et **CuBpe**, accompagnées de leurs distances de contact normalisées (d_{norm}), ainsi que des distances internes (d_i) et externes (d_e).

4.3.4 Étude des propriétés photoélectrochimiques

Pour mieux évaluer les propriétés électroniques des polymères de coordination (CPs), leur énergie de bande interdite (E_g) a été déterminée en utilisant la méthode du tracé de Tauc (Tauc's plot method) (Fig. S10, Annexe-1).⁷⁰ **CuBpe** présente la plus faible énergie de bande interdite, 1,10 eV, tandis que **CoBpe** et **NiBpe** affichent respectivement 1,86 eV et 1,60 eV, soulignant ainsi leur caractère semi-conducteur. Depuis la découverte des semi-conducteurs par Bardeen, Shockley et Brattain en 1948,⁷¹ les propriétés électroniques des matériaux, y compris leurs aspects optiques et photochimiques, ont été au cœur des recherches en sciences des matériaux, ouvrant la voie aux dispositifs électroniques modernes.⁷²

Les propriétés photoélectrochimiques des CPs ont été étudiées à l'aide de différentes techniques : la voltammétrie en balayage linéaire (LSV), spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et l'analyse de Mott-Schottky (MS). Les **mesures LSV** ont été effectuées par un balayage anodique (Fig. S11, Annexe-1) en faisant varier linéairement le potentiel appliqué de -0,1 V à 1,1 V, tout en mesurant le courant résultant. **CoBpe** affiche un potentiel d'apparition initial (onset potential) élevé de 0,44 V, avec un courant résultant de 4,98 μA à 1,0 V. En comparaison, **NiBpe** et **Bpe** présentent des potentiels d'apparition initial de 0,08 V et 0,41 V, avec des courants de 94,66 μA et 57,61 μA à 1,0 V, respectivement. **CuBpe**, quant à lui, possède un potentiel d'apparition initial de 0,34 V, avec une réponse en courant de 178,08 μA à 1,0 V.

Le potentiel d'apparition initial élevé de **CoBpe** suggère une séparation efficace des paires électron-trou avant recombinaison, favorisant ainsi la conduction électronique dans ce système. Ces résultats confirment ses performances accrues pour les réactions de réduction du CO_2 .⁷³ Quant à **CuBpe**, son potentiel d'apparition initial et sa réponse en courant témoignent d'une conductivité supérieure, attribuée à la disponibilité accrue d'électrons en surface. Cette différence est cohérente avec sa structure (présence de dimères métalliques dans **CuBpe**, contre des motifs mononucléaires dans **CoBpe** et **NiBpe**).

Les mesures **EIS** ont permis d'évaluer la résistance au transfert de charge à la surface des matériaux. Les diagrammes de Nyquist (Fig. S12, Annexe-1) présentent différentes configurations : des arcs semi-circulaires ou des lignes linéaires de type « queue de Warburg », révélant le comportement en impédance du système.⁷⁴ Les arcs les plus larges sont observés pour **Bpe**, suivis de **NiBpe** et **CuBpe**, tandis que **CoBpe** présente le plus petit arc, signe d'une interface ohmique à faible résistance électrique et donc d'une bonne conductivité.

L'analyse de **Mott-Schottky (MS)** a ensuite été effectuée afin d'estimer la position du niveau de conduction (CB) via la détermination du potentiel de bande plate (E_{fb}).⁷² Les mesures, réalisées à 2500 Hz, ont donné des pentes positives caractéristiques des semi-conducteurs de type n (Fig. S13, Annexe-1).⁷⁵ Le potentiel de conduction est évalué à environ 0,1 V plus négatif que le potentiel de bande plate.⁷⁶ Les valeurs de E_{fb} déterminées (vs. Ag/AgCl) sont de -1,29 V pour **CoBpe**, -0,87 V pour **NiBpe** et -1,00 V pour **CuBpe**, correspondant respectivement à -1,09 V, -0,67 V et -0,80 V (vs. NHE; l'électrode normale à hydrogène). Ainsi, les niveaux de LUMO/CB sont estimés à -1,19 V, -0,77 V et -0,90 V (vs. NHE), respectivement (**Figure 4.5** et Fig. S14).

Les valeurs de bande interdite (E_g , déterminées par la méthode de Tauc), ont permis de calculer les niveaux de bande de valence HOMO/valence band (VB) en appliquant l'équation suivante :

$$E_{VB} = E_g + E_{CB}, \quad (5.1)$$

Où E_{VB} représente l'énergie de la bande de valence, E_{CB} celle de la bande de conduction, et E_g l'énergie de bande interdite.⁷⁷

Ainsi, les potentiels de bande de valence (niveaux HOMO) obtenus sont de 0,67 V, 0,83 V et 0,20 V pour **CoBpe**, **NiBpe** et **CuBpe**, respectivement.

L'analyse des niveaux LUMO montre qu'ils sont plus négatifs que le potentiel de réduction du CO_2/CO (-0,53 V vs. NHE), ce qui suggère que ces matériaux peuvent être utilisés comme catalyseurs pour la réduction du CO_2 en CO . De plus, les potentiels LUMO/CB des trois CPs sont moins négatifs que celui du photosensibilisateur classique $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ ($+ ((E_{1/2}[Ru(bpy)_3]^{2+}/[Ru(bpy)_3]^+) = -1,26$ V vs. NHE)), indiquant un

transfert d'électrons photo-induit favorable (du photosensibilisateur réduit vers la bande de conduction des CPs), une étape clé dans les processus photocatalytiques. Les schémas de transfert d'électrons sont illustrés dans **Figure 4.5**, a et (Fig. S14, Annexe-1).

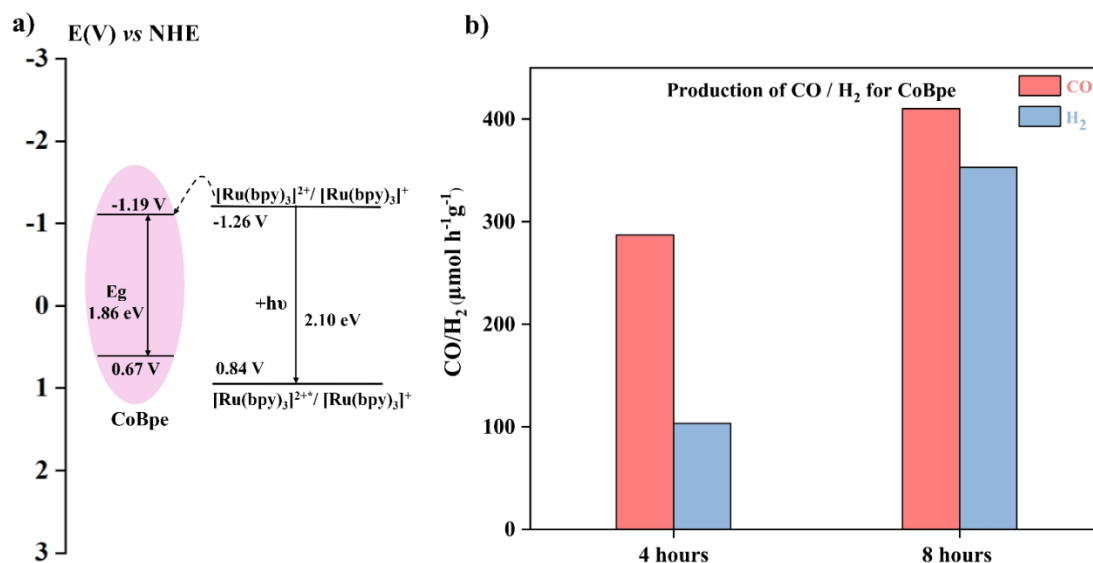


Figure 4.5 a) Diagramme de transfert d'électrons pour **CoBpe**; b) Production photocatalytique de CO et H₂ utilisant **CoBpe** comme catalyseur (10 mg) sous une irradiation solaire simulée pendant 4 heures et 8 heures, avec [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O (7.4 mg) comme photosensibilisateur et un mélange de MeCN/H₂O/TEOA (3/1/1, 10 mL). Les expériences ont été réalisées deux fois de manière indépendante. Les valeurs présentées correspondent à la moyenne, avec une erreur expérimentale globale comprise entre 1 et 15 %.

4.3.5 Photocatalyse pour la réduction de CO₂ en CO

En se basant sur les propriétés optiques et photoélectrochimiques précédemment décrites, l'activité photocatalytique de réduction du CO₂ sous irradiation solaire simulée a été étudiée pour les CPs. Afin d'identifier les conditions expérimentales optimales et de mieux appréhender le mécanisme photocatalytique, plusieurs expériences de contrôle ont été réalisées. (Table S10, Annexe-1).

Dans un premier temps, la masse du catalyseur a été variée (2,5, 5 et 10 mg) dans des conditions identiques (4 heures d'irradiation solaire simulée continue). Les résultats révèlent qu'avec 5 mg et 10 mg de catalyseur, des taux élevés de production de CO, associés à une bonne sélectivité CO/H₂, sont obtenus (Fig. S16 et S17, Annexe-1). Pour

une masse de 10 mg, la production de CO est légèrement inférieure à celle obtenue avec 5 mg, tandis que la sélectivité en faveur du CO est renforcée.

La diminution de l'activité catalytique peut être attribuée à une recombinaison accrue des charges, entraînant une réaction moins efficace. Toutefois, une concentration plus élevée en catalyseur accroît le nombre de sites actifs, ce qui peut modifier l'adsorption et la liaison des réactifs et intermédiaires dans le milieu réactionnel, influençant ainsi la sélectivité. Dans ce cas, en favorisant la réduction du CO₂ plutôt que celle des protons.

Par ailleurs, une quantité plus importante de catalyseur contribue à stabiliser les intermédiaires réactionnels et à limiter la formation d'espèces indésirables susceptibles d'affecter la sélectivité. Ces éléments permettent d'expliquer la variation observée de la sélectivité CO/H₂ en fonction de la masse de catalyseur utilisée. Dans l'ensemble, l'utilisation de 10 mg de catalyseur s'avère optimale, car elle maximise la production de CO tout en réduisant les réactions secondaires indésirables, justifiant son choix pour les études ultérieures. En conséquence, la masse de catalyseur a été fixée à 10 mg pour les expériences suivantes (Tableau S10, Annexe-1).

Dans ces conditions, **CoBpe** a produit 287 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ de CO avec une sélectivité de 74 %, tandis que **NiBpe** n'a produit que 33 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ et **CuBpe** n'a montré aucune activité. Le ligand libre « **Bpe** » et les sels métalliques correspondants ont également été évalués. L'utilisation de **Bpe** seul a conduit à un faible taux de production de CO, de 91 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$. Toutefois, cette performance reste nettement inférieure à celle obtenue avec le **CoBpe**. De même, l'utilisation du sel de cobalt a conduit à un faible taux de production de CO (45 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$) accompagné de la formation d'H₂ (110 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$). En revanche, les sels de nickel et de cuivre n'ont présenté aucune activité photocatalytique. Ces résultats confirment l'efficacité du Co(II) en tant que site actif pour la photoréduction du CO₂.⁷⁸ De plus, l'absence de catalyseur, de photosensibilisateur ou d'irradiation lumineuse, conduit à une absence totale d'activité, confirmant que **CoBpe**, **NiBpe** et **CuBpe** ne peuvent être considérés comme des photocatalyseurs indépendants, puisqu'ils nécessitent la présence d'un photosensibilisateur pour initier la réaction.

Le milieu réactionnel (MeCN/H₂O) et le donneur d'électrons sacrificiel (SED, triéthanolamine, TEOA), ainsi que leur rapport (MeCN/H₂O/TEOA; 3:1:1), ont été choisis en se basant sur des systèmes photocatalytiques similaires rapportés dans la littérature.⁷⁸

Cette combinaison présente un effet synergique entre photosensibilisateur, catalyseur et gaz CO₂, puisque la suppression de l'un des composants entraîne une chute significative de l'efficacité.

Par ailleurs, l'utilisation d'un flux d'argon (Ar) à la place de CO₂ a confirmé l'absence d'activité pour la réduction du CO₂, mais une production de H₂ de 177 μmol g⁻¹ h⁻¹ a été observée. Cela confirme que la formation de CO provient exclusivement du CO₂ et non d'autres sources telles que les solvants ou la dégradation du ligand.

L'influence du temps de réaction a également été étudiée (**Figure 4.5**, b). Après 8 heures d'irradiation, la production de CO par **CoBpe** a atteint 410 μmol g⁻¹ h⁻¹, soit 1,4 fois plus qu'après 4 h, bien que la sélectivité diminue avec le temps. Ces résultats sont cohérents avec les données déjà publiées pour des conditions similaires (Table S11, Annexe-1).⁵⁶

Parmi les trois polymères étudiés, **CoBpe** se distingue par ses performances supérieures, attribuées à ses propriétés photoélectrochimiques (Fig. S16-S17, Annexe-1). L'efficacité de la séparation des charges est cruciale pour la photoréduction du CO₂. Selon les mesures de voltampérométrie linéaire (LSV), **CoBpe** présente le potentiel d'apparition initial le plus élevé, suggérant une séparation plus efficace des paires électron-trou comparativement à **NiBpe** et **CuBpe**. Les mesures d'impédance électrochimique (EIS) confirment cette observation, **CoBpe** affichant le plus petit demi-cercle de Nyquist, correspondant à la plus faible résistance au transport des charges. Ces propriétés expliquent directement l'activité photocatalytique plus élevée de **CoBpe**.

En se basant sur les diagrammes de transfert d'électrons des composés étudiés (**Figure 4.5**, a et Fig. S14, Annexe-1), les expériences de contrôle réalisées dans ce travail, ainsi que les résultats publiés précédemment sur des études similaires,^{56, 75, 78-81} le mécanisme suivant est proposé pour la photoréduction du CO₂ en CO. Sous l'effet de l'irradiation solaire simulée, le photosensibilisateur (PS) [Ru(bpy)₃]²⁺ passe à son état excité ($E_{1/2}[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*} / [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+ = 0,84 \text{ V vs. NHE}$).⁸² Cet état peut être réduit en captant un électron provenant du donneur sacrificiel d'électrons (TEOA; $E_{ox} = +0,89 \text{ V}$

vs. NHE dans MeCN et +1,10 V vs. NHE dans l'eau).^{83, 84} Le PS réduit, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ ($E_{1/2}[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} / [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+ = -1,26 \text{ V vs. NHE}$),⁸² régénère ensuite l'espèce initiale $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ en transférant un électron vers la bande de conduction (CB) ou le niveau LUMO du polymère de coordination (CP), qui joue le rôle de catalyseur.

Les potentiels CB/LUMO des trois CPs sont moins négatifs que $E_{1/2}[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} / [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+ = -1,26 \text{ V vs. NHE}$),⁸² mais plus négatifs que le potentiel de réduction CO_2/CO (-0,53 V vs NHE), ce qui rend possible la photoréduction du CO_2 . Ainsi, les électrons photo-injectés à la surface du catalyseur réduisent les sites métalliques en leurs formes actives, capables de fixer le CO_2 .

Dans le cas de **CoBpe**, les centres Co(II) (d^7 , à géométrie octaédrique distordue) sont réduits en espèces Co(I) de faible valence (d^8). Ces espèces constituent les sites catalytiques actifs pour la fixation de CO_2 , adoptant une géométrie carrée-plan tétra-coordonnée, stabilisée par des facteurs électroniques ; l'existence d'intermédiaires penta-coordonnés, de type bipyramide trigonale ou pyramide carrée, est également envisageable.⁸⁵ Pour atteindre ces géométries, les ligands labiles coordonnés au centre métallique, tels que les molécules de solvant et les ions nitrate, se dissocient. Une proposition détaillée de ces modifications structurales, basée sur les informations obtenues à partir de la structure cristalline de **CoBpe**, est présentée dans la Fig. S18. Les adduits ion-métal – CO_2 subissent ensuite les étapes successives suivantes : transfert de proton, transfert d'électron couplé au proton (PCET),^{86,101} puis perte d'une molécule d'eau, conduisant à la formation de CO, qui est libéré sous forme gazeuse.^{56, 75, 79-81, 86} Le cycle catalytique détaillé proposé, illustré pour le **CoBpe**, est présenté dans la Fig. S18.

4.4 Conclusion

Dans cette étude, trois polymères de coordination, **CoBpe**, **NiBpe** et **CuBpe**, ont été synthétisés et caractérisés à partir d'ions métalliques de transition (Co(II), Ni(II), Cu(II)) et du ligand bipyridyle, le 1,2-di(4-pyridyl)éthylène (**Bpe**). L'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal a révélé que **CoBpe** et **NiBpe** sont isostructuraux, cristallisant dans un système monoclinique et un groupe d'espace $P2_1/c$, tandis que **CuBpe** cristallise dans un système triclinique et un groupe d'espace P-1. **CoBpe** et **NiBpe** adoptent une structure en échelle 1D avec des grilles carrées interpénétrées formant un réseau 3D, alors

que **CuBpe** présente une structure en canaux 1D empilés en couches bidimensionnelles alternées. Ces différences structurales sont attribuées aux variations des contre-ions et aux conditions de synthèse employées. Ces matériaux fonctionnels présentent des propriétés optiques et photoélectrochimiques intéressantes et montrent une activité photocatalytique notable pour la réduction du CO₂ en CO, un vecteur énergétique prometteur. **CoBpe** a démontré une efficacité élevée avec un taux de production de CO de 287 μmol g⁻¹ h⁻¹ après 4 heures et 410 μmol g⁻¹ h⁻¹ après 8 heures d'irradiation solaire simulée. Ces résultats sont compétitifs par rapport aux données actuellement publiées, obtenues sous des conditions similaires. Au-delà de la performance quantifiée des CPs en tant que catalyseurs pour la photoréduction du CO₂, cette étude apporte une meilleure compréhension de la relation entre la structure, les propriétés et la réactivité dans les systèmes photocatalytiques à base de CPs. Grâce à leur stabilité chimique et thermique ainsi qu'à leurs propriétés semi-conductrices et photoélectrochimiques, ces matériaux démontrent le fort potentiel des CPs comme catalyseurs pour la photoréduction du CO₂, ouvrant ainsi des perspectives pour le développement d'une énergie verte et durable. De plus, leurs propriétés photoélectrochimiques suggèrent des applications potentielles dans divers autres domaines, tels que la dégradation des colorants, la chimie photorédox et les dispositifs optoélectroniques.

4.5 Partie Expérimentale (voir aussi l'Annexe-1)

4.5.1 Matériels et méthodes

Dans le cadre de ce travail, plusieurs techniques ont été employées pour la caractérisation des composés synthétisés.

La diffraction des rayons X sur monocristal (SCXRD) a été réalisée en utilisant deux appareils différents : les données cristallographiques pour **CoBpe** ont été collectées à 100 K à l'aide d'un diffractomètre⁸⁷ Rigaku Gemini, équipé d'une source à anode tournante (rayonnement Mo-K α), d'un détecteur CCD Rigaku Saturn 724+ et d'un goniomètre kappa. Pour les composés **NiBpe** et **CuBpe**, les données SCXRD ont été collectées à 150 K, à l'aide d'un diffractomètre Bruker Venture, équipé d'une source MetalJet (rayonnement Ga-K α), d'un système optique Helios MX, d'un détecteur CMOS Photon 100 et d'un goniomètre kappa. La collecte, la résolution et l'affinement des données des structures cristallines ont été réalisés à l'aide des logiciels cristallographiques CrysAlisPro,^{88, 89} APEX,^{90, 91} OLEX2,^{92, 93} et SHELXL.⁹⁴ Toutes les atomes non-hydrogène ont été affinés anisotropiquement par la méthode des moindres carrés,⁹⁵ tandis que les atomes d'hydrogène ont été localisés et affinés géométriquement. Les données cristallographiques du **CoBpe**, **NiBpe** et **CuBpe** ont été déposées dans la base de données du Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) sous les numéros de référence CCDC 2401287, 2401032 et 2401036, respectivement. Les motifs de diffraction des rayons X sur poudre (PXRD) ont été enregistrés entre 5° et 50°, à température ambiante en utilisant un rayonnement Cu-K α monochromatique. Les motifs de diffraction des rayons X sur poudre calculés ont été générés à partir des fichiers d'information cristallographique (crystallographic information files, CIFs) correspondants obtenus via l'analyse sur monocristal, en utilisant le logiciel Mercury.⁹⁶

Les analyses élémentaires CHN ont été effectuées à l'aide d'un instrument Thermo Scientific FlashSmart par le service d'analyse élémentaire de l'Université de Montréal. Les spectres FTIR ont été mesurés avec un spectromètre Nicolet iS 10 Smart FT-IR dans la plage de 4000 à 400 cm⁻¹. L'analyse thermogravimétrique (TGA) a été réalisée avec un appareil PerkinElmer STA 6000 TGA/DTA dans une plage allant de la température ambiante à 800 °C, sous un flux de gaz N₂ et à un taux de chauffage de 10 °C min⁻¹. Les

spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés à l'état solide à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible Agilent Cary 60 dans la plage de longueurs d'onde de 200 à 800 nm. La caractérisation photoélectrochimique (voltamétrie en balayage linéaire (LSV), spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et analyse de Mott-Schottky) a été réalisée à l'aide d'un système à trois électrodes (Autolab PGSTAT204) comprenant une contre-électrode en filet de platine, une électrode de référence Ag/AgCl et une électrode de travail basée sur l'échantillon, fabriquée en déposant les polymères de coordination (**CoBpe**, **NiBpe** et **CuBpe**) sur des substrats en oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) (2,5 cm × 5,0 cm). Les expériences de réduction photocatalytique du CO₂ ont été menées dans un flacon de 40 mL servant de réacteur, en utilisant les polymères de coordination préalablement séchés (**CoBpe**, **NiBpe** et **CuBpe**) comme catalyseurs et le ([Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O (bpy = 2',2'-bipyridine)) comme photosensibilisateur. Le système réactionnel a été exposé à une lumière solaire simulée avec une puissance de 100 mW cm⁻² (simulateur solaire ABET SN103 Model 11,002 SunLite™ équipé d'une lampe xénon de 150 W).

4.5.2 Procédures de synthèse des polymères de coordination

Produits chimiques. Tous les réactifs chimiques et solvants utilisés ont été employés sans purification supplémentaire.

CoBpe ([Co₂(Bpe)₃(NO₃)₄·MeOH]) : plus de détails sur la partie expérimentale sont présentés dans le Chapitre 3 ainsi que dans l'Annexe 1. Analyse élémentaire (%) calculée pour C₃₇H₃₄Co₂N₁₀O₁₃ : C, 47,05 ; H, 3,63 ; N, 14,83. Trouvée : C, 46,52 ; H, 3,28 ; N, 14,77. Spectroscopie FTIR (ATR, cm⁻¹) : 3071 (faible), 2558 (faible), 1661 (fort), 1609 (fort), 1503 (moyen), 1453 (fort), 1292 (fort), 1067 (moyen), 806 (moyen). UV-Visible (état solide, λ_{max} (nm)) : 267 (π-π*), 360 (π-π* décalé/MLCT), 507 (*d-d*).

NiBpe ([Ni₂(Bpe)₃(NO₃)₄·MeOH]) : Analyse élémentaire (%) calculée pour (C₃₇H₃₄Ni₂N₁₀O₁₃)(H₂O) : C, 46,19 ; H, 3,77 ; N, 14,56. Trouvée : C, 46,07 ; H, 3,48 ; N, 14,62. Spectroscopie FTIR (ATR, cm⁻¹) : 3288 (faible), 2980 (faible), 1657 (fort), 1605 (fort), 1506 (moyen), 1420 (fort), 1263 (fort), 1075 (moyen), 835 (moyen). UV-Visible (état solide, λ_{max} (nm)) : 268 (π-π*), 355 (π-π* décalé/MLCT), 612 (*d-d*).

CuBpe ($[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{Bpe})_{0.5}]$) : Analyse élémentaire (%) calculée pour $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{CuNO}_4)(\text{H}_2\text{O})_{0.5}$: C, 42,63 ; H, 4,29 ; N, 4,97. Trouvée : C, 42,80 ; H, 4,21 ; N, 5,17. Spectroscopie FTIR (ATR, cm^{-1}) : 3288 (faible), 3058 (faible), 2155 (fort), 1630 (fort), 1349 (moyen), 1263 (fort), 1225 (fort), 1014 (moyen), 678 (moyen). UV-Visible (état solide, λ_{max} (nm)) : 252 (π - π^*), 388 (π - π^* décalé/MLCT), 700 (d - d).

4.6 Références

- (1) Abidi, A.; Quach, T.; Essalhi, M.; Chartrand, D.; Do, T.; Barnabé, S.; Cibian, M. Transition metal-based coordination polymers of bipyridyl-ethylene for sunlight-driven photocatalytic CO₂ reduction into CO. *Sustainable Energy & Fuels* **2025**, *9* (11), 2951-2960.
- (2) Quadrelli, R.; Peterson, S. The energy–climate challenge: Recent trends in CO₂ emissions from fuel combustion. *Energy policy* **2007**, *35* (11), 5938-5952.
- (3) Zeng, L.; Guo, X.; He, C.; Duan, C. Metal–organic frameworks: versatile materials for heterogeneous photocatalysis. *ACS Catalysis* **2016**, *6* (11), 7935-7947.
- (4) Gross, R.; Leach, M.; Bauen, A. Progress in renewable energy. *Environment international* **2003**, *29* (1), 105-122.
- (5) Bowen, F. Carbon capture and storage as a corporate technology strategy challenge. *Energy Policy* **2011**, *39* (5), 2256-2264.
- (6) Wu, B.; Gao, Y.; Jin, F.; Cao, J.; Du, Y.; Zhang, Y. Catalytic conversion of NaHCO₃ into formic acid in mild hydrothermal conditions for CO₂ utilization. *Catalysis Today* **2009**, *148* (3-4), 405-410.
- (7) Arsalan, M.; Ewis, D.; Mahmud, N.; Ba-Abbad, M. M.; Khaled, M.; El-Naas, M. H. Enhanced electrochemical conversion of CO₂ into formic acid using PbSO₄/AtSn electrode: Catalyst synthesis and process optimization. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2023**, *11* (6), 111352.
- (8) Bhardwaj, R.; Sharma, T.; Nguyen, D. D.; Cheng, C. K.; Lam, S. S.; Xia, C.; Nadda, A. K. Integrated catalytic insights into methanol production: Sustainable framework for CO₂ conversion. *Journal of Environmental Management* **2021**, *289*, 112468.
- (9) Chou, C.-Y.; Lobo, R. F. Direct conversion of CO₂ into methanol over promoted indium oxide-based catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2019**, *583*, 117144.
- (10) Park, S. J.; Bukhovko, M. P.; Jones, C. W. Integrated capture and conversion of CO₂ into methane using NaNO₃/MgO+ Ru/Al₂O₃ as a catalytic sorbent. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *420*, 130369.
- (11) Yuan, L.; Xu, Y.-J. Photocatalytic conversion of CO₂ into value-added and renewable fuels. *Applied Surface Science* **2015**, *342*, 154-167.

- (12) Ameta, R.; Solanki, M. S.; Benjamin, S.; Ameta, S. C. Photocatalysis. In *Advanced oxidation processes for waste water treatment*, Elsevier, 2018; pp 135-175.
- (13) Yang, X.; Wang, D. Photocatalysis: from fundamental principles to materials and applications, *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018) 6657–6693.
- (14) Osterloh, F. E. Photocatalysis versus photosynthesis: A sensitivity analysis of devices for solar energy conversion and chemical transformations. *ACS Energy Letters* **2017**, 2 (2), 445-453.
- (15) Honda, H.; Ishizaki, A.; Soma, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. Application of photocatalytic reactions caused by TiO₂ film to improve the maintenance factor of lighting systems. *Journal of the Illuminating Engineering Society* **1998**, 27 (1), 42-49.
- (16) Saeed, K.; Khan, I.; Gul, T.; Sadiq, M. Efficient photodegradation of methyl violet dye using TiO₂/Pt and TiO₂/Pd photocatalysts. *Applied Water Science* **2017**, 7, 3841-3848.
- (17) Houas, A.; Lachheb, H.; Ksibi, M.; Elaloui, E.; Guillard, C.; Herrmann, J.-M. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Applied Catalysis B: Environmental* **2001**, 31 (2), 145-157.
- (18) Alahmadi, N. Recent progress in photocatalytic removal of environmental pollution hazards in water using nanostructured materials. *Separations* **2022**, 9 (10), 264.
- (19) Seiß, V.; Thiel, S.; Eichelbaum, M. Preparation and real world applications of titania composite materials for photocatalytic surface, air, and water purification: state of the art. *Inorganics* **2022**, 10 (9), 139.
- (20) Bedia, J.; Muelas-Ramos, V.; Peñas-Garzón, M.; Gómez-Avilés, A.; Rodríguez, J. J.; Bolver, C. A review on the synthesis and characterization of metal organic frameworks for photocatalytic water purification. *Catalysts* **2019**, 9 (1), 52.
- (21) Li, K.; Peng, B.; Peng, T. Recent advances in heterogeneous photocatalytic CO₂ conversion to solar fuels. *Acs Catalysis* **2016**, 6 (11), 7485-7527.
- (22) Mills, A.; Le Hunte, S. An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* **1997**, 108 (1), 1-35.
- (23) Batzill, M. Fundamental aspects of surface engineering of transition metal oxide photocatalysts. *Energy & Environmental Science* **2011**, 4 (9), 3275-3286.

- (24) Zhang, S.; Ou, X.; Xiang, Q.; Carabineiro, S. A.; Fan, J.; Lv, K. Research progress in metal sulfides for photocatalysis: From activity to stability. *Chemosphere* **2022**, *303*, 135085.
- (25) Cheng, Z.; Qi, W.; Pang, C. H.; Thomas, T.; Wu, T.; Liu, S.; Yang, M. Recent advances in transition metal nitride - based materials for photocatalytic applications. *Advanced Functional Materials* **2021**, *31* (26), 2100553.
- (26) Mai, H.; Chen, D.; Tachibana, Y.; Suzuki, H.; Abe, R.; Caruso, R. A. Developing sustainable, high-performance perovskites in photocatalysis: design strategies and applications. *Chemical Society Reviews* **2021**, *50* (24), 13692-13729.
- (27) Yuan, Y.; Guo, R.-t.; Hong, L.-f.; Ji, X.-y.; Lin, Z.-d.; Li, Z.-s.; Pan, W.-g. A review of metal oxide-based Z-scheme heterojunction photocatalysts: actualities and developments. *Materials Today Energy* **2021**, *21*, 100829.
- (28) Wang, H.; Wang, H.; Wang, Z.; Tang, L.; Zeng, G.; Xu, P.; Chen, M.; Xiong, T.; Zhou, C.; Li, X. Covalent organic framework photocatalysts: structures and applications. *Chemical Society Reviews* **2020**, *49* (12), 4135-4165.
- (29) Zhang, H.; Liu, G.; Shi, L.; Liu, H.; Wang, T.; Ye, J. Engineering coordination polymers for photocatalysis. *Nano energy* **2016**, *22*, 149-168.
- (30) Wu, Y.; Lu, L.; Feng, J.; Li, Y.; Sun, Y.; Ma, A. Design and construction of diverse structures of coordination polymers: Photocatalytic properties. *Journal of Solid State Chemistry* **2017**, *245*, 213-218.
- (31) Kuila, A.; Surib, N. A.; Mishra, N. S.; Nawaz, A.; Leong, K. H.; Sim, L. C.; Saravanan, P.; Ibrahim, S. Metal organic frameworks: a new generation coordination polymers for visible light photocatalysis. *ChemistrySelect* **2017**, *2* (21), 6163-6177.
- (32) Gisbertz, S.; Pieber, B. Heterogeneous photocatalysis in organic synthesis. *ChemPhotoChem* **2020**, *4* (7), 456-475.
- (33) Arslan-Alaton, I. Homogenous photocatalytic degradation of a disperse dye and its dye bath analogue by silicadodecatungstic acid. *Dyes and Pigments* **2004**, *60* (2), 167-176.
- (34) Hennig, H. Homogeneous photo catalysis by transition metal complexes. *Coordination Chemistry Reviews* **1999**, *182* (1), 101-123.

- (35) Hoskins, B. F.; Robson, R. Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods. A reappraisal of the zinc cyanide and cadmium cyanide structures and the synthesis and structure of the diamond-related frameworks $[N(CH_3)_4][CuIZnII(CN)_4]$ and $CuI[4,4',4'',4''']$ -tetracyanotetraphenylmethane] $BF_4 \cdot xC_6H_5NO_2$. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112* (4), 1546-1554.
- (36) Yaghi, O. M.; Li, H.; Davis, C.; Richardson, D.; Groy, T. L. Synthetic strategies, structure patterns, and emerging properties in the chemistry of modular porous solids. *Accounts of Chemical Research* **1998**, *31* (8), 474-484.
- (37) Ma, Z.; Moulton, B. Recent advances of discrete coordination complexes and coordination polymers in drug delivery. *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255* (15-16), 1623-1641.
- (38) Ghanbari, T.; Abnisa, F.; Daud, W. M. A. W. A review on production of metal organic frameworks (MOF) for CO₂ adsorption. *Science of The Total Environment* **2020**, *707*, 135090.
- (39) Li, H.; Wang, K.; Sun, Y.; Lollar, C. T.; Li, J.; Zhou, H.-C. Recent advances in gas storage and separation using metal-organic frameworks. *Materials Today* **2018**, *21* (2), 108-121.
- (40) Han, Y.; Li, X.; Li, L.; Ma, C.; Shen, Z.; Song, Y.; You, X. Structures and properties of porous coordination polymers based on lanthanide carboxylate building units. *Inorganic chemistry* **2010**, *49* (23), 10781-10787.
- (41) Thuéry, P.; Rivière, E. Uranyl-copper (II) heterometallic oxalate complexes: coordination polymers and frameworks. *Dalton Transactions* **2013**, *42* (29), 10551-10558.
- (42) Batten, S. R.; Jeffery, J. C.; Ward, M. D. Studies of the construction of coordination polymers using linear pyridyl-donor ligands. *Inorganica Chimica Acta* **1999**, *292* (2), 231-237.
- (43) Lu, J.; Paliwala, T.; Lim, S. C.; Yu, C.; Niu, T.; Jacobson, A. J. Coordination polymers of $Co(NCS)_2$ with pyrazine and 4,4'-bipyridine: syntheses and structures. *Inorganic Chemistry* **1997**, *36* (5), 923-929.

- (44) Moulton, B.; Zaworotko, M. J. Coordination polymers: toward functional transition metal sustained materials and supermolecules. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2002**, *6* (2), 117-123.
- (45) Heine, J.; Müller-Buschbaum, K. Engineering metal-based luminescence in coordination polymers and metal–organic frameworks. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42* (24), 9232-9242.
- (46) 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.
- (47) Silva, C. G.; Corma, A.; García, H. Metal–organic frameworks as semiconductors. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20* (16), 3141-3156.
- (48) Kamakura, Y.; Yasuda, S.; Hosokawa, N.; Nishioka, S.; Hongo, S.; Yokoi, T.; Tanaka, D.; Maeda, K. Selective CO₂-to-formate conversion driven by visible light over a precious-metal-free nonporous coordination polymer. *ACS Catalysis* **2022**, *12* (16), 10172-10178.
- (49) Peedikakkal, A. M. P.; Song, Y. M.; Xiong, R. G.; Gao, S.; Vittal, J. J. Cobalt (II) Coordination Polymers Containing trans - 1, 2 - Bis (4 - pyridyl) ethene and Their Magnetic Properties. Wiley Online Library: 2010.
- (50) Biradha, K.; Sarkar, M.; Rajput, L. Crystal engineering of coordination polymers using 4, 4' -bipyridine as a bond between transition metal atoms. *Chemical communications* **2006**, (40), 4169-4179.
- (51) Jung, O.-S.; Park, S. H.; Kim, K. M.; Jang, H. G. Solvent-dependent structures of Co (NO₃)₂ with 1, 2-bis (4-pyridyl) ethylene. Interconversion of molecular ladders versus mononuclear complexes. *Inorganic Chemistry* **1998**, *37* (22), 5781-5785.
- (52) Khlobystov, A. N.; Blake, A. J.; Champness, N. R.; Lemenovskii, D. A.; Majouga, A. G.; Zyk, N. V.; Schröder, M. Supramolecular design of one-dimensional coordination polymers based on silver (I) complexes of aromatic nitrogen-donor ligands. *Coordination Chemistry Reviews* **2001**, *222* (1), 155-192.
- (53) Kim, J. H.; Bae, J. M.; Lee, H. G.; Kim, N. J.; Jung, K.-D.; Kim, C.; Kim, S.-J.; Kim, Y. Metal-directed assembly of metal (II) benzoates (M= Mn, Ni, Co, Cu, Zn, and Cd) with

1, 2-bis (4-pyridyl) ethene: Light-and photo-induced [2+ 2] cycloaddition. *Inorganic Chemistry Communications* **2012**, *22*, 1-5.

(54) Dannenbauer, N.; Matthes, P. R.; Scheller, T. P.; Nitsch, J. r.; Zottnick, S. H.; Gernert, M. S.; Steffen, A.; Lambert, C.; Müller-Buschbaum, K. Near-infrared luminescence and inner filter effects of lanthanide coordination polymers with 1, 2-Di (4-pyridyl) ethylene. *Inorganic Chemistry* **2016**, *55* (15), 7396-7406.

(55) Pârvulescu, A. N.; Marin, G.; Suwinska, K.; Kravtsov, V. C.; Andruh, M.; Pârvulescu, V.; Pârvulescu, V. I. A polynuclear complex, {[Cu (bpe) 2](NO 3)}, with interpenetrated diamondoid networks: synthesis, properties and catalytic behavior. *Journal of Materials Chemistry* **2005**, *15* (39), 4234-4240.

(56) Wang, X.-K.; Liu, J.; Zhang, L.; Dong, L.-Z.; Li, S.-L.; Kan, Y.-H.; Li, D.-S.; Lan, Y.-Q. Monometallic catalytic models hosted in stable metal–organic frameworks for tunable CO₂ photoreduction. *ACS Catalysis* **2019**, *9* (3), 1726-1732.

(57) Kusama, R.; Kajimoto, S.; Rzeznicka, I.; Fukumura, H. Structures and emission properties of gold-1, 2-di-(4-pyridyl)-ethylene complexes (Graduate School of Science, Tohoku University).

(58) Xu, C.; Chen, W.; Wang, J.; Wu, Q.; Wu, P.; Tang, L. Two Cu (III) Coordination Polymers for Photocatalytic Degradation of Organic Dyes and Efficient Detection of Fe³⁺ Ions. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2023**, *33* (4), 885-894.

(59) Wang, C.-c.; Jing, H.-p.; Wang, P. Three silver-based complexes constructed from organic carboxylic acid and 4, 4' -bipyridine-like ligands: syntheses, structures and photocatalytic properties. *Journal of Molecular Structure* **2014**, *1074*, 92-99.

(60) Zhang, J.; Wang, C.-C.; Wang, P.; Guo, X.-X.; Gao, S.-J. Silver-based coordination complexes of carboxylate ligands: crystal structures, luminescence and photocatalytic properties. *Transition Metal Chemistry* **2016**, *41*, 637-645.

(61) Suebphanpho, J.; Wannapaiboon, S.; Youngme, S.; Boonmak, J. Bifunctional dinuclear complexes based on Iminodiacetate and 1, 2-Di (4-pyridyl) ethylene: crystal structures, vapochromism, and iodine adsorption. *Crystal Growth & Design* **2020**, *20* (11), 7439-7449.

- (62) Zheng, F.; Guo, L.; Gao, B.; Li, L.; Zhang, Z.; Yang, Q.; Yang, Y.; Su, B.; Ren, Q.; Bao, Z. Engineering the pore size of pillared-layer coordination polymers enables highly efficient adsorption separation of acetylene from ethylene. *ACS applied materials & interfaces* **2019**, *11* (31), 28197-28204.
- (63) Withersby, M. A.; Blake, A. J.; Champness, N. R.; Cooke, P. A.; Hubberstey, P.; Realf, A. L.; Teat, S. J.; Schröder, M. Engineering of co-ordination polymers of trans-4, 4' -azobis (pyridine) and trans-1, 2-bis (pyridin-4-yl) ethene: a range of interpenetrated network motifs. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2000**, (19), 3261-3268.
- (64) Mikuriya, M.; Indrawati, R.; Hashido, R.; Matsubara, S.; Nakamura, C.; Yoshioka, D.; Yokota, K.; Fukuzaki, M.; Handa, M. Chain Compounds Based on Paddle-wheel Copper (II) Carboxylate Bearing Four Nitroxide Radicals. *Magnetochemistry* **2018**, *4* (2), 22.
- (65) Wang, C.-C.; Liu, F.-C.; Chiu, C.-K.; Song, Y.; Wang, S.-C.; Wang, Y.; Lee, G.-H.; Sheu, H.-S.; Yang, E.-C. Synthesis, structural characterization and magnetic behavior of a 2D bi-layer MOF, $\{[\text{Ni}_2(\text{C}_5\text{O}_5)_2(\text{bpe})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (bpe= 1, 2-bis (4-pyridyl) ethylene). *CrystEngComm* **2011**, *13* (1), 118-123.
- (66) Van Niekerk, J.; Schoening, F. A new type of copper complex as found in the crystal structure of cupric acetate, $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Acta Crystallographica* **1953**, *6* (3), 227-232.
- (67) Brown, G. M.; Chidambaram, R. Dinuclear copper (II) acetate monohydrate: a redetermination of the structure by neutron-diffraction analysis. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1973**, *29* (11), 2393-2403.
- (68) Shaidullina, A. F.; Sharipova, A. R.; Volkov, M. Y.; Savostina, L. I.; Gafiyatullin, L. G.; Turanova, O. A.; Turanov, A. N. Photoisomerization of 1, 2 - Di (4 - pyridyl) ethylene According to NMR and UV Spectroscopy Data and Density Functional Modeling. *Photochemistry and Photobiology* **2023**, *99* (6), 1378-1383.
- (69) Spackman, M. A.; Jayatilaka, D. Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm* **2009**, *11* (1), 19-32.

- (70) Makuła, P.; Pacia, M.; Macyk, W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra. ACS Publications: 2018; Vol. 9, pp 6814-6817.
- (71) Bardeen, J.; Brattain, W.; Shockley, W. Investigation of oxidation of copper by use of radioactive Cu tracer. *The Journal of Chemical Physics* **1946**, *14* (12), 714-721.
- (72) Gelderman, K.; Lee, L.; Donne, S. Flat-band potential of a semiconductor: using the Mott–Schottky equation. *Journal of chemical education* **2007**, *84* (4), 685.
- (73) Botz, A. J.; Nebel, M.; Rincón, R. A.; Ventosa, E.; Schuhmann, W. Onset potential determination at gas-evolving catalysts by means of constant-distance mode positioning of nanoelectrodes. *Electrochimica Acta* **2015**, *179*, 38-44.
- (74) Lu, M. *Supercapacitors: materials, systems, and applications*; John Wiley & Sons, 2013.
- (75) He, J.; Wang, J.; Chen, Y.; Zhang, J.; Duan, D.; Wang, Y.; Yan, Z. A dye-sensitized Pt@ UiO-66 (Zr) metal–organic framework for visible-light photocatalytic hydrogen production. *Chemical communications* **2014**, *50* (53), 7063-7066.
- (76) Thornton, J. M.; Raftery, D. *New and Future Developments in Catalysis: Chapter 8. Photocatalysts for Solar Hydrogen Conversion*; Elsevier Inc. Chapters, 2013.
- (77) Fabrizio, K.; Le, K. N.; Andreeva, A. B.; Hendon, C. H.; Brozek, C. K. Determining optical band gaps of MOFs. *ACS Materials Letters* **2022**, *4* (3), 457-463.
- (78) Quach, T.-A.; Gopalakrishnan, V. N.; Becerra, J.; Nguyen, D.-T.; Ahad, J. M.; Mohan, S.; Do, T.-O. Z-scheme heterojunction of chemically integrated COF-366-Co/UiO-66-NH₂ MOFs nanocomposites for selective production of CO via CO₂ solar-drive photoreduction. *Catalysis Today* **2023**, *421*, 114218.
- (79) Xie, S.-L.; Liu, J.; Dong, L.-Z.; Li, S.-L.; Lan, Y.-Q.; Su, Z.-M. Hetero-metallic active sites coupled with strongly reductive polyoxometalate for selective photocatalytic CO₂-to-CH₄ conversion in water. *Chemical science* **2019**, *10* (1), 185-190.
- (80) Pander III, J. E.; Fogg, A.; Bocarsly, A. B. Utilization of electropolymerized films of cobalt porphyrin for the reduction of carbon dioxide in aqueous media. *ChemCatChem* **2016**, *8* (22), 3536-3545.

- (81) Call, A.; Cibian, M.; Yamauchi, K.; Sakai, K. Visible-light-driven reduction of CO₂ to CO in fully aqueous media using a water-soluble cobalt porphyrin. *Sustainable Energy & Fuels* **2022**, *6* (9), 2160-2164.
- (82) Bock, C.; Connor, J.; Gutierrez, A.; Meyer, T. J.; Whitten, D.; Sullivan, B.; Nagle, J. Estimation of excited-state redox potentials by electron-transfer quenching. Application of electron-transfer theory to excited-state redox processes. *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101* (17), 4815-4824.
- (83) Kurpil, B.; Markushyna, Y.; Savateev, A. Visible-light-driven reductive (Cyclo) dimerization of chalcones over heterogeneous carbon nitride photocatalyst. *ACS Catalysis* **2019**, *9* (2), 1531-1538.
- (84) Mintrop, L.; Windisch, J.; Gotzmann, C.; Alberto, R.; Probst, B.; Kurz, P. SnIV metalloporphyrin/CoIII complex: an all-abundant-element system for the photocatalytic production of H₂ in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry B* **2015**, *119* (43), 13698-13706.
- (85) Housecroft, C. E., Sharpe, A. G. . *Inorganic Chemistry, 4th Edition, Pearson, Harlow, p. 639-777* **2012**.
- (86) Call, A.; Cibian, M.; Yamamoto, K.; Nakazono, T.; Yamauchi, K.; Sakai, K. Highly efficient and selective photocatalytic CO₂ reduction to CO in water by a cobalt porphyrin molecular catalyst. *ACS Catalysis* **2019**, *9* (6), 4867-4874.
- (87) Rigaku. *CrystalClear-SM Expert 2.0 r7* **2011**.
- (88) Diffraction, R. O. *CrysAlisPro 1.171.41.113a* **2021**.
- (89) System, C. S. CrysAlisPro: Single Crystal Diffraction Software. *Rigaku J* **2016**, *32*, 31-34.
- (90) Bruker, A. S.; Bruker, A. Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2004,(b) Sheldrick. *Acta Cryst. A* **1990**, *46*, 467-473.
- (91) SAINT, R. 6.06; Integration Software for Single Crystal Data. *Bruker AXS Inc., Madison* **1999**.
- (92) Bourhis, L. J.; Dolomanov, O. V.; Gildea, R. J.; Howard, J. A.; Puschmann, H. The anatomy of a comprehensive constrained, restrained refinement program for the modern computing environment—Olex2 dissected. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances* **2015**, *71* (1), 59-75.

- (93) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A.; Puschmann, H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of applied crystallography* **2009**, *42* (2), 339-341.
- (94) Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry* **2015**, *71* (1), 3-8.
- (95) Yoshioka, S.; Inokuma, Y.; Hoshino, M.; Sato, T.; Fujita, M. Absolute structure determination of compounds with axial and planar chirality using the crystalline sponge method. *Chemical Science* **2015**, *6* (7), 3765-3768.
- (96) Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; Streek, J.; Wood, P. A. Mercury CSD 2.0—new features for the visualization and investigation of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography* **2008**, *41* (2), 466-470.

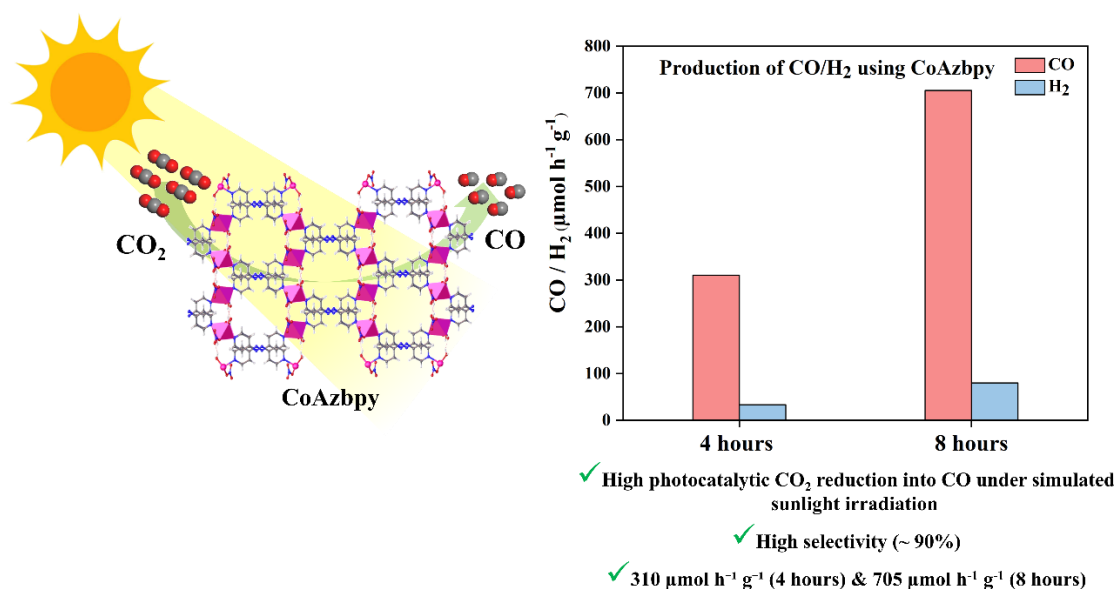
Chapitre 5

Polymères de
coordination en utilisant
le 4,4'-azobispyridine
pour la photoréduction
de CO₂ en CO

CHAPITRE 5 : POLYMÈRES DE COORDINATION EN UTILISANT LE 4,4'-AZOBISPYRIDINE POUR LA PHOTOREDUCTION DE CO₂ EN CO

Ce chapitre présente la synthèse et la caractérisation de deux nouveaux polymères de coordination, **CoAz bpy** et **ZnAz bpy**, isostructuraux, tridimensionnels de type « logcabin », obtenus par la coordination du ligand organique bidenté symétrique 4,4'-azobispyridine (Az bpy) avec les cations métalliques Co(II) et Zn(II).

L'étude de leurs propriétés optiques et photoélectrochimiques a mis l'accent sur leur potentiel en tant que matériaux semiconducteurs. Leur activité photocatalytique pour la réduction du CO₂ a été évaluée et a démontré leur efficacité en tant que catalyseurs ; elle a aussi mis en évidence leurs performances particulièrement remarquables, notamment en termes de sélectivité et de rendement de conversion.



Contribution des auteurs :

- Adela Abidi : Conception, synthèse et caractérisation des matériaux ; analyse des résultats, études structurales et analyses Hirshfeld ; rédaction et révision de l'article.
- Anh Toan Quach : Caractérisation photochimique, réalisation des réactions photocatalytiques et révision de l'article.
- Daniel Chartrand : Résolution et affinement des structures cristallographiques des composés CoAz bpy et ZnAz bpy.

- Trong On Do : Supervision des expériences photocatalytiques et de la caractérisation photochimique ; révision de l'article.
- Simon Barnabé : Supervision et financement du projet ; révision et édition de l'article.
- Mihaela Cibian : Supervision et financement du projet ; écriture, révision et édition de l'article.

5.1 Résumé

Deux nouveaux polymères de coordination « **CoAz bpy** & **ZnAz bpy** » ont été synthétisés en utilisant un ligand symétrique, l'azobispyridine (**Az bpy** = 4,4'-azobispyridine), et deux cations métalliques distincts, Co(II) et Zn(II), par une réaction solvothermale, à température ambiante. Ces deux matériaux ont été caractérisés par diverses techniques analytiques, notamment la diffraction des rayons X sur monocristal (SCXRD) et sur poudre (PXRD), la spectroscopie infrarouge (FTIR) et UV-visible (UV-vis), et l'analyse thermogravimétrique (TGA). La SCXRD a révélé l'isostructuralité de ces deux composés : ils cristallisent dans un système monoclinique avec un groupe d'espace C2/c, adoptant une topologie en chaînes unidimensionnelles (1D). Ces chaînes s'assemblent en feuillets bidimensionnels (2D), eux-mêmes interconnectés par des liaisons hydrogène impliquant les anions nitrate coordonnés et des molécules d'eau, aboutissant enfin à la formation d'un réseau tridimensionnel (3D) unique de type « logcabin ».

Ces deux nouveaux composés présentent des propriétés optiques et photoélectrochimiques attrayantes, soulignant leur nature semiconductrice. Dans ce travail, ces matériaux ont été utilisés comme catalyseurs pour la réduction photocatalytique du CO₂ en monoxyde de carbone (CO). Le système photocatalytique employé est notamment formé de : un photosensibilisateur (PS), [Ru(bpy)₃]Cl₂, un donneur sacrificiel d'électron (SED), la triéthanolamine (TEOA), et un catalyseur (**CoAz bpy**, **ZnAz bpy**), sous une irradiation solaire simulée. Les résultats expérimentaux ont démontré l'efficacité de **CoAz bpy**, atteignant des taux de production de CO de 310 μmol g⁻¹ h⁻¹ après 4 heures d'irradiation solaire simulée et de 705 μmol g⁻¹ h⁻¹ après 8 heures. Ils présentent aussi une sélectivité remarquable, de 90 % et 89 %, respectivement.

5.2 Introduction

Au cours des dernières décennies, les besoins énergétiques mondiaux ont été majoritairement couverts par des sources fossiles non renouvelables,^{1, 2} telles que le charbon, le pétrole et le gaz naturel.³ En 2020, les combustibles fossiles représentaient environ 83 % de la consommation énergétique primaire mondiale.⁴ Cette dépendance s'explique par la croissance continue de la société humaine et l'expansion rapide des activités industrielles.⁵ Toutefois, l'utilisation intensive des combustibles fossiles a entraîné une augmentation considérable des émissions de CO₂ issues des réactions de combustion, passant de 275 ppm à plus de 400 ppm depuis le début de la révolution industrielle, avec un taux d'émission de 2 ppm par an.⁶ Outre les émissions de CO₂, la combustion des énergies fossiles libère directement de la chaleur ainsi que de la vapeur d'eau, qui constitue elle-même un gaz à effet de serre.⁷

Les molécules de CO₂ sont particulièrement actives dans la gamme de l'infrarouge (IR),⁸ où elles absorbent et stockent les radiations thermiques émises par la surface terrestre ainsi que la lumière du soleil. Ce phénomène entraîne une augmentation des températures globales, une perturbation au niveau de l'équilibre CO₂-carbonate des océans, favorisant ainsi la libération supplémentaire de CO₂ dans l'atmosphère.⁹⁻¹¹

La capacité du cycle naturel du carbone a été dépassée, déclenchant une série de conséquences graves, telles que le changement climatique, les phénomènes météorologiques extrêmes, l'extinction d'espèces rares, la pollution de l'air, la raréfaction des ressources en eau et la destruction des écosystèmes naturels.¹²

Afin d'atténuer ces défis, de garantir un avenir durable et de rétablir l'équilibre du cycle du carbone, plusieurs technologies ont été adoptées. Les sources d'énergie renouvelable et neutres en carbone, telles que l'éolien, le solaire et la biomasse,⁴ ainsi que les technologies de captage et de stockage du carbone (CCS)¹³ et la séquestration géologique,¹⁴ offrent des solutions prometteuses aux crises environnementales et énergétiques. Cependant, leur efficacité peut être limitée par divers risques, notamment les fuites potentielles et la forte consommation énergétique requise pour le stockage et le transport du CO₂.

Inspirés par la photosynthèse naturelle,¹⁵ qui constitue l'un des processus les plus écologiques et durables de conversion du CO₂ en utilisant la lumière solaire, les chercheurs ont exploré la possibilité d'imiter ce mécanisme en employant des matériaux

fonctionnels.¹⁶ La lumière solaire, largement explorée en tant que source d'énergie propre, abondante et gratuite, peut être utilisée pour alimenter des réactions énergétiquement favorables, convertissant ainsi le CO₂ en carburants (tels que CO, CH₄, CH₃OH, C₂H₅OH, HCHO et HCOO⁻).¹⁷ Ces produits sont particulièrement attractifs en raison de leur grande capacité de stockage d'énergie sous forme de liaisons chimiques (20 MJ/kg pour le méthanol),¹⁸ et de leur densité énergétique nettement supérieure à celle des batteries actuelles (~0,1 – 0,7 MJ/kg).¹⁹ De plus, ces carburants sont faciles à stocker et peuvent être utilisés à la demande sans émission additionnelle de carbone.^{20, 21}

La réduction photocatalytique du CO₂ apparaît ainsi comme une stratégie prometteuse, permettant de répondre simultanément à la crise énergétique mondiale et aux problèmes environnementaux.²² Ce processus repose sur plusieurs étapes clés, commençant par l'absorption de la lumière, où le photosensibilisateur/ photocatalyseur est excité par irradiation (principalement solaire, qui se compose de plus de 53 % de lumière visible ($\lambda > 400$ nm) avec seulement 4 % d'UV).²³ Ensuite, il y a la séparation et le transfert des charges photogénérées jusqu'à la surface du (photo)catalyseur, entraînant la création de paires électron-trou, pour finir par l'adsorption des molécules de CO₂ à la surface du (photo)catalyseur et leur conversion en produits valorisables.¹⁶

La réduction photocatalytique du CO₂ peut être activée aussi bien par la lumière visible que par l'UV, selon le type de matériau et la largeur de la bande interdite du semiconducteur utilisé. Les matériaux à large bande interdite n'absorbent que dans la région UV, ce qui limite leur efficacité sous irradiation visible. Pour freiner cette limitation, de nouvelles stratégies ont été développées afin d'élargir la gamme d'absorption optique de ces photocatalyseurs.^{24, 25}

Inoue, Fujishima *et al.*²⁶ ont rapporté une série de photocatalyseurs semiconducteurs efficaces pour la conversion du CO₂ en produits chimiques valorisables, en 1979. Parmi ces matériaux, le TiO₂ a suscité un intérêt particulier en raison de ses propriétés uniques, de sa stabilité chimique élevée, de sa disponibilité et de sa non-toxicité. Toutefois, le TiO₂ n'est pas actif sous la lumière visible en raison de sa large bande interdite (3,2 eV), limitant ainsi son absorption dans le domaine UV.²⁷

D'autres matériaux ont également été largement étudiés pour leurs propriétés photocatalytiques dans la réduction du CO₂. On peut citer notamment les oxydes

métalliques traditionnels (TiO_2 , ZnO , SiO_2 , WO_3),²⁸ les sulfures métalliques (CdS , ZnS),²⁹ les nitrures métalliques (GaN , TiN),³⁰ les pérovskites (BaTiO_3 , CaTiO)³¹ et le nitrure de carbone graphitique ($\text{g-C}_3\text{N}_4$).³² Chaque matériau présente des avantages spécifiques qui le rendent particulièrement prometteur pour des applications photocatalytiques, notamment vis-à-vis de la réduction de CO_2 .

Toutefois, malgré les avancées réalisées, l'efficacité de la réduction photocatalytique du CO_2 demeure relativement faible. Le développement de systèmes photocatalytiques performants, avec une capacité d'absorption lumineuse étendue, une séparation efficace des charges photogénérées, des sites actifs abondants et une adsorption optimisée de CO_2 , constitue un défi majeur et un enjeu fondamental pour surmonter les limitations des matériaux existants.

Les polymères de coordination (CPs) constituent une nouvelle classe de matériaux fonctionnels, formés par l'assemblage de ligands organiques multidentés et de nœuds métalliques (ions métalliques ou clusters métalliques) via des liaisons covalentes, donnant naissance à des réseaux infinis (1D, 2D et 3D) dotés de propriétés remarquables.³³ Ces matériaux ont été exploités dans divers domaines avancés, tels que l'administration de médicaments,³⁴ l'adsorption des gaz,³⁵ le stockage et la séparation de l'énergie,³⁶ ainsi que la photocatalyse.³³

L'utilisation des polymères de coordination comme photocatalyseurs est particulièrement intéressante, en raison de leurs structures contrôlables, de leur haute stabilité thermique et physico-chimique, de la modularité de leurs centres métalliques et ligands organiques, ainsi que de leurs propriétés photoélectrochimiques attrayantes. Ces matériaux ont ainsi été étudiés pour diverses réactions photocatalytiques, notamment la réduction du CO_2 ,³⁷ la dégradation des polluants organiques³⁸ et la production d'hydrogène via la photolyse de l'eau.³⁹

Dans ce travail, nous avons conçu et synthétisé avec succès deux polymères de coordination isostructuraux, **CoAz bpy** ($[\text{Co}(\text{Az bpy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{Acétone}$) et **ZnAz bpy** ($[\text{Zn}(\text{Az bpy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot \text{Acétone}$), obtenus par coordination du ligand pontant N-donneur 4,4'-azobispyridine (**Az bpy**) avec les ions métalliques Co(II) et Zn(II), respectivement.

Les ligands « azo » sont connus pour leur photoréactivité, notamment leur capacité d'isomérisation trans–cis sous irradiation lumineuse. Cette propriété peut influencer les comportements structuraux et électroniques des matériaux dérivés, ce qui en fait des ligands particulièrement intéressants pour des applications photo-induites.⁴⁰⁻⁴⁴

Ces polymères ont été caractérisés par diverses techniques (analyse élémentaire CHN, diffraction des rayons X sur monocristal et poudre, spectroscopie IR, et analyse thermogravimétrique). De plus, leurs propriétés photoélectrochimiques ont été étudiées par spectroscopie UV-Visible à l'état solide, voltamétrie en balayage linéaire (LSV), spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et analyse de Mott-Schottky. Enfin, ces matériaux ont été évalués comme catalyseurs pour la photoréduction du CO₂ sous irradiation solaire simulée, en présence de [Ru(bpy)₃]²⁺ comme photosensibilisateur (PS) et de la triéthanolamine (TEOA) comme donneur d'électrons sacrificiel (SED), démontrant ainsi leur efficacité pour la production de CO. (voir **Figure 5.1**)

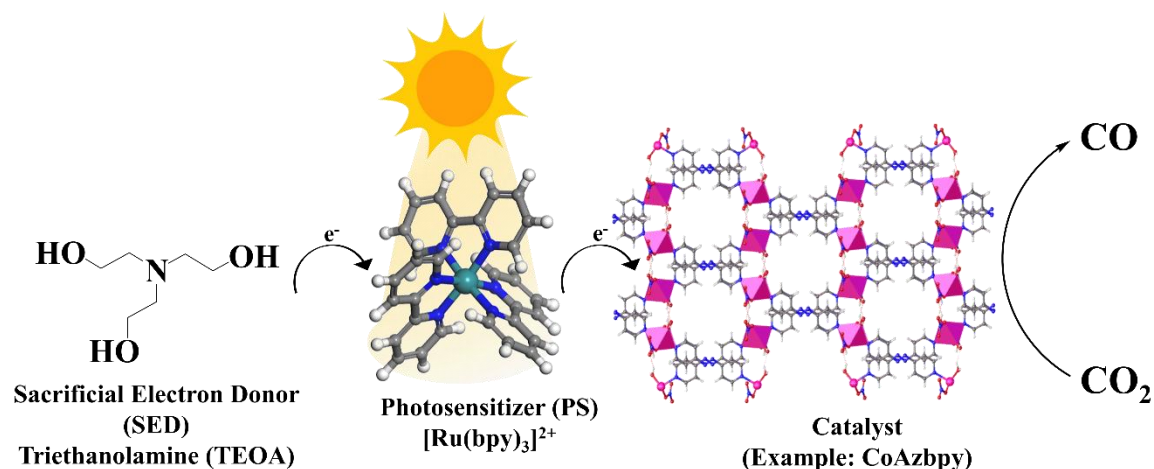


Figure 5.1 Composition du système photocatalytique utilisé dans cette étude pour la réduction du CO₂ en CO – illustré avec CoAz bpy.

5.3 Résultats et discussions

5.3.1 Caractérisation structurale et thermique des polymères de coordination

Les composés CoAz bpy et ZnAz bpy ont été obtenus par la combinaison d'un ligand organique « 4,4'-azobipyridine » avec un sel métallique M(NO₃)₂·6H₂O (M = Co(II) et Zn(II)) via une réaction solvothermale (EtOH/Acétone, v/v). Les composés

obtenus ont été caractérisés à l'aide de techniques analytiques classiques, notamment la spectroscopie infrarouge (IR), la diffraction des rayons X sur monocristal (SCXRD) et sur poudre (PXRD), l'analyse thermique (TGA) et la spectroscopie UV-visible en phase solide (UV-vis). Tous les détails concernant la synthèse et la caractérisation de ces deux composés sont détaillés dans la section « partie expérimentale » et dans l'Annexe-2.

L'analyse par diffraction des rayons X sur monocristal (SCXRD) a révélé l'isostructuralité du **CoAzbp**y et **ZnAzbp**y. Ils cristallisent dans un système monoclinique avec un groupe d'espace *C2/c* (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.** et Fig. S1-S3, Annexe-2). En raison de cette similitude structurelle, **ZnAzbp**y a été choisi comme structure représentative dans la **Figure 5.2**. Un récapitulatif des données cristallographiques est présenté dans le tableau S1, tandis que les longueurs de liaison, les angles et la géométrie des liaisons hydrogène sont répertoriés dans les tableaux S2-S7, Annexe-2. L'unité asymétrique est constituée d'un centre métallique unique ($M = \text{Co(II)}, \text{Zn(II)}$), hexacoordonné, adoptant une géométrie octaédrique avec une sphère de coordination MN_2O_4 (Fig. S5a). Chaque centre métallique est coordonné à deux atomes d'azote issus de deux ligands **Azbp**y, deux atomes d'oxygène provenant de deux molécules d'eau coordonnées, et deux autres atomes d'oxygène appartenant à deux anions nitrate coordonnés. (**Fig. S3, a**). L'électroneutralité de la structure globale est aussi assurée.

Ces composés adoptent une topologie en chaînes unidimensionnelles (1D) qui s'assemblent en feuillets bidimensionnels (2D) alternés (**Fig. S3, c et d, Annexe-2**). Ces feuillets adjacents sont reliés entre eux par des liaisons hydrogène impliquant les atomes d'hydrogène des molécules d'eau donneuses et les atomes d'oxygène des anions nitrate accepteurs ($\text{O}_{\text{water}}\text{-H}\cdots\text{O}_{\text{nitrate}}$), formant un réseau tridimensionnel (3D) unique de type « logcabin » (**Figure 5.2, b**). Ce type d'arrangement structural a été étudié pour la première fois par Kitagawa et al.⁴⁵⁻⁴⁷ Les cavités de la structure cristalline sont occupées par deux molécules d'acétone cocrystallisées et liées par des liaisons hydrogène, sans interagir avec la structure principale, formant des dimères.

Par ailleurs, la présence du groupe « diazo » caractéristique du ligand « 4,4'-azbp y », favorise la planéité des cycles pyridine du ligand. Ces cycles pyridines sont coplanaires et adoptent une géométrie en *trans*. Les distances séparant deux centres métalliques sont de 13,23(1) Å pour $\text{Co}\cdots\text{Co}$ dans **CoAzbp**y et de 13,22(1) Å pour $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$ dans

ZnAz bpy. Les longueurs de liaison métal-oxygène et métal-azote sont respectivement de 2,054(6) – 2,32(6) Å et 2,142(7) Å pour **CoAz bpy**, tandis que pour **ZnAz bpy**, elles sont de 2,078(3) – 2,153(2) Å et 2,157(3) Å. Ces valeurs sont en parfait accord avec celles rapportées dans des études similaires.^{46, 48} La pureté et l'homogénéité de ces composés ont été confirmées par diffraction des rayons X sur poudre (PXRD). Les positions des pics majeurs de la phase en vrac (phase telle que synthétisée) sont en bon accord avec les spectres simulés obtenus à partir du CIF-file du monocristal, confirmant ainsi la présence d'une seule phase cristalline principale (Fig. S4-S5, Annexe-2).

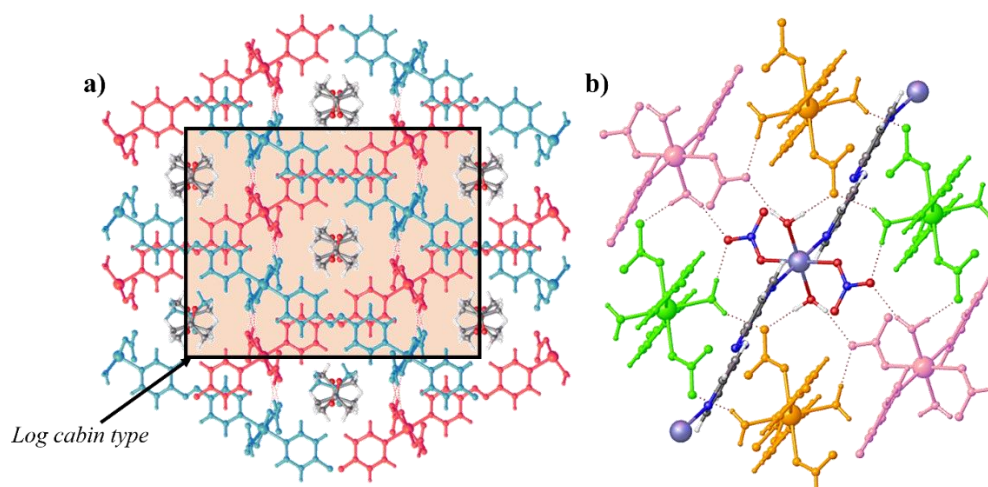


Figure 5.2 a) Vue selon le plan ab illustrant l'agencement alterné des feuillets bidimensionnels, reliés entre eux par des liaisons hydrogène, formant une structure de type « logcabin ». b) Représentation des liaisons de coordination et des interactions hydrogène autour du centre métallique, mettant en évidence l'isostructuralité de **CoAz bpy** et **ZnAz bpy** ainsi que leur environnement de coordination identique.

Les spectres FTIR de ces composés révèlent plusieurs bandes caractéristiques. Une bande intense est observée entre 1400-1450 cm^{-1} , attribuée à la vibration d'élongation du groupe azo $\nu(\text{N}=\text{N})$. Une large bande autour de 3020 cm^{-1} correspondant à la vibration d'élongation $\nu(\text{C}-\text{H})$, propre au cycle aromatique de la pyridine. Une bande marquée, située entre 1500-1600 cm^{-1} , est associée à la vibration d'élongation $\nu(\text{C}=\text{C})$ du cycle pyridine. Une bande moyenne est également observée entre 1300-1400 cm^{-1} , correspondant à la vibration d'étirement $\nu(\text{C}=\text{N})$. Enfin, une large bande entre 3100-3500 cm^{-1} , caractéristique des molécules d'eau coordonnées. L'ensemble de ces résultats concorde globalement avec le spectre FTIR du ligand **Az bpy**, bien que de légers

déplacements de certains pics majeurs (N=N, C=C et C=N) soient observés, ainsi que des variations dans la région des empreintes digitales ($< 1500 \text{ cm}^{-1}$), traduisant l'influence de l'environnement de coordination (**Figure 5.3**, a).

La stabilité thermique a été évaluée par l'analyse thermogravimétrique (TGA) dans une plage de températures allant de 30 °C à 800 °C (**Figure 5.3**, b). **CoAz bpy** demeure stable jusqu'à 280 °C , tandis que **ZnAz bpy** présente une première perte de masse à 42 °C , attribuée au départ des molécules d'acétone, suivie d'une seconde perte à 305 °C , correspondant à la dégradation de la maille cristalline. Le ligand **Az bpy** présente une perte de masse à 120 °C , indiquant la dégradation de sa structure. La température de décomposition à 95 % ($T_d(95\%)$) a été déterminée pour **CoAz bpy** à 310 °C et pour **ZnAz bpy** à 348 °C , confirmant ainsi leur excellente stabilité thermique.

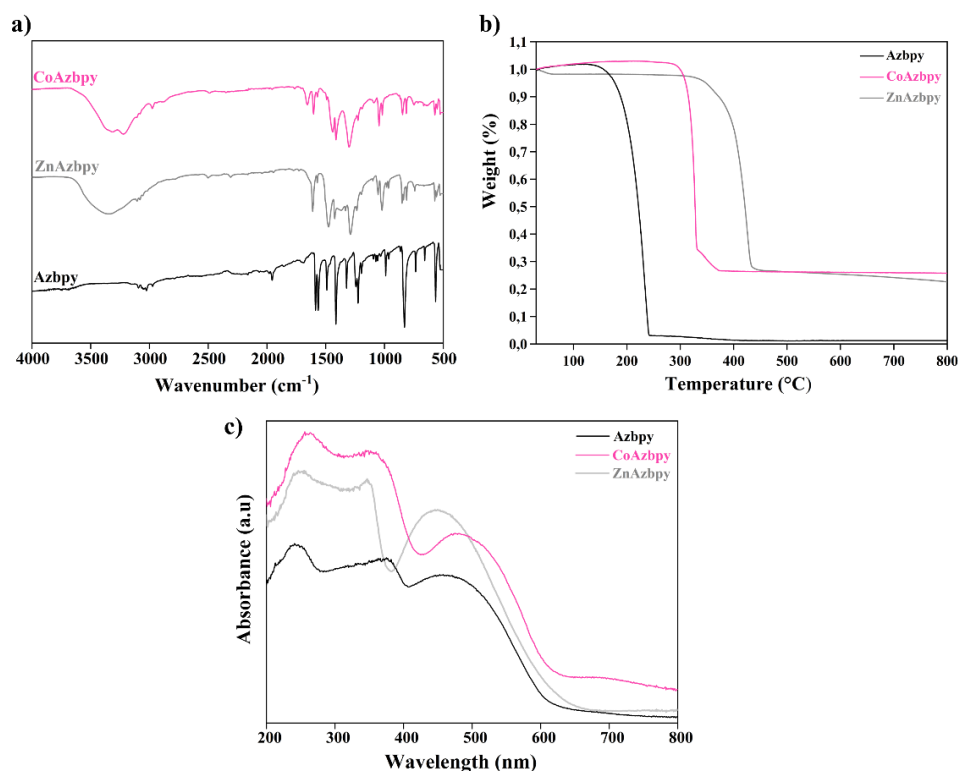


Figure 5.3 Spectres FTIR-ATR, courbes TGA et spectres d'absorption UV-Vis à l'état solide du ligand Azbpy (noir), **CoAzbpy** (rose) et **ZnAzbpy** (gris).

5.3.2 Étude des propriétés optiques

Les spectres d'absorption UV-Vis des composés **Azbpy**, **CoAzbpy** et **ZnAzbpy** en phase solide, ont été enregistrés dans la plage de 200 à 800 nm . Comparés au ligand

libre **Az bpy**, ces composés présentent un décalage significatif des bandes d'absorption, probablement en raison de l'effet de coordination entre le ligand et le centre métallique (**Figure 5.3, c**).

Le ligand **Az bpy** présente deux larges bandes d'absorption situées autour de 250 nm et 380 nm, correspondant aux transitions $\pi-\pi^*$ du système conjugué, ainsi qu'une bande à 450 nm, attribuée aux transitions $n-\pi^*$ caractéristiques du groupe azo (N=N).

Les composés **CoAz bpy** et **ZnAz bpy** présentent deux larges bandes d'absorption situées entre 280-380 nm, assignées aux transitions $\pi-\pi^*$ des cycles hétérocycliques du ligand l'azobispyridine.

Dans la région du visible, une large bande est observée à 481 nm pour **CoAz bpy** et à 447 nm pour **ZnAz bpy**, également attribuée au groupe azo, avec une possible contribution de transfert de charge ligand-métal (LMCT) ou métal-ligand (MLCT).

Enfin, une faible bande est observée vers 700 nm pour **CoAz bpy**, caractéristique des transitions $d-d$ propres aux centres métalliques Co(II), tandis que, comme attendu, le complexe Zn(II) (d^{10}) ne présente aucune signature de ce type.

L'énergie de la bande interdite a été calculée en utilisant la méthode de Tauc (Fig. S8). Les résultats montrent que **ZnAz bpy** possède une bande interdite de 2,17 eV, tandis que **CoAz bpy** présente une valeur légèrement inférieure de 2,05 eV.

5.3.3 Analyse Hirshfeld

L'analyse de la surface de Hirshfeld (HS) a été réalisée à l'aide du logiciel CrystalExplorer⁴⁹, permettant de visualiser les interactions intermoléculaires et les contacts de surface entre les molécules voisines au sein de la structure cristalline. La distance de contact normalisée (d_{norm}) est représentée par un code de couleur, le blanc représente les interactions de Van der Waals, le bleu est pour les contacts plus longs et rouge est pour les contacts atomiques plus rapprochés. De la même manière, d_e correspond à la distance entre la surface et le noyau externe le plus proche, d_i est la distance entre la surface et le noyau interne le plus proche. (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**)

Dans ce travail, les zones rouges, principalement localisées autour des centres métalliques sur d_{norm} , indiquent les interactions de forts contacts entre le centre métallique

et les atomes voisins. Notamment, les diagrammes d'empreintes digitales 2D (Fig. S6-S7) mettent en évidence la prédominance des interactions hydrogène au sein de la structure cristalline.

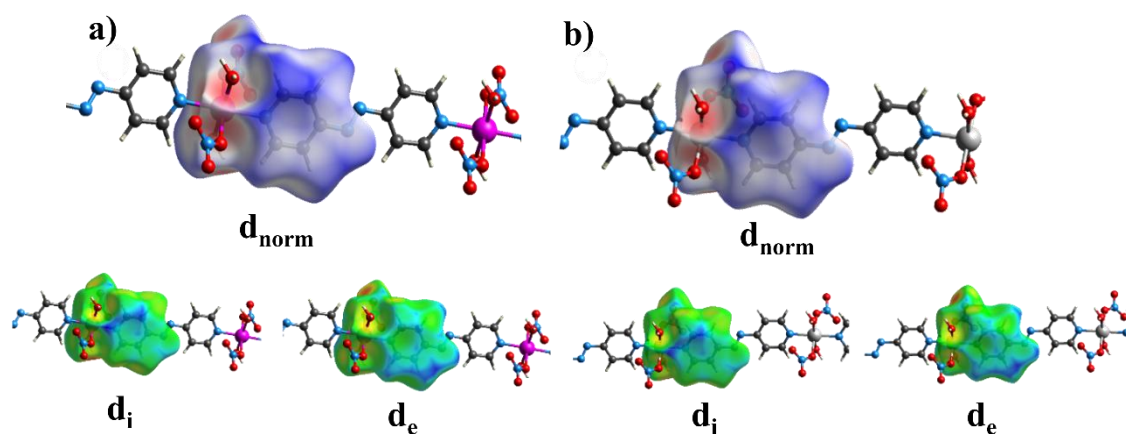


Figure 5.4 Vue des surfaces de Hirshfeld de **CoAzbpz** (a) et **ZnAzbpz** (b), accompagnées de leurs distances de contact normalisées (d_{norm}), ainsi que des distances internes (d_i) et externes (d_e).

5.3.4 Étude des propriétés photoélectrochimiques

Les propriétés photoélectrochimiques des composés **ZnAzbpz** et **CoAzbpz** ont été effectuées par voltamétrie en balayage linéaire (LSV), photocourant transitoire, spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et analyse de Mott-Schottky.

Les mesures LSV ont été effectuées en balayant les potentiels appliqués de -0,1 V à 1,0 V et en mesurant le courant résultant (μA). **CoAzbpz** présente un potentiel d'apparition initial de 0,35 V, avec un courant maximal de 474,51 μA atteint à 1,0 V, tandis que **ZnAzbpz** affiche un potentiel d'apparition initial plus élevé de 0,48 V et un courant maximal de 293,99 μA à 1,0 V. Le potentiel d'apparition de **CoAzbpz** demeure plus faible que celui de **ZnAzbpz**, cela démontrant son efficacité à initier des réactions électrochimiques avec un apport énergétique réduit. De plus, le courant mesuré à 1,0 V pour **CoAzbpz** demeure plus élevé comparé à **ZnAzbpz**, ce qui reflète l'efficacité du processus de séparation et de transfert des porteurs de **CoAzbpz**, décrivant ainsi un

passage optimal des électrons de la bande de valence (VB) vers la bande de conduction (CB) (Fig. S9, Annexe-2).

Des mesures EIS ont été réalisées afin d'analyser les phénomènes de résistance au transfert de charge qui se produisent à la surface des matériaux. Les diagrammes de Nyquist fournissent des informations sur le comportement en impédance du système, en fonction du type de tracé (arcs semi-circulaires ou queues de Warburg). Une faible résistance au transfert de charge (R_{ct}) indique un transfert d'électrons efficace, une conductivité améliorée et une bonne activité électrochimique, tandis que des valeurs élevées de R_{ct} sont associées à une faible conductivité et une efficacité catalytique réduite.

Les diagrammes de Nyquist du **CoAz bpy** présentent un petit arc semi-circulaire, indiquant une faible résistance au transfert de charge, une haute efficacité de transfert d'électrons et une bonne conductivité. En revanche. Les diagrammes de Nyquist des composés **ZnAz bpy** et **Az bpy** présentent des arcs semi-circulaires nettement plus grands (Fig. S10, Annexe-2), indiquant un processus de transfert d'électrons moins efficace et une performance catalytique réduite.

Des mesures de photocourant transitoire ont été effectuées pour étudier le déplacement des porteurs de charge au sein du matériau lorsqu'il est exposé de manière intermittente à une source d'irradiation lumineuse. Cette expérience a été répétée 10 fois avec des cycles lumineux On-Off sur une durée de 160 secondes (Fig. S11, Annexe-2). **CoAz bpy** présente la réponse la plus élevée en photocourant par rapport à **ZnAz bpy** et **Az bpy**. Ces résultats concordent parfaitement avec le potentiel d'apparition initial le plus bas et la faible résistance au transfert de charge (R_{ct}) de **CoAz bpy** mentionnés précédemment, ce qui en fait un matériau prometteur pour la réduction photocatalytique du CO_2 .

L'analyse de Mott-Schottky (MS) a été effectuée pour estimer les positions de la bande de conduction (CB). Le potentiel de bande plate (E_{fb}) a été déterminé à 2500 Hz. Les courbes MS ont montré des pentes positives, caractéristiques des semi-conducteurs de type-n. Ainsi, la bande de conduction est estimée plus négative que le potentiel de bande plate d'environ 0,1 V (Fig. S12). Les valeurs d' E_{fb} ont été estimées à -1,35 V pour **CoAz bpy** et -1,32 V pour **ZnAz bpy** (vs Ag/AgCl), soit respectivement -1,15 V et -1,12 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (NHE). Les bandes de conduction ont été

calculées à -1,25 V et -1,22 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène (NHE). Les valeurs de bande interdite (E_g), ont été déterminées à l'aide de la méthode du tracé de Tauc et ont été évaluées à 2,05 eV pour **CoAz bpy** et 2,17 eV pour **ZnAz bpy**. Les valeurs de la bande de conduction, en synergie avec celles de l'énergie de la bande interdite, ont été utilisées pour déterminer les positions des niveaux HOMO (valence band, VB) en appliquant l'équation suivante :

$$E_{VB} = E_g + E_{CB}, \quad (6.1)$$

Où E_{VB} représente l'énergie de la bande de valence, E_{CB} celle de la bande de conduction, et E_g l'énergie de la bande interdite.⁵⁰ Les valeurs obtenues sont de 0,78 V et 0,95 V respectivement pour **CoAz bpy** et **ZnAz bpy**. Les potentiels LUMO/CB des CPs sont moins négatifs que celui du photosensibilisateur classique $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ($(E_{1/2}[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}/[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+) = -1,26 \text{ V vs. NHE}$)), ce qui indique le transfert d'électrons photo-induit favorable du photosensibilisateur réduit vers la bande de conduction des CPs⁵¹ (voir **Figure 5.5**) Les potentiels CB/LUMO de ces polymères de coordination sont également plus négatifs que le potentiel de réduction du couple CO_2/CO (-0,53 V vs NHE). En conséquence, ces matériaux peuvent être utilisés comme catalyseurs pour la réduction du CO_2 en CO. Un diagramme de transfert de charge a été élaboré sur la base des valeurs obtenues pour les potentiels des bandes de conduction et de valence, expliquant ainsi les phénomènes de transfert de charge (**Figure 5.5**).

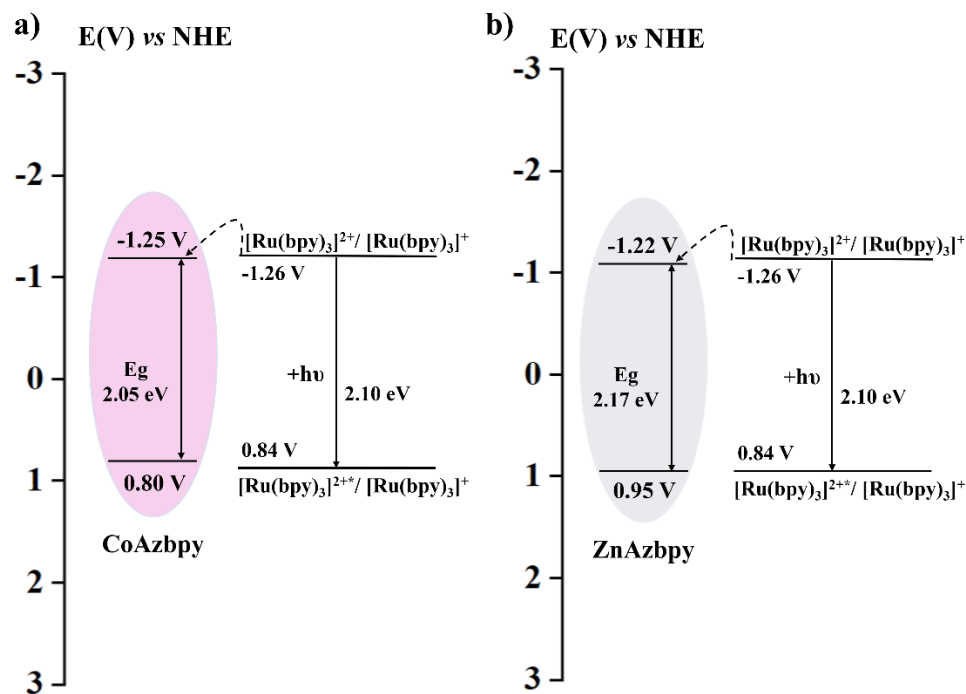


Figure 5.5 Diagramme d'énergie illustrant le transfert d'électrons du photosensibilisateur $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ vers **CoAz bpy** (a) et **ZnAz bpy** (b).

5.3.5 Photocatalyse de réduction du CO_2 en CO

La réduction du CO_2 sous irradiation solaire simulée a été étudiée pour **CoAz bpy** et **ZnAz bpy**, en raison de leurs propriétés électrochimiques prometteuses. Afin de déterminer les conditions expérimentales optimales, plusieurs expériences de contrôle ont été menées (Table S8, Annexe -2). Le milieu réactionnel et les conditions opératoires ont été soigneusement choisis en se basant sur des systèmes photocatalytiques précédemment rapportés (voir tableau S10, Annexe-1) .^{52, 53}

Tout d'abord, l'influence de la variation de la masse du catalyseur sur la production de CO a été étudiée. Des quantités de 5 mg et 10 mg de catalyseur ont été testées. Les résultats ont montré qu'une augmentation de la masse à 10 mg entraîne une augmentation significative du taux de production de CO pour **CoAz bpy** et **ZnAz bpy**, atteignant respectivement $310 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ et $206 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ (Fig. S13).

Parallèlement, l'activité catalytique du ligand libre (**Az bpy**) ainsi que celle des sels métalliques impliqués dans la coordination a été évaluée dans les mêmes conditions

expérimentales, en utilisant 10 mg de chaque composé. Les résultats montrent que le ligand **Az bpy** seul a permis une production de CO de $40,8 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, tandis que le sel de cobalt a atteint $44,72 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$. Ces valeurs traduisent une activité catalytique mesurable, mais nettement inférieure à celle des complexes de coordination.

L'absence de catalyseur conduit à une absence totale d'activité photocatalytique, tout comme l'omission du photosensibilisateur ou la réalisation de la réaction dans l'obscurité. Ces observations confirment que la photoréduction du CO_2 requiert à la fois un catalyseur et une source de lumière. Par ailleurs, lorsque la réaction a été réalisée sous un flux de gaz d'Argon au lieu de CO_2 , aucune production de CO n'a été détectée, démontrant que le CO produit provient exclusivement de la réduction du CO_2 et non d'une éventuelle dégradation des solvants ou de composés organiques.

L'extension du temps d'irradiation à 8 heures a entraîné une augmentation significative du taux de production de CO pour les deux catalyseurs. **CoAz bpy** a atteint $705 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$, soit environ le double du taux de production obtenu après 4 heures d'irradiation, tandis que **ZnAz bpy** a atteint $430 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$. La production de H_2 reste modérée pour les deux catalyseurs, mettant en évidence leur forte sélectivité pour la réduction du CO_2 , avec des taux de 89 % et 87 %, respectivement. Ces résultats mettent en évidence que l'allongement du temps d'irradiation améliore considérablement l'efficacité de la réduction du CO_2 , et confirment la performance remarquable de **CoAz bpy**, aussi bien à court terme (4 h) qu'après une irradiation prolongée (8 h).

En se basant sur les diagrammes de niveaux d'énergie établis (**Figure 5.5**), un mécanisme de réduction photocatalytique du CO_2 en CO. Ces diagrammes mettent en évidence la différence des niveaux de LUMO entre le photosensibilisateur et les catalyseurs, confirmant la possibilité d'un transfert d'électrons de la bande de conduction (CB) du photosensibilisateur vers la CB du catalyseur. Le potentiel du LUMO des catalyseurs est en effet plus négatif que le potentiel de réduction du couple CO_2/CO ($-0,53 \text{ V vs NHE}$), ce qui rend leur utilisation efficace pour la réduction photocatalytique du CO_2 .

Sous irradiation solaire simulée, le photosensibilisateur (PS) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ passe à son état excité $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ ($E_{1/2}[[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*} / [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+] = 0,84 \text{ V vs NHE}$).⁵⁴ Dans un cycle à désactivation réductrice, le donneur sacrificiel d'électrons (TEOA; $E_{ox} = +0,89 \text{ V vs. NHE}$ dans MeCN et $+1,10 \text{ V vs. NHE}$ dans l'eau)^{55, 56} transfère un électron à

$[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$, (PS photoexcité, PS^*), formant $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ (PS réduit, PS^-), $E_{1/2}[[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} / [\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+] = -1,26 \text{ V vs NHE}$.⁵⁴ Cette forme réduite transmet ensuite un électron au catalyseur afin de régénérer son état fondamental $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Des études de la littérature portant sur des systèmes hétérogènes similaires pour la photo-réduction du CO_2 en CO ,^{51, 57, 58} proposent une désactivation oxydante (oxidative quenching) pour le cycle PS, dans laquelle le PS^* , $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$, transfère un électron au catalyseur polymérique de coordination et devient $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ (PS oxydé, PS^+). La TEOA sert alors à réduire l'espèce $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ pour régénérer $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Les deux voies sont représentées dans la Fig. S18, Annexe-1.

Par ailleurs, la photoréduction du CO_2 se produit à la surface du matériau. Les molécules de CO_2 s'adsorbent et/ou coordinent aux centres métalliques à la suite de l'injection d'électrons fournis par les cycles du photosensibilisateur. Elles subissent une succession d'étapes réactionnelles conduisant à la formation puis à la libération du CO gazeux.

Dans le cas de **CoAz bpy**, le centre $\text{Co}(\text{II})$, redox-actif, est susceptible d'être réduit en $\text{Co}(\text{I})$, formant un site catalytique capable de coordonner et d'activer la molécule de CO_2 . Le mécanisme implique alors un cycle rédox métal-centre, suivi d'étapes de transfert de protons et d'électrons menant à la formation de CO .

En revanche, pour **ZnAz bpy**, le Zinc(II), de configuration d^{10} , ne participe pas directement aux processus rédox. Le mécanisme peut donc être interprété comme principalement ligand-centré, l'électron transféré étant probablement localisé sur le ligand azo « Az bpy ». Le centre $\text{Zn}(\text{II})$ agirait essentiellement comme acide de Lewis ou comme plateforme de coordination,⁵⁹ favorisant la polarisation et la stabilisation du CO_2 ou de ses intermédiaires, sans changement d'état d'oxydation. Cette différence pourrait expliquer l'activité observée pour **ZnAz bpy**. Le photosensibilisateur est finalement régénéré par oxydation du donneur sacrificiel, permettant la poursuite du cycle photocatalytique.⁶⁰⁻⁶²

Cette interprétation s'inspire des mécanismes proposés dans les publications antérieures en utilisant des catalyseurs similaires.^{51, 53, 57, 58, 63, 64}

5.4 Conclusion

En résumé, deux nouveaux polymères de coordination isostructuraux et stables, **CoAz bpy** et **ZnAz bpy**, ont été synthétisés avec succès sous conditions solvothermales,

en utilisant un ligand bis(pyridyl) symétrique (**Az bpy**, 4,4'-azopyridine) combiné à des cations métalliques (Co(II), Zn(II)), puis caractérisés structurellement. Ces deux composés cristallisent dans un système monoclinique avec un groupe d'espace C2/c, adoptant une structure en canaux 1D. Ces chaînes sont empilées en couches bidimensionnelles (2D) alternées, reliées entre elles par des liaisons hydrogène, formant un réseau tridimensionnel (3D) de type « logcabin ». Cet agencement est formé grâce à la présence des anions coordonnés, ayant la capacité à établir des liaisons hydrogène.

Leur stabilité thermique, leurs propriétés photoélectrochimiques et leurs caractéristiques de semiconducteurs y en font des matériaux prometteurs pour un large éventail d'applications. En effet, ils ont démontré une activité photocatalytique élevée pour la réduction du CO₂. Le CO généré peut être converti en divers produits à valeur ajoutée, tels que l'acide formique, le méthanol, l'éthanol, etc. La conversion du CO₂ sous irradiation solaire simulée représente une approche très prometteuse, non seulement pour relever les défis environnementaux, mais aussi pour recycler les émissions de CO₂, atteindre les objectifs de développement durable, favoriser les initiatives en faveur des énergies vertes et produire de nouveaux carburants de valeur.

Lors des expériences photocatalytiques, **CoAz bpy** atteint un taux de production de CO élevé, allant jusqu'à 310 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ et 705 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ après 4 heures et 8 heures d'irradiation continue par une source de lumière solaire simulée, respectivement. Ces taux sont nettement supérieurs à ceux atteints par **ZnAz bpy** et restent compétitifs par rapport aux valeurs rapportées précédemment dans des conditions similaires. **CoAz bpy** est un catalyseur prometteur pour la réduction photocatalytique du CO₂ en CO, atteignant une sélectivité élevée de 89 %. Les systèmes photocatalytiques utilisant des catalyseurs à base de Co(II) sont bien connus pour leur efficacité dans la réduction du CO₂ en CO. Cependant, en raison de sa configuration électronique stable d^{10} , Zn(II) ne participe pas directement aux réactions redox, ce qui explique les différences observées dans les rendements de production de CO. Ces matériaux compétitifs jouent un rôle clé dans le développement des ressources en énergies vertes. Leur potentiel peut être exploré davantage dans diverses applications, telles que la décomposition des polluants dans l'eau, la dégradation des colorants et la production d'hydrogène. De plus, l'un des défis majeurs

reste d'améliorer l'efficacité de la réduction du CO₂ ainsi que d'assurer la stabilité à long terme de ces matériaux dans des conditions réelles.

5.5 Partie expérimentale (voir Annexe-2)

5.5.1 Matériels et méthodes

Dans le cadre de ce travail, plusieurs techniques ont été employées pour la caractérisation des composés synthétisés.

La diffraction des rayons X sur monocristal (SCXRD) pour **CoAzbp**y et **ZnAzbp**y a été réalisée à 150 K à l'aide d'un diffractomètre Bruker Venture, équipé d'une source MetalJet (rayonnement Ga-K α), d'une optique Helios MX, d'un détecteur CMOS Photon 100 et d'un goniomètre kappa. La collecte, la résolution et l'affinement des données de structure cristalline ont été réalisés à l'aide des logiciels cristallographiques APEX,^{65, 66} OLEX2,^{67, 68} et SHELXL.⁶⁹ Tous les atomes non-hydrogène ont été affinés anisotropiquement par la méthode des moindres carrés,⁷⁰ tandis que les atomes d'hydrogène ont été localisés et affinés géométriquement. Les données cristallographiques du **CoAzbp**y & **ZnAzbp**y ont été déposées dans la base de données du Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) sous les numéros de référence CCDC, 2401268 et 2401276, respectivement. Les motifs de diffraction des rayons X sur poudre (PXRD) ont été enregistrés entre 5° et 50° en utilisant un rayonnement Cu-K α monochromatique à température ambiante. Les motifs de diffraction des rayons X sur poudre calculés ont été générés à partir des fichiers CIF correspondants obtenus via l'analyse sur monocristal, en utilisant le logiciel Mercury.⁷¹

Les analyses élémentaires CHN ont été effectuées à l'aide d'un instrument Thermo Scientific FlashSmart par le service d'analyse élémentaire de l'Université de Montréal. Les spectres FTIR ont été mesurés avec un spectromètre Nicolet iS 10 Smart FT-IR dans la plage de 4000 à 400 cm⁻¹. L'analyse thermogravimétrique (TGA) a été réalisée avec un appareil PerkinElmer STA 6000 TGA/DTA dans une plage allant de la température ambiante à 800 °C, sous un flux de gaz N₂ et à un taux de chauffage de 10 °C min⁻¹. Les spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés à l'état solide à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible Agilent Cary 60 dans la plage de longueurs d'onde de 200 à 800 nm. La caractérisation photoélectrochimique (voltamétrie en balayage linéaire

(LSV), spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) et analyse de Mott-Schottky) a été réalisée à l'aide d'un système à trois électrodes (Autolab PGSTAT204) comprenant une contre-électrode en filet de platine, une électrode de référence Ag/AgCl et une électrode de travail basée sur l'échantillon, fabriqué en déposant l'un des composés synthétisés, soit **CoAz bpy** ou **ZnAz bpy** sur des cellules en oxyde d'étain dopé au fluor (FTO) (2.5 cm × 5.0 cm). Les expériences de réduction photocatalytique du CO₂ ont été menées dans un flacon de 40 mL servant de réacteur, en utilisant les composés synthétisés, préalablement séchés comme catalyseurs, et le ([Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O (bpy = 2'2'-bipyridine)) comme photosensibilisateur. Le système réactionnel a été exposé à une lumière solaire simulée avec une puissance de 100 mW cm⁻² (simulateur solaire ABET SN103 Model 11.002 SunLite™ équipé d'une lampe xénon de 150 W).

5.5.2 Procédures de synthèse des polymères de coordination

Produits chimiques. Tous les réactifs chimiques et solvants utilisés ont été employés sans purification supplémentaire.

CoAz bpy. [Co(Az bpy)(H₂O)₂(NO₃)₂]·Acétone : plus de détails sur la partie expérimentale sont présentés dans le Chapitre 3 ainsi que dans l'Annexe 2. Analyse élémentaire (%) calculée pour (C₁₃H₁₈CoN₆O₉): C, 33.85; H, 3.93; N, 18.22. Trouvée : C, 31.95; H, 2.18; N, 22.41. Spectroscopie FTIR (ATR, cm⁻¹) : 3325 (fort), 3219 (fort), 3009 (faible), 2971 (faible), 1695 (moyen), 1593 (fort), 1436 (fort), 1408 (fort), 1296 (fort), 1045 (moyen), 839 (moyen), 567 (faible). UV-Visible (état solide, λ_{max} (nm)) : 280-380 (π-π*), 481 (n-π*), 700 (*d-d*).

ZnAz bpy. [Zn(Az bpy)(H₂O)₂(NO₃)₂]·Acétone : Analyse élémentaire (%) calculée pour (C₁₃H₁₈ZnN₆O₉) : C, 33.39; H, 3.88; N, 17.97. Trouvée: C, 31.81; H, 2.16; N, 22.36. FTIR (ATR, cm⁻¹) : 3341 (fort), 3100 (faible), 2500 (faible), 2312 (faible), 1610 (fort), 1471 (fort), 1415 (moyen), 1219 (fort), 1021 (moyen), 839 (moyen), 567 (faible). UV-Visible (état solide, λ_{max} (nm)) : 280-380 (π-π*), 447 (n-π*).

5.6 Références

- (1) Cook, M. Trends in global energy supply and demand. In *Developments in Petroleum Science*, Vol. 71; Elsevier, 2021; pp 15-42.
- (2) Heidari, H.; Akbari, M.; Souhankar, A.; Hafezi, R. Review of global energy trends towards 2040 and recommendations for Iran oil and gas sector. *International Journal of Environmental Science and Technology* **2022**, *19* (8), 8007-8018.
- (3) Grenon, M. Global energy resources.[Review, emphasizing fossil fuels]. *Annu. Rev. Energy;(United States)* **1977**, *2*.
- (4) Holechek, J. L.; Geli, H. M.; Sawalhah, M. N.; Valdez, R. A global assessment: can renewable energy replace fossil fuels by 2050? *Sustainability* **2022**, *14* (8), 4792.
- (5) Shahzad, U. The need for renewable energy sources. *energy* **2012**, *2* (1), 16-18.
- (6) Smol, J. P. Climate Change: A planet in flux. *Nature* **2012**, *483* (7387), S12-S15.
- (7) Inumaru, J.; Hasegawa, T.; Shirai, H.; Nishida, H.; Noda, N.; Ohyama, S. Fossil fuels combustion and environmental issues. In *Advances in power boilers*, Elsevier, 2021; pp 1-56.
- (8) Kreuzer, L.; Kenyon, N.; Patel, C. Air pollution: sensitive detection of ten pollutant gases by carbon monoxide and carbon dioxide lasers. *Science* **1972**, *177* (4046), 347-349.
- (9) Mitchell, J. F. The “greenhouse” effect and climate change. *Reviews of Geophysics* **1989**, *27* (1), 115-139.
- (10) Taylor, F. The greenhouse effect and climate change. *Reports on Progress in Physics* **1991**, *54* (6), 881.
- (11) Jeffrey, L.; Ong, M. Y.; Nomanbhay, S.; Mofijur, M.; Mubashir, M.; Show, P. L. Greenhouse gases utilization: A review. *Fuel* **2021**, *301*, 121017.
- (12) Olson, J.; Garrels, R.; Berner, R.; Armentano, T. V.; Dyer, M.; Yaalon, D.; Trabalka, J. The natural carbon cycle. *Atmospheric carbon dioxide and the global carbon cycle* **1985**, *239*, 175-214.
- (13) Bowen, F. Carbon capture and storage as a corporate technology strategy challenge. *Energy Policy* **2011**, *39* (5), 2256-2264.
- (14) Stauffer, P. H.; Viswanathan, H. S.; Pawar, R. J.; Guthrie, G. D. A system model for geologic sequestration of carbon dioxide. ACS Publications: 2009.

- (15) Barber, J.; Tran, P. D. From natural to artificial photosynthesis. *Journal of The Royal Society Interface* **2013**, *10* (81), 20120984.
- (16) Izumi, Y. Recent advances in the photocatalytic conversion of carbon dioxide to fuels with water and/or hydrogen using solar energy and beyond. *Coordination Chemistry Reviews* **2013**, *257* (1), 171-186.
- (17) Wang, Y.; Chen, E.; Tang, J. Insight on reaction pathways of photocatalytic CO₂ conversion. *ACS catalysis* **2022**, *12* (12), 7300-7316.
- (18) Hobson, C.; Márquez, C. Renewable methanol report. *Methanol Institute, Singapore* **2018**.
- (19) Abraham, K. Prospects and limits of energy storage in batteries. *The journal of physical chemistry letters* **2015**, *6* (5), 830-844.
- (20) Randau, S.; Weber, D. A.; Kötz, O.; Koerver, R.; Braun, P.; Weber, A.; Ivers-Tiffée, E.; Adermann, T.; Kulisch, J.; Zeier, W. G. Benchmarking the performance of all-solid-state lithium batteries. *Nature Energy* **2020**, *5* (3), 259-270.
- (21) Stolarczyk, J. K.; Bhattacharyya, S.; Polavarapu, L.; Feldmann, J. Challenges and prospects in solar water splitting and CO₂ reduction with inorganic and hybrid nanostructures. *ACS Catalysis* **2018**, *8* (4), 3602-3635.
- (22) Qin, D.; Zhou, Y.; Wang, W.; Zhang, C.; Zeng, G.; Huang, D.; Wang, L.; Wang, H.; Yang, Y.; Lei, L. Recent advances in two-dimensional nanomaterials for photocatalytic reduction of CO₂: insights into performance, theories and perspective. *Journal of materials chemistry A* **2020**, *8* (37), 19156-19195.
- (23) Yang, X.; Wang, D. Photocatalysis: from fundamental principles to materials and applications, *ACS Appl. Energy Mater.* **1** (2018) 6657–6693.
- (24) Tan, L.-L.; Ong, W.-J.; Chai, S.-P.; Mohamed, A. R. Band gap engineered, oxygen-rich TiO₂ for visible light induced photocatalytic reduction of CO₂. *Chemical Communications* **2014**, *50* (52), 6923-6926.
- (25) Kovacic, Z.; Likozar, B.; Hus, M. Photocatalytic CO₂ reduction: a review of ab initio mechanism, kinetics, and multiscale modeling simulations. *ACS catalysis* **2020**, *10* (24), 14984-15007.
- (26) Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *nature* **1972**, *238* (5358), 37-38.

- (27) Shehzad, N.; Tahir, M.; Johari, K.; Murugesan, T.; Hussain, M. A critical review on TiO₂ based photocatalytic CO₂ reduction system: Strategies to improve efficiency. *Journal of CO₂ Utilization* **2018**, *26*, 98-122.
- (28) Batzill, M. Fundamental aspects of surface engineering of transition metal oxide photocatalysts. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4* (9), 3275-3286.
- (29) Zhang, S.; Ou, X.; Xiang, Q.; Carabineiro, S. A.; Fan, J.; Lv, K. Research progress in metal sulfides for photocatalysis: From activity to stability. *Chemosphere* **2022**, *303*, 135085.
- (30) Cheng, Z.; Qi, W.; Pang, C. H.; Thomas, T.; Wu, T.; Liu, S.; Yang, M. Recent advances in transition metal nitride - based materials for photocatalytic applications. *Advanced Functional Materials* **2021**, *31* (26), 2100553.
- (31) Mai, H.; Chen, D.; Tachibana, Y.; Suzuki, H.; Abe, R.; Caruso, R. A. Developing sustainable, high-performance perovskites in photocatalysis: design strategies and applications. *Chemical Society Reviews* **2021**, *50* (24), 13692-13729.
- (32) Han, Q.; Wang, B.; Gao, J.; Cheng, Z.; Zhao, Y.; Zhang, Z.; Qu, L. Atomically thin mesoporous nanomesh of graphitic C₃N₄ for high-efficiency photocatalytic hydrogen evolution. *ACS nano* **2016**, *10* (2), 2745-2751.
- (33) Zhang, H.; Liu, G.; Shi, L.; Liu, H.; Wang, T.; Ye, J. Engineering coordination polymers for photocatalysis. *Nano energy* **2016**, *22*, 149-168.
- (34) Ma, Z.; Moulton, B. Recent advances of discrete coordination complexes and coordination polymers in drug delivery. *Coordination Chemistry Reviews* **2011**, *255* (15-16), 1623-1641.
- (35) Ghanbari, T.; Abnisa, F.; Daud, W. M. A. W. A review on production of metal organic frameworks (MOF) for CO₂ adsorption. *Science of The Total Environment* **2020**, *707*, 135090.
- (36) Li, H.; Wang, K.; Sun, Y.; Lollar, C. T.; Li, J.; Zhou, H.-C. Recent advances in gas storage and separation using metal-organic frameworks. *Materials Today* **2018**, *21* (2), 108-121.
- (37) Velty, A.; Corma, A. Advanced zeolite and ordered mesoporous silica-based catalysts for the conversion of CO₂ to chemicals and fuels. *Chemical Society Reviews* **2023**, *52* (5), 1773-1946.

- (38) Saeed, M.; Muneer, M.; Haq, A. u.; Akram, N. Photocatalysis: an effective tool for photodegradation of dyes—a review. *Environmental Science and Pollution Research* **2022**, *29* (1), 293-311.
- (39) Wang, J.; Sun, M.; Xu, H.; Hao, F.; Wa, Q.; Su, J.; Zhou, J.; Wang, Y.; Yu, J.; Zhang, P. Coordination Environment Engineering of Metal Centers in Coordination Polymers for Selective Carbon Dioxide Electroreduction toward Multicarbon Products. *ACS nano* **2024**, *18* (9), 7192-7203.
- (40) Xue, X.; Zhu, J.; Zhang, Z.; Zhou, N.; Tu, Y.; Zhu, X. Soluble main-chain azobenzene polymers via thermal 1, 3-dipolar cycloaddition: Preparation and photoresponsive behavior. *Macromolecules* **2010**, *43* (6), 2704-2712.
- (41) Russo Costa Ribeiro, C. Cycloaddition d'azoture et alcyne initiée par la lumière pour la synthèse de triazoles. Polytechnique Montréal, 2024.
- (42) Rau, H. Photoisomerization of azobenzenes. *Photochemistry and photophysics* **1990**, *2* (4), 119-141.
- (43) Viau, L.; Malkowsky, I.; Costuas, K.; Boulin, S.; Toupet, L.; Ishow, E.; Nakatani, K.; Maury, O.; Le Bozec, H. Photoisomerizable bipyridine ligands and macroligands: Absorption, photoisomerization properties and theoretical study. *ChemPhysChem* **2006**, *7* (3), 644-657.
- (44) Nishihara, H. Combination of redox-and photochemistry of azo-conjugated metal complexes. *Coordination chemistry reviews* **2005**, *249* (13-14), 1468-1475.
- (45) Kitagawa, S.; Kitaura, R.; Noro, S. i. Functional porous coordination polymers. *Angewandte Chemie International Edition* **2004**, *43* (18), 2334-2375.
- (46) Kondo, M.; Shimamura, M.; Noro, S.-i.; Minakoshi, S.; Asami, A.; Seki, K.; Kitagawa, S. Microporous materials constructed from the interpenetrated coordination networks. Structures and methane adsorption properties. *Chemistry of materials* **2000**, *12* (5), 1288-1299.
- (47) Noro, S.-i.; Kondo, M.; Kitagawa, S.; Ishii, T.; Matsuzaka, H. Synthesis and Crystal Structure of New Sulfate-Bridged Coordination Polymer, $\{(4, 4' \text{-bpyH}_2)[\text{Fe}_3(4, 4' \text{-bpy})_3(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}\}_n$ (4, 4' -bpy=4, 4' -Bipyridine). Three-Dimensional Network with Microporous Channels. *Chemistry letters* **1999**, *28* (8), 727-728.

- (48) Gupta, M.; Vittal, J. J. Control of interpenetration and structural transformations in the interpenetrated MOFs. *Coordination Chemistry Reviews* **2021**, *435*, 213789.
- (49) Spackman, M. A.; Jayatilaka, D. Hirshfeld surface analysis. *CrystEngComm* **2009**, *11* (1), 19-32.
- (50) Fabrizio, K.; Le, K. N.; Andreeva, A. B.; Hendon, C. H.; Brozek, C. K. Determining optical band gaps of MOFs. *ACS Materials Letters* **2022**, *4* (3), 457-463.
- (51) Wang, X.-K.; Liu, J.; Zhang, L.; Dong, L.-Z.; Li, S.-L.; Kan, Y.-H.; Li, D.-S.; Lan, Y.-Q. Monometallic catalytic models hosted in stable metal–organic frameworks for tunable CO₂ photoreduction. *ACS Catalysis* **2019**, *9* (3), 1726-1732.
- (52) Kumagai, H.; Tamaki, Y.; Ishitani, O. Photocatalytic systems for CO₂ reduction: metal-complex photocatalysts and their hybrids with photofunctional solid materials. *Accounts of Chemical Research* **2022**, *55* (7), 978-990.
- (53) Quach, T.-A.; Gopalakrishnan, V. N.; Becerra, J.; Nguyen, D.-T.; Ahad, J. M.; Mohan, S.; Do, T.-O. Z-scheme heterojunction of chemically integrated COF-366-Co/UiO-66-NH₂ MOFs nanocomposites for selective production of CO via CO₂ solar-drive photoreduction. *Catalysis Today* **2023**, *421*, 114218.
- (54) Bock, C.; Connor, J.; Gutierrez, A.; Meyer, T. J.; Whitten, D.; Sullivan, B.; Nagle, J. Estimation of excited-state redox potentials by electron-transfer quenching. Application of electron-transfer theory to excited-state redox processes. *Journal of the American Chemical Society* **1979**, *101* (17), 4815-4824.
- (55) Kurpil, B.; Markushyna, Y.; Savateev, A. Visible-light-driven reductive (Cyclo) dimerization of chalcones over heterogeneous carbon nitride photocatalyst. *ACS Catalysis* **2019**, *9* (2), 1531-1538.
- (56) Mintrop, L.; Windisch, J.; Gotzmann, C.; Alberto, R.; Probst, B.; Kurz, P. SnIV metalloporphyrin/CoIII complex: an all-abundant-element system for the photocatalytic production of H₂ in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry B* **2015**, *119* (43), 13698-13706.
- (57) Xie, S.-L.; Liu, J.; Dong, L.-Z.; Li, S.-L.; Lan, Y.-Q.; Su, Z.-M. Hetero-metallic active sites coupled with strongly reductive polyoxometalate for selective photocatalytic CO₂-to-CH₄ conversion in water. *Chemical science* **2019**, *10* (1), 185-190.

- (58) He, J.; Wang, J.; Chen, Y.; Zhang, J.; Duan, D.; Wang, Y.; Yan, Z. A dye-sensitized Pt@ UiO-66 (Zr) metal–organic framework for visible-light photocatalytic hydrogen production. *Chemical communications* **2014**, *50* (53), 7063-7066.
- (59) Norouziyanlakvan, S.; Berro, P.; Rao, G. K.; Gabidullin, B.; Richeson, D. Electrocatalytic Reduction of CO₂ and H₂O with Zn (II) Complexes Through Metal - Ligand Cooperation. *Chemistry -A European Journal* **2024**, *30* (21), e202303147.
- (60) Wang, Z.; Wang, Y.; Ning, S.; Kang, Q. Zinc-based materials for photoelectrochemical reduction of carbon dioxide. *Energy & Fuels* **2022**, *36* (19), 11380-11393.
- (61) Wu, Y.; Jiang, J.; Weng, Z.; Wang, M.; Broere, D. L.; Zhong, Y.; Brudvig, G. W.; Feng, Z.; Wang, H. Electroreduction of CO₂ catalyzed by a heterogenized Zn–porphyrin complex with a redox-innocent metal center. *ACS central science* **2017**, *3* (8), 847-852.
- (62) Wu, L.; Wu, L.; Guo, C.; Guan, Y.; Wang, H.; Lu, J. Progress in electroreduction of CO₂ to form various fuels based on Zn catalysts. *Processes* **2023**, *11* (4), 1039.
- (63) Pander III, J. E.; Fogg, A.; Bocarsly, A. B. Utilization of electropolymerized films of cobalt porphyrin for the reduction of carbon dioxide in aqueous media. *ChemCatChem* **2016**, *8* (22), 3536-3545.
- (64) Call, A.; Cibian, M.; Yamauchi, K.; Sakai, K. Visible-light-driven reduction of CO₂ to CO in fully aqueous media using a water-soluble cobalt porphyrin. *Sustainable Energy & Fuels* **2022**, *6* (9), 2160-2164.
- (65) Bruker, A. S.; Bruker, A. Inc., Madison, Wisconsin, USA, 2004,(b) Sheldrick. *Acta Cryst. A* **1990**, *46*, 467-473.
- (66) SAINT, R. 6.06; Integration Software for Single Crystal Data. *Bruker AXS Inc., Madison* **1999**.
- (67) Bourhis, L. J.; Dolomanov, O. V.; Gildea, R. J.; Howard, J. A.; Puschmann, H. The anatomy of a comprehensive constrained, restrained refinement program for the modern computing environment–Olex2 dissected. *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances* **2015**, *71* (1), 59-75.
- (68) Dolomanov, O. V.; Bourhis, L. J.; Gildea, R. J.; Howard, J. A.; Puschmann, H. OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of applied crystallography* **2009**, *42* (2), 339-341.

- (69) Sheldrick, G. M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry* **2015**, *71* (1), 3-8.
- (70) Yoshioka, S.; Inokuma, Y.; Hoshino, M.; Sato, T.; Fujita, M. Absolute structure determination of compounds with axial and planar chirality using the crystalline sponge method. *Chemical Science* **2015**, *6* (7), 3765-3768.
- (71) Macrae, C. F.; Bruno, I. J.; Chisholm, J. A.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Rodriguez-Monge, L.; Taylor, R.; Streek, J.; Wood, P. A. Mercury CSD 2.0–new features for the visualization and investigation of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography* **2008**, *41* (2), 466-470.

Chapitre 6

Synthèse des ligands
organiques
diaminotriazine -
pyridone (DAT-PDO)

CHAPITRE 6 : SYNTHÈSE DE LIGANDS ORGANIQUES DIAMINOTRIAZINE - PYRIDONE (DAT-PDO)

Dans le cadre de la synthèse de nouvelles structures de polymères de coordination et/ ou réseaux métallo-organiques (Metal-Organic Frameworks, MOFs), la conception de nouveaux ligands organiques joue un rôle crucial pour assurer une diversité structurale. Ce chapitre met en évidence la conception, la synthèse et la caractérisation d'une nouvelle série de ligands organiques (DAT-PDO), obtenus par l'assemblage des deux motifs : diaminotriazine (DAT) et pyridone (PDO) dans une même structure.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont déjà été publiés sous forme d'article dans le journal *Crystal Engineering Communication*,¹ le 13 janvier 2023 : A. Abidi, E. Fortin, K. Larocque, M. Essalhi, N. Dissem, D. Chartrand, T. Maris, A. Duong, *CrystEngComm*, 2023, 25 (6), 1018-1028; DOI : 10.1039/D2CE01505F



Issue 6, 2023 Previous Article | Next Article

 From the journal:
CrystEngComm

Missing puzzle in crystal engineering: 2-pyridone and [1,3,5]-triazine-2,4-diamine, the two most common cyclic hydrogen bonding sticky sites, in a single core[†] 

[Adela Abidi](#),  ^{*a} [Emmanuelle Fortin](#), ^a [Kariane Larocque](#), ^a [Mohamed Essalhi](#),  ^a [Nour Dissem](#), ^a [Daniel Chartrand](#),  ^b
[Thierry Maris](#)  ^b and [Adam Duong](#)  ^a

Contribution des auteurs :

- Adela Abidi : Conception, synthèse et caractérisation des ligands organiques et leurs intermédiaires; analyse des résultats, études structurales et analyses Hirshfeld; rédaction et révision de l'article.

- Emmanuelle Fortin : Conception, synthèse et caractérisation des intermédiaires.
- Kariane Larocque : Conception, synthèse et caractérisation des intermédiaires.
- Mohamed Essalhi : Caractérisation des composés et révision de l'article.
- Nour Dissem : Caractérisation des intermédiaires.
- Daniel Chartrand : Résolution et affinement des structures cristallographiques des composés.
- Thierry Maris : Résolution et affinement des structures cristallographiques des composés.
- Adam Duong : Conception, supervision et financement du projet; révision et édition de l'article.

6.1 Résumé

Dans ce travail, une nouvelle méthode à la fois simple et innovante a été proposée pour la synthèse de huit nouveaux composés organiques (**1-8**) présentant une grande diversité structurale. Ces composés résultent de l'assemblage du groupe diaminotriazine (DAT) avec des groupes pyridine et polyéther pour les composés **1-4**, tandis que pour les composés **5-8**, le DAT est lié par une liaison C–C à une 2-pyridone.

Les composés formés sont des isomères de position et se différencient par la localisation du groupement DAT par rapport aux atomes d'azote de la pyridine, ce qui influence leur organisation structurale.

La réussite de leur synthèse a été confirmée par spectroscopies d'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et de résonance magnétique nucléaire du proton (RMN ¹H) et du carbone (RMN ¹³C), ainsi que par spectrométrie de masse haute résolution (HRMS).

Les structures à l'état solide des composés **1-5** et **7** ont été obtenues par diffraction des rayons X sur monocristal (SCXRD) et ont permis l'analyse des composés du point de vue de l'ingénierie cristalline. Ainsi, plusieurs interactions intermoléculaires impliquant le groupe DAT, influençant l'agrégation de ces molécules à l'état solide, ont été révélées. Ces études ont mis en évidence la prédominance des liaisons hydrogène, essentielles à la formation et à la stabilisation des réseaux cristallins. Ces réseaux s'organisent principalement en couches (**1** et **5**), en bandes (**2**), en rubans (**3** et **7**) et en chaînes (**4**).

6.2 Introduction

L'ingénierie cristalline vise à concevoir et synthétiser des structures moléculaires ordonnées en s'appuyant sur la compréhension et l'exploitation des interactions intermoléculaires, notamment, les liaisons hydrogène et les liaisons de coordination.²⁻⁷ Parmi ces interactions, les liaisons hydrogène sont les plus étudiées⁸⁻¹⁶ en raison des avancées en synthèse organique de tectons (molécules dotées de groupes fonctionnels) favorisant leur formation.¹⁷ Au cours de la dernière décennie, l'ingénierie cristalline a connu un développement majeur, notamment dans la conception de nouveaux tectons organiques capables d'établir plusieurs interactions intermoléculaires, en particulier des liaisons hydrogène, afin de favoriser une agrégation moléculaire contrôlée au sein du réseau cristallin.¹⁸⁻²⁴ Les liaisons hydrogène sont souvent qualifiées de « clés maîtresses de la chimie supramoléculaire », en raison de leur rôle essentiel dans la spécificité, l'adaptabilité, la directionnalité et la robustesse des architectures moléculaires.^{25, 26}

Les composés organiques contenant des groupes tels que [1,3,5]-triazine-2,4-diamine (DAT),^{27, 28} 2-pyridone (PDO),²⁹⁻³¹ acide carboxylique (-COOH),³² acide boronique (-B(OH)₂)^{33, 34} ou encore pyridine (PYR),^{35, 36} sont connus pour leur capacité à établir des liaisons hydrogène, formant ainsi des architectures supramoléculaires diversifiées et polyvalentes. La capacité d'auto-assemblage de ces molécules suscite un grand intérêt dans plusieurs domaines, notamment dans les domaines pharmaceutiques, biologiques et de la science des matériaux.³⁷⁻³⁹

Les groupes PDO et DAT comptent parmi les sites cycliques les plus utilisés pour l'établissement des liaisons hydrogène, grâce à leur capacité à s'auto-assembler, formant des motifs caractéristiques de liaisons hydrogène (**Figure 6.1**).⁴⁰⁻⁴²

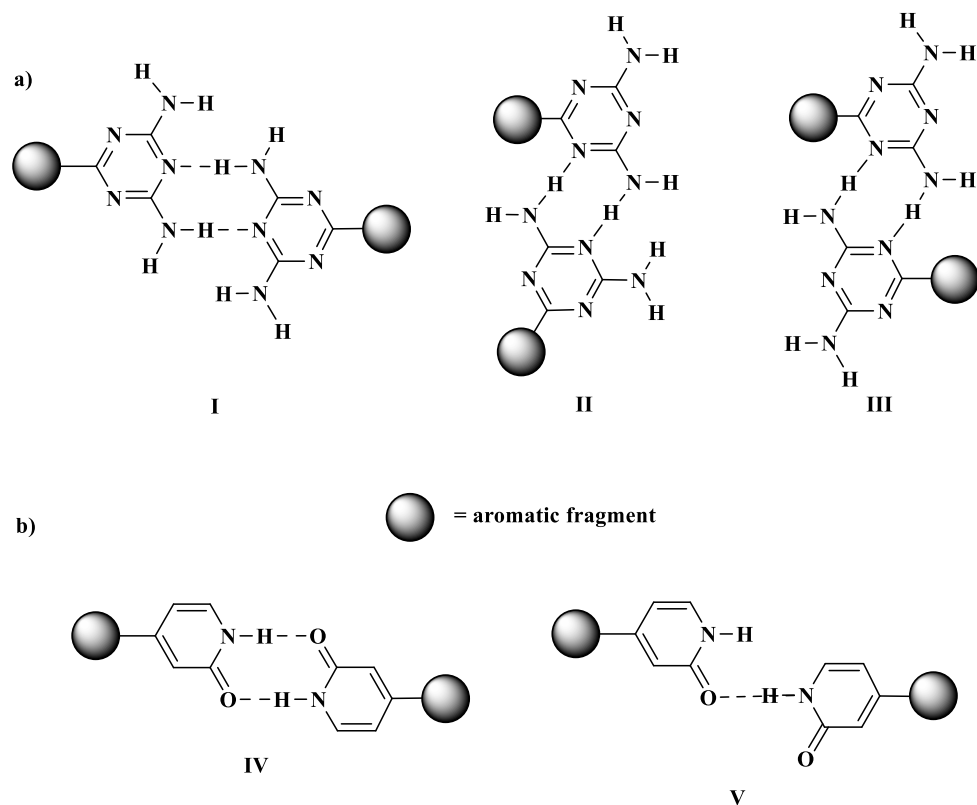


Figure 6.1 Les motifs d'association par liaisons hydrogène les plus connus pour (a) les groupes diaminotriazine (DAT) et (b) 2-pyridone (PDO).

Leur intégration facile dans divers noyaux organiques a largement favorisé leur développement en chimie supramoléculaire. Cependant, les groupes PDO et DAT sont également connus pour leur aptitude notable à se coordonner avec des ions métalliques (**Figure 6.2**). La coordination des groupes PDO a été étudiée depuis plus d'un demi-siècle.⁴³⁻⁴⁵ De nombreux complexes moléculaires de coordination impliquant le PDO ont été élucidés.^{30, 38, 46, 47} Récemment, Mohan *et al.* ont rapporté la première structure de polymère de coordination basée sur un ligand dipyridone, nommé CP-671.

CP-671 résulte de la coordination du ligand : 1H,1'H-[3,3']bipyridinyl-6,6'-dione avec le cobalt(II) selon le motif VI (**Figure 6.2, a**).⁴⁸ Par comparaison, la chimie de coordination du groupe DAT est moins développée que celle du PDO. À ce jour, seuls quelques exemples de composés de coordination impliquant le groupe DAT ont été rapportés dans la littérature.⁴⁹⁻⁵¹ Dans ces travaux, il a été démontré que l'atome d'azote du groupe DAT en position ortho du cycle pyridine peut participer à la chélation des ions

métalliques selon le motif XIII (**Figure 6.2, b**). Récemment, la coordination du groupe DAT selon le motif XIV a été décrite dans des matériaux de type réseau métallo-organique (Metal–Organic Frameworks, MOFs) – une classe de matériaux poreux formés par la coordination étendue de ligands et d’ions métalliques.⁵²

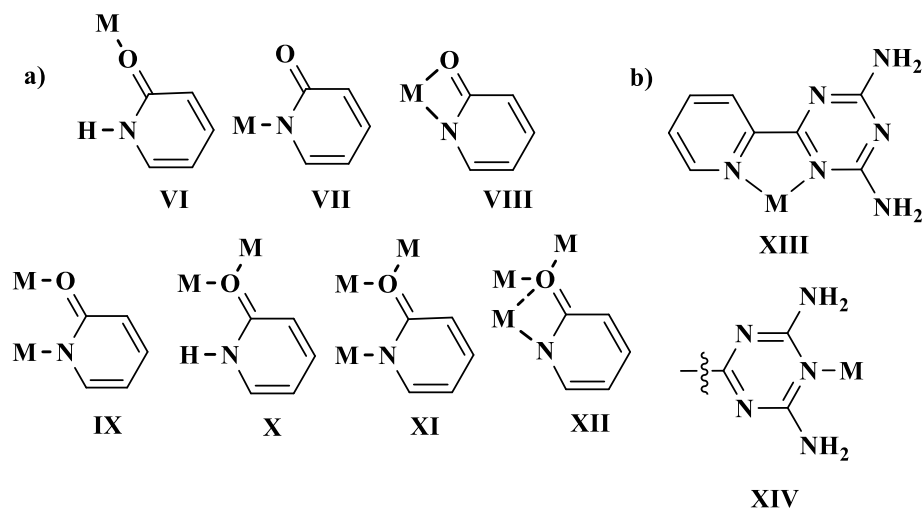


Figure 6.2 Les modes de coordination des groupes 2-pyridone (a) et diaminotriazinyle (b).

Bien que les deux groupes PDO et DAT jouent un rôle crucial dans la formation de liaisons hydrogène et de coordination, ils n’ont jamais été intégrés ensemble dans une même structure afin de former des tectons hétérotopiques ou des molécules de ligands.⁵³ Avant la publication de ce travail, la base de données cristallographique de Cambridge (Cambridge Structural Database, CSD) ne contenait aucune structure intégrant à la fois ces deux sites de reconnaissance. De plus, aucune voie de synthèse pour des ligands de type DAT-PDO n’avait été proposée.

Dans cette étude, nous rapportons la synthèse des composés **1-8** ainsi que les structures cristallines des composés **1-5** et **7** (**Figure 6.3**). Ce travail présente, pour la première fois, une méthode de synthèse des tectons permettant l’incorporation de deux groupements fonctionnels cycliques, PDO et DAT au sein d’une même structure. À ce jour, seuls quelques exemples de monomères sur des unités monomères présentant une complémentarité pour l’auto-assemblage.⁵⁴ Jusqu’à présent, la majorité des études se sont concentrées sur des cocristallisations, notamment celles impliquant la mélamine et l’acide

cyanurique ou l'acide barbiturique. Les composés **5-8** sont considérés comme des éléments clés, non seulement pour l'avancement de l'ingénierie cristalline, mais également pour le développement d'une nouvelle classe de matériaux basés sur les liaisons hydrogène et les liaisons de coordination.^{53, 55, 56}

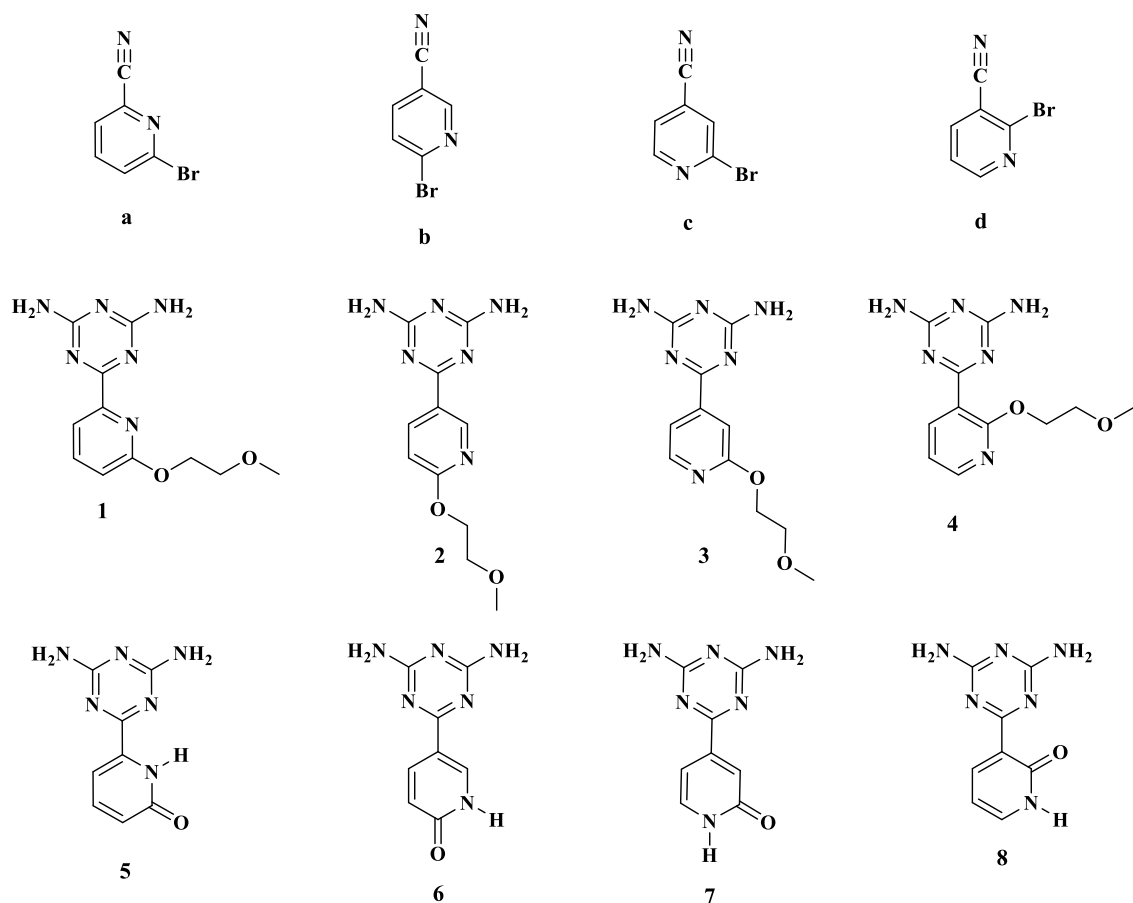


Figure 6.3 Représentation de la structure moléculaire des composés de départ bromocyanopyridine (a-d), des intermédiaires (éthoxyméthoxy)diaminotriazinepyridine (1-4), et des composés finaux diaminotriazine-pyridone (DAT-PDO) (5-8).

6.3 Résultats et discussions

6.3.1 Mécanisme de synthèse des composés (1-8)

Les voies de synthèse proposées pour les composés **1-8** sont illustrées dans la **Figure 6.4** Pour débiter, la voie A (indiquée par des flèches en pointillés), comprenant les méthodes les plus couramment utilisées pour former les groupements DAT et PDO, a été

explorée. Cette voie consiste à synthétiser, en premier, la benzyloxycyanopyridine (**BCP**) à partir de la bromocyanopyridine. Ensuite, du dicyandiamide est ajouté au **BCP**, dans des conditions catalytiques basiques (KOH), sous reflux, dans du méthoxyéthanol, afin d'obtenir la benzyloxy-pyridinyl-[1,3,5]triazine-2,4-diamine (**BPT**). Cette étape est ensuite suivie du clivage du groupe benzyle dans une solution d'acide trifluoroacétique afin d'obtenir les composés **5-8**. Cependant, cette voie s'est révélée inefficace, à l'exception de l'étape i). Seuls les composés **1-4** ont pu être obtenus.

Face à ces limitations, une nouvelle stratégie de synthèse, plus simple, plus rapide et plus efficace, réduisant le nombre d'étapes nécessaires pour atteindre les composés **5-8** (la voie B, indiquée par une flèche pleine), a été développée. Elle repose sur l'utilisation directe de la bromocyanopyridine pour la formation des composés **1-4**, suivie d'un clivage étherique aboutissant à la formation des composés **5-8** avec des rendements quantitatifs. De plus, à chaque étape de la synthèse, la purification se limite à un simple lavage des produits obtenus avec de l'eau, simplifiant considérablement le processus.

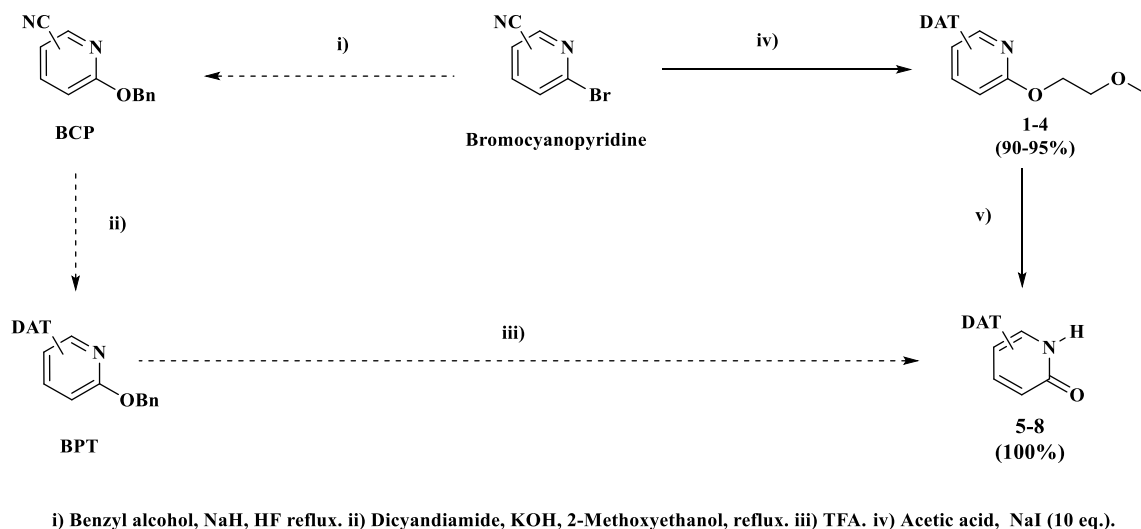


Figure 6.4 Les voies synthétiques proposées : A (i-iii) et B (iv et v) pour préparer les composés **1-8**.

6.3.2 Caractérisation des composés 1-8

Les composés **1-4** et **5-8** ont été caractérisés par diverses techniques d'analyse. La spectrométrie de masse à haute résolution à ionisation électrospray (**ESI-HRMS**), révèle,

hydrogène. Malgré de nombreux essais, des cristaux de qualité SCXRD n'ont pas été obtenus pour les composés **6** et **8**. **Les spectres de rayons X sur poudre (PXRD)** des composés synthétisés **1-4** et **7** sont en accord avec leurs spectres simulés à partir des données SCXRD. Cela indique la pureté et l'homogénéité des composés synthétisés. (Fig. S19, Annexe-3).

6.3.3 Étude des liaisons hydrogène des composés 1-4

Les composés **1-4** sont formés d'une moitié 2-methoxyethoxypyridine-3-yl, flexible, substituée par un groupement DAT dans les positions « ortho, méta, para » par rapport à l'atome d'azote du cycle pyridine. Dans ce travail, l'auto-assemblage de ces molécules a été étudié en utilisant la diffraction de rayons X sur monocristal (SCXRD). Les chaînes polyéther, en raison de leur aptitude à adopter diverses configurations, confèrent une grande flexibilité structurelle aux molécules développées. Ils participent à de nombreux composés naturels démontrant des propriétés biologiques intéressantes.^{57, 58} Il est donc pertinent d'examiner leur rôle dans la formation d'architectures supramoléculaires, en analysant leurs interactions avec le groupement DAT *via* des liaisons hydrogène.

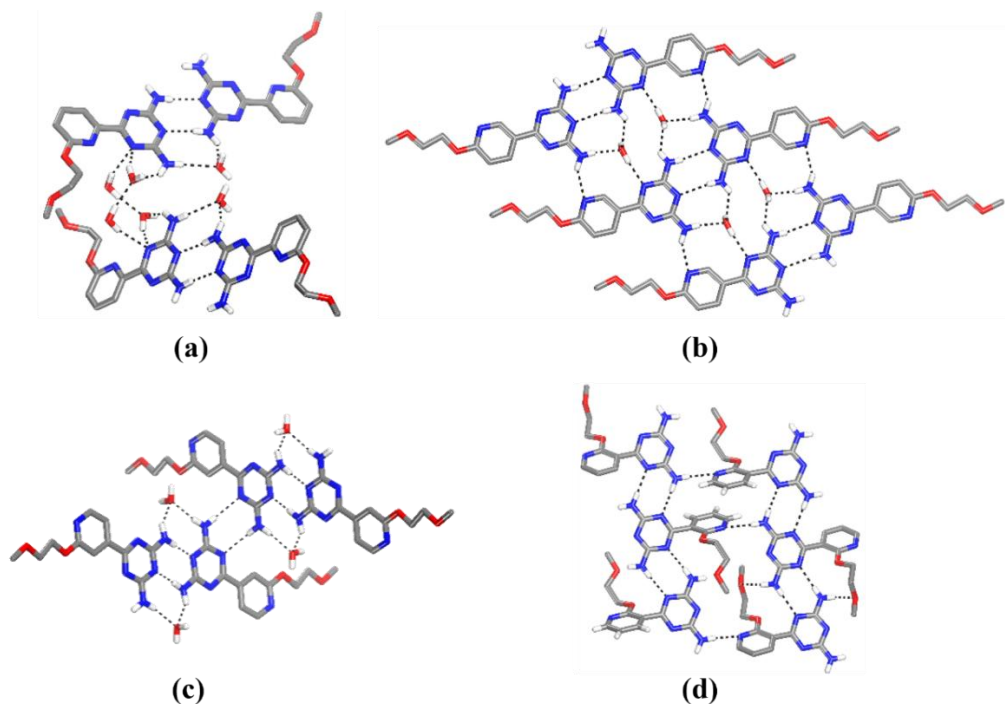


Figure 6.6 Vue des principales interactions de type liaison hydrogène dans les structures des composés **1-4**, respectivement. Les liaisons hydrogène sont représentées par des lignes en pointillés. Les atomes de carbone sont indiqués en gris, les atomes d'hydrogène en blanc, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'azote en bleu. Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone sont omis pour plus de clarté.

La cristallisation des composés **1-4** a été réalisée avec succès à partir d'une solution aqueuse sursaturée du composé respectif, refroidie progressivement. Le composé **1** cristallise dans un système monoclinique, groupe d'espace $C2/c$, avec une composition **1**•H₂O. La structure cristalline du composé **1** est présentée dans la **Figure 6.6**, a. Les détails sur les données cristallographiques sont récapitulés dans le **Tableau 6.1**. L'analyse structurale du composé **1** révèle que les deux cycles hétéroaromatiques sont presque coplanaires (avec un angle moyen de 6,81°). Les deux atomes d'oxygène de la chaîne polyéther adoptent une conformation *cis*. Les liaisons C–N endocycliques et exocycliques du groupe DAT ont des longueurs similaires (moyenne de 1,34 Å), ce qui indique qu'elles sont intermédiaires entre des liaisons simples et doubles. Les groupes DAT communiquent entre eux, face-à-face à travers des liaisons hydrogène N–H···N formant un motif de type **I** (**Figure 6.1**) avec une distance moyenne N···N = 2,963 Å, induisant la formation de dimers. Ces dimers sont empilés *via* des interactions π - π (distance 3,781 Å) formant des

couches adjacentes, connectées à travers des liaisons hydrogène $O_{\text{eau}}-H\cdots N_{\text{triazine}}$ et $O_{\text{eau}}-H\cdots O_{\text{ether}}$ impliquant des molécules d'eau pontantes, formant une structure tridimensionnelle (Fig. S21, Annexe-3).

Tableau 6.1 : Données cristallographiques et détails d'affinement des structures pour les composés 1-4

Compound	1	2	3	4
Formula	$C_{11}H_{14}N_6O_2 \cdot 2(H_2O)$	$C_{11}H_{14}N_6O_2 \cdot H_2O$	$2(C_{11}H_{14}N_6O_2) \cdot 3(H_2O)$	$C_{11}H_{14}N_6O_2$
FW	298.31	280.30	578.61	262.28
crystal system	monoclinic	triclinic	monoclinic	triclinic
space group	$C2/c$	$P\bar{1}$	$C2/c$	$P\bar{1}$
a (Å)	22.3831(5)	8.0907(5)	11.8893(1)	9.9556(4)
b (Å)	6.8419(2)	8.6941(5)	18.4452(2)	10.7657(4)
c (Å)	20.4027(5)	10.2522(7)	12.5023(1)	13.1905(5)
α (°)	90	72.622(3)	90	80.790(2)
β (°)	115.9807(14)	88.326(3)	93.4284(4)	76.962(2)
γ (°)	90	68.746(3)	90	63.772(2)
V (Å ³)	2808.77(13)	638.89(7)	2736.85(4)	1232.30(9)
Z	8	2	4	4
λ (Å) / Radiation	1.54178 / Cu K α	1.54178 / Cu K α	1.54178 / Cu K α	1.54178 / Cu K α
F(000)	1264	296	1224	552
ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.411	1.457	1.404	1.414
T (K)	100	100	100	100
μ (mm ⁻¹)	0.927	0.923	0.907	0.858
measured reflns	48198	12441	32901	30916
independent reflns	2729	2444	2666	4722
Rint	0.0249	0.0270	0.0191	0.0413
Rsigma	0.0101	0.0199	0.0113	0.0252
observed reflns, I > 2 σ (I)	2601	2124	2607	4239
R ₁ , I > 2 σ (I)	0.0337	0.0437	0.0374	0.0416
R ₁ , all data	0.0351	0.0509	0.0381	0.0451
ωR_2 , I > 2 σ (I)	0.0899	0.1178	0.0987	0.1217
ωR_2 , all data	0.0916	0.1256	0.0998	0.1259
GoF	1.035	1.051	1.070	1.068

Dans le composé **2**, le groupement DAT change de position par rapport au composé **1**. Le composé **2** cristallise dans un système triclinique $P\bar{1}$, avec une composition $2 \cdot H_2O$ (**Figure 6.6**, b). Les détails sur les données cristallographiques sont présentés dans le **Tableau 6.1**. Les deux cycles aromatiques de la structure sont quasiment coplanaires (angle moyen de 9,28°). La chaîne polyéther dans ce cas est entièrement étendue et ses deux atomes d'oxygène adoptent une conformation *trans* (contrairement au composé **1**, *cis*). Chaque groupe DAT du composé **2** participe à deux liaisons hydrogène N–H \cdots N,

établissant un motif de type I (**Figure 6.1**), avec une distance moyenne N...N de 3,052 Å, conduisant à la formation de dimères (**Figure 6.6, b**). Les dimères adjacents sont reliés par des liaisons hydrogène entre l'atome d'azote de pyridine et le groupe NH₂ du DAT comme suit : N–H...N_{py} (distance moyenne N...N = 3,080 Å). Une structure en ruban est ainsi formée par des groupes DAT connectés face-à-face à partir de deux molécules différentes et renforcée par des liaisons hydrogène impliquant les molécules d'eau pontantes O–H...N_{triazine} et O–H...O_{ether}. De plus, des interactions π – π (3,544 Å) contribuent à générer la structure finale (Fig. S23, Annexe-3).

Les cristaux du composé **3** appartiennent au groupe d'espace monoclinique *C2/c* et ont la composition 2(**3**)•3H₂O. La structure du composé **3** est présentée dans la **Figure 6.6, c**) et les données cristallographiques supplémentaires sont fournies dans le **Tableau 6.1**. De façon similaire aux structures **1** et **2**, dans **3**, les deux cycles hétéroaromatiques sont presque coplanaires avec un angle de torsion de 1,86°. La chaîne polyéther adopte une conformation semblable à celle du **2**. Chaque groupe DAT forme un total de deux liaisons hydrogène N–H...N selon le motif I et deux autres selon le motif III, conduisant ainsi à la formation d'un ruban (distance moyenne N...N = 3,044 Å). En effet, les liaisons hydrogène établies par le groupe DAT selon le motif I sont renforcées par des liaisons hydrogène impliquant le pontage des molécules d'eau ainsi que les atomes d'hydrogène libres du groupe –NH₂. Les rubans sont reliés entre eux par des liaisons hydrogène créées par les molécules d'eau pontantes, les atomes d'azote des groupes pyridyles, ainsi que par des atomes d'oxygène externes de la chaîne polyéther, formant ainsi une structure tridimensionnelle (Fig. S25, Annexe-3). L'empilement des rubans est renforcé par des interactions π – π entre les cycles hétéroaromatiques (3,791 Å).

Les cristaux du composé **4** appartiennent au système triclinique, groupe d'espace *P1̄*. La structure du composé est illustrée dans la **Figure 6.6, d** et les données cristallographiques supplémentaires sont fournies dans le **Tableau 6.1**. Les composés **1-4** sont des isomères, mais le processus de cristallisation du **4**, dans les mêmes conditions, ne conduit pas à la formation de cristaux solvatés. Cela est dû à la position du groupe DAT dans la structure du composé **4**. Aussi, l'angle que forme la chaîne polyéther entre les deux plans des cycles hétéroaromatiques (46,30°) est plus grand dans **4** que celui déterminé pour les composés **1-3**. La chaîne polyéther du **4** adopte une conformation similaire à celle

de **1**. Dans la structure du composé **4**, chaque groupe DAT établit quatre liaisons hydrogène N–H···N selon le motif III (distance moyenne N···N = 2,972 Å), contribuant à la formation des chaînes composées de groupes DAT reliés côte à côte par des liaisons hydrogène tout au long d'un seul axe. (**Figure 6.6**, d). Ces chaînes sont aussi reliées par des liaisons hydrogène N–H···N_{py} entre les atomes d'azote des groupes pyridyles et l'atome d'hydrogène libre du groupe –NH₂, donnant ainsi naissance à une couche. La formation de couches est renforcée par le développement de liaisons hydrogène supplémentaires impliquant l'atome d'hydrogène libre du groupe –NH₂ et l'atome d'oxygène externe, ainsi que par l'interdigitation des chaînes polyéther. La structure finale est obtenue par empilement des couches (Fig. S27, Annexe-3).

L'ensemble des distances et des angles des liaisons hydrogène est résumé dans les (Tableaux S1-S4) pour **1-4**. Dans les mêmes conditions de cristallisation, la SCXRD révèle que les cristaux de **1-3** contiennent des molécules d'eau, tandis que la structure du **4** ne contient pas de solvant cocrystallisé. Les structures observées de **1-4** illustrent la tendance du groupe DAT à former des liaisons hydrogène prévisibles selon les motifs I–III. Dans tous les cas, l'empilement π – π des cycles hétéroaromatiques ainsi que les liaisons hydrogène impliquant les atomes d'oxygène des chaînes polyéther contribuent au renforcement des réseaux supramoléculaires. De plus, seule la structure du **4** présente une interdigitation des chaînes polyéther.

6.3.4 Étude des liaisons hydrogène des composés **5** et **7**

La déprotection des composés **1-4** conduit à la formation des composés **5-8**, formés par deux sites adhésifs cycliques (groupes PDO et DAT) via une liaison C–C. Les cristaux du composé **5** (6-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)-2(1H)-pyridinone) ont été obtenus par évaporation lente dans le méthanol. Ils appartiennent au groupe d'espace triclinique $P\bar{1}$ et ont la composition $5 \cdot \text{MeOH}$.

La **Figure 6.7** présente les principales liaisons hydrogène dans cette structure. Les molécules du ligand se sont agglomérées par des liaisons hydrogène développées entre les groupements DAT selon le motif I (distance moyenne N–H···N = 2,980 Å) formant des dimères. Ces derniers sont reliés par un pontage entre l'atome d'oxygène du groupe pyridone et l'atome d'hydrogène libre du groupe –NH₂, conduisant à la formation de

feuilletés, puis de couches qui s'empilent pour donner l'épaisseur des cristaux (Fig. S28, Annexe-3). De plus, les liaisons hydrogène intramoléculaires entre l'atome d'hydrogène et l'atome d'azote le plus proche du cycle triazinyl stabilisent la conformation de la molécule 5. Le méthanol (MeOH) participe également à plusieurs liaisons hydrogène, reliant ainsi les molécules entre elles.

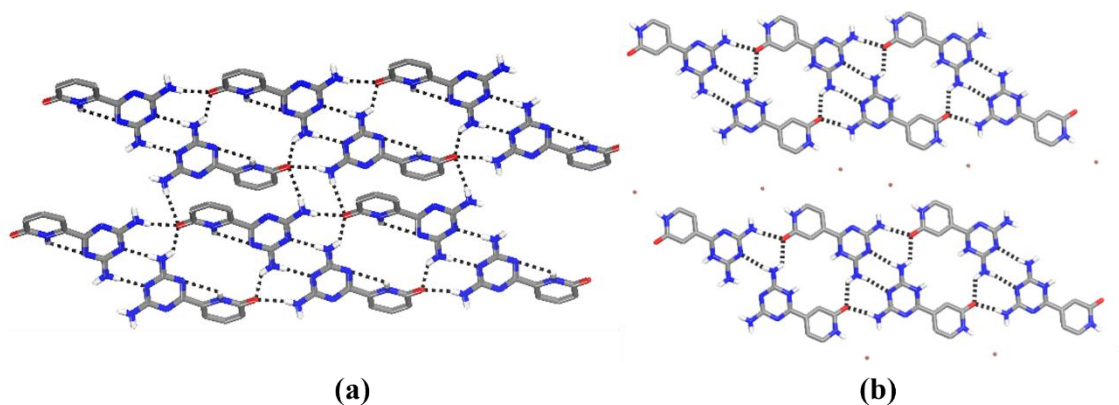


Figure 6.7 Vues des principales interactions de liaison hydrogène dans les structures du composé 5 (a) et du composé 7 (b). Les liaisons hydrogène sont représentées par des lignes en pointillés. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes d'azote en bleu et les atomes d'iode en brun. Par souci de clarté, les atomes d'hydrogène liés à des atomes de carbone sont omis.

Les cristaux du composé 7 ont été formés par refroidissement du mélange réactionnel à température ambiante. Ces cristaux appartiennent au groupe d'espace triclinique $P\bar{1}$ et constituent un sel de composition $(7\cdot\text{H})^+ \text{I}^-$. La **Figure 6.7, b** illustre les principales liaisons hydrogène dans la structure.

Dans cette structure, chaque molécule est protonée, formant ainsi une espèce cationique $(7\cdot\text{H})^+$. Ces cations $(7\cdot\text{H})^+$ s'associent par paires pour former un dimère, stabilisé par des liaisons hydrogène entre les groupes DAT selon le motif I (distance $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N} = 3,061 \text{ \AA}$).

Les dimères sont ensuite interconnectés par plusieurs liaisons hydrogène, impliquant l'atome d'oxygène du carbonyle du groupe pyridone et l'atome d'hydrogène libre du groupe $-\text{NH}_2$, aboutissant ainsi à la formation d'un ruban. L'ion iodure (I^-) se

situé à proximité du N–H du groupe pyridone, équilibrant la charge des espèces (7•H)⁺. La structure tridimensionnelle est obtenue grâce aux interactions π – π (3,796 Å) entre les cycles triazinyl et pyridone (Fig. S31, Annexe-3). Les isomères 5 et 7 développent des liaisons hydrogène similaires, impliquant l'auto-assemblage des groupes DAT et de l'atome d'oxygène de la pyridone avec l'atome d'hydrogène libre du groupe –NH₂. Le motif I caractéristique des liaisons hydrogène du groupe DAT est observé dans les deux composés, indiquant la fiabilité des interactions intermoléculaires développées. Cependant, aucune des structures ne présente les motifs typiques de liaison hydrogène IV et V du groupe pyridone. À la place, un motif de liaison hydrogène hétéroleptique est généré, impliquant l'atome d'oxygène du groupe pyridone et un atome d'hydrogène libre du groupe –NH₂ du DAT (voir **Tableau 6.2**).

Tableau 6.2 : Données cristallographiques des composés 5 & 7

Compound	5	7
Formula	C ₉ H ₈ N ₆ O • CH ₄ O	C ₈ H ₉ N ₆ O ⁺ • I ⁻
FW	236.25	280.30
crystal system	triclinic	triclinic
space group	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
a (Å)	8.1197(6)	7.8788(3)
b (Å)	8.3630(6)	8.8064(3)
c (Å)	8.3902(5)	8.8494(3)
α (deg)	94.326(5)	115.810(1)
β (deg)	99.044(5)	99.266(2)
γ (deg)	110.439(5)	97.192(2)
V (Å ³)	521.98(6)	520.20(3)
Z	2	2
λ (Å) / Radiation	1.54178 / Cu K α	1.54178 / Cu K α
F(000)	248	320
ρ_{calcd} (g cm ⁻³)	1.503	2.072
T (K)	100	100
μ (mm ⁻¹)	0.944	23.588
measured reflns	7245	19279
independent reflns	1972	2035
R _{int}	0.0456	0.0532
R σ	0.0431	0.0294
observed reflns I > 2 σ (I)	1544	1999
R ₁ , I > 2 σ (I)	0.0427	0.0426
R ₁ , all data	0.0555	0.0433
ω R ₂ , I > 2 σ (I)	0.1127	0.1200
ω R ₂ , all data	0.1227	0.1217
GoF	1.025	1.143

6.3.5 Analyse Hirshfeld

Afin de visualiser les interactions dans la structure cristalline moléculaire et de mieux comprendre les interactions de surface entre les molécules voisines dans les composés **1-4** ainsi que **5** et **7**, l'analyse de surface de Hirshfeld (HS) et les tracés d'empreintes digitales 2D générés avec le logiciel CrystalExplorer⁵⁹ ont été utilisés. La distance de contact normalisée (d_{norm}) a été cartographiée à l'aide de trois codes de couleur caractéristiques (blanc, bleu, rouge) comme illustré à la **Figure 6.8**. La distance a été calculée sur la base des molécules incluses et de leurs plus proches voisines. Les taches rouges et bleues représentent respectivement les contacts plus courts et plus longs, tandis que la couleur blanche représente les interactions de type van der Waals.

La distance d_e correspond à la distance de la surface au noyau externe le plus proche, tandis que d_i représente la distance de la surface au noyau interne le plus proche. Comme montré à la **Figure 6.8**, les taches rouges sur d_{norm} indiquent les interactions de contact les plus fortes ($\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}$) et ($\text{N}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{N}$) pour tous les cristaux. Les tracés d'empreintes digitales 2D de ces cristaux sont illustrés dans les (Fig. S32–S37, Annexe-3). Ils indiquent une forte contribution des interactions hydrogène à la surface totale de **HS**, tandis que les interactions $\text{C}\cdots\text{C}$ représentent le contact d'interaction le plus faible avec un pourcentage de **5,5%**, ce qui est négligeable.

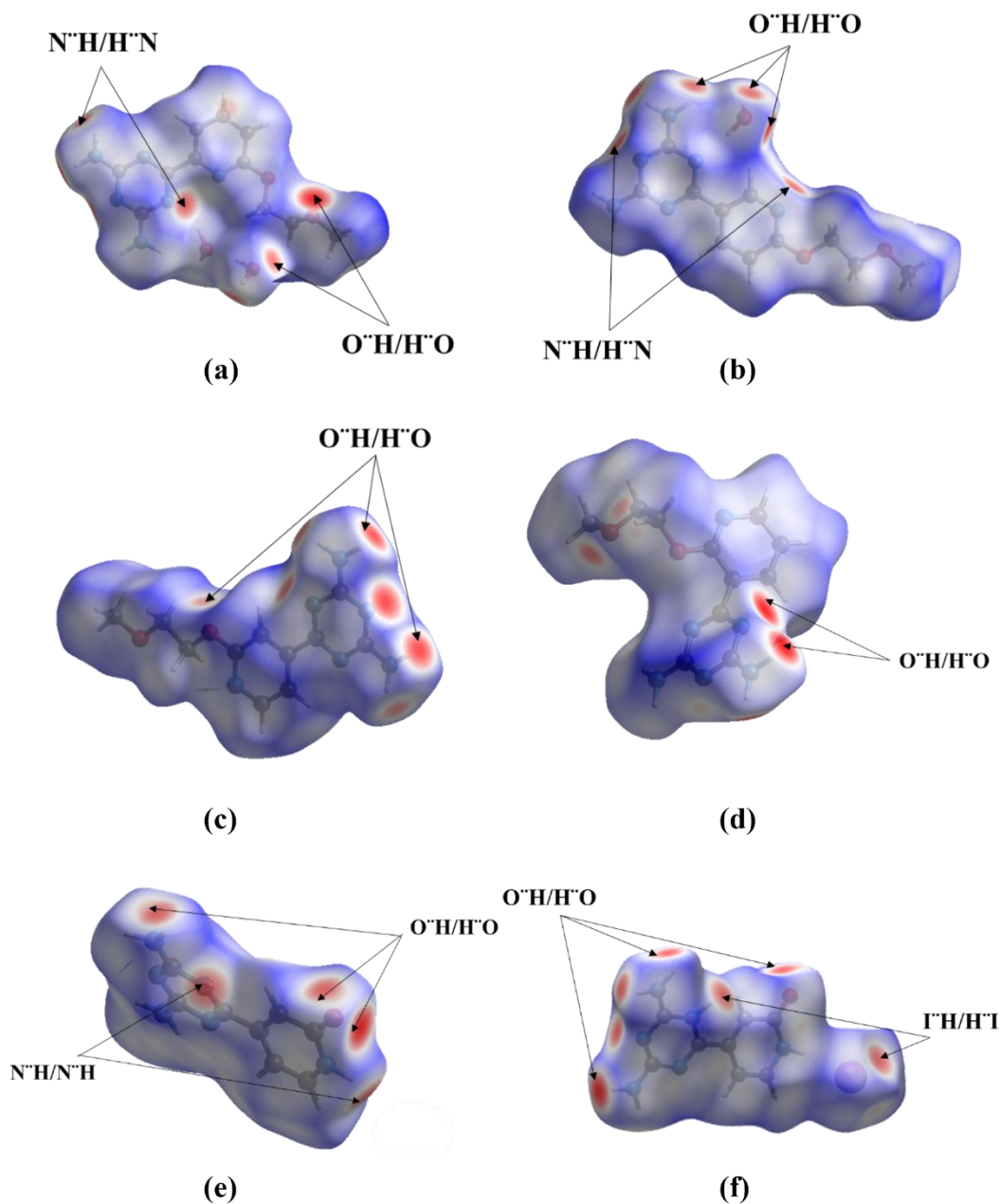


Figure 6.8 Vues des surfaces de Hirshfeld pour les cristaux des composés **1** (a); **2** (b); **3** (c); **4** (d); **5** (e) et **7** (f).

6.3.6 Propriétés thermiques

Le comportement thermique des composés **1–8** a été étudié à l'aide de l'analyse thermogravimétrique (TGA). Pour les composés **1** et **2**, la première perte de masse se produit à environ 75 °C, tandis que, pour le composé **3**, elle est à environ 80 °C. Ces

valeurs sont attribuées à la déshydratation des cristaux (Fig. S38, Annexe-3). Les pertes de poids correspondent respectivement à deux, une et trois molécules d'eau et elles sont en bon accord avec la formule chimique déterminée par SCXRD ($\mathbf{1}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\mathbf{2}\cdot \text{H}_2\text{O}$, et $2(\mathbf{3})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$). La deuxième étape, débutant à environ 236 °C, correspond à la décomposition de la structure organique. Pour le composé **4**, une seule étape est observée, correspondant à la décomposition de la structure organique à environ 225 °C, ce qui est également cohérent avec les données de SCXRD. Dans le cas du composé **5**, la première perte de masse est due à l'évaporation du méthanol contenu dans les cristaux (Fig. S39, Annexe-3). Étant donné que l'échantillon est hygroscopique, la deuxième étape peut être attribuée à la libération des molécules d'eau. La troisième étape correspond à la décomposition de la partie organique. Parmi les quatre isomères PDO–DAT, le composé **6** présente la plus grande stabilité thermique, avec une décomposition débutant à environ 350 °C (Fig. S39, Annexe-3). En revanche, le composé **7** se décompose beaucoup plus tôt, dès 250 °C. Enfin, pour le composé **8**, les étapes de décomposition sont moins distinctes par rapport aux autres isomères, avec un début de décomposition en dessous de 200 °C.

6.4 Conclusion

Quatre isomères de position, **1-4**, formés par trois unités organiques – DAT, pyridine et polyéther – différant les uns des autres par la position du groupe DAT, ont été synthétisés avec succès et avec de bons rendements, en utilisant une réaction simple en une seule étape (one-pot reaction). Cette méthode est très avantageuse, car elle ne nécessite pas d'étapes de purification complexes. Une simple filtration suivie d'un lavage des produits bruts à l'eau chaude est suffisante pour isoler les composés purs. Les cristaux de **1-4** ont été obtenus par évaporation lente de leurs solutions aqueuses sursaturées. Comme le montrent les analyses SCXRD de **1-4**, les différentes positions des groupes DAT conduisent à des associations moléculaires distinctes, formant des liaisons hydrogène avec des motifs bien définis I–III (**Figure 6.1**) et aboutissant ainsi à des structures solides variées.

Les chaînes polyéther adoptent des conformations similaires pour **1** et **4**, ainsi que pour **2** et **3**, ce qui influence l'organisation moléculaire globale. Ces chaînes polyéther,

combinées aux cycles hétéroaromatiques des composés **1-4**, favorisent la formation de structures organisées sous forme de chaînes, rubans, bandes et couches dans l'état solide. Pour les composés **2** et **4**, les atomes d'azote du groupe pyridyl participent aux liaisons hydrogène, renforçant ainsi le réseau supramoléculaire. Le clivage du groupe polyéther dans les composés **1-4** a conduit à la formation des composés **5-8**, qui sont constitués de pyridones et de groupes DAT connectés par des liaisons C–C. Les composés **5** et **7** ont pu être cristallisés, et leurs structures ont été élucidées par diffraction des rayons X sur monocristal (SCXRD), révélant ainsi l'agrégation du PDO et du DAT. Les données cristallographiques montrent que le motif caractéristique I (**Figure 6.1**) relatif aux liaisons hydrogène développées par le groupe DAT est observé dans les deux structures. Cependant, aucun des motifs typiques du PDO n'a été identifié. À la place, un motif hétérolétique de liaison hydrogène est apparu entre les deux sites réactifs, impliquant l'hydrogène libre du –NH₂ et l'atome d'oxygène du C=O. Les composés **1-4** présentent une stabilité thermique similaire, tandis que, pour les composés **5-8** des variations plus importantes ont été observées.

6.5 Partie expérimentale (voir aussi l'Annexe-3)

6.5.1 Matériels et méthodes

Dans le cadre de ce travail, plusieurs techniques analytiques ont été déployées pour caractériser les molécules obtenues. Les données cristallographiques ont été collectées par diffraction des rayons X sur monocristal (SCXRD), à l'aide d'un diffractomètre Bruker APEX2 équipé d'un rayonnement Cu K α provenant d'une source micro focale. Les structures ont été résolues à l'aide de SHELXT⁶⁰ et les atomes autres que l'hydrogène ont été affinés de manière anisotrope par minimisation des moindres carrés.⁶¹ Les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone (et aux atomes d'azote pour **7**) ont été affinés comme des atomes de circonscription, tandis que les atomes d'hydrogène liés à l'azote pour les composés **1-5** ont été localisés à partir de la carte de Fourier de la différence de densité électronique et affinés de manière isotrope. Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre (PXRD) ont été simulés à partir des fichiers CIF (crystallographic information file) issus des structures cristallines. Le calcul a été effectué à l'aide du logiciel

Mercury⁶² du Centre de données cristallographiques de Cambridge (CCDC). Les données cristallographiques des composés **1-5** et **7** ont été déposées dans la base de données du Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC) sous les numéros de référence CCDC 2169313, 2169309, 2169310, 2169312, 2169308 et 2169311, respectivement.

Une valeur unique du FWHM (Full Width at Half Maximum) pour les pics de diffraction a été ajustée pour obtenir une meilleure correspondance entre la résolution des diagrammes expérimentaux et calculés. Les spectres ATR-FTIR ont été collectés avec un spectromètre Nicolet iS10 Smart FT-IR dans la plage 600-4000 cm^{-1} . Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées à l'aide d'un STA6000 de Perkin Elmer. Les échantillons ont été placés dans des plateaux en Al_2O_3 et chauffés de 35 à 800 $^{\circ}\text{C}$ avec une vitesse de chauffage de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Les spectres RMN du ^1H et du ^{13}C ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AVANCE (400 MHz), utilisant le logiciel TopSpin 4.1.1. Les échantillons ont été dissouts dans DMSO-d_6 et les déplacements chimiques sont rapportés en ppm par rapport au TMS.

La spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS) a été effectuée par ionisation électrospray en mode positif (ESI^+), à l'aide d'un spectromètre LC-TOF Agilent, disponible au Centre régional de spectrométrie de masse de l'Université de Montréal.

6.5.2 Procédure de synthèse

Produits chimiques. Tous les réactifs de départ, les produits chimiques et les solvants utilisés au cours des réactions ont été achetés auprès de fournisseurs commerciaux et utilisés tels quels, sans purification supplémentaire, sauf indication contraire.

6.5.3 Procédure générale de synthèse des intermédiaires réactionnels (1-4)

La synthèse des intermédiaires réactionnels de type benzyloxy-pyridinyl-[1,3,5]triazine-2,4-diamine (BPT) (**1-4**) a été réalisée par la dissolution du réactif de départ de type bromo-pyridinecarbonitrile [(a) 6-bromo-2-pyridinecarbonitrile (1 équiv., 2.7 mmol); (b) 6-bromo-3-pyridinecarbonitrile (1 équiv., 2.7 mmol); (c) 2-bromopyridine-4-carbonitrile (1 équiv., 2.7 mmol); (d) 2-bromopyridine-3-carbonitrile (1 équiv., 2.7 mmol)] dans un solvant polaire, 2-méthoxyéthanol, (50 mL), sous agitation, suivie par

l'ajout du dicyandiamide (2 équiv., 5,5 mmol) et l'addition de 2 à 4 pellets d'hydroxyde de potassium (KOH), servant de base pour activer la réaction. Le mélange réactionnel a ensuite été chauffé sous reflux pendant 24 heures et refroidi à température ambiante, afin de permettre la formation des intermédiaires souhaités (composés **1-4**) sous forme de précipités blancs. Après filtration, la poudre blanche collectée a été lavée soigneusement avec de l'eau chaude pour obtenir le composé pur. La recristallisation des composés **1-4** a été effectuée en refroidissant lentement leurs solutions aqueuses saturées (~10 mg dans 35 mL).

2-(Éthoxyméthoxy)-6-diaminotriazinepyridine (1). Rendement : 41%; cristaux incolores; point de fusion : 156 °C; IR (ATR) : 3467, 3292, 3180, 2885, 2818, 1660, 1615, 1514, 1431, 1374, 1278, 1202, 1127, 1082, 1047, 987, 908, 869, 797, 621 cm^{-1} ; ^1H NMR (700 MHz, DMSO- d_6 , 50 °C) : δ 7.81–7.78 (m, 2H), 6.92 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 6.68 (s, 4H), 4.48 (t, $J = 4.5$, 2H), 3.69 (t, $J = 4.5$, 2H), 3.33 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) : δ 170.7, 167.0, 163.2, 153.3, 139.9, 117.3, 112.8, 70.8, 64.9, 58.6; HRMS (ESI) : calculé pour $[\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_2 + \text{H}]^+$ m/z 263.1251, trouvé 263.1248.

2-(Éthoxyméthoxy)-5-diaminotriazinepyridine (2). Rendement : 92%; cristaux incolores; point de fusion : 167 °C; IR (ATR) : 3463, 3321, 3189, 2936, 1625, 1575, 1457, 1438, 1414, 1398, 1344, 1309, 1127, 1079, 1056, 1018, 897, 813, 619 cm^{-1} ; ^1H NMR (700 MHz, DMSO- d_6 , 50 °C) : δ 8.97 (s, 1H), 8.41 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H), 6.89 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H), 6.65 (s, 4H), 4.46 (br, 2H), 3.69 (s, 2H), 3.32 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) : δ 169.1, 167.6, 165.4, 147.6, 138.8, 126.8, 110.7, 70.6, 65.5, 58.6; HRMS (ESI) : calculé pour $[\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_2 + \text{H}]^+$ m/z 263,1251, trouvé 263.1242.

2-(Éthoxyméthoxy)-4-diaminotriazinepyridine (3). Rendement : 85%; cristaux incolores; point de fusion : 203 °C; IR (ATR) : 3460, 3338, 3169, 2936, 2887, 1604, 1577, 1526, 1440, 1395, 1376, 1346, 1306, 1283,1260, 1197, 1115, 1094, 1047, 1021, 926, 817, 618 cm^{-1} ; ^1H NMR (700 MHz, DMSO- d_6 , 50 °C) : δ 8.26 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 7.67 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H), 7.50 (s, 1H), 6.91 (br, 4H), 4.41 (t, $J = 3.9$ Hz, 2H), 3.68 (t, $J = 3.9$ Hz, 2H), 3.31 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) : δ 168.9, 167.9, 164.3, 148.5, 147.7, 115.5, 109.2, 70.7,65.4, 58.7; HRMS (ESI) : calculé pour $[\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_2 + \text{H}]^+$ m/z 263,1251, trouvé 263.1243.

2-(Éthoxyméthoxy)-3-diaminotriazinepyridine (4). Rendement : 52%; cristaux incolores; point de fusion : 214 °C; IR (ATR) : 441, 3315, 3105, 2926, 1636, 1585, 1524, 1420, 1365, 1310, 1236, 1175, 1037, 929, 843, 814, 775 cm^{-1} ; ^1H NMR (700 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) : δ 8.20 (d, $J = 4.5$ Hz, 1H), 7.81 (d, $J = 7.2$ Hz, 1H), 7.04 (t, $J = 7.2$, 1H), 6.75 (br, 4H), 4.40 (t, $J = 4.5$ Hz, 2H), 3.63 (t, $J = 4.5$ Hz, 2H), 3.28 (s, 3H); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) : δ 171.7, 167.5, 160.5, 147.6, 139.4, 123.1, 117.0, 70.5, 65.6, 58.9; HRMS (ESI) : calculé pour $[\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_2 + \text{H}]^+$ m/z 263,1251, trouvé 263.1253.

6.5.4 Procédure générale de synthèse des produits finaux 5-8

L'intermédiaire obtenu [2-(éthoxyméthoxy)-6-diaminotriazinepyridine (1); 2-(éthoxyméthoxy)-5-diaminotriazinepyridine (2); 2-(éthoxyméthoxy)-4-diaminotriazinepyridine (3); 2-(éthoxyméthoxy)-3-diaminotriazinepyridine (4)] a été séché et ensuite ajoutés à une solution de NaI (10 équiv., 38 mmol) dissout dans de l'acide acétique (20 mL). Le mélange obtenu a été chauffé sous reflux pendant 24 heures et refroidi à température ambiante. Ce processus a conduit à la formation d'un précipité solide blanc au fond du ballon, correspondant au produit final (dans le cas de chacun des composés 5-8) (Figure 6.3). Le solide formé a été séparé par filtration et lavé successivement avec de l'acide acétique froid et avec de l'eau, afin d'éliminer les impuretés et d'obtenir le composé pur. Parmi la série d'isomères obtenus, seules deux structures ont pu être cristallisées: le composé 5, par recristallisation dans une solution sursaturée de méthanol, et le composé 7, par refroidissement lent à partir de sa solution réactionnelle.

6-(4,6-Diamino-[1,3,5]-triazin-2-yl)-1H-pyridin-2-one (5). Rendement : 93%; cristaux incolores; point de fusion : 260 °C; IR (ATR) : 3321, 3142, 1635, 1608, 1555, 1302, 1034, 789, 724, 702, 678 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) : δ 8.22 (ddd apparent, $J = 0.7, 0.8$ and 7.8 Hz, 2H), 7.96 (dd, $J = 0.7$ and 7.8 Hz, 1H), 7.89 (t, 1H), 7.78 (dd, $J = 0.7$ and 7.8 Hz, 1H), 7.63 (dd, $J = 0.7$ and 7.8 Hz, 1H), 6.91 (br, 8H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) : δ 169.3, 169.2, 168.1, 168.0, 156.8, 156.3, 141.5, 140.5, 139.3, 136.7, 130.1, 123.2, 123.0, 118.8; HRMS (ESI) : calculé pour $[\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O} + \text{H}]^+$ m/z 205.08324 trouvé 205.08271.

5-(4,6-Diamino-[1,3,5]-triazin-2-yl)-1H-pyridin-2-one (6). Rendement : 98%; point de fusion : 350 °C; IR (ATR) : 3316, 3207, 3137, 2927, 1674, 1633, 1608, 1554, 1534, 1434, 1348, 1300, 1121, 1033, 788, 723 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) : δ 11.96 (s, 1H), 8.22 (d, $J = 2.5\text{Hz}$, 1H), 8.12 (dd, $J = 2.5$ and 9.6 Hz), 6.86 (s, 4H), 6.40 (d, $J = 9.6\text{Hz}$, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) : δ 167.9, 166.6, 163.2, 139.6, 137.7, 119.9, 114.9; HRMS (ESI) : calculé pour $[\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O} + \text{H}]^+$ m/z 205.08324 trouvé 205.08248.

4-(4,6-Diamino-[1,3,5]-triazin-2-yl)-1H-pyridin-2-one (7). Rendement : 95%; cristaux incolores; point de fusion : 350 °C; IR (ATR) : 3393, 3197, 3050, 2935, 2828, 1687, 1609, 1581, 1536, 1452, 1415, 1355, 1213, 1137, 1022, 996, 859, 783, 683 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 50 °C) : δ 11.7 (s, 1H), 7.43 (d, $J = 6.8\text{ Hz}$, 1H), 7.12 (d, $J = 1.1\text{ Hz}$, 1H), 6.85 (br and dd chevauchement apparent, $J = 1.1$ and 6.8 Hz , 5H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) : δ 168.9, 167.7, 163.2, 149.4, 135.6, 119.1, 103.7; HRMS (ESI) : calculé pour $[\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O} + \text{H}]^+$ m/z 205.08324 trouvé 205.08303.

Diamino-[1,3,5]-triazin-2-yl)-1H-pyridin-2-one (8). Rendement : 80%; point de fusion : 300 °C; IR (ATR): 3342, 3040, 1687, 1633, 1559, 1533, 1463, 1442, 1305, 1216, 1149, 1066, 1041, 854, 773 cm^{-1} ; ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6 , 50 °C) : δ 8.69 (dd, $J = 1.95$ et 7.3 Hz , 1H), 8.47 (br, 4H), 8.08 (dd, $J = 1.95$ et 7.3 Hz , 1H), 6.75 (t, $7.3, J = \text{Hz}$, 1H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) : δ 163.0, 160.8, 145.4, 144.0, 115.1, 108.3; HRMS (ESI) : calculé pour $[\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_6\text{O} + \text{H}]^+$ m/z 205.08324 trouvé 205.08328.

6.6 Références

- (1) Abidi, A.; Fortin, E.; Larocque, K.; Essalhi, M.; Dissem, N.; Chartrand, D.; Maris, T.; Duong, A. Missing puzzle in crystal engineering: 2-pyridone and [1, 3, 5]-triazine-2, 4-diamine, the two most common cyclic hydrogen bonding sticky sites, in a single core. *CrystEngComm* **2023**, *25* (6), 1018-1028.
- (2) Du, Z.-Y.; Yu, Y.-Z.; Li, N.-F.; Xue, Y.-S.; Xu, L.-X.; Mei, H.; Xu, Y. Polyoxometalate-induced ‘cage-within-cage’ metal–organic frameworks with high efficiency towards CO₂ photoreduction. *Sustainable Energy & Fuels* **2021**, *5* (15), 3876-3883.
- (3) Zaworotko, M. J. Design and construction of coordination polymers. ACS Publications: 2010.
- (4) Desiraju, G. R. Crystal engineering: from molecule to crystal. *Journal of the American Chemical Society* **2013**, *135* (27), 9952-9967.
- (5) Offiler, C. A.; Cruz-Cabeza, A. J.; Davey, R. J.; Vetter, T. Crystal growth cell incorporating automated image analysis enabling measurement of facet specific crystal growth rates. *Crystal Growth & Design* **2021**, *22* (5), 2837-2848.
- (6) Desiraju, G. R. Crystal engineering: structure, property and beyond. International Union of Crystallography: 2017; Vol. 4, pp 710-711.
- (7) Akai, R.; Oka, K.; Nishida, R.; Tohnai, N. Systematic arrangement control of functional organic molecules. *CrystEngComm* **2022**, *24* (23), 4180-4186.
- (8) van Megen, M.; Frank, W.; Reiss, G. A detailed comparative structural study of the hydrogen bonded networks in solids, obtained by the reaction of 4, 4' -bipyridine and varied alkane- α , ω -diphosphonic acids. *CrystEngComm* **2016**, *18* (20), 3574-3584.
- (9) Cai, L.; Sun, Q.; Bao, M.; Ma, H.; Yuan, C.; Xu, W. Competition between hydrogen bonds and coordination bonds steered by the surface molecular coverage. *ACS nano* **2017**, *11* (4), 3727-3732.
- (10) Desiraju, G. R. The CH...O hydrogen bond in crystals: what is it? *Accounts of Chemical Research* **1991**, *24* (10), 290-296.
- (11) Bąk, A. Środowisko analiz masowych danych molekularnych–Molekularna i Strukturalna Bioinformatyczna Baza Danych (MoStBioDat).

- (12) Mohan, M.; Essalhi, M.; Zaye, S.; Rana, L. K.; Maris, T.; Duong, A. Hydrogen Bond Patterns of Dipyrindone and Bis (Hydroxypyridinium) Cations. *ACS omega* **2021**, *6* (51), 35649-35656.
- (13) Maly, K. E.; Gagnon, E.; Maris, T.; Wuest, J. D. Engineering hydrogen-bonded molecular crystals built from derivatives of hexaphenylbenzene and related compounds. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (14), 4306-4322.
- (14) Duong, A.; Maris, T.; Wuest, J. D. Structural similarity of hydrogen-bonded networks in crystals of isomeric pyridyl-substituted diaminotriazines. *Crystal growth & design* **2011**, *11* (1), 287-294.
- (15) Yang, Y.; Song, X.; Li, X.; Chen, Z.; Zhou, C.; Zhou, Q.; Chen, Y. Recent progress in biomimetic additive manufacturing technology: from materials to functional structures. *Advanced Materials* **2018**, *30* (36), 1706539.
- (16) Beijer, F. H.; Sijbesma, R. P.; Vekemans, J. A.; Meijer, E.; Kooijman, H.; Spek, A. L. Hydrogen-bonded complexes of diaminopyridines and diaminotriazines: Opposite effect of acylation on complex stabilities. *The Journal of organic chemistry* **1996**, *61* (18), 6371-6380.
- (17) Hosseini, M. W. Molecular tectonics: from simple tectons to complex molecular networks. *Accounts of chemical research* **2005**, *38* (4), 313-323.
- (18) Braga, D.; Grepioni, F. From molecule to molecular aggregation: clusters and crystals of clusters. *Accounts of chemical research* **1994**, *27* (2), 51-56.
- (19) Shaffer, C. C.; Oliver, A. G.; Smith, B. D. Co-crystals of tetrachloroauric acid and 1, 3, 5-(methylacetamide) benzene-based tectons: consistent trapping of high energy molecular conformation. *CrystEngComm* **2022**, *24* (21), 3879-3885.
- (20) Gerhardt, V.; Egert, E. Cocrystals of 6-chlorouracil and 6-chloro-3-methyluracil: Exploring their hydrogen-bond-based synthon motifs with several triazine and pyrimidine derivatives. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials* **2015**, *71* (2), 209-220.
- (21) Brunet, P.; Simard, M.; Wuest, J. D. Molecular tectonics. Porous hydrogen-bonded networks with unprecedented structural integrity. *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119* (11), 2737-2738.

- (22) Liang, H.; Li, G.; Zhang, L.; Wang, G.; Song, M.; Li, H.; Yuan, B. Scalable Synthetic Strategy for Unsymmetrical Trisubstituted s-Triazines. *Organic Letters* **2021**, *23* (15), 5821-5825.
- (23) Bolla, G.; Mittapalli, S.; Nangia, A. Modularity and three-dimensional isostructurality of novel synthons in sulfonamide–lactam cocrystals. *IUCrJ* **2015**, *2* (4), 389-401.
- (24) Duong, A.; Rajak, S.; Tremblay, A. A.; Maris, T.; Wuest, J. D. Molecular Organization in Crystals of Bis (diaminotriazinyl)-Substituted Derivatives of Benzene, Pyridine, and Pyrazine. *Crystal Growth & Design* **2018**, *19* (2), 1299-1307.
- (25) Manzano, B. R.; Jalón, F. A.; Soriano, M. L.; Rodríguez, A. M.; Hoz, A. d. I.; Sánchez-Migallón, A. Multiple hydrogen bonds in the self-assembly of aminotriazine and glutarimide. Decisive role of the triazine substituents. *Crystal Growth and Design* **2008**, *8* (5), 1585-1594.
- (26) Braga, D.; Grepioni, F.; Desiraju, G. R. Crystal engineering and organometallic architecture. *Chemical reviews* **1998**, *98* (4), 1375-1406.
- (27) Asadi, A.; Patrick, B. O.; Perrin, D. M. Janus-AT bases: Synthesis, self-assembly, and solid state structures. *The Journal of Organic Chemistry* **2007**, *72* (2), 466-475.
- (28) Boucher, E.; Simard, M.; Wuest, J. D. Use of hydrogen bonds to control molecular aggregation. Behavior of dipyrindones and pyridone-pyrimidones designed to form cyclic triplexes. *The Journal of Organic Chemistry* **1995**, *60* (5), 1408-1412.
- (29) Chiriac, L. F.; Iliş, M.; Circu, V. Luminescent lanthanides complexes with mesogenic pyridone ligands: Emission and liquid crystals properties. *Polyhedron* **2020**, *190*, 114748.
- (30) Rawson, J. M.; Winpenny, R. E. The coordination chemistry of 2-pyridone and its derivatives. *Coordination chemistry reviews* **1995**, *139*, 313-374.
- (31) Wojnarska, J.; Ostrowska, K.; Gryl, M.; Stadnicka, K. M. N-Tosyl-L-proline benzene hemisolvate: a rare example of a hydrogen-bonded carboxylic acid dimer with symmetrically disordered H atoms. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry* **2019**, *75* (9), 1228-1233.
- (32) Gailus, T.; Krah, H.; Kühnel, V.; Rupprecht, A.; Kaatze, U. Carboxylic acids in aqueous solutions: Hydrogen bonds, hydrophobic effects, concentration fluctuations, ionization, and catalysis. *The Journal of Chemical Physics* **2018**, *149* (24).

- (33) Olejnik, A.; Dec, B.; Goddard III, W. A.; Bogdanowicz, R. Hopping or tunneling? tailoring the electron transport mechanisms through hydrogen bonding geometry in the boron-doped diamond molecular junctions. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2022**, *13* (34), 7972-7979.
- (34) Cho, S.; Hwang, S. Y.; Oh, D. X.; Park, J. Recent progress in self-healing polymers and hydrogels based on reversible dynamic B–O bonds: boronic/boronate esters, borax, and benzoxaborole. *Journal of Materials Chemistry A* **2021**, *9* (26), 14630-14655.
- (35) Duong, A.; Dubois, M.-A.; Wuest, J. D. Two-dimensional molecular organization of pyridinecarboxylic acids adsorbed on graphite. *Langmuir* **2010**, *26* (23), 18089-18096.
- (36) Dragelj, J. L.; Janjić, G. V.; Veljković, D. Ž.; Zarić, S. D. Crystallographic and ab initio study of pyridine CH–O interactions: linearity of the interactions and influence of pyridine classical hydrogen bonds. *CrystEngComm* **2013**, *15* (48), 10481-10489.
- (37) Veloso, A. J.; Chow, A. M.; Dhar, D.; Tang, D. W.; Ganesh, H. V.; Mikhaylichenko, S.; Brown, I. R.; Kerman, K. Biological activity of sym-triazines with acetylcholine-like substitutions as multitarget modulators of Alzheimer's disease. *ACS Chemical Neuroscience* **2013**, *4* (6), 924-929.
- (38) Chou, P.-T.; Wei, C.-Y.; Hung, F.-T. Conjugated dual hydrogen bonds mediating 2-pyridone/2-hydroxypyridine tautomerism. *The Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101* (44), 9119-9126.
- (39) Dey, C.; Kundu, T.; Biswal, B. P.; Mallick, A.; Banerjee, R. Crystalline metal-organic frameworks (MOFs): synthesis, structure and function. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials* **2014**, *70* (1), 3-10.
- (40) Moragues-Bartolome, A. M.; Jones, W.; Cruz-Cabeza, A. J. Synthion preferences in cocrystals of cis-carboxamides: carboxylic acids. *CrystEngComm* **2012**, *14* (7), 2552-2559.
- (41) Zhang, Q.; Lu, L.; Dai, W.; Mei, X. Polymorphism and isomorphism of Huperzine A solvates: structure, properties and form transformation. *CrystEngComm* **2014**, *16* (10), 1919-1926.
- (42) Crespi, A. n. F.; Vega, D.; Chattah, A. K.; Monti, G. A.; Buldain, G. Y.; L zaro-Martínez, J. M. gem-Diol and hemiacetal forms in formylpyridine and vitamin-B6-related

compounds: solid-state NMR and single-crystal X-ray diffraction studies. *The Journal of Physical Chemistry A* **2016**, *120* (39), 7778-7785.

(43) Cotton, F. A.; Falvello, L. R.; Han, S.; Wang, W. Preparation, Structures, and Spectra of Tetrakis (6-fluoro-2-oxypyridine) dichromium,-dimolybdenum, and-ditungsten: A Series of Polar Quadruple Bonds. *Inorganic Chemistry* **1983**, *22* (26), 4106-4112.

(44) Simard, M.; Su, D.; Wuest, J. D. Use of hydrogen bonds to control molecular aggregation. Self-assembly of three-dimensional networks with large chambers. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113* (12), 4696-4698.

(45) Heinz, T.; Rudkevich, D. M.; Rebek, J., Julius. Molecular recognition within a self - assembled cylindrical host. *Angewandte Chemie International Edition* **1999**, *38* (8), 1136-1139.

(46) Blake, A. J.; Gould, R. O.; Grant, C. M.; Milne, P. E.; Winpenny, R. E. Use of a hexanuclear copper complex as a ligand transfer agent: crystal structures of hexakis (6-methyl-2-pyridone) iron (III) nitrate and tetrakis (6-methyl-2-pyridone) bis (nitrate) cobalt (II). *Polyhedron* **1994**, *13* (2), 187-191.

(47) Blake, A. J.; Gould, R. O.; Rawson, J. M.; Winpenny, R. E. Novel monomeric and dimeric copper (II) pyridone complexes containing the 2, 2' -bipyridyl ligand. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **1994**, (13), 2005-2010.

(48) Mohan, M.; Maris, T.; Duong, A. Building coordination polymers using dipyrindone ligands. *CrystEngComm* **2020**, *22* (3), 441-447.

(49) Rajak, S.; Chair, K.; Rana, L. K.; Kaur, P.; Maris, T.; Duong, A. Amidine/Amidinate Cobalt Complexes: One-Pot Synthesis, Mechanism, and Photocatalytic Application for Hydrogen Production. *Inorganic Chemistry* **2020**, *59* (20), 14910-14919.

(50) Rajak, S.; Vu, N.-N.; Kaur, P.; Duong, A.; Nguyen-Tri, P. Recent progress on the design and development of diaminotriazine based molecular catalysts for light-driven hydrogen production. *Coordination Chemistry Reviews* **2022**, *456*, 214375.

(51) Rajak, S.; Schott, O.; Kaur, P.; Maris, T.; Hanan, G. S.; Duong, A. Synthesis, crystal structure, characterization of pyrazine diaminotriazine based complexes and their systematic comparative study with pyridyl diaminotriazine based complexes for light-driven hydrogen production. *Polyhedron* **2020**, *180*, 114412.

- (52) Manna, B.; Mukherjee, S.; Desai, A. V.; Sharma, S.; Krishna, R.; Ghosh, S. K. A π -electron deficient diaminotriazine functionalized MOF for selective sorption of benzene over cyclohexane. *Chemical Communications* **2015**, *51* (84), 15386-15389.
- (53) Ovsyannikov, A.; Lang, M.; Ferlay, S.; Solovieva, S.; Antipin, I.; Konovalov, A.; Kyritsakas, N.; Hosseini, M. W. Molecular tectonics: tetracarboxythiacalix [4] arene derivatives as tectons for the formation of hydrogen-bonded networks. *CrystEngComm* **2016**, *18* (44), 8622-8630.
- (54) Cruz-Cabeza, A. J.; Sadiq, G.; Vetter, T.; Black, S. Professor Roger Davey: Master of All Crystal Trades. ACS Publications: 2022; Vol. 22, pp 3565-3574.
- (55) Allu, S.; Bolla, G.; Tothadi, S.; Nangia, A. Supramolecular synthons in bumetanide cocrystals and ternary products. *Crystal Growth & Design* **2017**, *17* (8), 4225-4236.
- (56) Bedeković, N.; Fotović, L.; Stilinović, V.; Cinčić, D. Conservation of the Hydrogen-Bonded Pyridone Homosynthon in Halogen-Bonded Cocrystals. *Crystal growth & design* **2022**, *22* (2), 987-992.
- (57) Dembitsky, V. M. Natural polyether ionophores and their pharmacological profile. *Marine Drugs* **2022**, *20* (5), 292.
- (58) Rutkowski, J.; Brzezinski, B. Structures and properties of naturally occurring polyether antibiotics. *BioMed research international* **2013**, *2013* (1), 162513.
- (59) Suda, S.; Tateno, A.; Nakane, D.; Akitsu, T. Hirshfeld Surface Analysis for Investigation of Intermolecular Interaction of Molecular Crystals. *International Journal of Organic Chemistry* **2023**, *13* (2), 57-85.
- (60) Dowarah, J.; Patel, D.; Marak, B. N.; Yadav, U. C. S.; Shah, P. K.; Shukla, P. K.; Singh, V. P. Green synthesis, structural analysis and anticancer activity of dihydropyrimidinone derivatives. *RSC advances* **2021**, *11* (57), 35737-35753.
- (61) Sheldrick, G. Acta Crystallogr., Sect. A. *Struct. Chem.* **2015**, *71*, 3.
- (62) Macrae, C. F.; Edgington, P. R.; McCabe, P.; Pidcock, E.; Shields, G. P.; Taylor, R.; Towler, M.; Streek, J. Mercury: visualization and analysis of crystal structures. *Journal of applied crystallography* **2006**, *39* (3), 453-457.

Chapitre 7

Conclusion & Perspectives

CHAPITRE 7 : CONCLUSION & PERSPECTIVES

7.1 Conclusion

Face aux défis environnementaux actuels, il est essentiel de développer des stratégies visant à réduire les émissions de gaz à effet de serre, notamment par le recours aux énergies renouvelables. Dans ce contexte, les polymères de coordination unidimensionnels, bidimensionnels et tridimensionnels suscitent un intérêt croissant. Ces matériaux hybrides, formés par l'assemblage d'un ligand organique et d'un cation métallique, combinent les propriétés structurales et physico-chimiques de leurs composantes, leur conférant une grande stabilité, une forte modularité et une synthèse relativement simple. Grâce à ces caractéristiques, ils présentent un fort potentiel pour diverses applications, telles que l'adsorption des gaz, le stockage de l'énergie et la conversion photocatalytique du CO₂. La compréhension de la relation entre leur structure et leurs propriétés constitue ainsi un axe central pour la conception rationnelle de nouveaux polymères de coordination adaptés à des applications ciblées.

Sous cette optique, ce travail de thèse explore la possibilité de convertir le CO₂ en CO, qui sera par la suite recyclé en carburants de valeur ajoutée (CH₃OH, C₂H₅OH, HCO₂H, etc), sous irradiation solaire simulée et en utilisant les matériaux fonctionnels comme des catalyseurs.

L'utilisation de deux ligands linéaire, symétrique de type bis(pyridyl), « 1,2-di(4-pyridyl)éthylène (Bpe) et 4,4'-azopyridine (Az bpy) » dans cette thèse, par combinaison avec de cations métalliques du bloc *d* « Cobalt(II), Nickel(II), Cuivre(II), Zinc(II) » nous a permis de concevoir 5 nouveaux polymères de coordination, « CoBpe, NiBpe, CuBpe, CoAz bpy & ZnAz bpy », cristallisant dans des systèmes cristallins différents (monoclinique, triclinique), et adoptant des topologies attrayantes (3D *ladder structure*, 3D *log cabine*, 1D *en chaines*, etc.).

Le chapitre 2 décrit en détail les ligands pyridyles, leurs modes de coordination possibles avec les cations métalliques, leurs propriétés structurales et électroniques, ainsi que leurs applications.

Le chapitre 4 présente la conception et la synthèse de trois nouveaux polymères de coordination, « CoBpe, NiBpe et CuBpe », obtenus par la coordination du ligand « 1,2-di(4-pyridyl)éthylène (Bpe) » avec les cations métalliques, « Co(II), Ni(II), Cu(II) », respectivement. Ils ont été caractérisés par diverses techniques analytiques (FTIR, SCXRD, PXRD, UV-vis, CHN, etc) ainsi que par des techniques photoélectrochimiques (LSV, EIS, Mott-Schottky, etc). Ces composés présentent des propriétés optiques et photoélectrochimiques attrayantes, soulignant leur nature semi-conductrice.

Lors de l'étude des propriétés optiques et photoélectrochimiques de ces polymères de coordination, trois paramètres essentiels doivent être examinés : l'énergie de bande interdite (energy band gap), la valeur de la plus basse orbitale moléculaire inoccupée (LUMO) et la valeur de la plus haute orbitale moléculaire occupée (HOMO). Ces valeurs doivent ensuite être comparées avec le potentiel de réduction de CO₂ en CO (-0.53 V vs NHE). Ces valeurs aident à déterminer l'efficacité de nos composés dans la capture et l'utilisation de la lumière afin d'induire la génération de paires électron/trou, responsables d'initier des réactions d'oxydoréduction et de la réduction de CO₂ en CO.

Ce travail constitue une étude comparative du rendement photocatalytique des trois polymères de coordination synthétisés vis-à-vis la réduction de CO₂ en CO. Cette étude a abouti à plusieurs conclusions clés : (a) la variation des cations métalliques, des contre-ions et des conditions de synthèse a abouti à l'obtention de deux polymères isostructuraux (CoBpe et NiBpe), adoptant la même topologie en grille carrée, empilé échelle 1D, interpénétré format des réseaux 3D ces deux polymères ont été synthétisés en suivant les mêmes conditions de synthèse : réaction solvothermal, solvant : MeOH, Température : 65°C, pendant 24 heures) et les même contre-ions (NO₃⁻), tandis que pour le polymère de coordination à base de cuivre (CuBpe), les conditions de synthèse ont été changées (réaction solvothermal, solvant : DMF/MeOH, (5:2), Temperature : 85°C, 24 heures), pareille pour le contre-ion (ClO₄⁻). Ce dernier cristallise dans un système cristallin différent triclinique et adopte une topologie en chaînes linéaires 1D, cet agencement se répète à l'infini, générant des couches bidimensionnelles (2D) alternées. (b) La variation des cations métalliques, des conditions de synthèse et des contre-ions a conduit à l'obtention de structures cristallines différentes avec des propriétés photochimiques variées et, par conséquent, des propriétés photocatalytiques différentes. (c) CoBpe

démontre un rendement photocatalytique compétitif comparé à CuBpe et NiBpe. Avec $287 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ après 4 heures et $410 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ après 8 heures d'irradiation solaire simulée. Les polymères de coordination et MOFs à base de Cobalt sont très connus pour leurs propriétés photocatalytiques intéressantes vis-à-vis la réduction de CO_2 .

Suivant la même thématique, le chapitre 5 présente le protocole de synthèse de deux polymères de coordination « CoAz bpy et ZnAz bpy », obtenus en utilisant un ligand organique différent de celui utilisé dans le chapitre 5, « 4,4'-azopyridine (Az bpy) », qui se distingue par son groupe « diazo », favorable au développement de liaisons hydrogène et de liaisons π - π .

Ce travail constitue aussi une étude comparative des propriétés structurales et photocatalytiques de ces deux composés. Ils ont été caractérisés par diverses techniques analytiques (FTIR, SCXRD, PXRD, UV-vis, CHN, etc) ainsi que photoélectrochimiques (LSV, EIS, Mott-Schottky, etc). Leurs propriétés photochimiques et semiconductrices ont été investiguées, ainsi que leurs potentiels photocatalytique vis-à-vis la réduction de CO_2 en CO. Cette étude a abouti à plusieurs conclusions aussi, (a) les deux composés ont été synthétisés dans les mêmes conditions expérimentales, suivant une réaction d'évaporation lente à température ambiante, en utilisant les mêmes solvants (éthanol/acétone, 1:1). Ces deux composés sont isostructuraux et cristallisent dans le même système cristallin monoclinique et forment des chaînes linéaires 1D alterné en feuillets bidimensionnels, ces feuillets sont interconnectés par des liaisons hydrogènes formant une structure tridimensionnelle de type « *log cabin* ». (b) Ces deux composés présentent des propriétés photochimiques intéressantes, et par conséquent, des propriétés photocatalytiques vis-à-vis la réduction de CO_2 en CO. CoAz bpy atteint un taux de production de CO élevé ($310 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ après 4 heures, et $705 \mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$ après 8 heures d'irradiation continue avec une source de lumière solaire simulée), et une sélectivité de 89%. Ces résultats sont supérieurs à ceux obtenus pour ZnAz bpy. Cela démontre l'efficacité des polymères de coordination à base de cobalt dans la réduction photocatalytique de CO_2 en CO.

Dans la perspective de développer et de caractériser de nouveaux polymères de coordination aux propriétés innovantes, la synthèse de nouvelles molécules de ligands organiques constitue une étape essentielle. Dans le chapitre 6, une nouvelle série de quatre molécules de ligands, « DAT-PDO », isomères de position, a été développée suivant une

méthode de synthèse simple, rapide et efficace. Cette série résulte de l'assemblage d'un motif de type « pyridone » avec un motif « diaminotriazine ». Cette combinaison favorise la disponibilité des sites actifs, facilitant ainsi la coordination. Les interactions intermoléculaires (liaisons hydrogène, liaisons π - π) présentes au sein de la structure ont été mises en évidence. Cette étude a révélé la prédominance des liaisons hydrogène, essentielles à l'agrégation des molécules de ligands en réseaux organisés en couches (1 et 5), en bandes (2), en rubans (3 et 7) et en chaînes (4). Cette agrégation aboutit à la formation de structures solides variées.

En résumé, cette thèse comporte trois chapitres essentiels, dont deux portent sur la synthèse et la caractérisation des polymères de coordination, non poreux à partir de ligands bis(pyridyl) et en utilisant des cations métalliques du bloc *d*. Les ligands pyridyl présentent des propriétés électroniques et optiques intéressantes et, combinés aux cations métalliques, ils servent de catalyseurs dans des réactions photocatalytiques pour la réduction de CO₂ en CO sous irradiation solaire simulée, avec une sélectivité élevée. Le monoxyde de carbone (CO) constitue le précurseur clé de la production de certains hydrocarbures C₂, (les alcanes, les alcènes, les alcynes, etc.), notamment par des réactions catalytiques comme la réaction de Fischer-Tropsch ou la réduction catalytique du CO₂.

Un chapitre porte sur la synthèse et la caractérisation d'une nouvelle série de ligands organiques, qui a pour but le développement de nouveaux polymères de coordination à propriétés innovantes.

Ces travaux visent à réduire l'empreinte carbone dans l'atmosphère, non seulement par les méthodes de capture et de stockage habituelles en utilisant des matériaux poreux, mais aussi par sa conversion en hydrocarbures à valeur ajoutée, de manière écologique et économique en utilisant des matériaux fonctionnels, synthétisés de manière relativement simple et avec un coût réduit. Elle permet ainsi de recycler le CO₂ atmosphérique et de créer de nouvelles sources d'énergie.

7.2 Perspectives

Ces travaux de thèse ont été réalisés dans le but de développer des matériaux fonctionnels présentant des propriétés structurales, thermiques, optiques et photoélectrochimiques attrayantes. Ces propriétés visent à faciliter leur utilisation dans

des réactions photocatalytiques destinées à la réduction de CO₂ en CO. Cette approche ne se limite pas seulement à diminuer la concentration de CO₂ dans l'atmosphère, mais aussi à le convertir en produits à valeur ajoutée. Les polymères de coordination élaborés au cours de cette thèse ont démontré une efficacité notable en tant que catalyseurs pour la réduction de CO₂ en CO avec des performances photocatalytiques compétitives.

Comme perspectives, nous envisageons d'améliorer les performances de ces matériaux en agissant sur plusieurs paramètres clés :

(a) Explorer d'autres types de photosensibilisateurs, tels que les complexes Metalloporphyrin, les complexes Cyclometalated Ir, les complexes [Ru(diimine)₃]²⁺, afin d'optimiser le transfert d'électrons et l'efficacité globale du système.

(b) Évaluer d'autres donneurs sacrificiels d'électrons, tels que le TEA, BIH, BNAH.

(c) Optimiser la composition et les proportions des solvants afin d'améliorer la cinétique de la réaction.

(c) Ajuster la longueur d'onde de la source lumineuse afin de maximiser l'absorption et le rendement quantique.

(d) Améliorer la séparation des charges en combinant les matériaux déjà développés avec d'autres systèmes plus performants, comme les MOFs, les COFs, le TiO₂, le charbon activé et les Z-heterojunctions, et améliorer les propriétés électroniques du système et prolonger la durée de vie des porteurs de charge photoexcités en surface.

Par ailleurs, nous prévoyons aussi d'élargir le champ d'application de ces matériaux et de les évaluer dans divers domaines, tels que la dégradation des colorants, la production d'hydrogène à partir de la photodissociation de l'eau, la catalyse photorédox et les dispositifs optoélectroniques, etc.

Enfin, pour tester leur applicabilité à l'échelle industrielle, des études portant sur la stabilité et la recyclabilité de ces catalyseurs seront menées. Les conditions expérimentales vont aussi être optimisées afin d'atteindre les conditions réelles et d'évaluer le rendement obtenu.

Annexe 1

Informations supplémentaires

Chapitre 4

ANNEXE-1

Information supplémentaire du Chapitre 4

MATÉRIELS

Produits chimiques. Le trans-1,2-bis(4-pyridyl)éthylène (Bpe), le nitrate de cobalt hexahydraté ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), le nitrate de nickel hexahydraté ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), le perchlorate de cuivre hexahydraté ($\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), le tris(2,2'-bipyridyl)dichlororuthénium(II) hexahydraté $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, l'acétonitrile (MeCN), le méthanol (CH_3OH) et la triéthanolamine (TEOA) ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich. Le gaz CO_2 d'une pureté de 99.99 % a été fourni par Praxair.

CARACTÉRISATION

1. Diffraction des rayons X sur monocristal (SCXRD)

Les données cristallographiques et les détails du raffinement des structures à l'état solide des composés : **CoBpe**, **NiBpe** et **CuBpe** sont présentés dans le **Tableau S1**. Les valeurs des longueurs de liaison, des angles de liaison et de la géométrie des liaisons hydrogène sont répertoriées dans les Tableaux S2 à S9.

Tableau S1 : Données cristallographiques et détails du raffinement de la structure pour CoBpe, NiBpe et CuBpe

Identification code	CoBpe	NiBpe	CuBpe
Empirical formula	C ₃₇ H ₃₄ Co ₂ N ₁₀ O ₁₃	C ₃₇ H ₃₄ N ₁₀ Ni ₂ O ₁₃	C ₁₀ H ₁₁ CuNO ₄
Formula weight	944.608	944.16	272.74
Temperature/K	100.00	150	150
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Triclinic
Space group	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P-1
a/Å	16.7702(2)	16.4935(4)	7.4818(4)
b/Å	14.7182(2)	14.9543(4)	8.4377(5)
c/Å	16.6433(2)	16.5573(4)	9.7327(6)
α/°	90	90	98.578(3)
β/°	93.4334(12)	93.8480(10)	111.346(2)
γ/°	90	90	104.415(2)
Volume/Å ³	4100.66(9)	4074.63(18)	534.31(5)
Z	4	4	2
ρ _{calc} /cm ³	1.530	1.539	1.695
μ/mm ⁻¹	0.886	5.480	11.050
F(000)	1940.4	1944.0	278.0
Crystal size/mm ³	0.2 × 0.15 × 0.1	0.185 × 0.15 × 0.09	0.099 × 0.056 × 0.03
Radiation	Mo Kα (λ = 0.71073)	Ga Kα (λ = 1.34139)	Ga Kα (λ = 1.34139)
2θ range for data collection/°	5.54 to 59.06	4.672 to 132.198	8.804 to 131.632
Index ranges	-21 ≤ h ≤ 20, -19 ≤ k ≤ 19, -21 ≤ l ≤ 22	-21 ≤ h ≤ 22, -20 ≤ k ≤ 18, -22 ≤ l ≤ 20	-10 ≤ h ≤ 9, -11 ≤ k ≤ 11, 0 ≤ l ≤ 13
Reflections collected	31081 9664	60624 10276	2596 2596
Independent reflections	[R _{int} = 0.0286, R _{sigma} = 0.0357]	[R _{int} = 0.0479, R _{sigma} = 0.0339]	[R _{int} = 0.0479, R _{sigma} = 0.0323]
Data/restraints/parameters	9664/0/699	10276/0/562	2596/176/230
Goodness-of-fit on F ²	1.062	1.024	1.056
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0333, wR ₂ = 0.0728	R ₁ = 0.0344, wR ₂ = 0.0824	R ₁ = 0.0319, wR ₂ = 0.0824
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0503, wR ₂ = 0.0826	R ₁ = 0.0456, wR ₂ = 0.0869	R ₁ = 0.0350, wR ₂ = 0.0838
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.67/-0.54	0.36/-0.44	0.31/-0.46

Tableau S2 : Longueurs de liaison (Å) observées pour CoBpe

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Co1	O1	2.0504(14)	C2	C4	1.382(3)
Co1	O2	2.2061(13)	C3	C5	1.392(3)
Co1	O3	2.1025(13)	C4	C5	1.396(3)
Co1	N1	2.1154(15)	C5	C17	1.466(2)
Co1	N4	2.1398(15)	C6	C16	1.377(3)
Co1	N5	2.1353(15)	C7	C8	1.472(2)
Co2	O5	2.1472(15)	C7	C17	1.334(3)
Co2	O6	2.2314(14)	C8	C9	1.395(3)
Co2	O8	2.0380(15)	C8	C10	1.394(3)
Co2	N2	2.1234(15)	C9	C12	1.387(3)
Co2	N6	2.1531(15)	C10	C11	1.379(3)
Co2	N7	2.1026(15)	C13	C14	1.382(3)
O1	C36	1.434(2)	C14	C15	1.392(3)
O2	N3	1.273(2)	C15	C16	1.394(3)
O3	N3	1.274(2)	C15	C241	1.461(3)
O4	N9	1.236(2)	C18	C21	1.378(3)
O5	N8	1.282(2)	C19	C20	1.380(3)
O6	N8	1.269(2)	C20	C22	1.400(2)
O7	N8	1.222(2)	C21	C22	1.395(2)
O8	N9	1.289(2)	C22	C23	1.465(2)
O9	N9	1.230(2)	C23	C24	1.336(3)
O10	N3	1.222(2)	C25	C28	1.380(3)
N1	C1	1.345(2)	C26	C27	1.381(3)
N1	C2	1.345(2)	C27	C29	1.395(3)
N2	C11	1.346(2)	C28	C29	1.395(3)
N2	C12	1.345(2)	C29	C30	1.467(3)
N4	C25	1.348(2)	C30	C31	1.331(3)
N4	C26	1.347(2)	C31	C32	1.468(3)
N5	C18	1.348(2)	C32	C33	1.395(3)
N5	C19	1.341(2)	C32	C34	1.393(3)
N6	C6	1.342(3)	C33	C502	1.376(3)
N6	C13	1.342(2)	C34	C462	1.374(3)
N7	C46	1.345(2)	O11	N10	1.283(2)
N7	C50	1.346(2)	O12	N10	1.233(2)
C1	C3	1.378(3)	O13	N10	1.245(2)

Code de symétrie : ¹1-X,1-Y,1-Z; 22-X,-Y,2-Z

Tableau S3 : Angles de liaison (°) observées pour CoBpe

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
O2	Co1	O1	98.54(5)	O6	N8	O5	116.15(16)
O3	Co1	O1	158.55(5)	O7	N8	O5	120.87(18)
O3	Co1	O2	60.18(5)	O7	N8	O6	122.97(17)
N1	Co1	O1	103.69(6)	O8	N9	O4	117.57(17)
N1	Co1	O2	157.73(6)	O9	N9	O4	123.90(18)
N1	Co1	O3	97.55(5)	O9	N9	O8	118.53(18)
N4	Co1	O1	90.68(6)	C3	C1	N1	123.30(18)
N4	Co1	O2	91.08(5)	C4	C2	N1	122.96(18)
N4	Co1	O3	92.38(6)	C5	C3	C1	119.74(18)
N4	Co1	N1	89.84(6)	C5	C4	C2	119.80(18)
N5	Co1	O1	88.54(6)	C4	C5	C3	117.01(17)
N5	Co1	O2	87.38(5)	C17	C5	C3	124.05(17)
N5	Co1	O3	87.74(6)	C17	C5	C4	118.92(17)
N5	Co1	N1	91.97(6)	C16	C6	N6	123.65(19)
N5	Co1	N4	178.15(6)	C17	C7	C8	122.82(18)
O6	Co2	O5	59.24(5)	C9	C8	C7	120.84(17)
O8	Co2	O5	171.09(5)	C10	C8	C7	121.88(17)
O8	Co2	O6	112.12(6)	C10	C8	C9	117.28(17)
N2	Co2	O5	100.49(6)	C12	C9	C8	119.55(18)
N2	Co2	O6	158.40(6)	C11	C10	C8	119.64(18)
N2	Co2	O8	87.73(6)	C10	C11	N2	123.33(18)
N6	Co2	O5	84.92(6)	C9	C12	N2	123.01(18)
N6	Co2	O6	84.38(6)	C14	C13	N6	123.07(18)
N6	Co2	O8	92.23(6)	C15	C14	C13	119.85(19)
N6	Co2	N2	86.52(6)	C16	C15	C14	116.99(18)
N7	Co2	O5	88.49(6)	C241	C15	C14	119.92(18)
N7	Co2	O6	90.28(6)	C241	C15	C16	123.10(17)
N7	Co2	O8	93.95(6)	C15	C16	C6	119.49(19)
N7	Co2	N2	96.97(6)	C7	C17	C5	124.85(18)
N7	Co2	N6	173.02(6)	C21	C18	N5	123.15(17)
C36	O1	Co1	121.24(14)	C20	C19	N5	123.36(17)
N3	O2	Co1	89.41(10)	C22	C20	C19	119.76(17)
N3	O3	Co1	94.14(11)	C22	C21	C18	119.98(17)
N8	O5	Co2	93.89(11)	C21	C22	C20	116.69(17)
N8	O6	Co2	90.36(10)	C23	C22	C20	120.21(16)
N9	O8	Co2	123.58(13)	C23	C22	C21	123.09(17)
C1	N1	Co1	124.87(12)	C24	C23	C22	124.33(18)
C2	N1	Co1	117.87(12)	C23	C24	C151	125.13(18)
C2	N1	C1	117.10(15)	C28	C25	N4	123.38(18)

C11	N2	Co2	119.57(12)	C27	C26	N4	123.07(18)
C12	N2	Co2	121.93(13)	C29	C27	C26	119.96(17)
C12	N2	C11	117.16(16)	C29	C28	C25	119.69(18)
O3	N3	O2	116.15(15)	C28	C29	C27	116.94(17)
O10	N3	O2	122.64(17)	C30	C29	C27	119.61(17)
O10	N3	O3	121.21(17)	C30	C29	C28	123.45(18)
C25	N4	Co1	126.04(12)	C31	C30	C29	124.74(18)
C26	N4	Co1	116.99(12)	C32	C31	C30	123.50(18)
C26	N4	C25	116.92(16)	C33	C32	C31	121.43(17)
C18	N5	Co1	121.12(12)	C34	C32	C31	121.66(17)
C19	N5	Co1	121.77(12)	C34	C32	C33	116.90(17)
C19	N5	C18	117.04(16)	C502	C33	C32	119.75(18)
C6	N6	Co2	120.50(13)	C462	C34	C32	119.80(18)
C13	N6	Co2	122.55(13)	C342	C46	N7	123.42(18)
C13	N6	C6	116.95(17)	C332	C50	N7	123.34(18)
C46	N7	Co2	120.84(12)	O12	N10	O11	119.06(17)
C50	N7	Co2	122.29(13)	O13	N10	O11	118.96(16)
C50	N7	C46	116.76(16)	O13	N10	O12	121.98(17)

Code de symétrie : ¹1-X,1-Y,1-Z; ²2-X,-Y,2-Z

Tableau S4 : Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °) dans la structure du **CoBpe**

D	H	A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A/°
O1	H35	O11	0.85(3)	1.76(3)	2.604(2)	173(3)

Tableau S5 : Longueurs de liaison (Å) observées pour **NiBpe**

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Ni1	O1	2.0262(14)	C2	C4	1.382(2)
Ni1	O2	2.1704(13)	C3	C5	1.393(2)
Ni1	O3	2.1179(14)	C4	C5	1.394(2)
Ni1	N1	2.0668(13)	C5	C7	1.471(2)
Ni1	N2	2.0716(14)	C6	C7	1.331(3)
Ni1	N9 ¹	2.0999(14)	C6	C9	1.466(2)
Ni2	O7	2.0789(13)	C8	C9	1.396(2)
Ni2	O8	2.1498(12)	C8	C11	1.379(2)
Ni2	O9	2.0482(12)	C9	C10	1.394(2)
Ni2	N5	2.0639(13)	C10	C12	1.381(2)
Ni2	N7	2.0879(13)	C14	C16	1.375(2)
Ni2	N10 ²	2.0970(14)	C15	C17	1.384(2)
O1	N3	1.278(2)	C16	C18	1.400(2)
O2	N4	1.275(2)	C17	C18	1.396(2)

O3	N4	1.2756(18)	C18	C19	1.463(2)
O4	N3	1.241(2)	C19	C20	1.334(2)
O5	N3	1.228(2)	C20	C21	1.467(2)
O6	N4	1.222(2)	C21	C22	1.389(3)
O7	N6	1.2763(17)	C21	C23	1.397(2)
O8	N6	1.278(2)	C22	C24	1.379(2)
O9	C13	1.428(2)	C23	C25	1.378(2)
O10	N6	1.218(2)	C26	C29	1.377(2)
N1	C1	1.347(2)	C27	C28	1.379(2)
N1	C2	1.342(2)	C28	C30	1.393(2)
N2	C26	1.338(2)	C29	C30	1.389(2)
N2	C27	1.348(2)	C30	C31	1.470(2)
N5	C11	1.346(2)	C31	C32	1.325(2)
N5	C12	1.342(2)	C32	C34	1.469(2)
N7	C14	1.343(2)	C33	C34	1.398(2)
N7	C15	1.3451(19)	C33	C36	1.376(2)
N9	C24	1.344(2)	C34	C35	1.395(2)
N9	C25	1.338(2)	C35	C37	1.382(2)
N10	C36	1.345(2)	O11	N8	1.242(2)
N10	C37	1.347(2)	O12	N8	1.231(2)
C1	C3	1.379(2)	O13	N8	1.2781(18)

Code de symétrie : ¹1-X,1-Y,1-Z; ²2-X,-Y,2-Z

Tableau S6 : Angles de liaison (°) observées pour NiBpe

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
O1	Ni1	O2	111.39(5)	C24	N9	Ni1 ¹	121.94(12)
O1	Ni1	O3	171.93(5)	C25	N9	Ni1 ¹	121.39(11)
O1	Ni1	N1	88.27(6)	C25	N9	C24	116.67(15)
O1	Ni1	N2	91.76(6)	C36	N10	Ni2 ²	117.50(11)
O1	Ni1	N9 ¹	92.25(6)	C36	N10	C37	116.74(14)
O3	Ni1	O2	60.55(5)	C37	N10	Ni2 ²	125.72(12)
N1	Ni1	O2	159.03(6)	N1	C1	C3	123.22(16)
N1	Ni1	O3	99.68(5)	N1	C2	C4	122.91(17)
N1	Ni1	N2	96.61(5)	C1	C3	C5	119.41(17)
N1	Ni1	N9 ¹	87.11(5)	C2	C4	C5	119.67(17)
N2	Ni1	O2	90.21(5)	C3	C5	C4	117.40(15)
N2	Ni1	O3	88.74(6)	C3	C5	C7	121.57(16)
N2	Ni1	N9 ¹	174.61(6)	C4	C5	C7	121.03(16)
N9 ¹	Ni1	O2	84.97(5)	C7	C6	C9	125.08(17)
N9 ¹	Ni1	O3	86.78(6)	C6	C7	C5	123.25(17)

O7	Ni2	O8	61.54(5)	C11	C8	C9	119.92(15)
O7	Ni2	N7	88.08(5)	C8	C9	C6	119.14(15)
O7	Ni2	N10 ²	92.35(5)	C10	C9	C6	123.78(16)
O9	Ni2	O7	159.79(5)	C10	C9	C8	117.06(14)
O9	Ni2	O8	98.33(5)	C12	C10	C9	119.50(16)
O9	Ni2	N5	103.34(5)	N5	C11	C8	122.72(16)
O9	Ni2	N7	88.80(5)	N5	C12	C10	123.22(15)
O9	Ni2	N10 ²	90.13(5)	N7	C14	C16	123.49(14)
N5	Ni2	O7	96.73(5)	N7	C15	C17	122.64(15)
N5	Ni2	O8	158.24(6)	C14	C16	C18	119.70(15)
N5	Ni2	N7	92.35(5)	C15	C17	C18	120.14(14)
N5	Ni2	N10 ²	89.52(5)	C16	C18	C19	123.01(15)
N7	Ni2	O8	86.06(5)	C17	C18	C16	116.68(14)
N7	Ni2	N10 ²	178.02(5)	C17	C18	C19	120.30(14)
N10 ²	Ni2	O8	92.44(5)	C20	C19	C18	124.42(15)
N3	O1	Ni1	124.70(13)	C19	C20	C21	125.14(16)
N4	O2	Ni1	90.45(9)	C22	C21	C20	119.98(15)
N4	O3	Ni1	92.83(11)	C22	C21	C23	117.08(16)
N6	O7	Ni2	92.72(10)	C23	C21	C20	122.94(17)
N6	O8	Ni2	89.46(9)	C24	C22	C21	119.79(17)
C13	O9	Ni2	120.83(11)	C25	C23	C21	119.20(17)
C1	N1	Ni1	119.69(11)	N9	C24	C22	123.33(17)
C2	N1	Ni1	121.69(12)	N9	C25	C23	123.92(16)
C2	N1	C1	117.34(14)	N2	C26	C29	123.61(15)
C26	N2	Ni1	121.35(11)	N2	C27	C28	123.13(16)
C26	N2	C27	116.75(14)	C27	C28	C30	119.82(15)
C27	N2	Ni1	121.73(11)	C26	C29	C30	119.81(15)
O4	N3	O1	117.69(18)	C28	C30	C31	121.34(15)
O5	N3	O1	118.61(19)	C29	C30	C28	116.87(15)
O5	N3	O4	123.70(18)	C29	C30	C31	121.76(15)
O2	N4	O3	115.95(15)	C32	C31	C30	123.71(15)
O6	N4	O2	122.58(16)	C31	C32	C34	124.76(15)
O6	N4	O3	121.46(18)	C36	C33	C34	120.00(16)
C11	N5	Ni2	117.62(11)	C33	C34	C32	119.51(16)
C12	N5	Ni2	124.86(11)	C35	C34	C32	123.83(15)
C12	N5	C11	117.44(13)	C35	C34	C33	116.66(15)
O7	N6	O8	115.84(14)	C37	C35	C34	119.82(16)
O10	N6	O7	121.23(16)	N10	C36	C33	123.40(15)
O10	N6	O8	122.92(15)	N10	C37	C35	123.34(16)
C14	N7	Ni2	121.02(10)	O11	N8	O13	119.07(15)
C14	N7	C15	117.32(13)	O12	N8	O11	121.81(16)
C15	N7	Ni2	121.58(11)	O12	N8	O13	119.11(16)

Code de symétrie : ¹1-X,1-Y,1-Z; ²2-X,-Y,2-Z

Tableau S7 : Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °) dans la structure du **NiBpe**

D	H	A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A/°
O9	H9	O13	0.84	1.78	2.6179(17)	171(1)

Tableau S8 : Longueurs de liaison (Å) observées pour **CuBpe**

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Cu1	Cu1 ¹	2.6182(5)	C9	O2A	1.260(9)
Cu1	O4A ¹	1.982(9)	C7	C8	1.501(3)
Cu1	O2B ¹	1.985(9)	C7	O3B	1.266(10)
Cu1	O3A	1.985(9)	C7	O4B	1.257(9)
Cu1	O1B	1.983(8)	C1B	C2B	1.375(16)
Cu1	N1B	2.16(2)	C5B	C4B	1.384(17)
Cu1	N1A	2.18(3)	C4B	C3B	1.402(8)
Cu1	O1A	1.986(9)	C2B	C3B	1.374(9)
Cu1	O2A ¹	1.981(9)	C3B	C6B	1.465(8)
Cu1	O3B	1.964(10)	C6B	C6B ²	1.328(9)
Cu1	O4B ¹	1.973(9)	C6A	C6A ²	1.325(11)
O4A	C7	1.275(10)	C6A	C3A	1.485(9)
O2B	C9	1.261(9)	C1A	N1A	1.339(11)
O3A	C7	1.263(10)	C1A	C2A	1.40(2)
O1B	C9	1.273(9)	N1A	C5A	1.336(12)
N1B	C1B	1.345(10)	C5A	C4A	1.388(18)
N1B	C5B	1.334(10)	C4A	C3A	1.404(9)
C9	C10	1.509(3)	C3A	C2A	1.354(9)
C9	O1A	1.266(9)			

Code de symétrie : ¹1-X,1-Y,1-Z; ²2-X,2-Y,-Z**Tableau S9** : Angles de liaison (°) observées pour **CuBpe**

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
O4A ¹	Cu1	O3A	166.1(5)	O2B	C9	O1B	125.5(7)
O4A ¹	Cu1	N1B	93.2(5)	O2B	C9	C10	116.7(6)
O4A ¹	Cu1	O1A	100.2(4)	O1B	C9	C10	117.8(5)
O2B ¹	Cu1	Cu1 ¹	83.9(3)	O1A	C9	C10	117.3(5)
O2B ¹	Cu1	N1A	93.8(7)	O2A	C9	C10	117.5(6)

O3A	Cu1	N1B	97.4(5)	O2A	C9	O1A	125.2(8)
O3A	Cu1	O1A	87.5(5)	O4A	C7	C8	116.1(6)
O1B	Cu1	Cu1 ¹	84.7(3)	O3A	C7	O4A	126.3(8)
O1B	Cu1	O2B ¹	164.8(4)	O3A	C7	C8	117.6(6)
O1B	Cu1	N1A	97.9(7)	O3B	C7	C8	117.5(6)
N1A	Cu1	Cu1 ¹	176.9(5)	O4B	C7	C8	118.7(6)
O1A	Cu1	N1B	97.1(7)	O4B	C7	O3B	123.8(8)
O2A ¹	Cu1	O3A	80.7(5)	N1B	C1B	C2B	124.2(11)
O2A ¹	Cu1	N1B	95.1(6)	N1B	C5B	C4B	123.2(11)
O2A ¹	Cu1	O1A	164.0(4)	C5B	C4B	C3B	119.8(7)
O3B	Cu1	Cu1 ¹	84.8(4)	C3B	C2B	C1B	119.7(7)
O3B	Cu1	O4A ¹	169.1(5)	C4B	C3B	C6B	118.6(7)
O3B	Cu1	O2B ¹	100.1(5)	C2B	C3B	C4B	116.7(6)
O3B	Cu1	O1B	88.8(5)	C2B	C3B	C6B	124.6(7)
O3B	Cu1	N1A	93.5(6)	C6B ²	C6B	C3B	126.5(7)
O3B	Cu1	O2A ¹	90.1(5)	C6A ²	C6A	C3A	126.7(7)
O3B	Cu1	O4B ¹	163.7(5)	N1A	C1A	C2A	121.5(13)
O4B ¹	Cu1	Cu1 ¹	82.8(3)	C1A	N1A	Cu1	118.3(13)
O4B ¹	Cu1	O4A ¹	10.0(6)	C5A	N1A	Cu1	123.5(13)
O4B ¹	Cu1	O2B ¹	89.2(4)	C5A	N1A	C1A	118.2(18)
O4B ¹	Cu1	O1B	79.5(4)	N1A	C5A	C4A	123.4(14)
O4B ¹	Cu1	N1A	99.3(5)	C5A	C4A	C3A	117.9(9)
O4B ¹	Cu1	O2A ¹	99.1(4)	C4A	C3A	C6A	121.5(8)
C7	O4A	Cu1 ¹	121.9(8)	C2A	C3A	C6A	119.9(8)
C9	O2B	Cu1 ¹	122.6(8)	C2A	C3A	C4A	118.6(7)
C7	O3A	Cu1	121.0(8)	C3A	C2A	C1A	120.3(8)
C9	O1B	Cu1	121.1(7)	C9	O1A	Cu1	121.3(7)
C1B	N1B	Cu1	124.3(11)	C9	O2A	Cu1 ¹	122.9(8)
C5B	N1B	Cu1	119.4(11)	C7	O3B	Cu1	122.3(9)
C5B	N1B	C1B	116.3(14)	C7	O4B	Cu1 ¹	123.6(8)

Code de symétrie : ¹1-X,1-Y,1-Z; ²2-X,2-Y,-Z

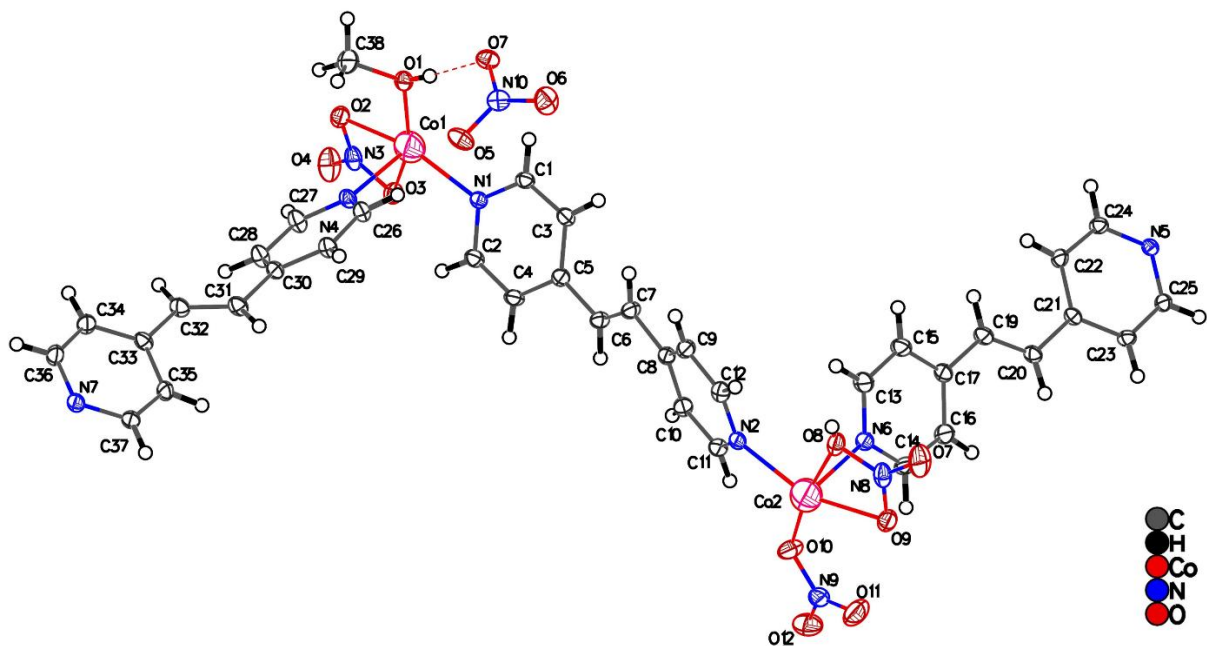


Fig. S1 : Structure cristallographique à l'état solide de **CoBpe** (vue ORTEP, ellipsoïdes au niveau de probabilité de 50%) avec atomes étiquetés.

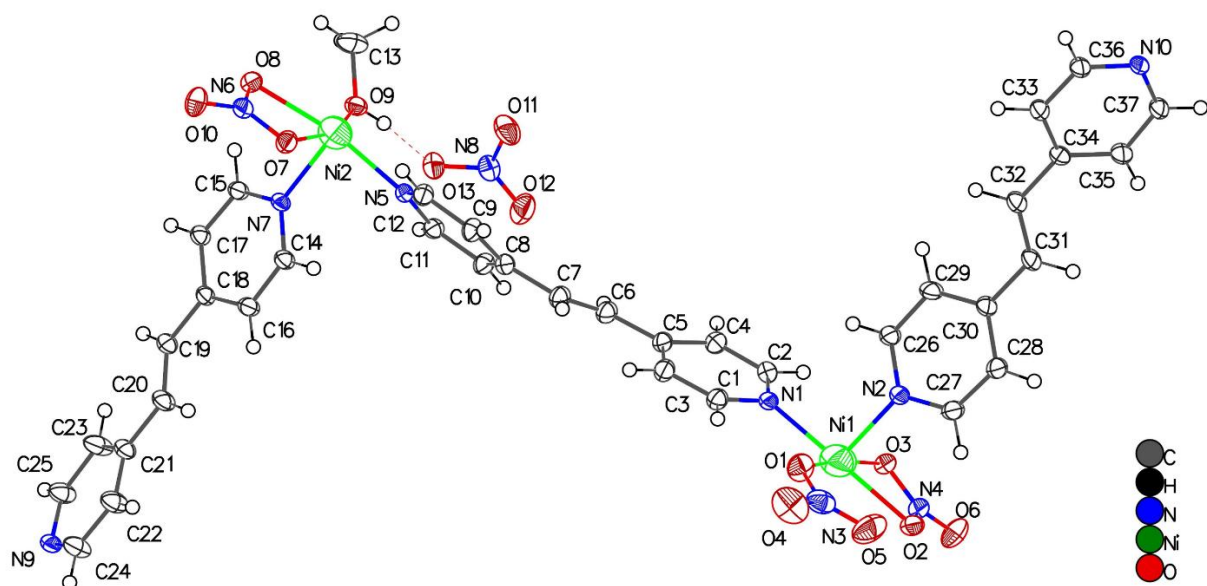


Fig. S2 : Structure cristallographique à l'état solide de **NiBpe** (vue ORTEP, ellipsoïdes au niveau de probabilité de 50%) avec atomes étiquetés.

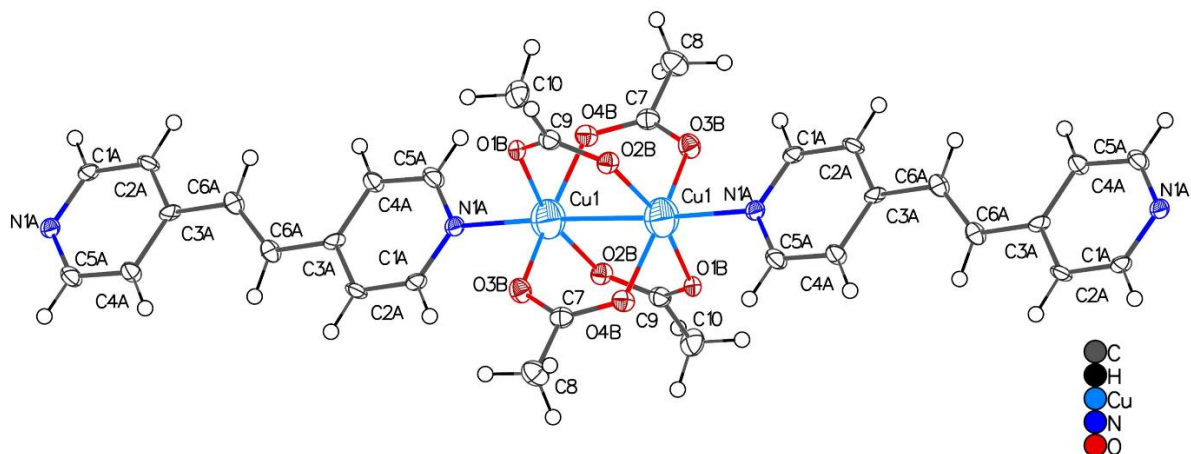


Fig. S3 : Structure cristallographique à l'état solide de **CuBpe** (vue ORTEP, ellipsoïdes au niveau de probabilité de 50%) avec atomes étiquetés.

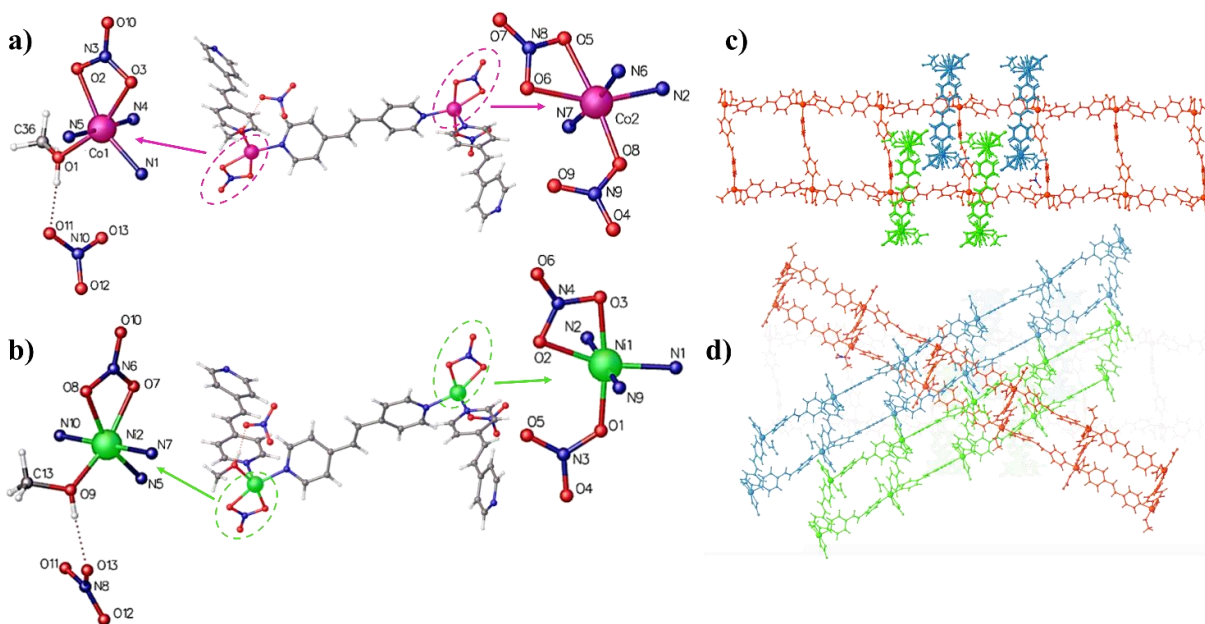


Fig. S4 : Structures des composés isostructuraux **CoBpe** et **NiBpe** à l'état solide : a) Unité asymétrique (au centre), environnement de coordination du cation Co(II) dans **CoBpe** (à gauche et à droite); b) Unité asymétrique (au centre), environnement de coordination du cation Ni(II) dans **NiBpe** (à gauche et à droite); c) Vue le long de l'axe a, montrant la structure en échelles interpénétrées : chaque grille carrée est interpénétrée avec deux autres carrés appartenant à deux autres échelles (vert et bleu), formant un réseau tridimensionnel (3D) global; d) Vue latérale de la structure en échelles 3D, mettant en évidence l'interpénétration des échelles.

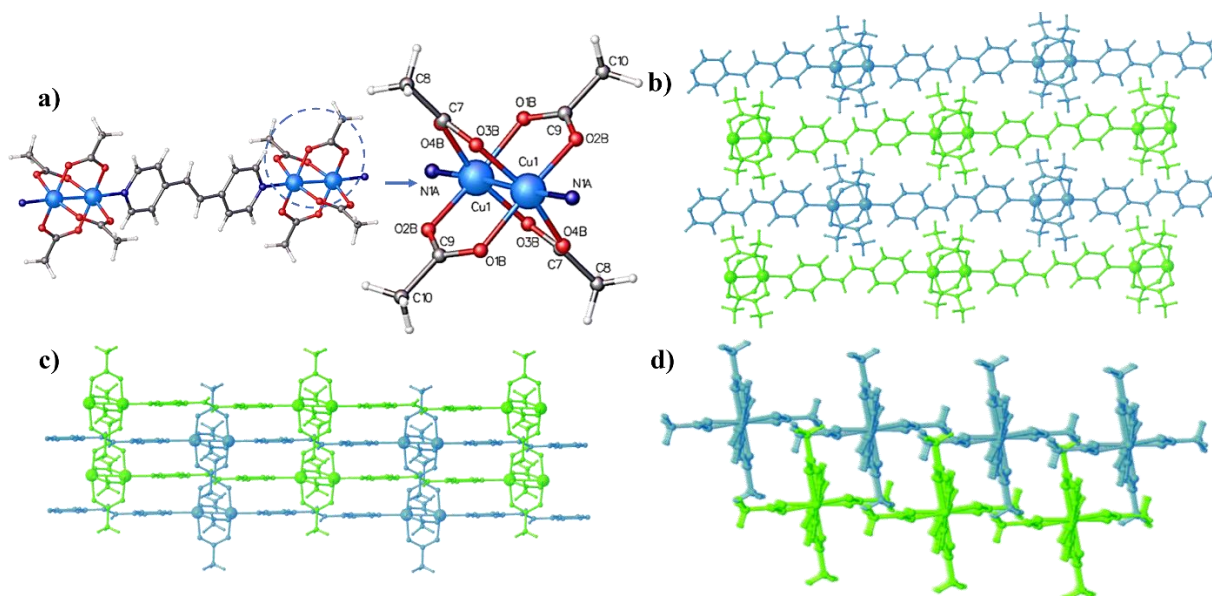


Fig. S5 : Structure de **CuBpe** à l'état solide : **a)** Unité asymétrique (à droite) et environnement de coordination du cation Cu(II) (à gauche); **b)** Vue le long de l'axe *a*, montrant des canaux 1D alternés périodiquement (en vert et bleu); **c)** Vue le long de l'axe *c*, illustrant l'agencement des canaux 1D en couches bidimensionnelles (2D); **d)** Vue le long de l'axe *b*, mettant en évidence l'alternance des canaux 1D.

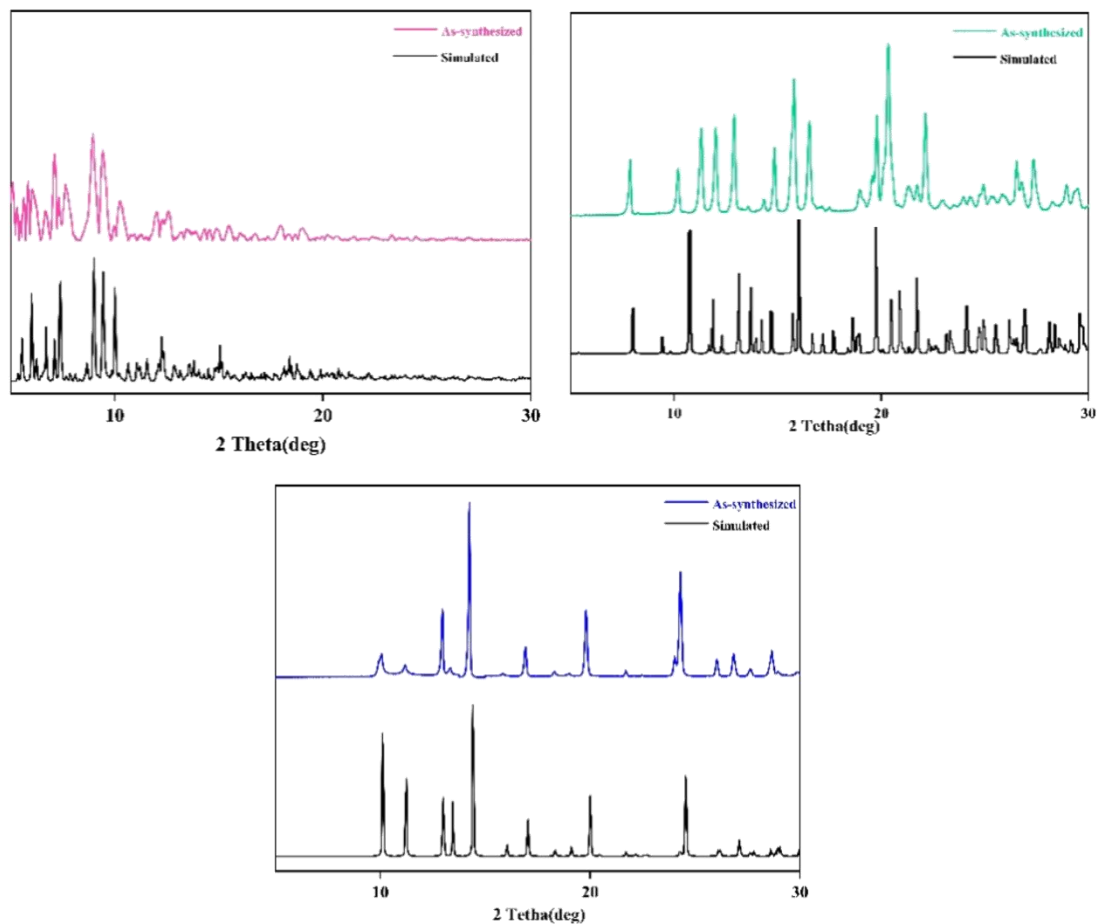


Fig. S6 : Comparaison des spectres expérimentaux de diffraction des rayons X sur poudre (PXRD) des composés **CoBpe** (rose), **NiBpe** (vert) et **CuBpe** (bleu), avec ceux simulés (en noir) à partir des données cristallographiques des structures à l'état solide obtenues sur monocristaux (tirées des 'crystallographic information files', CIFs) pour chacun des composés.

2. Analyse de surface de Hirshfeld (HS)

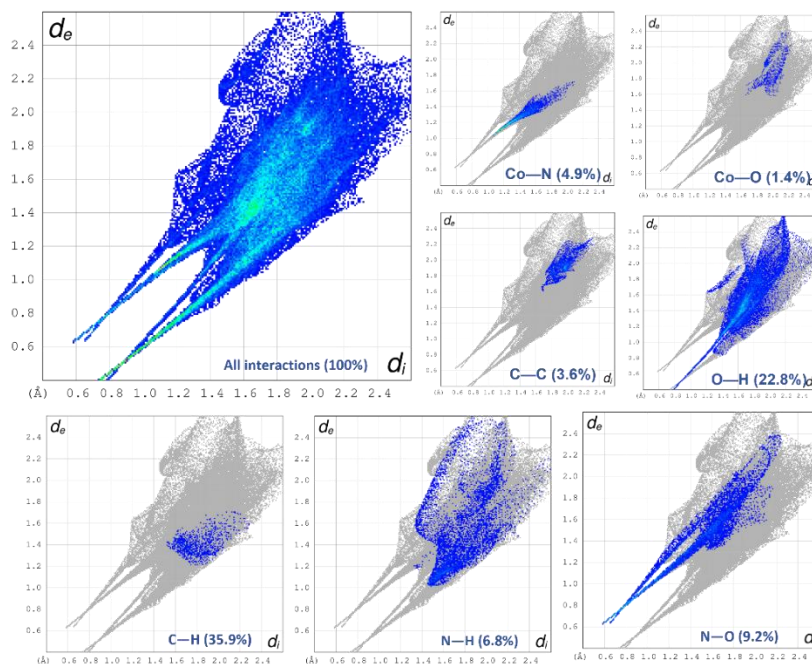


Fig. S7 : Empreintes digitales 2D (avec contributions relatives en pourcentage) de différents contacts intermoléculaires à l'aire HS pour le **CoBpe**

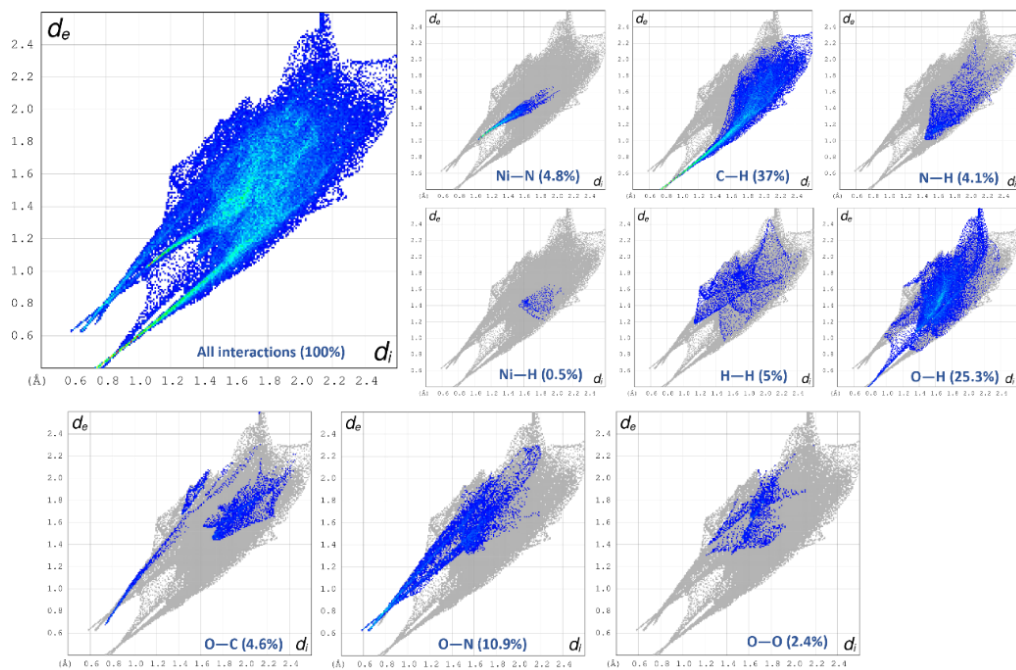


Fig. S8 : Empreintes digitales 2D (avec contributions relatives en pourcentage) de différents contacts intermoléculaires à l'aire HS pour le **NiBpe**.

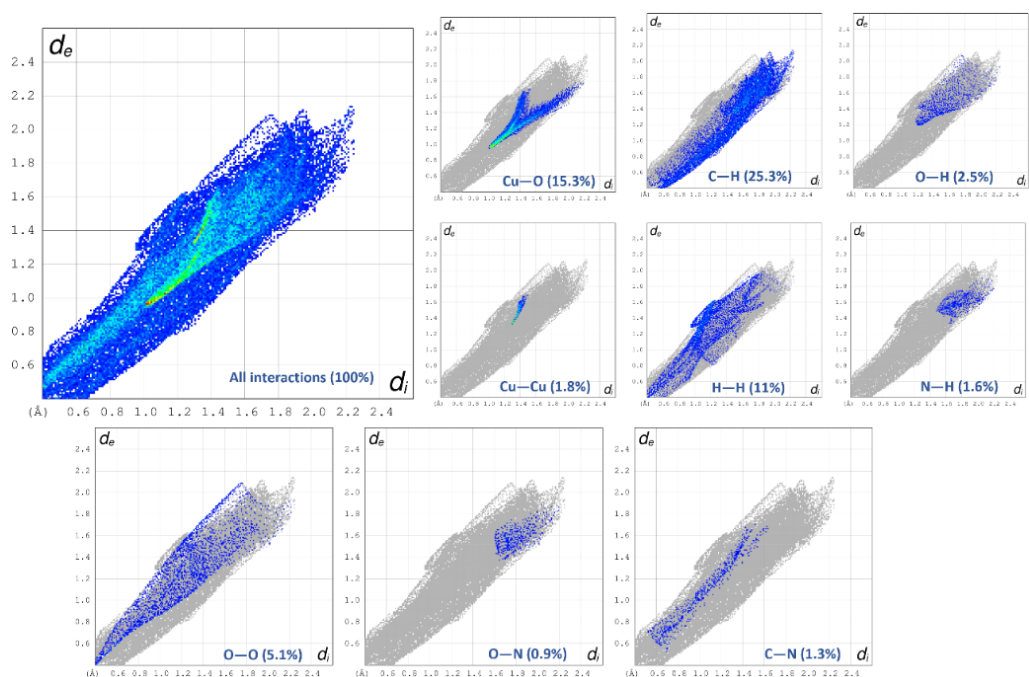


Fig. S9 : Empreintes digitales 2D (avec contributions relatives en pourcentage) de différents contacts intermoléculaires à l'aire HS pour le **CuBpe**.

3. Propriétés optiques

L'énergie de bande interdite (E_g) a été calculée à l'aide de la méthode du tracé de Tauc (Tauc's plot method),¹ en appliquant l'équation suivante :

$$\text{Équation de Tauc : } (\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g)$$

où :

- α est le coefficient d'absorption, lié à la longueur d'onde λ (nm),
- h est la constante de Planck,
- E_g (eV) est l'énergie de bande interdite,
- ν est la fréquence de la lumière,
- A est une constante,
- n est le coefficient de Tauc, qui dépend du type de transition optique.

Le coefficient n prend la valeur 1/2 pour les matériaux semi-conducteurs à transition directe (autorisée) et 2 pour les matériaux à transition indirecte (non autorisée). Les

polymères de coordination (CPs) et les MOFs sont généralement considérés comme des semi-conducteurs à bande interdite directe ($n = 1/2$).² Les résultats ont été obtenus en représentant graphiquement $(\alpha h\nu)^2$ (axe des y) en fonction de l'énergie des photons ($E = h\nu$) (axe des x). L'énergie de bande interdite E_g correspond au point d'intersection entre la tangente parallèle au segment linéaire de la courbe et l'axe des abscisses.

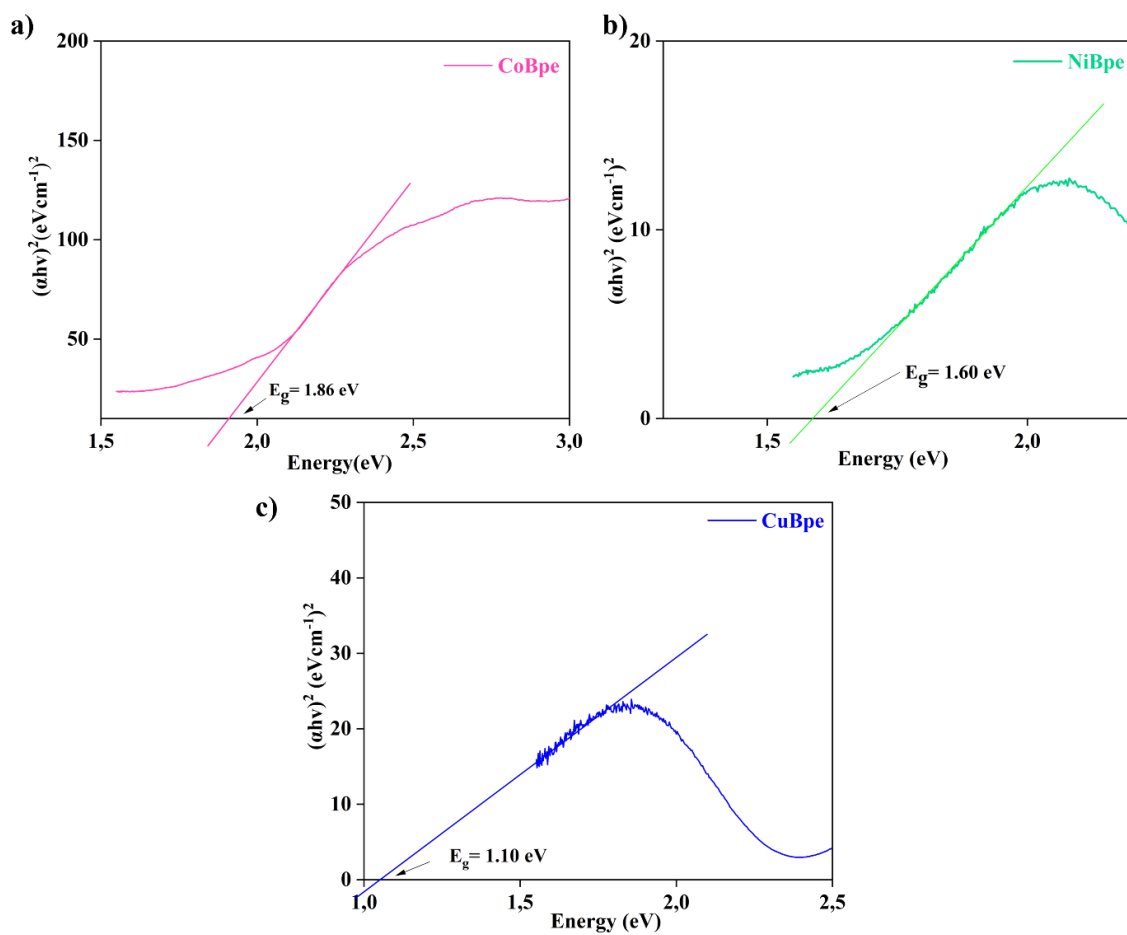


Fig. S10 : Tracés de Tauc pour **CoBpe** (rose), **NiBpe** (vert) et **CuBpe** (bleu).

4. Caractérisation photoélectrochimique

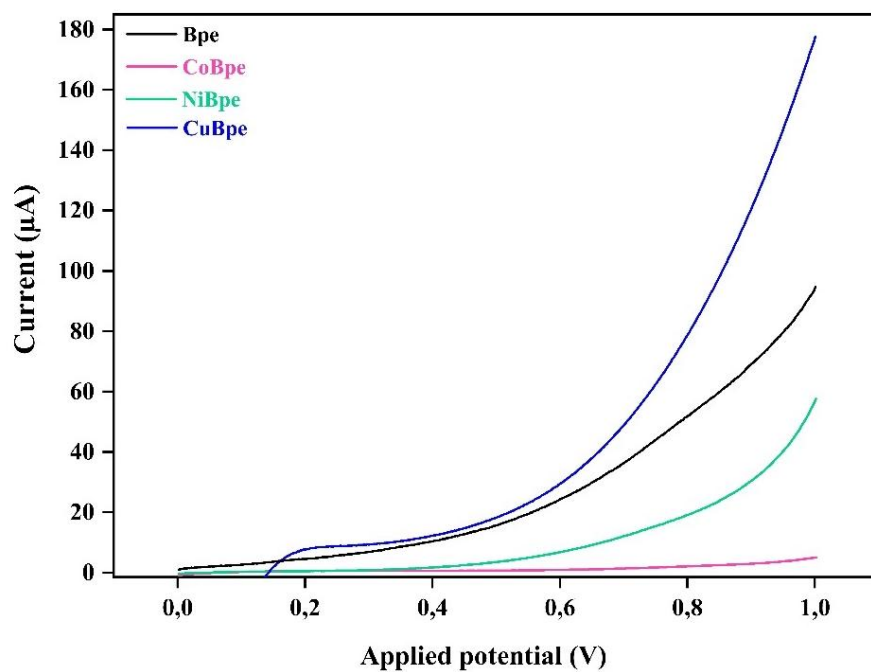


Fig. S11: Courbes de voltammétrie en balayage linéaire (LSV) pour **Bpe** (noir), **NiBpe** (vert), **CoBpe** (rose) et **CuBpe** (bleu).

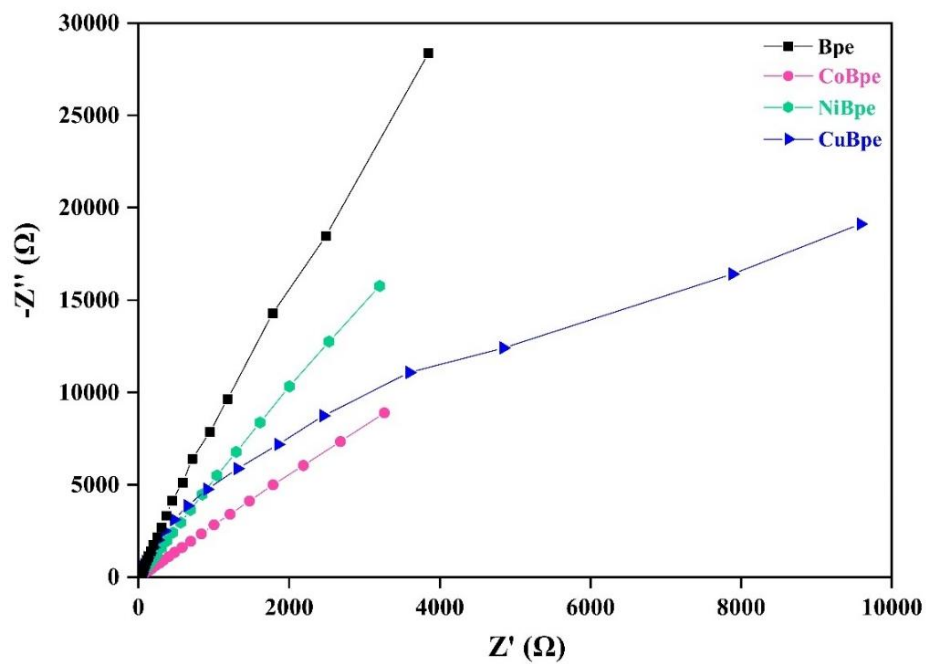


Fig. S12 : Diagrammes de Nyquist pour **Bpe** (noir), **NiBpe** (vert), **CoBpe** (rose) et **CuBpe** (bleu).

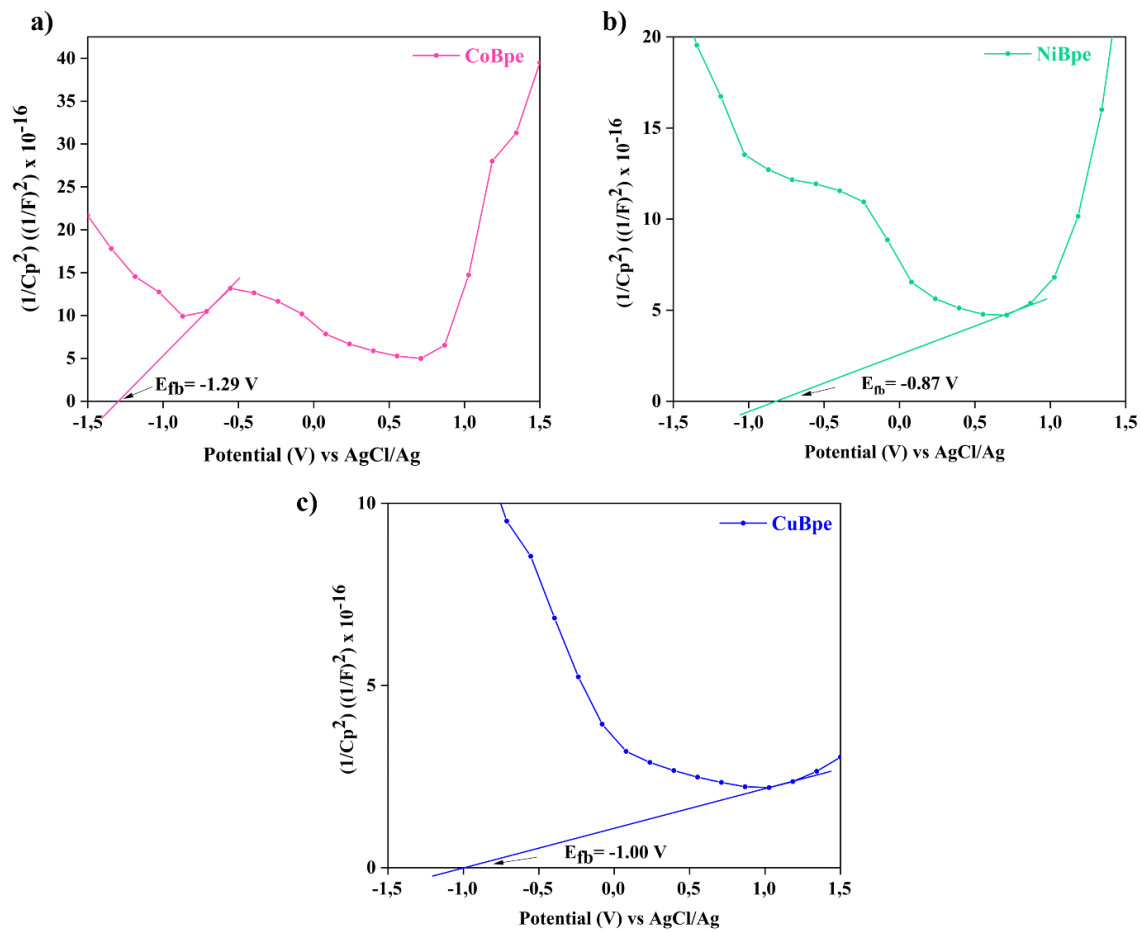


Fig. S13 : Analyse de Mott-Schottky pour **CoBpe** (rose), **NiBpe** (vert) et **CuBpe** (bleu).

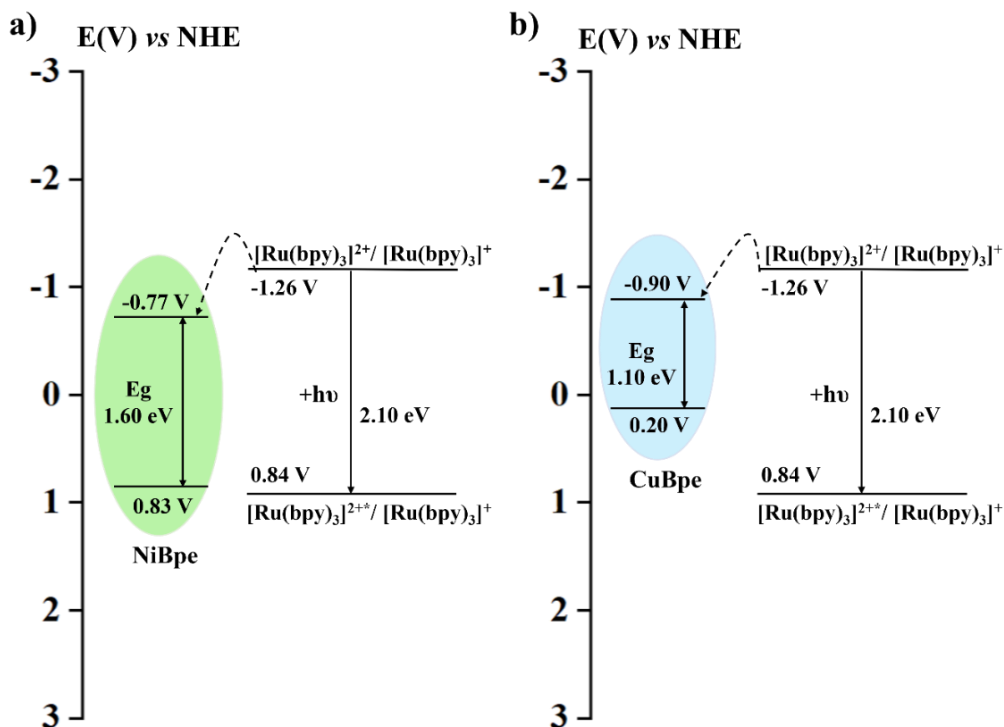


Fig. S14 : Diagrammes de transfert d'électrons pour NiBpe (a) et CuBpe (b).

Réduction photocatalytique du CO₂

La réaction de réduction photocatalytique du CO₂ a été réalisée dans un vial de 40 mL, en utilisant chacun des **CoBpe**, **NiBpe** et **CuBpe** comme catalyseur. La réaction photocatalytique : 10 mg de catalyseur et 7.4 mg de photosensibilisateur ont été ajoutés à une solution composée d'acétonitrile (6 mL), d'eau (2 mL) et de TEOA (2 mL). Le mélange réactionnel a été soumis à une sonication pendant 1 heure, a été ensuite purgé avec du CO₂ pur (99.99 %, Praxair) pendant 10 minutes et irradié sous lumière solaire artificielle pendant 4 heures, sous agitation continue. Un échantillon de 0.5 µL de gaz a été prélevé de l'espace de tête du vial et injecté dans un chromatographe en phase gazeuse (GC) équipé d'un détecteur à conductivité thermique (TCD) pour identifier et quantifier les produits gazeux formés (p. ex. CO, H₂).

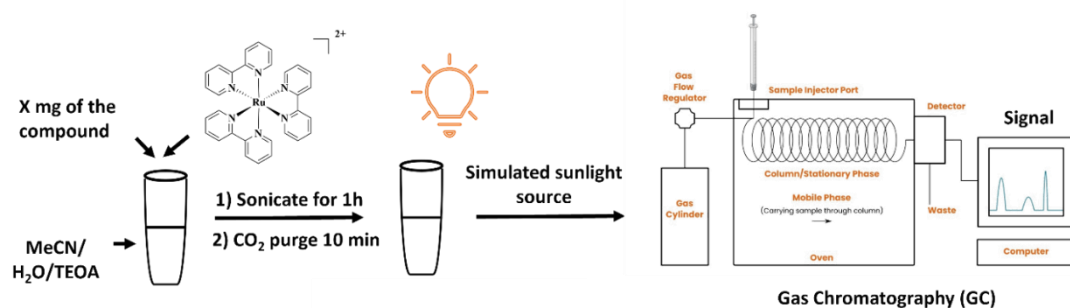


Fig. S15 : Expérience de photocatalyse : description, conditions et dispositif expérimental.

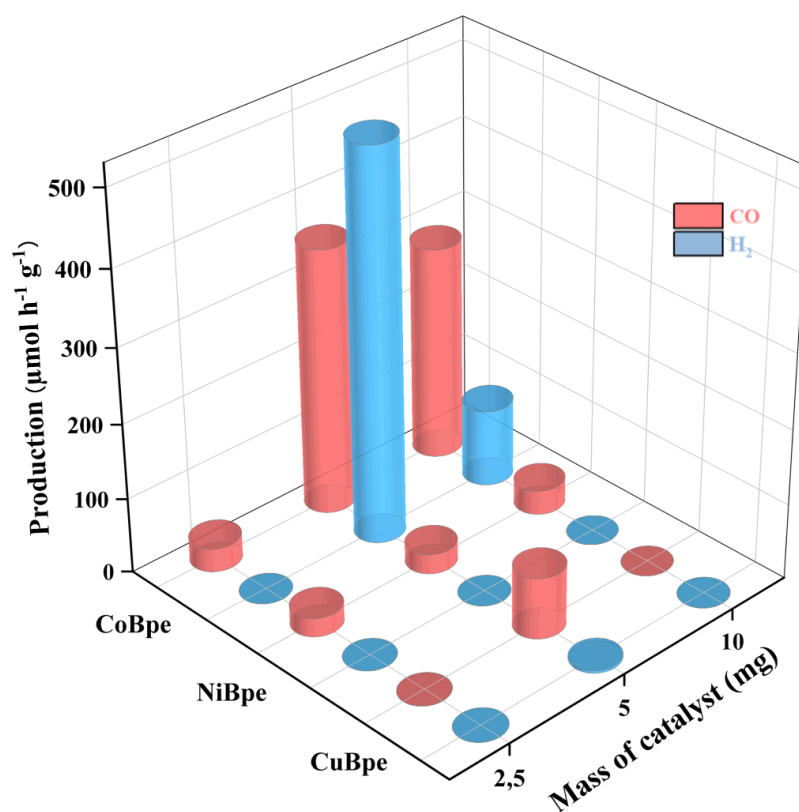


Fig. S16 : Taux de production de CO/H₂ pour **CoBpe** (en haut à gauche), **NiBpe** (en haut à droite) et **CuBpe** (en bas) en fonction de la masse du catalyseur ; 4 heures d'irradiation sous lumière solaire simulée ; [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O (7.4 mg) ; MeCN/H₂O/TEOA (3/1/1, 10 mL) ; erreur 1 - 15%.

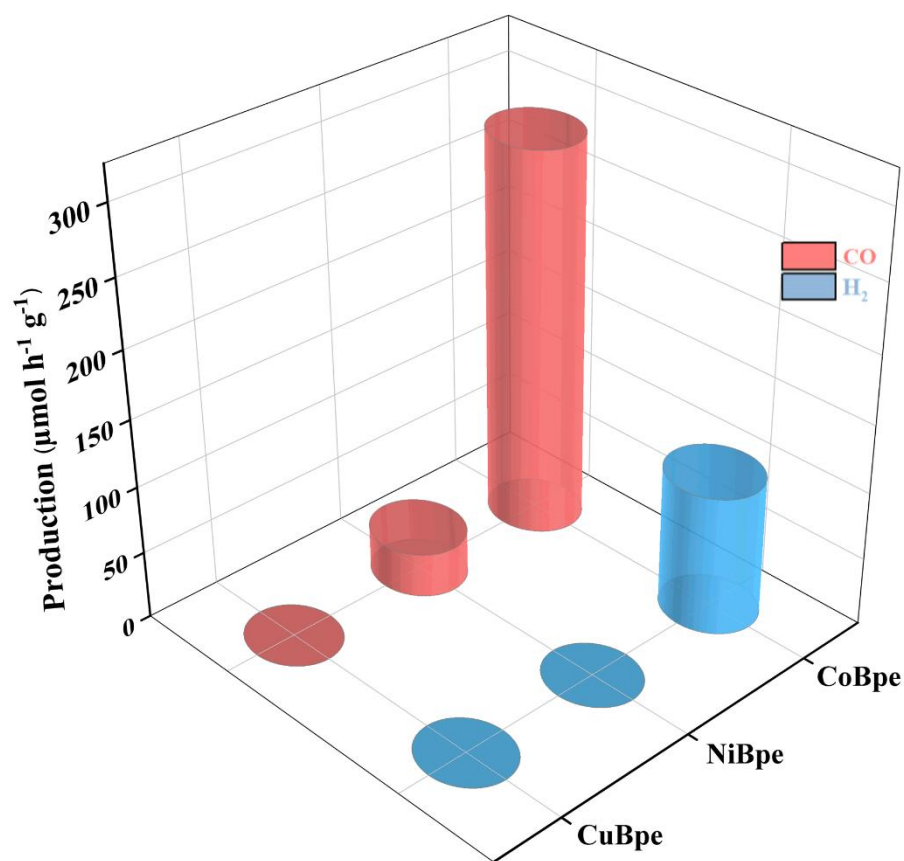


Fig. S17 : Production photocatalytique de CO et H₂ pour **CoBpe**, **NiBpe** et **CuBpe** (10 mg) ; 4 heures d'irradiation sous lumière solaire simulée ; [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O (7.4 mg) ; MeCN/H₂O/TEOA (3/1/1, 10 mL) ; erreur 1 - 15%.

Tableau S10 : Expériences de contrôle réalisées pour caractériser l'activité de **CoBpe** en tant que catalyseur pour la réduction photocatalytique du CO₂

Catalyseur	Conditions de réaction	atm	CO (μmol g ⁻¹ h ⁻¹)	H ₂ (μmol g ⁻¹ h ⁻¹)	Sel. CO* (%)
CoBpe	a	CO ₂	287	103	74
NiBpe	a	CO ₂	33	N/D	100
CuBpe	a	CO ₂	N/D**	N/D	N/D
Bpe	a	CO ₂	91	33	73
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	a	CO ₂	45	110	29
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	a	CO ₂	N/D	N/D	N/D
Cu(ClO ₄) ₂ ·6H ₂ O	a	CO ₂	N/D	N/D	N/D
without catalyst	b	CO ₂	N/D	N/D	N/D
CoBpe	c	CO ₂	N/D	N/D	N/D
CoBpe	d	CO ₂	N/D	N/D	N/D

CoBpe	a (3 hours)	Ar	N/D	177	N/D
CoBpe	e	CO ₂	31	N/D	100
NiBpe	e	CO ₂	25	N/D	100
CuBpe	e	CO ₂	N/D	N/D	N/D
CoBpe	f	CO ₂	355	520	40
NiBpe	f	CO ₂	26	N/D	100
CuBpe	f	CO ₂	82	3	95

(a) Conditions de réaction : catalyseur (10 mg), [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O (7.4 mg), MeCN/H₂O/TEOA (3:1:1, 10 mL) ; 4 heures d'irradiation sous lumière solaire simulée.

(b) Conditions de réaction : identiques à (a), sans catalyseur.

(c) Conditions de réaction : catalyseur (10 mg), sans photosensibilisateur [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O, MeCN/H₂O/TEOA (3:1:1, 10 mL) ; 4 heures d'irradiation sous lumière solaire simulée.

(d) Identique à (a), mais réaction réalisée dans l'obscurité.

*Sel. CO (%) = sélectivité du CO (%) = $n_{CO} / (n_{CO} + n_{H_2})$; où n_{CO} est le nombre de moles de CO produites et n_{H_2} le nombre de moles de H₂ produites.

**N/D : non détectable.

**N/D: not detectable.

(e) Conditions de réaction : catalyseur (2.5 mg), [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O (7.4 mg), MeCN/H₂O/TEOA (3:1:1, 10 mL); 4 heures d'irradiation sous lumière solaire simulée.

(f) Conditions de réaction : catalyseur (5 mg), [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O (7.4 mg), MeCN/H₂O/TEOA (3:1:1, 10 mL); 4 heures d'irradiation sous lumière solaire simulée.

Tableau S11 : Taux de production de CO pour certains systèmes photocatalytiques à base de matériaux rapportés dans la littérature

Système	CO ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	H ₂ ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	Sel. CO** (%)	Solvant/SED médium	Ref.
{Ni ₃ (TCA) ₂ (dpe) ₃ (H ₂ O) ₆ } _n *	372	8	98	MeCN/TIPA/ H ₂ O (3/1/1)	3
{Co ₃ (TCA) ₂ (dpe) ₃ (H ₂ O) ₆ } _n *	1140	1265	47		
{Cu ₃ (TCA) ₂ (dpe) ₃ (H ₂ O) _{3n} *	68	232	23		
CdS@UiO-66-NH ₂ -3	192	N/D	N/D	H ₂ O	4
COF-366-Co/UiO-66-NH ₂ *	4092	N/D	73	MeCN/TEOA/ H ₂ O (3/1/1)	5
CoBpe* 4 h/ 8 h	287/ 410	103/ 353	74/ 61	MeCN/TEOA/ H ₂ O (3/1/1)	ce travail

SED : sacrificial electron donor (donneur sacrificiel d'électrons); TIPA : triisopropanolamine; TEOA : triéthanolamine; MeCN : acétonitrile.

*[Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O ajouté comme photosensibilisateur.

** Sel. CO (%) = sélectivité du CO (%) = $n\text{CO} / (n\text{CO} + n\text{H}_2)$; où nCO est le nombre de moles de CO produites; nH₂ le nombre de moles de H₂ produites.

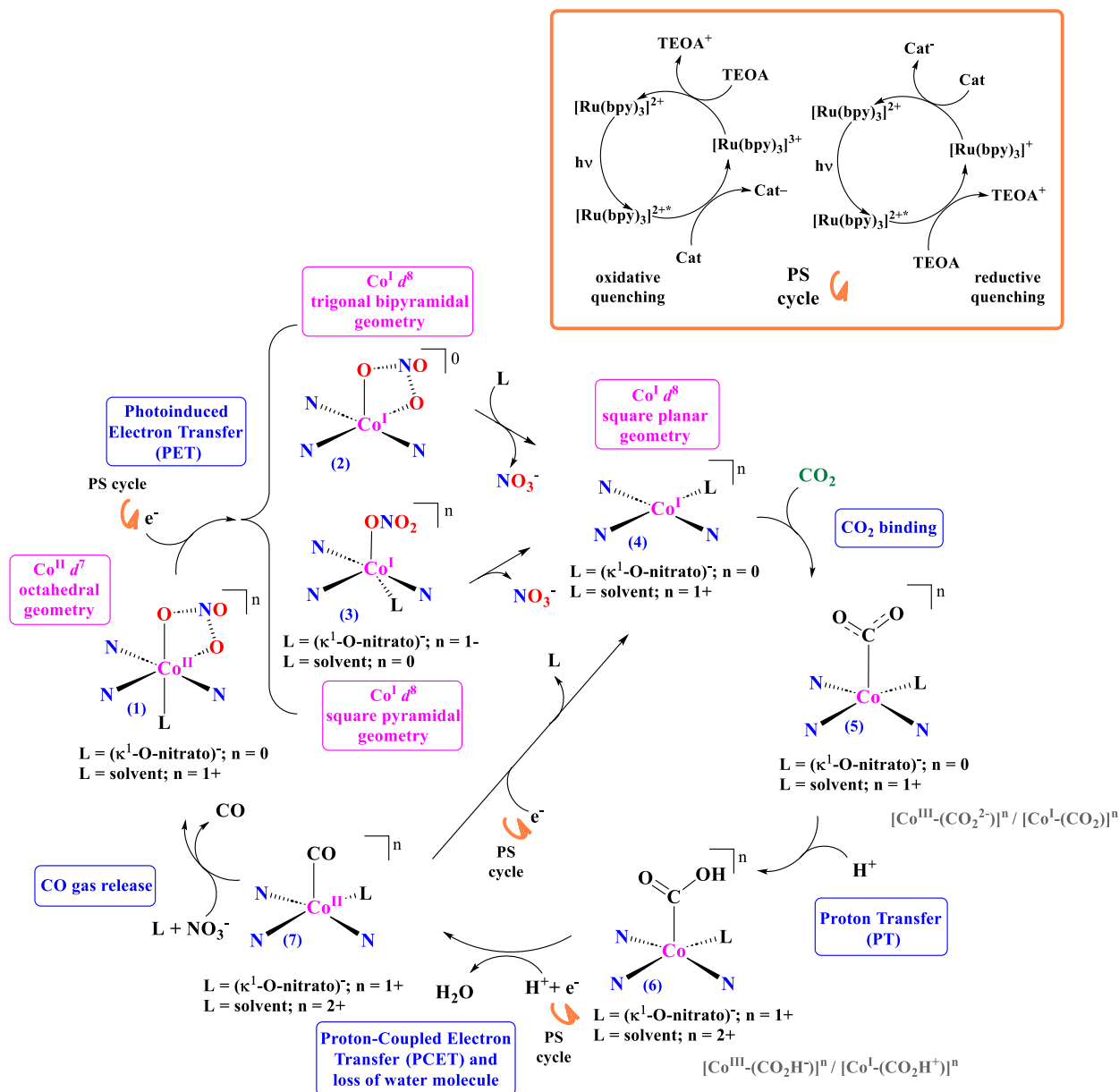


Fig. S18 : Mécanisme photocatalytique proposé pour la conversion du CO₂ en CO – Exemple de CoBpe

Note relative à la Fig. S18

Le mécanisme de réduction du CO₂ catalysé par le cobalt implique souvent la formation d'un intermédiaire de valence basse Co(I) (*d*⁸).^{3, 6-10} Dans le système étudié ici, et tel que révélé par la structure cristalline du CoBpe, on distingue deux centres cobalt distincts, chacun adoptant une géométrie octaédrique déformée avec une sphère de coordination MN₃O₃. Dans les deux cas, les trois atomes d'azote issus de trois ligands Bpe (deux en

position axiale et un en position équatoriale) et l'ion cobalt(II) sont coplanaires, formant une géométrie en T. De plus, chaque ion cobalt(II) est coordonné à un anion nitrate de manière bidentate (κ^2 -O). En sixième position de coordination autour des centres de cobalt, on trouve, dans un cas, une molécule de solvant (méthanol), et dans l'autre, un ion nitrate coordonné de manière monodentate (κ -O).

Sous irradiation lumineuse, un électron est injecté depuis le cycle du photosensibilisateur (PS) vers la bande de conduction (CB) du polymère de coordination CoBpe. Le centre Co(II) (d^7 , octaédrique ; structure (1)) est alors réduit en une espèce Co(I) de valence basse (d^8). Pour ces espèces, une géométrie carrée-plan tétracoordonnée est préférée pour des raisons électroniques (structure (4)). Des géométries penta-coordonnées, de type pyramide carrée (structure (2)) ou bipyramide trigonale (structure (3)), sont également possibles. Pour atteindre ces géométries, les ligands labiles coordonnés au centre métallique, tels que les molécules de solvant ou les ions nitrates, se dissocient.

La géométrie carrée-plan de Co(I) est bien documentée comme étant favorable aux centres métalliques d^8 et joue un rôle crucial dans l'activation du CO_2 .^{3, 6-10} Dans le mécanisme proposé ici, Co(I) constitue le site catalytique actif pour la fixation du CO_2 , permettant la formation de l'adduit Co– CO_2 (structure (5)). Les étapes suivantes proposées pour la réduction du CO_2 sont cohérentes avec les voies mécanistiques précédemment rapportées^{3, 7-10} : un transfert de proton (structure (6)) ; une seconde injection monoélectronique (provenant du cycle PS), couplée ou non à un second transfert de proton et à l'élimination d'une molécule d'eau ; puis la formation de l'adduit Co(II)–CO (structure (7)), suivie de la libération du CO sous forme gazeuse. Dans certains travaux impliquant des catalyseurs moléculaires,^{8, 11} il est proposé que la seconde réduction monoélectronique se produise simultanément avec la fixation du CO_2 , suivie d'un premier transfert de proton, puis d'un second transfert de proton concerté avec l'élimination de la molécule d'eau pour former l'adduit Co–CO. Bien que toutes ces hypothèses soient plausibles, nous avons choisi de nous appuyer sur les études décrivant des systèmes hétérogènes à base de polymères de coordination,^{3, 7, 9, 10} car elles sont les plus proches de ceux étudiés dans ce travail.

Pour la description des structures (5) et (6), deux cas peuvent être envisagés en l'absence d'informations sur la distribution de la densité électronique, comme indiqué dans la Fig. S18 (en gris).

Tenant compte du cycle du photosensibilisateur (PS), sur la base des potentiels rédox des espèces impliquées dans cette étude (en particulier lorsque CoBpe est utilisé comme catalyseur), le rôle de la TEOA comme agent de désactivation réductrice (reductive quencher) semble plus plausible. Ainsi, dans un cycle PS à désactivation réductrice, la TEOA transfère un électron au $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$ (PS photoexcité, PS*), formant $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^+$ (PS réduit, PS⁻), lequel transfère ensuite l'électron au catalyseur et retourne à l'état fondamental $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Des études de la littérature portant sur des systèmes hétérogènes similaires pour la photo-réduction du CO₂ en CO,^{3, 9, 10} proposent une désactivation oxydante (oxidative quenching) pour le cycle PS, dans laquelle le PS*, $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+*}$, transfère un électron au catalyseur polymérique de coordination et devient $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ (PS oxydé, PS⁺). La TEOA sert alors à réduire l'espèce $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ pour régénérer $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$. Les deux voies sont présentées dans la Fig. S18 (encadré orange).

Références

- (1) Makuła, P.; Pacia, M.; Macyk, W. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra. *ACS Publications*: 2018; Vol. 9, pp 6814-6817.
- (2) Fabrizio, K.; Le, K. N.; Andreeva, A. B.; Hendon, C. H.; Brozek, C. K. Determining optical band gaps of MOFs. *ACS Materials Letters* **2022**, 4 (3), 457-463.
- (3) Wang, X.-K.; Liu, J.; Zhang, L.; Dong, L.-Z.; Li, S.-L.; Kan, Y.-H.; Li, D.-S.; Lan, Y.-Q. Monometallic catalytic models hosted in stable metal–organic frameworks for tunable CO₂ photoreduction. *ACS Catalysis* **2019**, 9 (3), 1726-1732.
- (4) Wang, H.-N.; Zou, Y.-H.; Fu, Y.-M.; Meng, X.; Xue, L.; Sun, H.-X.; Su, Z.-M. Integration of zirconium-based metal–organic framework with CdS for enhanced photocatalytic conversion of CO₂ to CO. *Nanoscale* **2021**, 13 (40), 16977-16985.
- (5) Quach, T.-A.; Gopalakrishnan, V. N.; Becerra, J.; Nguyen, D.-T.; Ahad, J. M.; Mohan, S.; Do, T.-O. Z-scheme heterojunction of chemically integrated COF-366-Co/UiO-66-NH₂ MOFs nanocomposites for selective production of CO via CO₂ solar-drive photoreduction. *Catalysis Today* **2023**, 421, 114218.
- (6) Housecroft, C. E., Sharpe, A. G. . *Inorganic Chemistry, 4th Edition, Pearson, Harlow*, p. 639-777 **2012**.
- (7) Pander III, J. E.; Fogg, A.; Bocarsly, A. B. Utilization of electropolymerized films of cobalt porphyrin for the reduction of carbon dioxide in aqueous media. *ChemCatChem* **2016**, 8 (22), 3536-3545.
- (8) Call, A.; Cibian, M.; Yamamoto, K.; Nakazono, T.; Yamauchi, K.; Sakai, K. Highly efficient and selective photocatalytic CO₂ reduction to CO in water by a cobalt porphyrin molecular catalyst. *Acs Catalysis* **2019**, 9 (6), 4867-4874.
- (9) Xie, S.-L.; Liu, J.; Dong, L.-Z.; Li, S.-L.; Lan, Y.-Q.; Su, Z.-M. Hetero-metallic active sites coupled with strongly reductive polyoxometalate for selective photocatalytic CO₂-to-CH₄ conversion in water. *Chemical science* **2019**, 10 (1), 185-190.
- (10) He, J.; Wang, J.; Chen, Y.; Zhang, J.; Duan, D.; Wang, Y.; Yan, Z. A dye-sensitized Pt@ UiO-66 (Zr) metal–organic framework for visible-light photocatalytic hydrogen production. *Chemical communications* **2014**, 50 (53), 7063-7066.

(11) Call, A.; Cibian, M.; Yamauchi, K.; Sakai, K. Visible-light-driven reduction of CO₂ to CO in fully aqueous media using a water-soluble cobalt porphyrin. *Sustainable Energy & Fuels* **2022**, 6 (9), 2160-2164.

Annexe 2

Informations supplémentaires
Chapitre 5

ANNEXE-2

Information supplémentaire du Chapitre 5

Matériels

Produits chimiques. 4,4'-azopyridine (Azbpy), le nitrate de cobalt hexahydraté ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), le nitrate de Zinc hexahydraté ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), le tris(2,2'-bipyridyl)dichlororuthénium(II) hexahydraté $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, l'acétone (Ace), le Ethanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) et la triéthanolamine (TEOA) ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich. Le gaz CO_2 d'une pureté de 99.9 % a été fourni par Praxair.

Caractérisation

1. Diffraction des rayons X sur monocristal (SCXRD)

Les données cristallographiques et les détails du raffinement de la structure des composés **CoaAzbpy** et **ZnAzbpy** sont présentés dans le *Tableau S12*. Les valeurs des longueurs de liaison, des angles de liaison et de la géométrie des liaisons hydrogène sont répertoriées dans les Tableaux S2 à S7.

Tableau S12 : Données cristallographiques et détails du raffinement de la structure pour **CoAzbpy** et **ZnAzbpy**

Identification code	CoAzbpy	ZnAzbpy
Empirical formula	C ₁₃ H ₁₈ CoN ₆ O ₉	C ₁₃ H ₁₈ N ₆ O ₉ Zn
Formula weight	461.26	467.70
Temperature/K	150	273.15
Crystal system	monoclinic	Monoclinic
Space group	C2/c	C2/c
a/Å	23.8468(17)	23.843(2)
b/Å	11.4336(8)	11.4371(11)
c/Å	7.4165(5)	7.4727(7)
α/°	90	90
β/°	105.665(3)	106.298(4)
γ/°	90	90
Volume/Å ³	1947.0(2)	1955.9(3)
Z	4	4
ρ _{calc} /cm ³	1.574	1.588
μ/mm ⁻¹	5.190	1.502
F(000)	948.0	960.0
Crystal size/mm ³	0.3 × 0.12 × 0.03	0.26 × 0.084 × 0.06
Radiation	Ga Kα (λ = 1.34139)	Ga Kα (λ = 1.34139)
2θ range for data collection/°	6.698 to 114.162	7.518 to 121.396
Index ranges	-29 ≤ h ≤ 26, 0 ≤ k ≤ 13, 0 ≤ l ≤ 9	-30 ≤ h ≤ 29, 0 ≤ k ≤ 14, 0 ≤ l ≤ 9
Reflections collected	1840	2242
Data/restraints/parameters	1840/23/156	2242/81/157
Goodness-of-fit on F ²	1.057	1.102
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0892, wR ₂ = 0.2123	R ₁ = 0.0582, wR ₂ = 0.1772
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.1474, wR ₂ = 0.2556	R ₁ = 0.0616, wR ₂ = 0.1803
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	0.79/-0.57	1.11/-0.78

Tableau S13 : Longueurs de liaison (Å) observées pour CoAzbp

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Co1	O1 ¹	2.054(6)	N1	C5	1.352(11)
Co1	O1	2.054(6)	N2	N2 ²	1.207(15)
Co1	O2	2.132(6)	N2	C3	1.433(11)
Co1	O2 ¹	2.132(6)	C1	C2	1.397(11)
Co1	N1 ¹	2.142(7)	C2	C3	1.371(13)
Co1	N1	2.142(7)	C3	C4	1.392(12)
O2	N3	1.281(9)	C4	C5	1.389(12)
O3	N3	1.223(9)	O5	C6	1.273(17)
O4	N3	1.263(9)	C7	C6	1.51(3)
N1	C1	1.357(11)	C8	C6	1.48(2)

Code de symétrie : ¹1/2-X,1/2-Y,1-Z; ²1-X,-Y,1-Z**Tableau S14 : Longueurs d'angles (°) observées pour CoAzbp**

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
O1 ¹	Co1	O1	180.0(3)	C5	N1	Co1	119.5(5)
O1	Co1	O2 ¹	83.2(2)	C5	N1	C1	117.3(7)
O1 ¹	Co1	O2 ¹	96.8(2)	N2 ²	N2	C3	114.0(10)
O1	Co1	O2	96.8(2)	O3	N3	O2	121.2(7)
O1 ¹	Co1	O2	83.2(2)	O3	N3	O4	121.6(7)
O1	Co1	N1 ¹	87.2(3)	O4	N3	O2	117.2(7)
O1 ¹	Co1	N1 ¹	92.8(3)	N1	C1	C2	122.3(8)
O1 ¹	Co1	N1	87.2(3)	C3	C2	C1	119.5(8)
O1	Co1	N1	92.8(3)	C2	C3	N2	117.2(8)
O2	Co1	O2 ¹	180.0(3)	C2	C3	C4	118.9(8)
O2 ¹	Co1	N1	87.5(3)	C4	C3	N2	123.9(8)
O2 ¹	Co1	N1 ¹	92.5(3)	C5	C4	C3	118.9(9)
O2	Co1	N1 ¹	87.5(3)	N1	C5	C4	122.9(8)
O2	Co1	N1	92.5(3)	O5	C6	C7	117.8(16)
N1 ¹	Co1	N1	180.0	O5	C6	C8	122.8(16)
N3	O2	Co1	125.3(5)	C8	C6	C7	117(2)
C1	N1	Co1	122.5(6)				

Code de symétrie : ¹1/2-X,1/2-Y,1-Z; ²1-X,-Y,1-Z

Tableau S15 : Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °) dans la structure du **CoAzbp**y

D	H	A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A/°
O1	H1A	O4 ¹	0.84(2)	1.94(3)	2.768(9)	170(10)
O1	H1B	O2 ²	0.84(2)	2.65(8)	3.243(8)	129(8)
O1	H1B	O4 ²	0.84(2)	1.93(5)	2.718(8)	155(9)

Code de symétrie : ¹1/2-X,1/2-Y,-Z; ²1/2-X,-1/2+Y,1/2-Z**Tableau S16** : Longueurs de liaison (Å) observées pour **ZnAzbp**y

Atom	Atom	Length/Å	Atom	Atom	Length/Å
Zn1	O1 ¹	2.078(3)	N1	C1	1.331(5)
Zn1	O1	2.078(3)	N2	N2 ²	1.250(6)
Zn1	O2	2.153(2)	N2	C3	1.435(4)
Zn1	O2 ¹	2.153(2)	C3	C4	1.388(5)
Zn1	N1	2.157(3)	C3	C2	1.391(5)
Zn1	N1 ¹	2.157(3)	C5	C4	1.382(5)
O2	N3	1.270(4)	C2	C1	1.396(5)
O4	N3	1.267(4)	C6	C8	1.450(14)
O3	N3	1.231(4)	C6	C7	1.513(16)
N1	C5	1.353(5)	C6	O5	1.214(15)

Code de symétrie : ¹1/2-X,3/2-Y,1-Z; ²1-X,2-Y,1-Z

Tableau S17 : Longueurs d'angles (°) observées pour **ZnAzbp**y

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
O1 ¹	Zn1	O1	180.0	C1	N1	Zn1	122.6(2)
O1 ¹	Zn1	O2 ¹	96.23(10)	C1	N1	C5	118.0(3)
O1 ¹	Zn1	O2	83.77(10)	N2 ²	N2	C3	112.8(4)
O1	Zn1	O2 ¹	83.77(10)	O4	N3	O2	117.3(3)
O1	Zn1	O2	96.23(10)	O3	N3	O2	121.9(3)
O1	Zn1	N1	92.90(11)	O3	N3	O4	120.9(3)
O1	Zn1	N1 ¹	87.10(11)	C4	C3	N2	124.5(3)
O1 ¹	Zn1	N1 ¹	92.90(11)	C4	C3	C2	119.5(3)
O1 ¹	Zn1	N1	87.10(11)	C2	C3	N2	116.0(3)
O2	Zn1	O2 ¹	180.0	N1	C5	C4	123.0(3)
O2 ¹	Zn1	N1 ¹	91.87(10)	C5	C4	C3	118.2(3)
O2 ¹	Zn1	N1	88.13(10)	C3	C2	C1	118.0(3)
O2	Zn1	N1	91.87(10)	N1	C1	C2	123.0(3)
O2	Zn1	N1 ¹	88.13(10)	C8	C6	C7	112.8(13)
N1	Zn1	N1 ¹	180.0	O5	C6	C8	127.4(11)
N3	O2	Zn1	125.8(2)	O5	C6	C7	116.0(11)
C5	N1	Zn1	118.4(2)				

Code de symétrie : ¹1/2-X,3/2-Y,1-Z; ²1-X,2-Y,1-Z**Tableau S18** : Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °) dans la structure du **ZnAzbp**y

D	H	A	d(D-H)/Å	d(H-A)/Å	d(D-A)/Å	D-H-A/°
O1	HD	O4 ¹	0.87(4)	1.87(4)	2.738(4)	178(7)
O1	HE	O4 ²	0.87(4)	1.96(5)	2.770(4)	155(5)

Code de symétrie : ¹1/2-X,1/2+Y,1/2-Z; ²1/2-X,3/2-Y,-Z

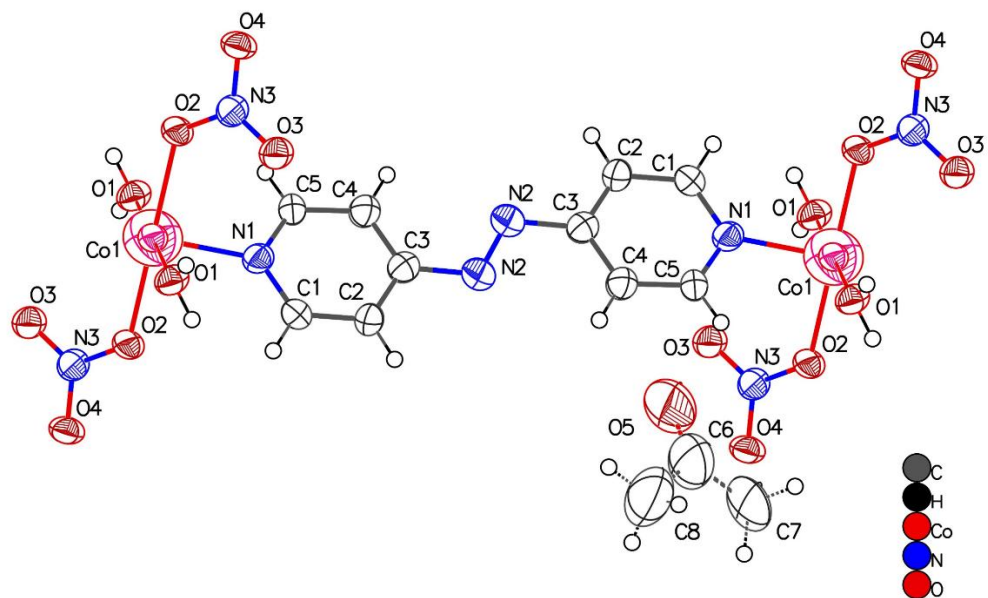


Fig. S19 : Structure cristallographique à l'état solide de **CoAzbpz** (vue ORTEP, ellipsoïdes au niveau de probabilité de 50 %) avec atomes étiquetés.

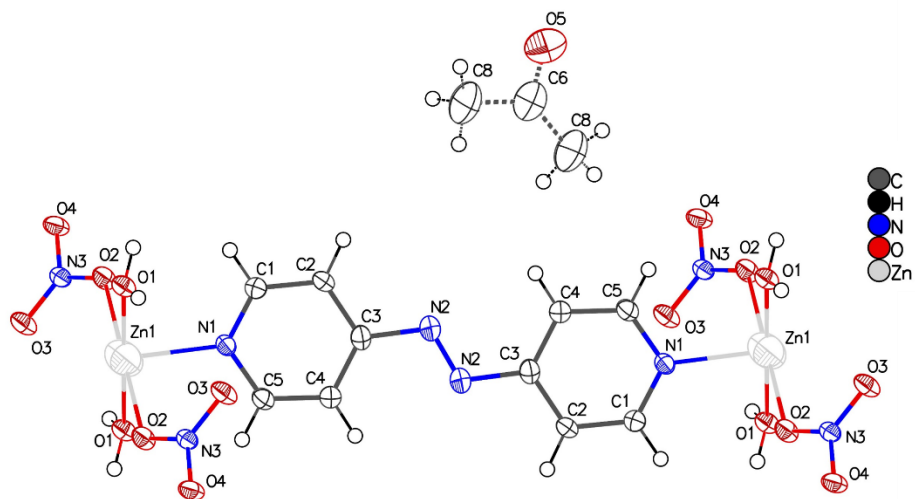


Fig. S20 : Structure cristallographique à l'état solide de **ZnAzbpz** (vue ORTEP, ellipsoïdes au niveau de probabilité de 50 %) avec atomes étiquetés.

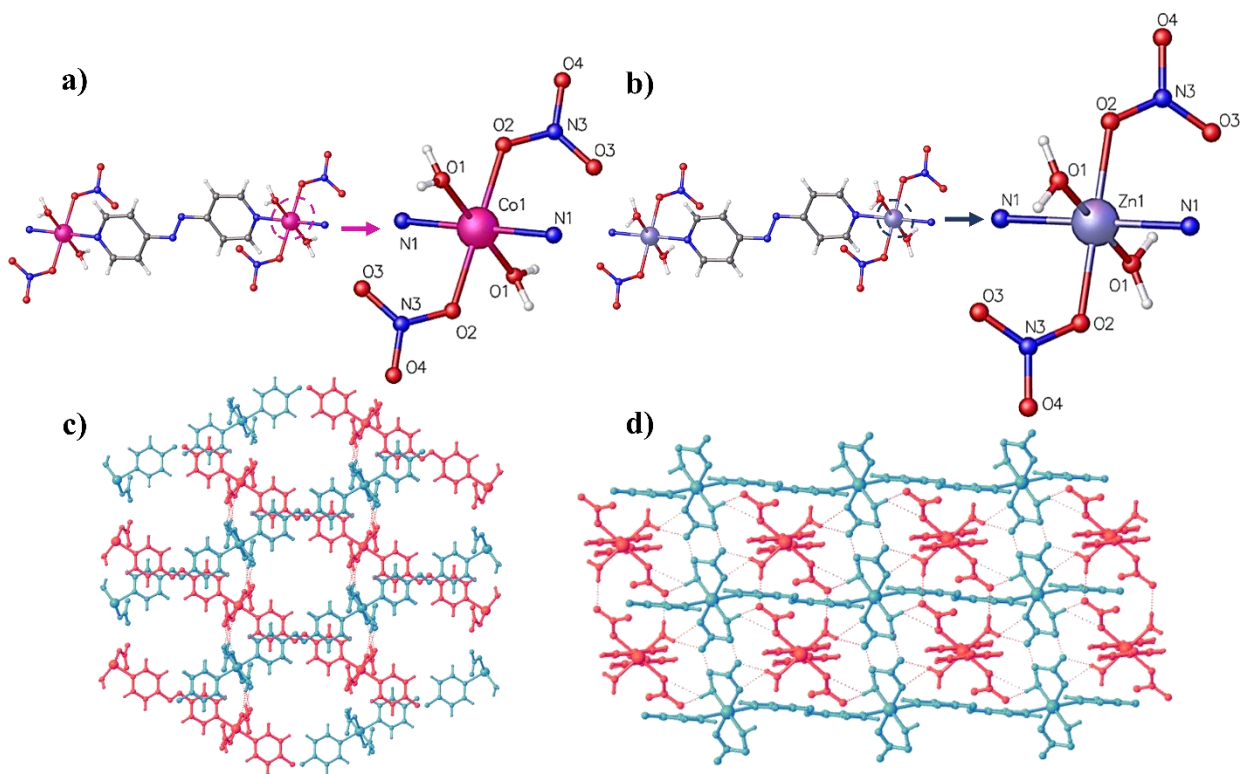


Fig. S21 : Structure cristalline de **CoAzbpz** et **ZnAzbpz** : a) Unité asymétrique (à gauche) et environnement de coordination du cation métallique Co^{2+} (à droite) du **CoAzbpz** ; b) Unité asymétrique (à gauche) et environnement de coordination du cation métallique Zn^{2+} (à droite) du **ZnAzbpz** ; c) Vue le long du plan *ab* montrant l'alternance des feuillets 2D (en bleu et rouge), connectés par des liaisons hydrogène formant une structure 3D de type (*logcabin structure*) ; d) Vue latérale le long de l'axe *c*, mettant en évidence les interactions hydrogène entre les chaînes 1D alternés. (Le solvant co-cristallisé (Acétone) a été omis pour plus de clarté).

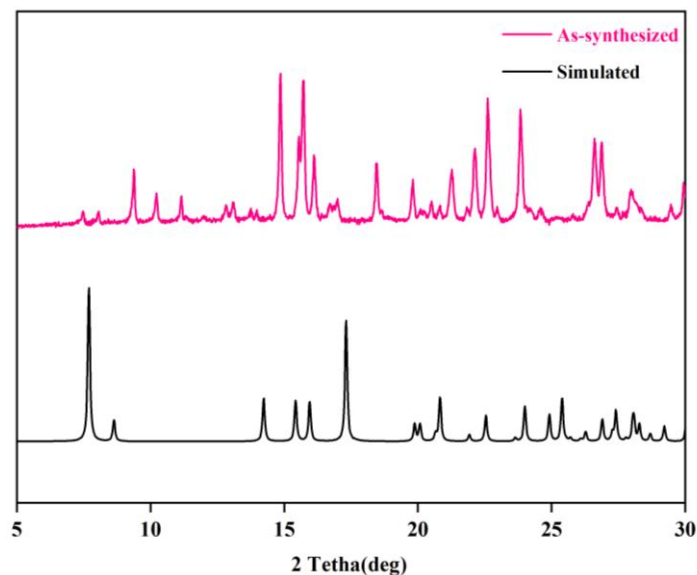


Fig. S22 : Comparaison du spectre expérimentale de diffraction des rayons X sur poudre (PXRD) du **CoAz bpy** (rose) avec celui simulé à partir des CIF data de la structure monocristalline (noir).

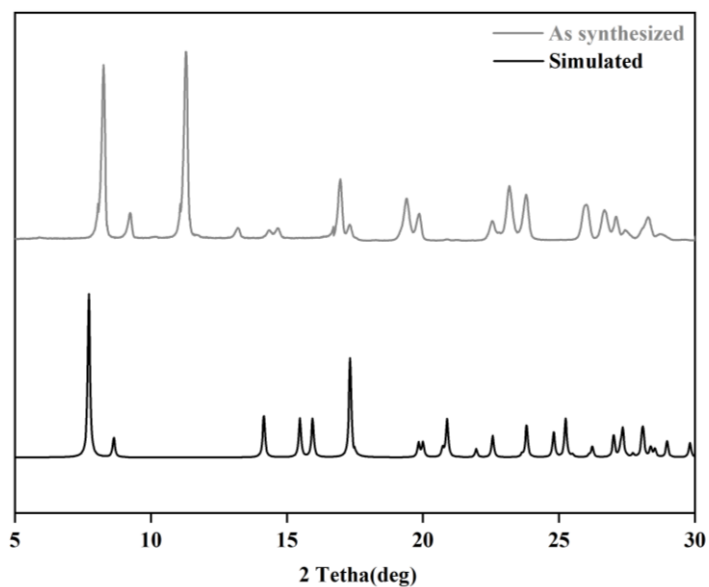


Fig. S23 : Comparaison du spectre expérimentale de diffraction des rayons X sur poudre (PXRD) du **ZnAz bpy** (gris) avec celui simulé à partir des CIF data de la structure monocristalline (noir).

2. Analyse de la Surface de Hirshfeld (HS)

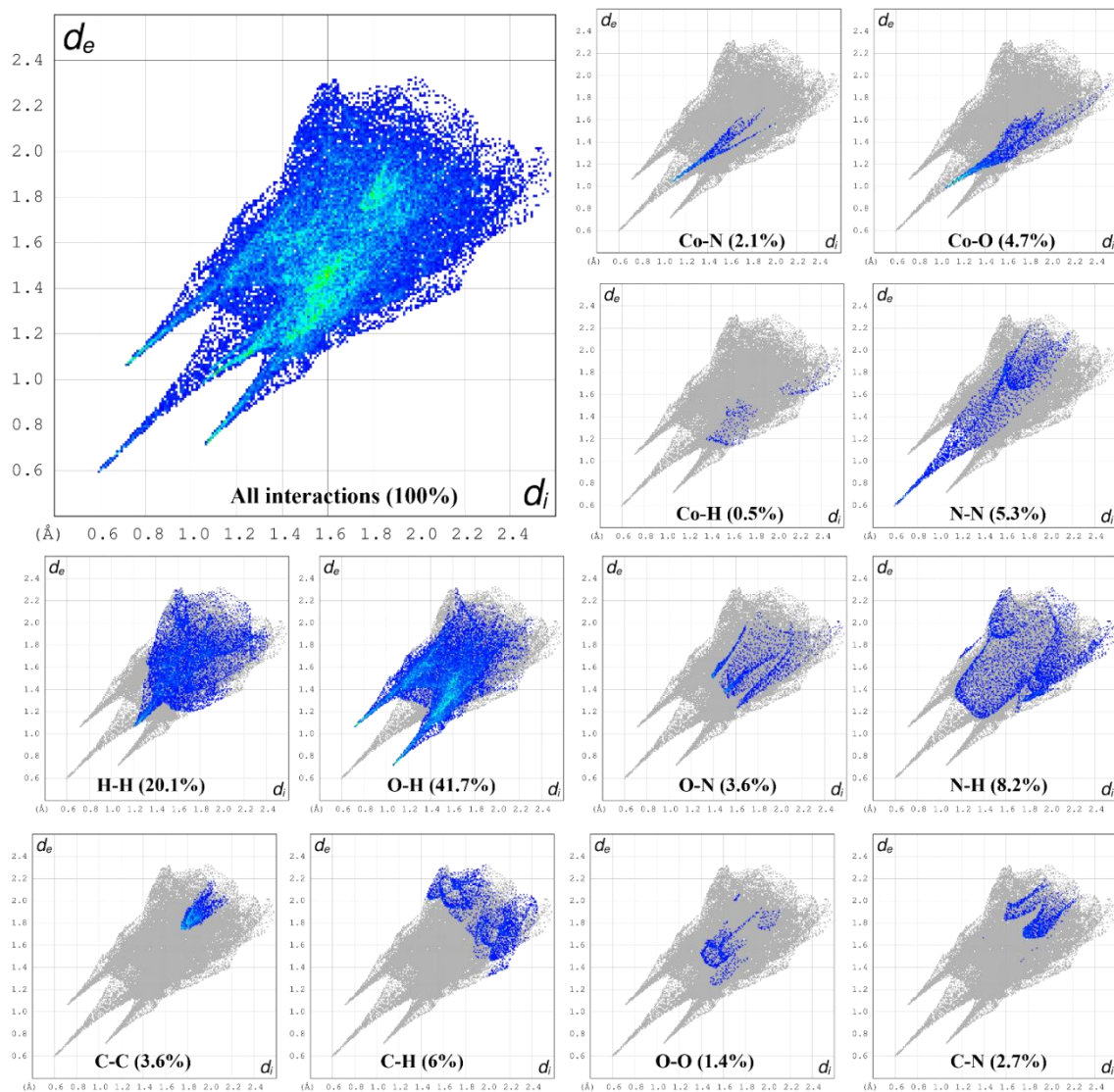


Fig. S24 : Empreintes digitales 2D avec les contributions relatives en pourcentage des différents contacts intermoléculaires à la surface de HS pour le **CoAzppy**.

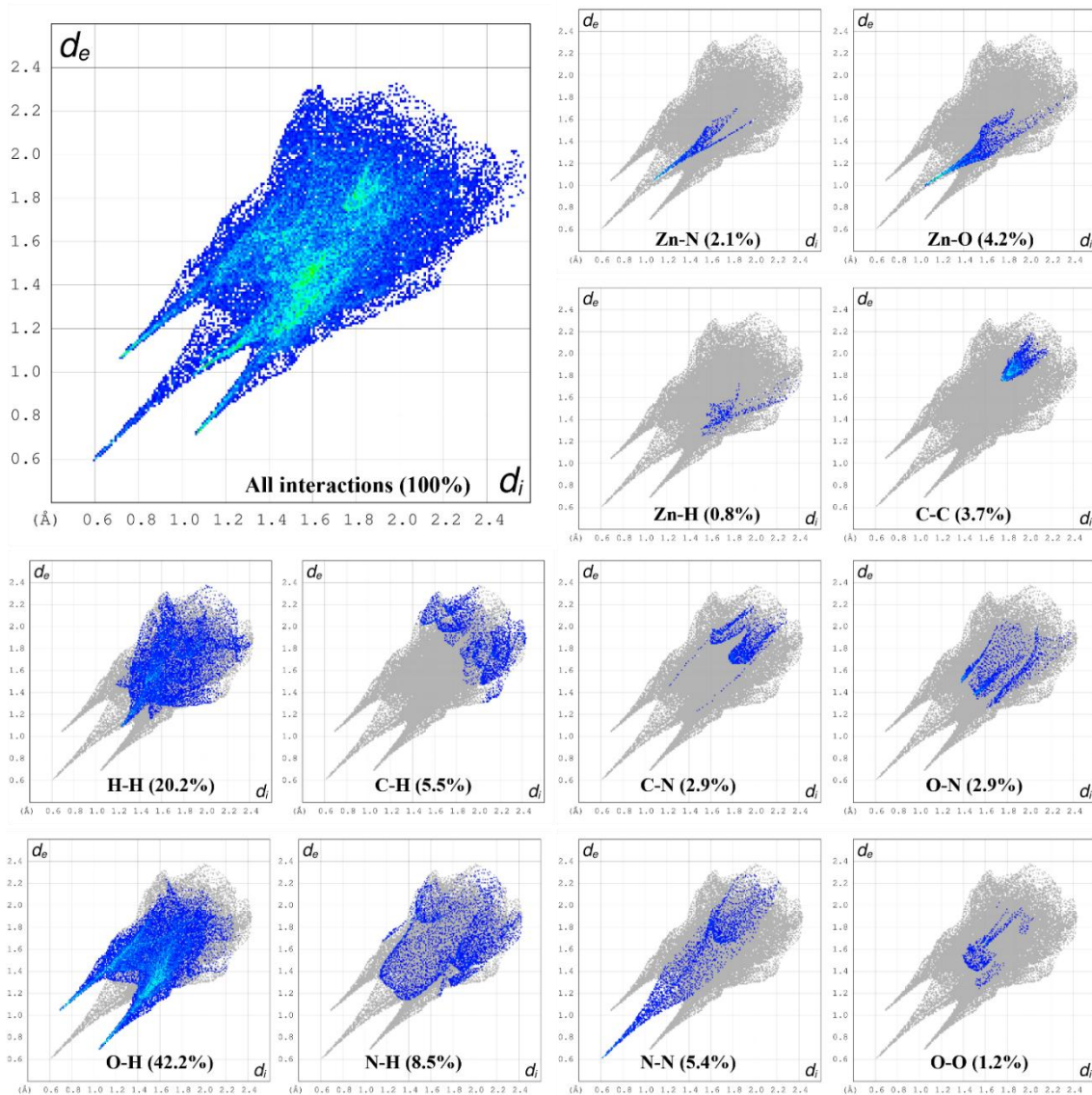


Fig. S25 : Empreintes digitales 2D avec les contributions relatives en pourcentage des différents contacts intermoléculaires à la surface de HS pour le **ZnAzppy**.

3. Propriétés optiques

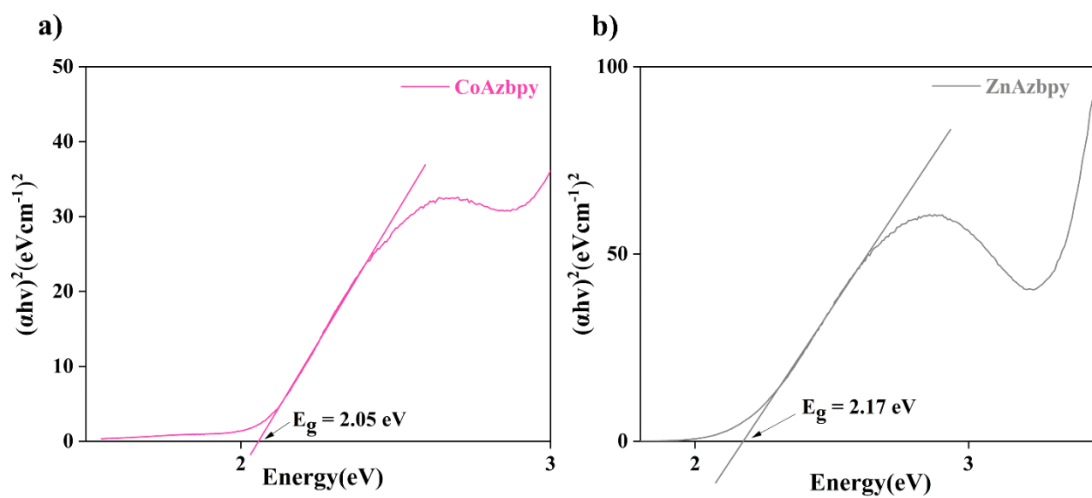


Fig. S26 : Tracés de Tauc pour CoAzbp (rose) et ZnAzbp (gris).

4. Caractérisation photoélectrochimique

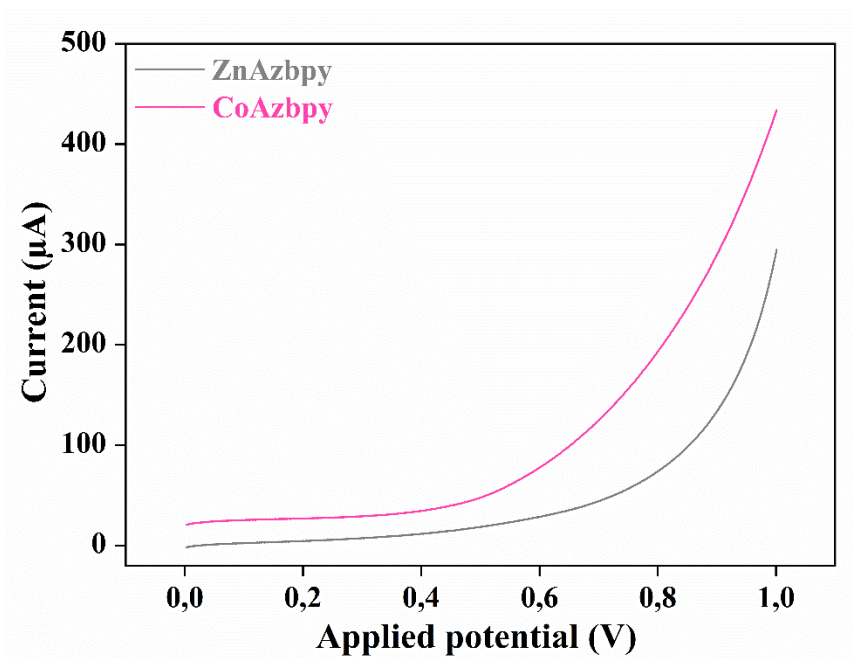


Fig. S27 : Courbes de voltamétrie en balayage linéaire (LSV) pour **CoAzbp** (rose) et **ZnAzbp** (gris).

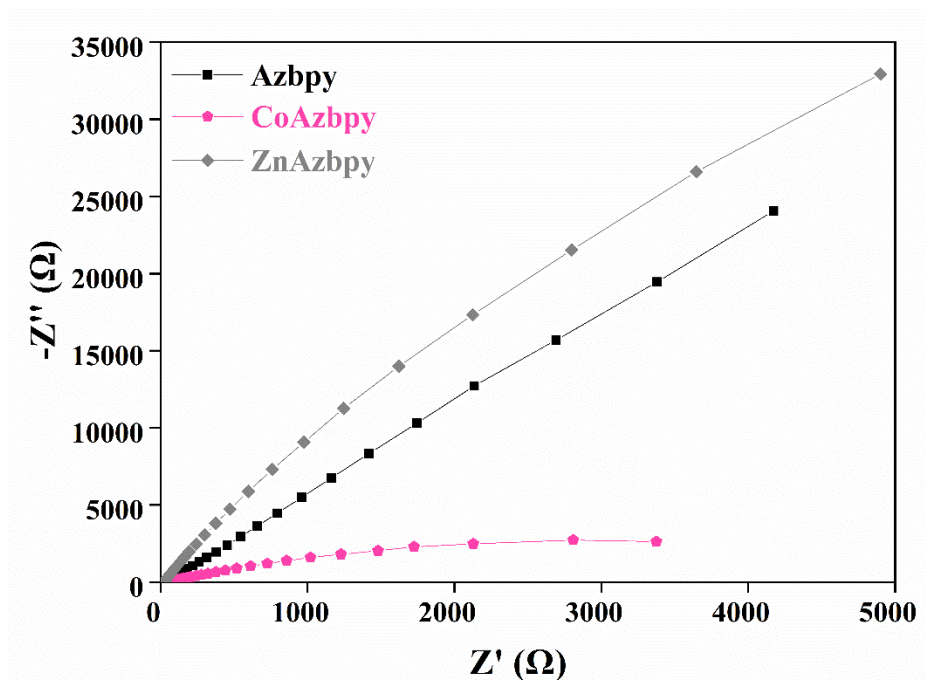


Fig. S28 : Diagrammes de Nyquist pour CoAzbpy (rose), ZnAzbpy (gris) et Azbpy (noir).

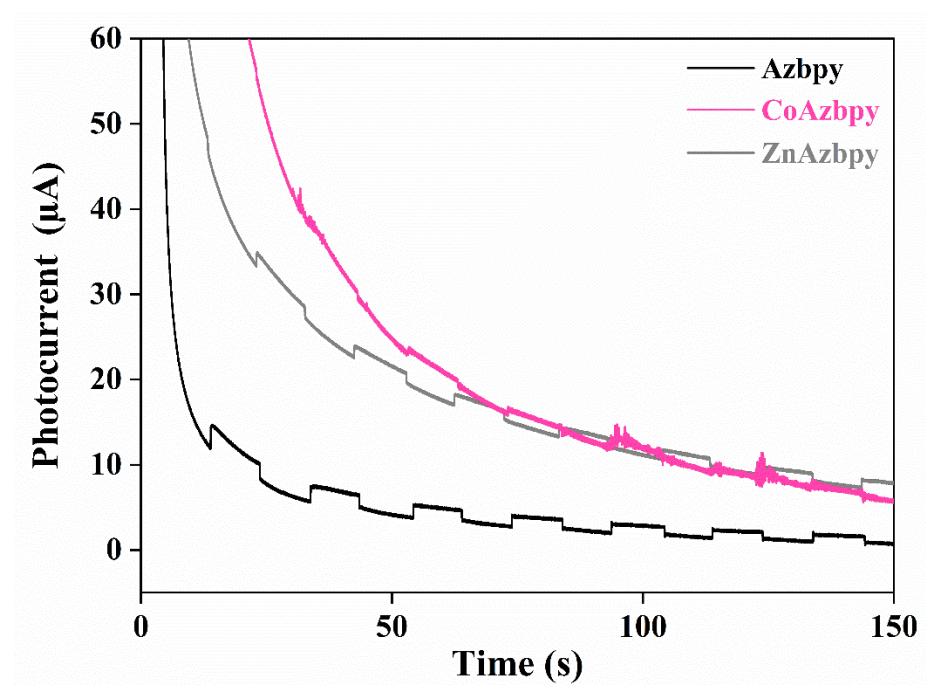


Fig. S29: Réponses de photocourant pour CoAzbpy (rose), ZnAzbpy (gris) et Azbpy (noir).

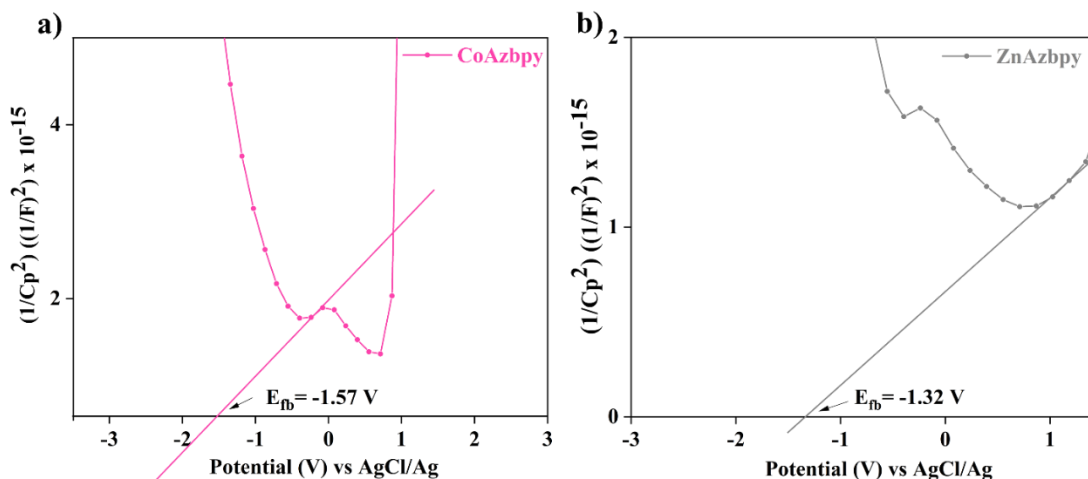


Fig. S30 : Analyse de Mott-Schottky pour **CoAz bpy** (rose) et **ZnAz bpy** (gris)

Réduction photocatalytique du CO₂

La réduction photocatalytique du CO₂ en CO a été réalisée en utilisant une vial de 40 mL et avec **Az bpy**, **CoAz bpy** et **ZnAz bpy** comme catalyseurs.

Système photocatalytique : 10 mg de catalyseur, 7.4 mg de photosensibilisateur [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O ont été ajoutés à un mélange d'acétonitrile (3 mL), d'eau (3 mL) et de TEOA (3 mL). Ce système réactionnel a été soniqué pendant une heure, purgé avec du CO₂ pur (99.99 %, Praxair) pendant 20 minutes, puis irradié avec une lumière solaire artificielle sous agitation continue. Un échantillon gazeux de 0.5 μL a été prélevé de l'espace vide du flacon, qui existe en dessus de la solution et injecté dans un chromatographe en phase gazeuse, équipé d'un détecteur à conductivité thermique (TCD) afin de détecter et quantifier les taux de production de CO et de H₂.

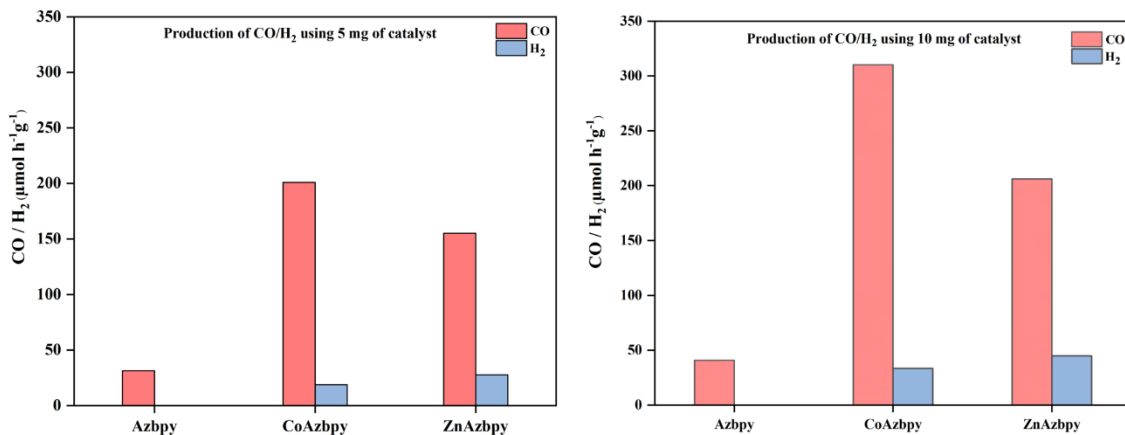


Fig. S31 : Taux de production de CO/H₂ en fonction de la masse du catalyseur (**Azbpy**, **CoAzbpy** et **ZnAzbpy**) : 5 mg (droite) et 10 mg (gauche), pendant 4 heures d'irradiation sous lumière solaire simulée ; [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O (7.4 mg) ; MeCN/H₂O/TEOA (1/1/1, 10 mL) ; Les expériences ont été réalisées deux fois de manière indépendante. Les valeurs présentées correspondent à la moyenne, avec une erreur expérimentale globale comprise entre 1 et 15 %.

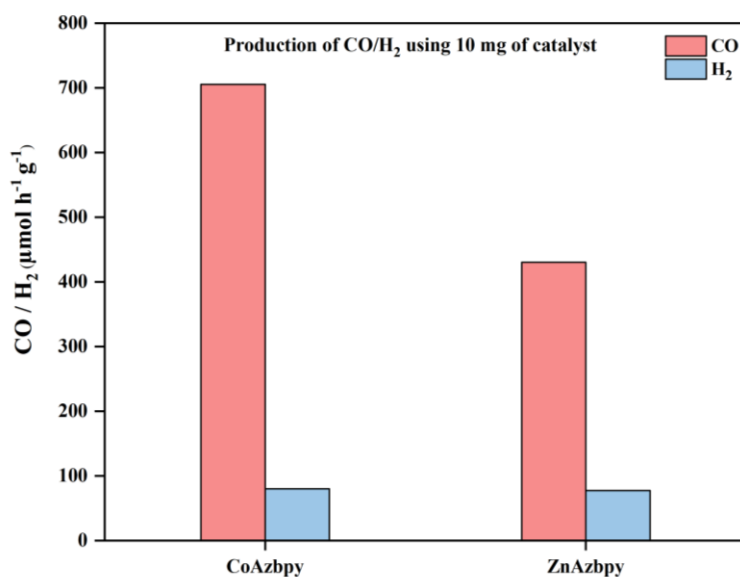


Fig. S32 : Taux de production de CO/H₂ en utilisant 10 mg de catalyseur (**CoAzbpy** et **ZnAzbpy**), pendant 8 heures d'irradiation sous lumière solaire simulée ; [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O (7.4 mg) ; MeCN/H₂O/TEOA (1/1/1, 10 mL) ; erreur de 1 à 15 %.

Tableau S8 : Expériences de contrôle réalisées pour caractériser l'activité de **CoAz bpy** et **ZnAz bpy** en tant que catalyseur pour la réduction photocatalytique du CO₂

Catalyst	Reaction conditions	atm	CO ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	H ₂ ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{h}^{-1}$)	Sel. CO* (%)
Az bpy	a	CO ₂	41	N/D	100
CoAz bpy	a	CO ₂	310	33	90
ZnAz bpy	a	CO ₂	206	28	82
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	a	CO ₂	45	109	29
Without catalyst	b	CO ₂	N/D**	N/D	N/D
CoAz bpy	c	CO ₂	N/D	N/D	N/D
CoAz bpy	d	CO ₂	N/D	N/D	N/D
CoAz bpy	a	N ₂	N/D	N/D	N/D

(a) Conditions de réaction : catalyseur (10 mg), [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O (7.4 mg), MeCN/H₂O/TEOA (13:1:1, 10 mL) ; 4 heures d'irradiation sous lumière solaire simulée.

(b) Identiques à (a), sans catalyseur.

(c) Catalyseur (5 mg), sans photosensibilisateur [Ru(bpy)₃]Cl₂·6H₂O, MeCN/H₂O/TEOA (3:1:1, 10 mL) ; 4 heures d'irradiation sous lumière solaire simulée.

(d) Identique à (a), mais réalisée dans l'obscurité.

*Sel. CO (%) = sélectivité du CO (%) = $n_{\text{CO}} / (n_{\text{CO}} + n_{\text{H}_2})$; où n_{CO} est le nombre de moles de CO produites et n_{H_2} le nombre de moles de H₂ produites.

**N/D : non détectable.

Annexe 3

Informations supplémentaires
Chapitre 6

ANNEXE-3

Information supplémentaire du Chapitre 6

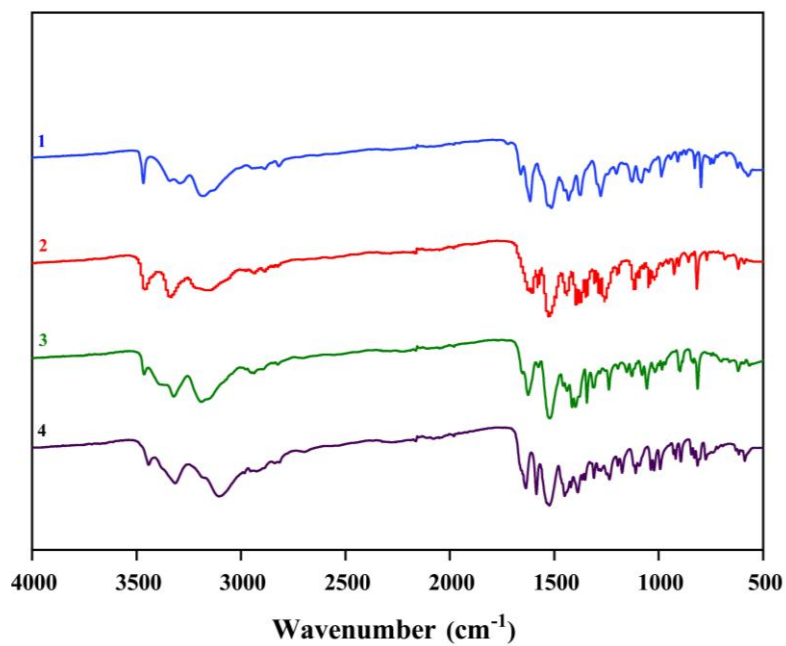


Fig. S1 Spectres FTIR des composés 1-4.

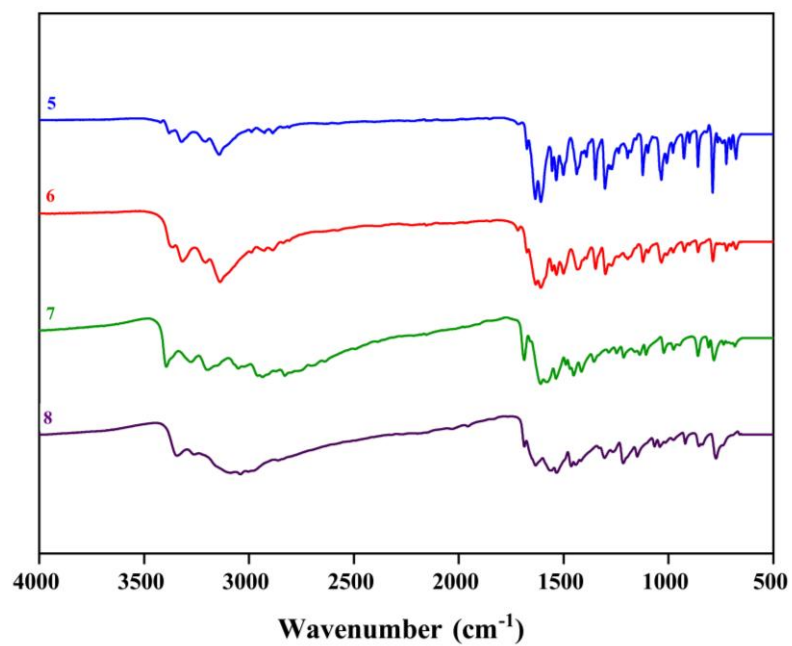


Fig. S2 Spectres FTIR des composés 5-8.

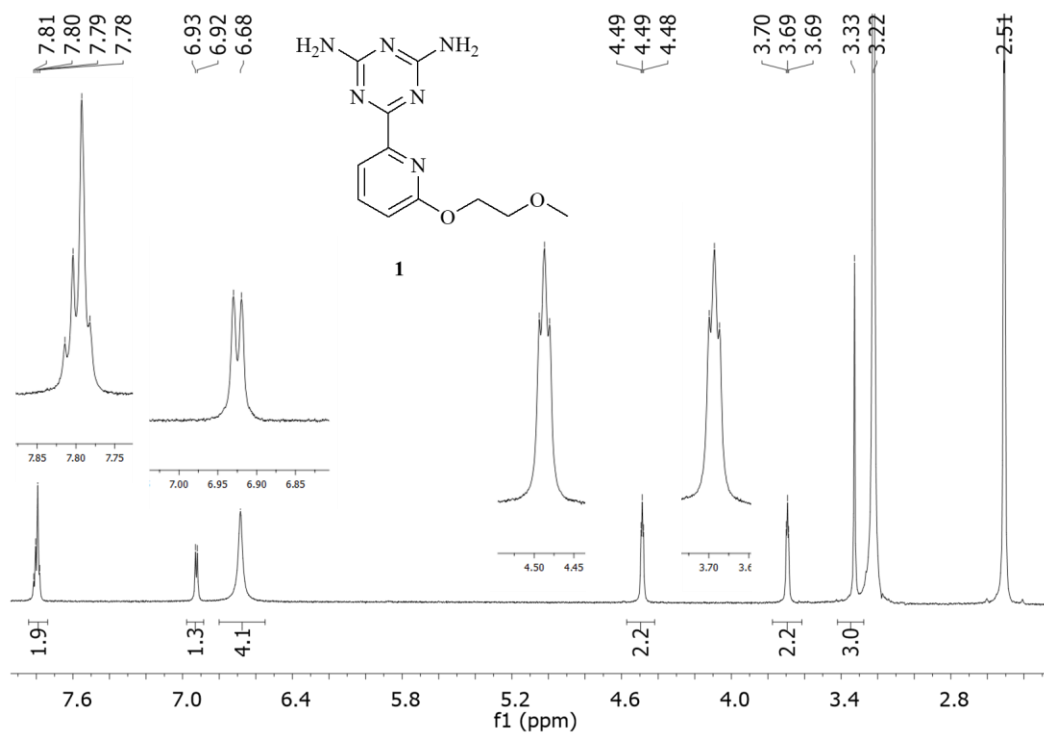


Fig. S3 Spectre RMN ^1H (400 MHz) du composé **1** dans $\text{DMSO-}d_6$, à 25 °C.

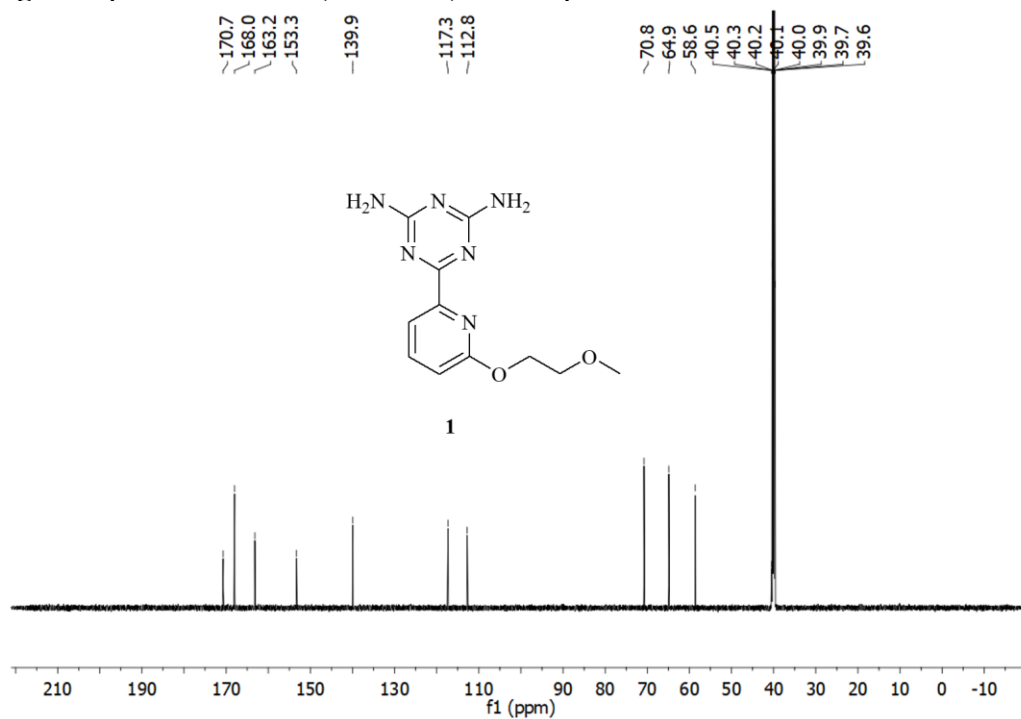


Fig. S4 Spectre RMN ^{13}C (400 MHz) du composé **1** dans $\text{DMSO-}d_6$, à 25 °C.

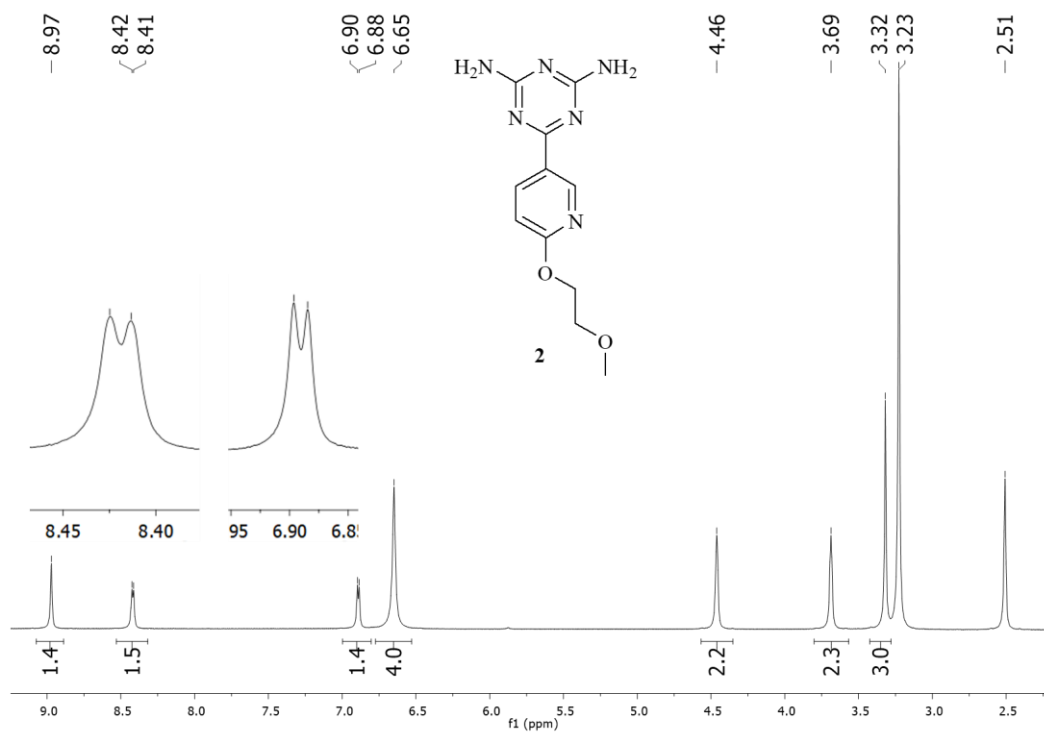


Fig. S5 Spectre RMN ¹H (400 MHz) du composé **2** dans DMSO-*d*₆, à 25 °C.

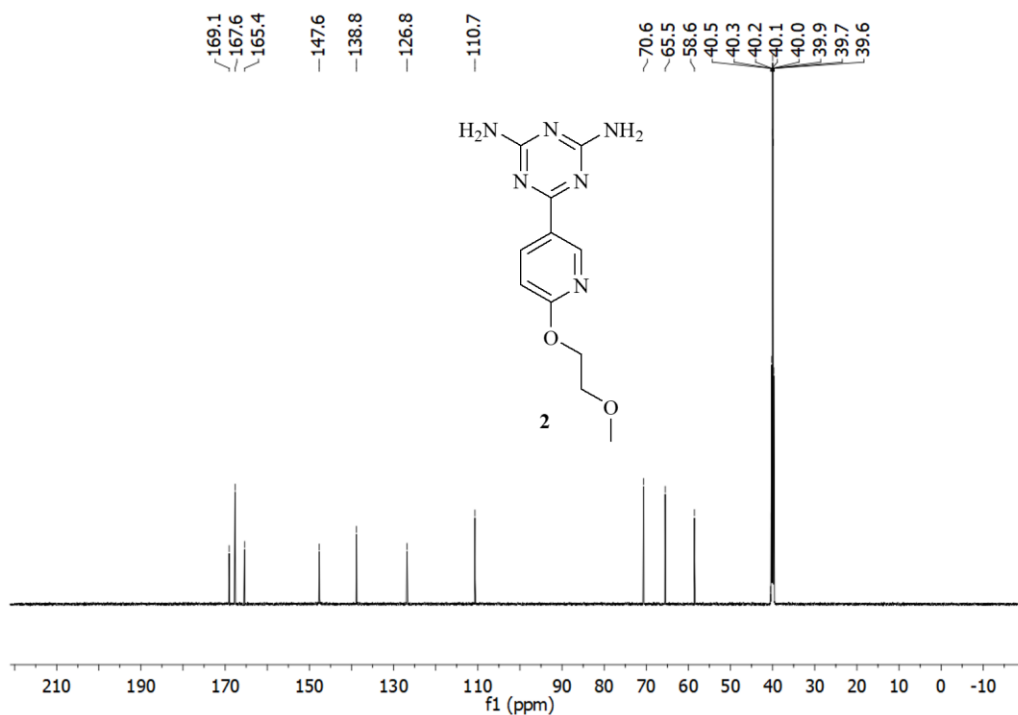


Fig. S6 Spectre RMN ¹³C (400 MHz) du composé **2** dans DMSO-*d*₆, à 25 °C.

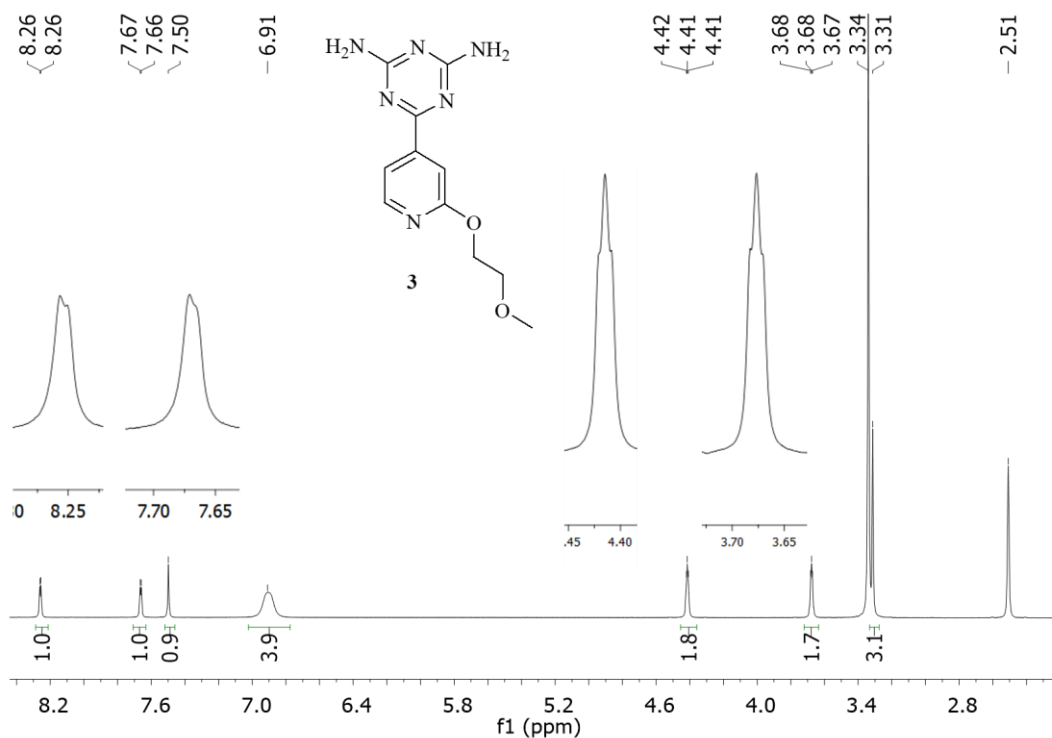


Fig. S7 Spectre RMN ^1H (400 MHz) du composé **3** dans $\text{DMSO-}d_6$, à 25 °C.

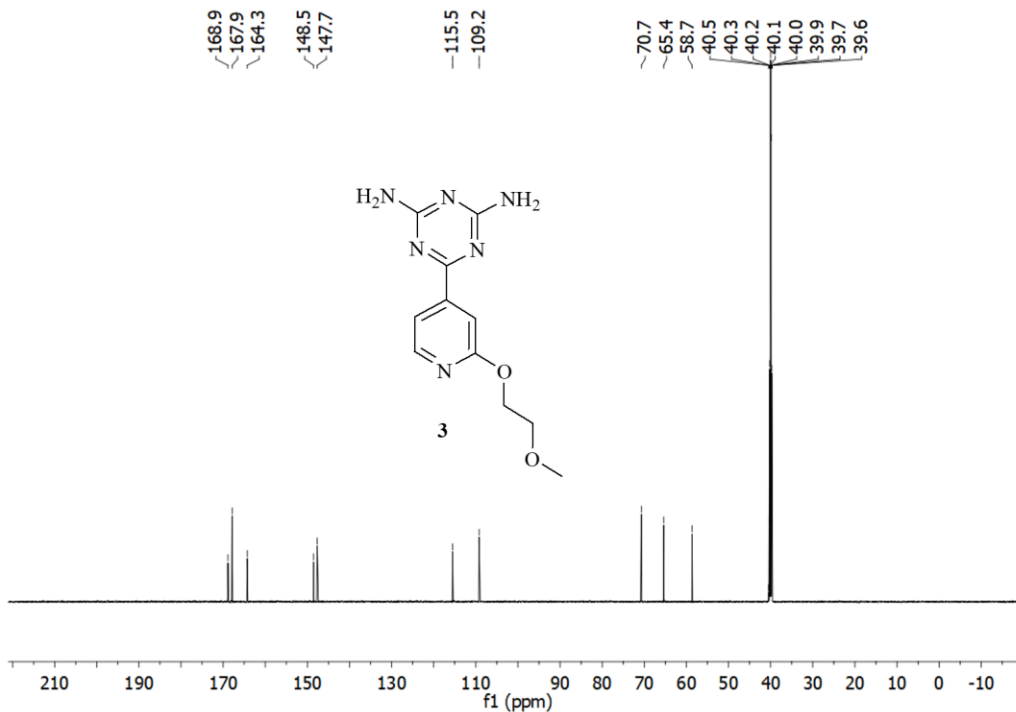


Fig. S8 Spectre RMN ^{13}C (400 MHz) du composé **3** dans $\text{DMSO-}d_6$, à 25 °C.

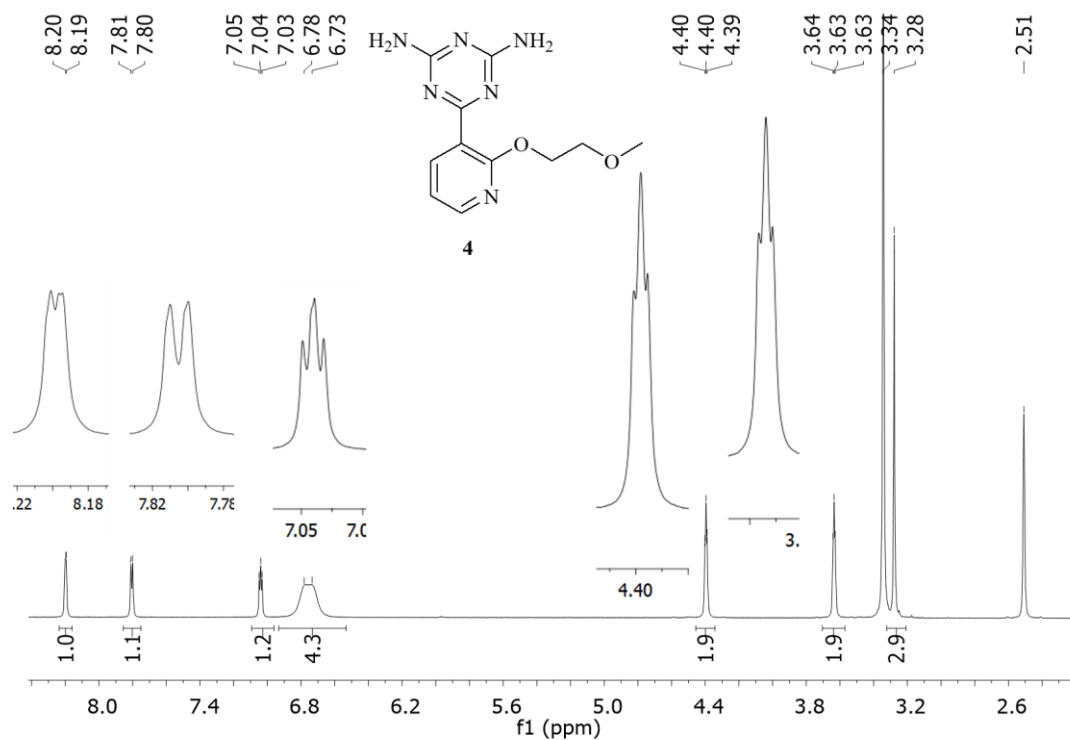


Fig. S9 Spectre RMN ^1H (400 MHz) du composé **4** dans $\text{DMSO-}d_6$, à 25 °C.

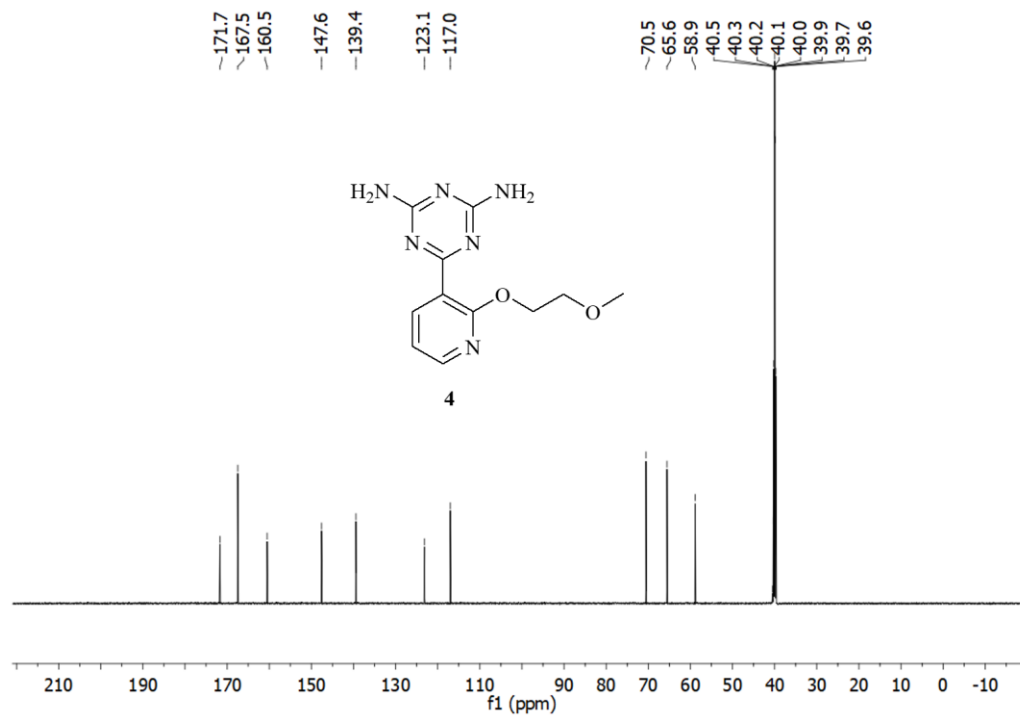


Fig. S10 Spectre RMN ^{13}C (400 MHz) du composé **4** dans $\text{DMSO-}d_6$, à 25 °C.

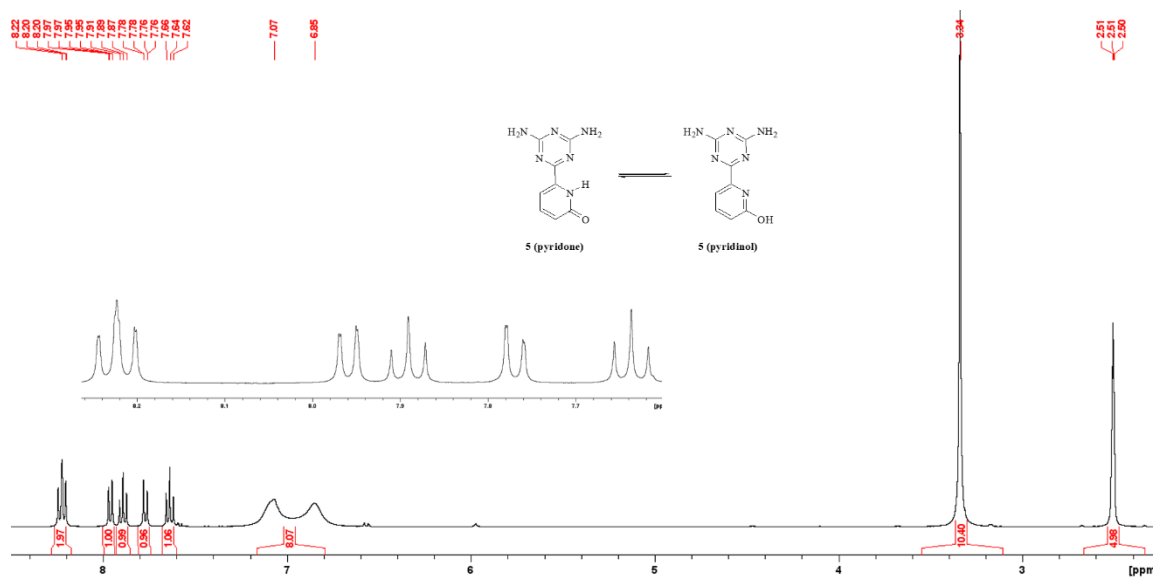


Fig. S11 Spectre RMN ^1H (400 MHz) du composé **5** dans $\text{DMSO-}d_6$, à 25 °C.

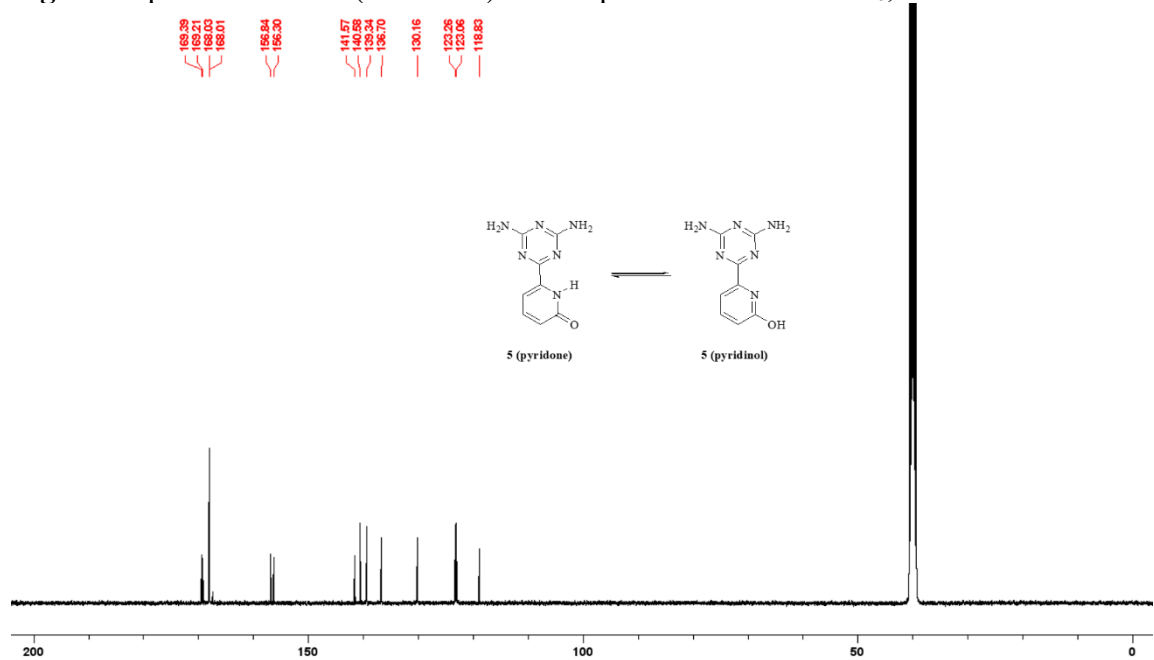


Fig. S12 Spectre RMN ^{13}C (400 MHz) du composé **5** dans $\text{DMSO-}d_6$, à 25 °C.

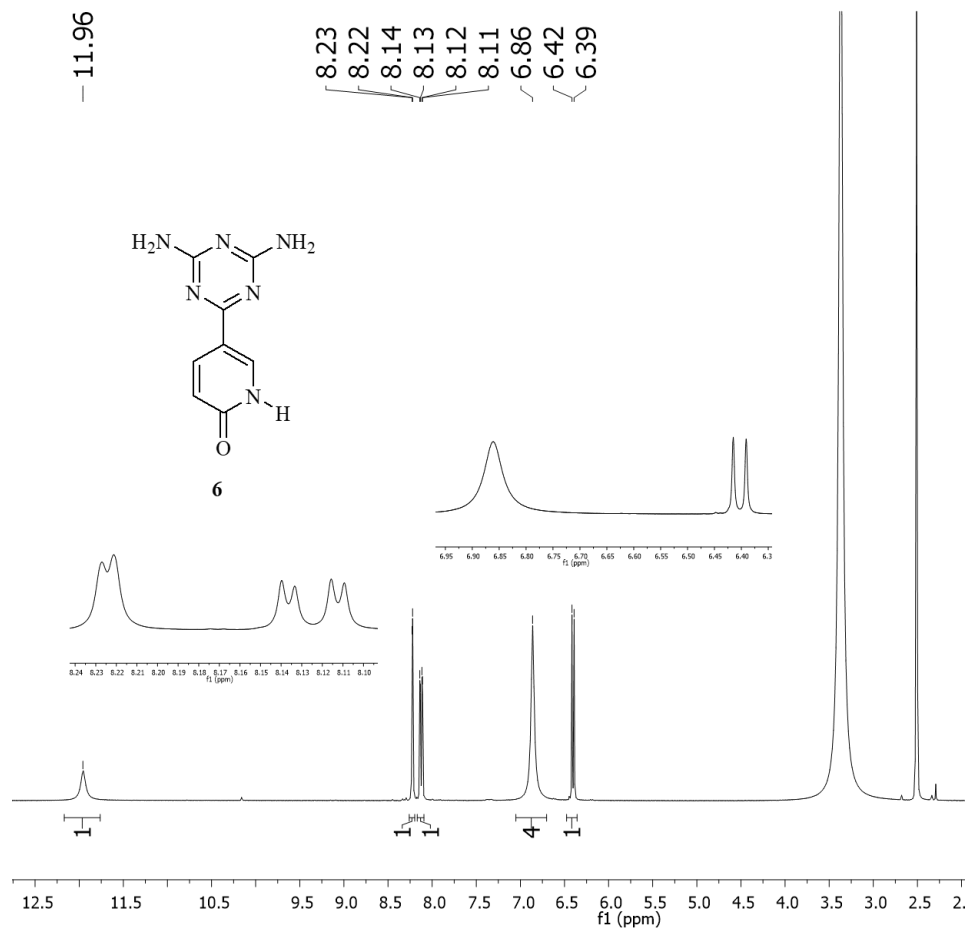


Fig. S13 Spectre RMN ^1H (400 MHz) du composé **6** dans DMSO- d_6 , à 25 °C.

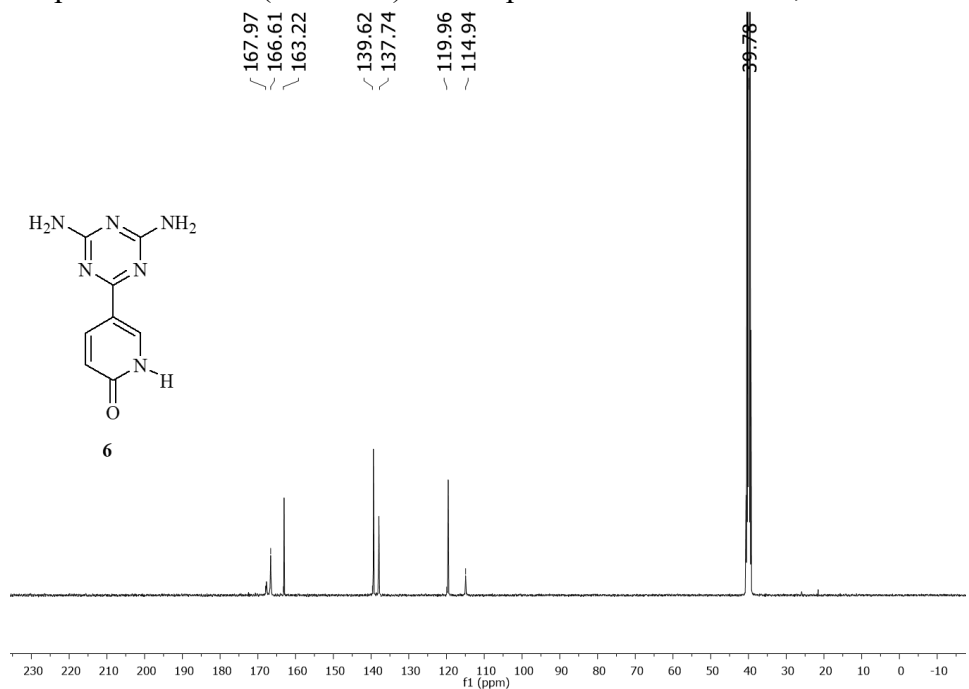


Fig. S14 Spectre RMN ^{13}C (400 MHz) du composé **6** dans DMSO- d_6 , à 25 °C.

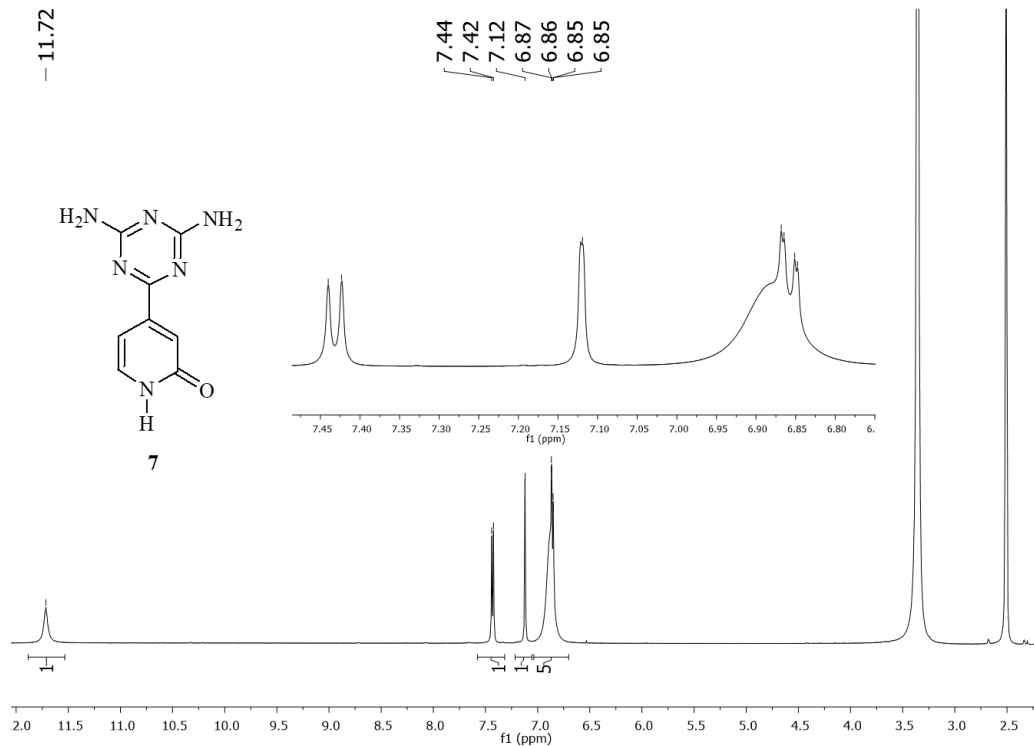


Fig. S15 Spectre RMN ^1H (400 MHz) du composé **7** dans $\text{DMSO-}d_6$, à 25 °C.

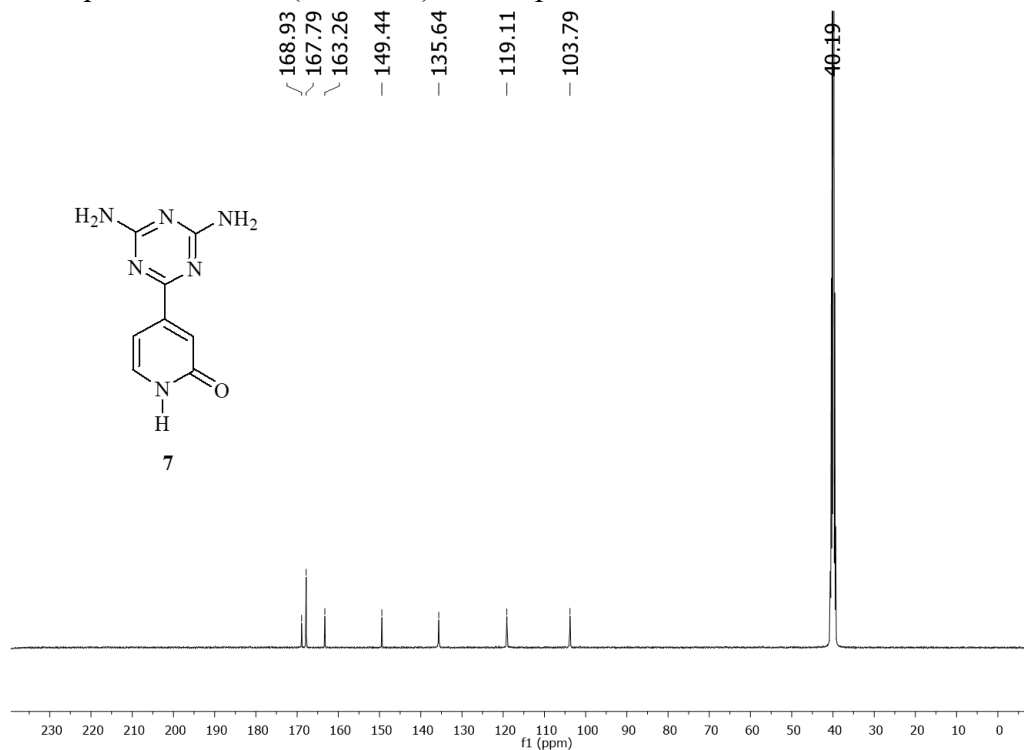


Fig. S16 Spectre RMN ^{13}C (400 MHz) du composé **7** dans $\text{DMSO-}d_6$, à 25 °C.

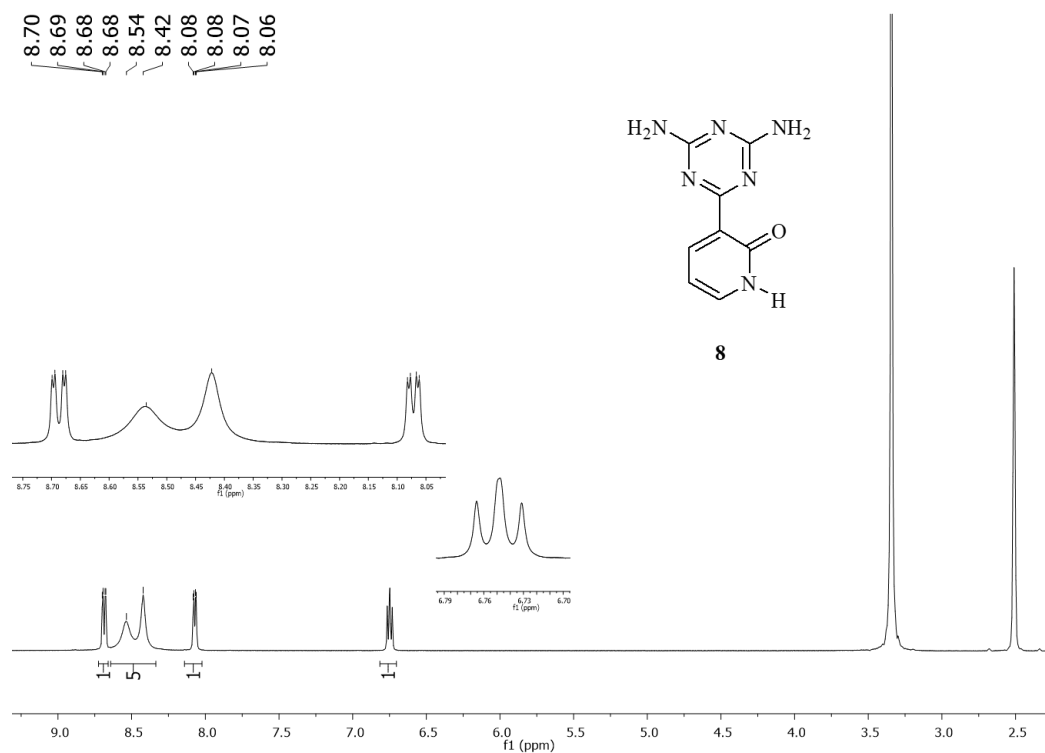


Fig. S17 Spectre RMN ¹H (400 MHz) du composé **8** dans DMSO-*d*₆, à 25 °C.

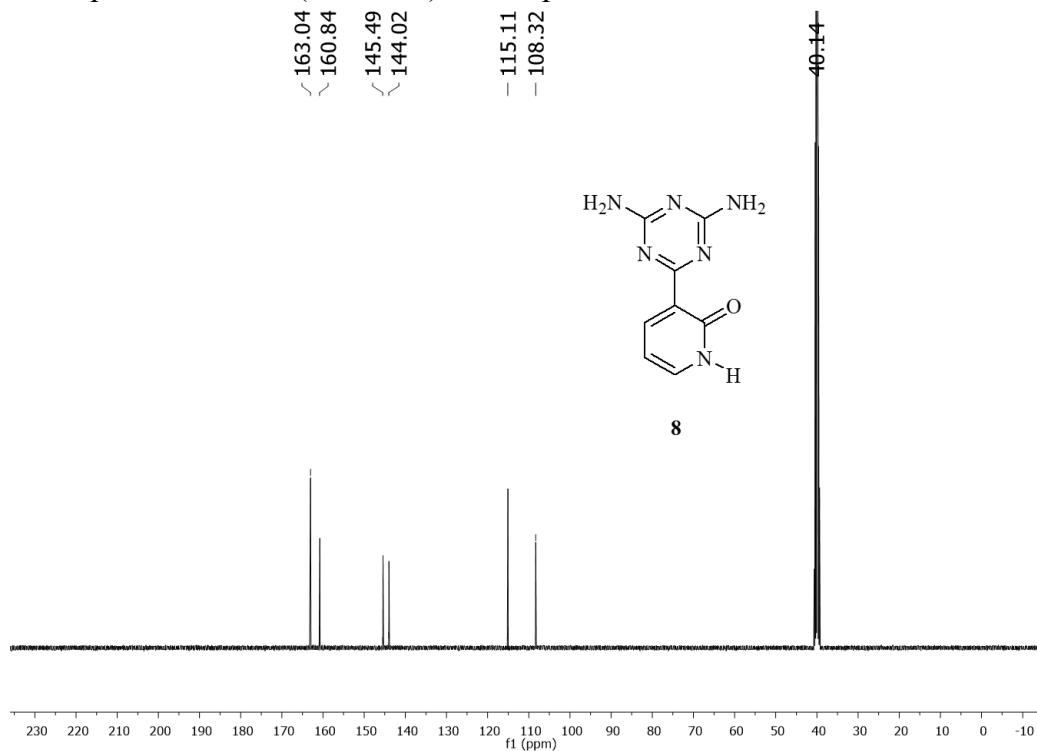


Fig. S18 Spectre RMN ¹³C (400 MHz) du composé **8** dans DMSO-*d*₆, à 25 °C.

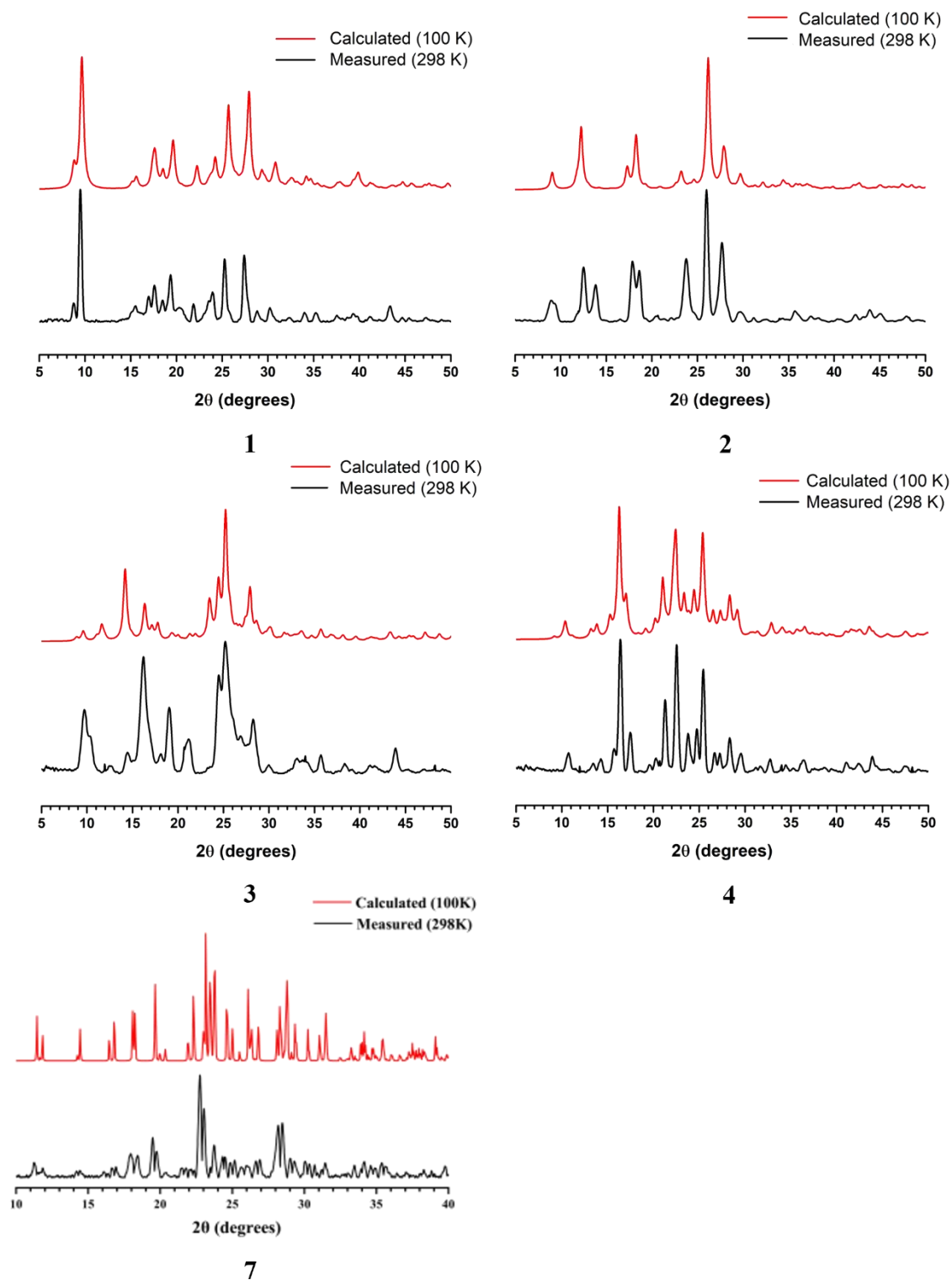


Fig. S19 Diffraction des rayons X sur poudre (PXRD) des composés 1-5 et 7. Comparaison des spectres de diffraction des rayons X sur poudre mesurés (en noir) avec ceux simulés (en rouge) calculés à partir des structures obtenues par diffraction des rayons X sur monocristal.

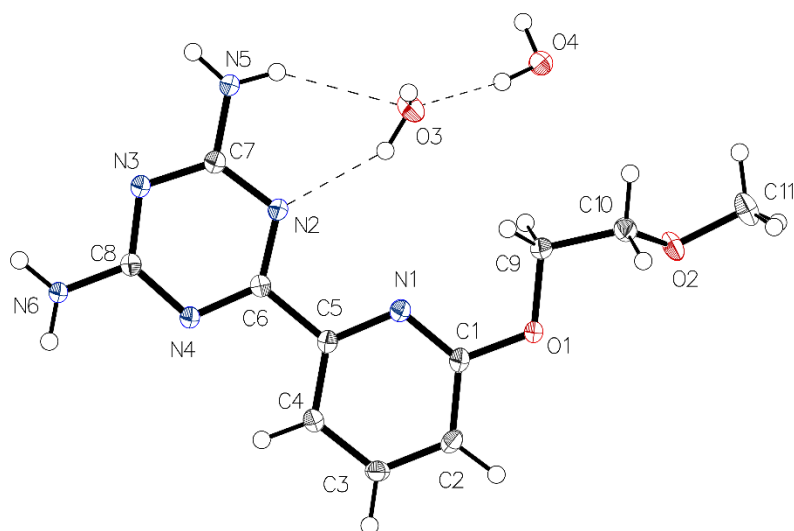


Fig. S20 L structure à l'état solide du composé **1**, cristallisé par évaporation lente à partir de l'eau; représentation ORTEP avec les ellipsoïdes des atomes non-hydrogène tracés à un niveau de probabilité de 50% et les atomes d'hydrogène illustrés par une sphère de taille arbitraire.

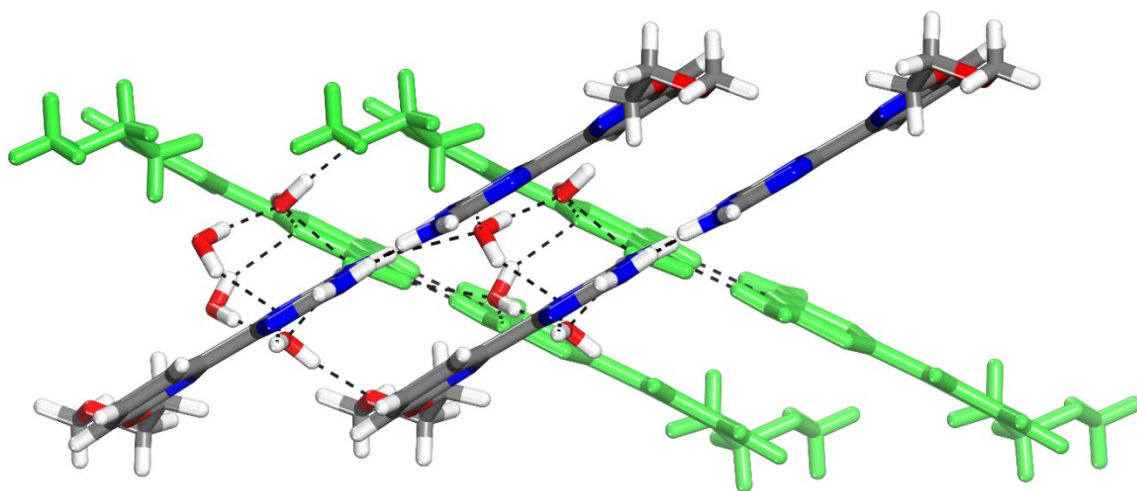


Fig. S21 Vue illustrant les liaisons hydrogène entre deux couches adjacentes dans le cristal du composé **1**, avec une couche mise en évidence en vert pour plus de clarté. Les liaisons hydrogène sont représentées par des lignes en pointillés. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'azote en bleu.

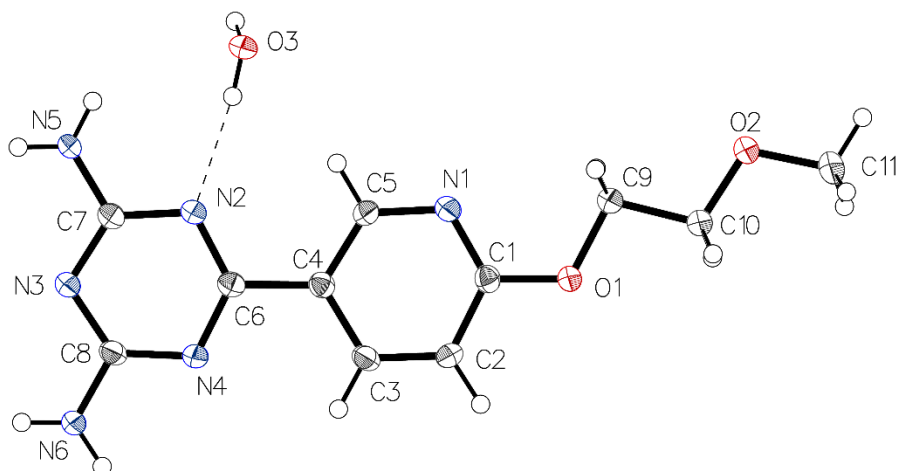


Fig. S22 La structure à l'état solide du composé **2**, cristallisé par évaporation lente à partir de l'eau; représentation ORTEP avec les ellipsoïdes des atomes non-hydrogène tracés à un niveau de probabilité de 50% et les atomes d'hydrogène illustrés par une sphère de taille arbitraire.

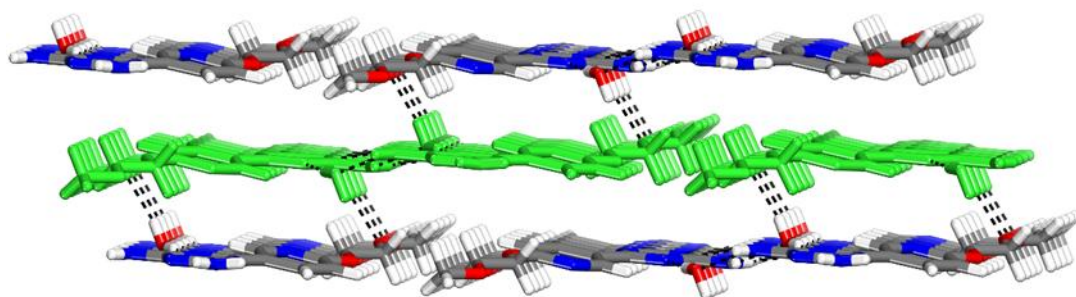


Fig. S23 Vue illustrant l'empilement adjacent des couches dans le cristal du composé **2**. Pour plus de clarté, une couche est mise en évidence en vert. Les liaisons hydrogène sont représentées par des lignes en pointillés. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'azote en bleu.

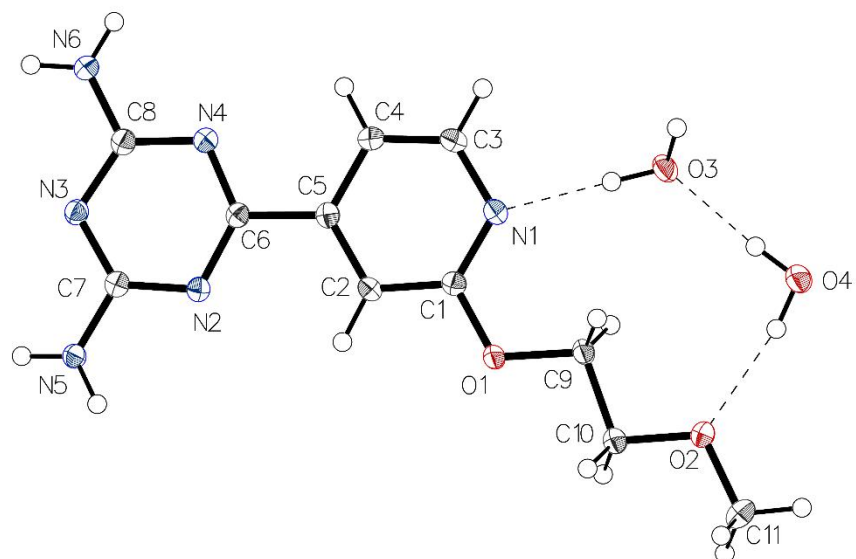


Fig. S24 La structure à l'état solide du composé **3**, cristallisé par évaporation lente à partir de l'eau; représentation ORTEP avec les ellipsoïdes des atomes non hydrogène tracés à un niveau de probabilité de 50% et les atomes d'hydrogène illustrés par une sphère de taille arbitraire.

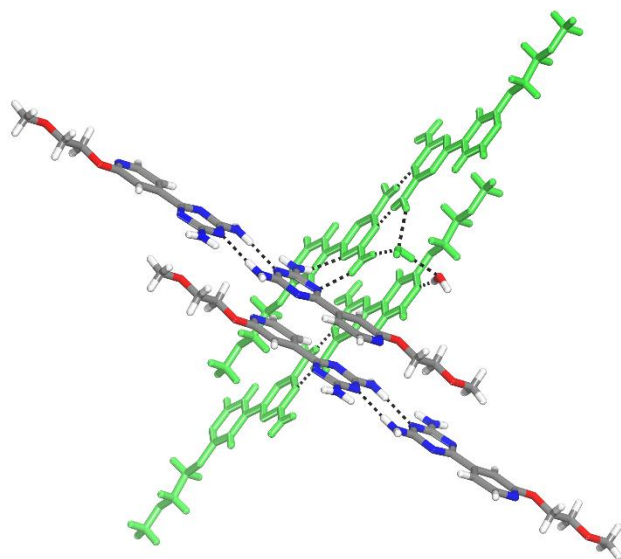


Fig. S25 Vue illustrant les liaisons hydrogène entre les couches adjacentes dans le cristal du composé **3**, avec une couche mise en évidence en vert pour plus de clarté. Les liaisons hydrogène sont représentées par des lignes en pointillés. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'azote en bleu.

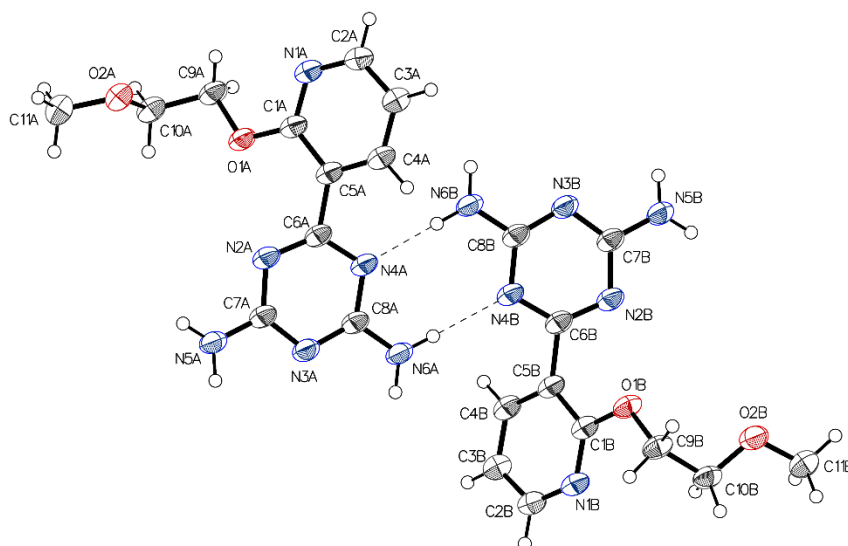


Fig. S26 La structure à l'état solide du composé **4**, cristallisé par évaporation lente à partir de l'eau; représentation ORTEP avec les ellipsoïdes des atomes non hydrogène tracés à un niveau de probabilité de 50% et les atomes d'hydrogène illustrés par une sphère de taille arbitraire.

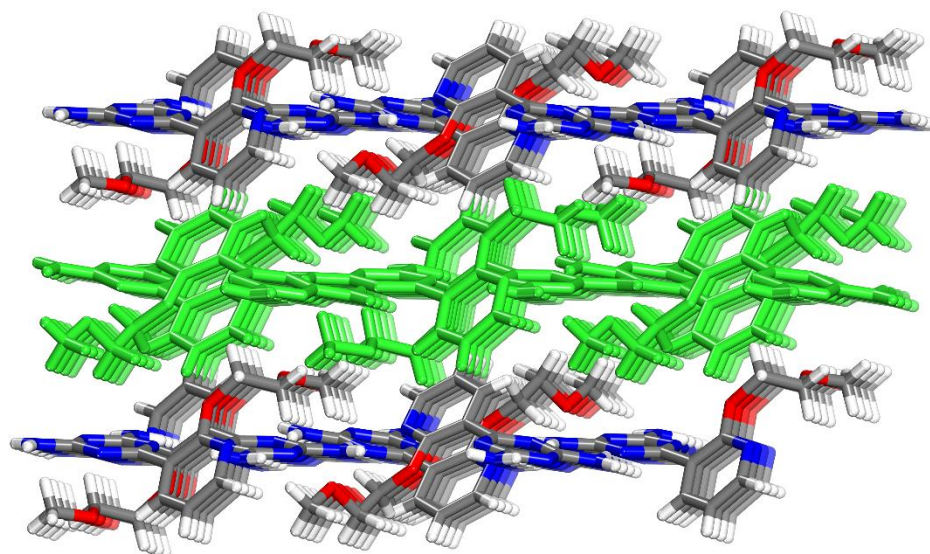


Fig. S27 Vue illustrant l'empilement des couches dans le cristal du composé **4**. Pour plus de clarté, une couche est mise en évidence en vert. Les liaisons hydrogène sont représentées par des lignes en pointillés. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'azote en bleu.

Tableau S1 Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °) dans la structure du composé **1**

<i>D—H···A</i>	<i>D—H</i>	<i>H···A</i>	<i>D···A</i>	<i>D—H···A</i>
O3—H3A···O2 ⁱ	0.849(15)	2.243(16)	3.0282(12)	153.9(19)
O3—H3B···N2	0.847(14)	2.165(16)	2.9143(13)	147.4(17)
O4—H4A···O3	0.865(13)	1.977(14)	2.8357(12)	171.7(16)
O4—H4B···N2 ⁱⁱ	0.849(15)	2.243(16)	3.0282(12)	153.9(19)
N6—H6A···O4 ⁱⁱⁱ	0.861(12)	2.287(14)	2.9830(13)	138.0(13)
N6—H6B···N3 ^{iv}	0.864(13)	2.102(13)	2.9635(14)	174.6(14)
N5—H5A···O4 ^v	0.856(13)	2.315(14)	3.1519(13)	165.8(14)
N5—H5B···O3	0.845(13)	2.422(14)	3.1484(13)	144.5(14)

Code de symétrie: (i) $x, y-1, z$; (ii) $-x+1, y, -z+1/2$; (iii) $x+1/2, -y+1/2, z+1/2$; (iv) $-x+3/2, -y-1/2, -z+1$; (v) $-x+1, y-1, -z+1/2$.

Tableau S2 Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °) dans la structure du composé **2**

<i>D—H···A</i>	<i>D—H</i>	<i>H···A</i>	<i>D···A</i>	<i>D—H···A</i>
N5—H5A···O3 ⁱ	0.85(2)	2.27(2)	2.9380(18)	134.8(19)
N5—H5B···N3 ⁱⁱ	0.84(2)	2.22(2)	3.0547(19)	173.5(18)
N6—H6A···O3 ⁱⁱⁱ	0.86(2)	2.13(2)	2.9826(18)	168.5(18)
N6—H6B···N1 ⁱⁱⁱ	0.87(2)	2.32(2)	3.0822(19)	147.3(18)
O3—H3A···N2	0.83(2)	2.01(2)	2.8408(17)	173(2)
O3—H3B···O2 ^{iv}	0.86(3)	1.97(3)	2.8235(17)	169(2)

Code de symétrie: (i) $-x+1, -y+1, -z+2$; (ii) $-x+1, -y, -z+2$; (iii) $x, y-1, z$; (iv) $-x+1, -y+2, -z+1$.

Tableau S3 Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °) dans la structure du composé **3**

<i>D—H···A</i>	<i>D—H</i>	<i>H···A</i>	<i>D···A</i>	<i>D—H···A</i>
N5—H5A···N2 ⁱ	0.876(12)	2.280(12)	3.0880(12)	153.4(12)
N5—H5B···O4 ⁱⁱ	0.881(12)	2.135(12)	3.0041(12)	169.1(13)
N6—H6A···O4 ⁱⁱⁱ	0.879(12)	2.291(13)	2.9780(13)	134.9(12)
N6—H6B···N3 ^{iv}	0.892(12)	2.110(13)	3.0005(13)	175.9(14)
O3—H3A···N1	0.879(14)	1.930(14)	2.7983(10)	169.1(17)
O4—H4A···O2	0.872(15)	2.051(15)	2.9105(12)	168.4(17)
O4—H4B···O3	0.864(14)	1.908(14)	2.7711(12)	176.0(16)

Code de symétrie: (i) $-x+1, y, -z+1/2$; (ii) $x-1, -y+1, z-1/2$; (iii) $-x+3/2, y-1/2, -z+3/2$; (iv) $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$.

Tableau S4 Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °) dans la structure du composé **4**

<i>D—H···A</i>	<i>D—H</i>	<i>H···A</i>	<i>D···A</i>	<i>D—H···A</i>
N5A—H5AA···O2A ⁱ	0.892(14)	2.457(18)	3.1347(16)	133.1(17)
N5A—H5AB···N2A ⁱ	0.896(14)	2.042(14)	2.9372(18)	176(2)
N6A—H6AA···N4B	0.896(13)	2.103(13)	2.9976(18)	176.8(17)
N6A—H6AB···N1B ⁱⁱ	0.898(13)	2.303(15)	3.1199(16)	151.2(17)

$N5B—H5BB\cdots N2B^{iii}$	0.894(14)	2.099(14)	2.9904(18)	174.5(19)
$N6B—H6BA\cdots N1A^{iv}$	0.894(13)	2.142(14)	2.9882(17)	157.7(16)
$N6B—H6BB\cdots N4A$	0.902(13)	2.078(13)	2.9764(18)	174.3(17)

Code de symétrie: (i) $-x+1, -y+2, -z+2$; (ii) $-x, -y+1, -z+2$; (iii) $-x, -y+1, -z+1$; (iv) $-x+1, -y+2, -z+1$.

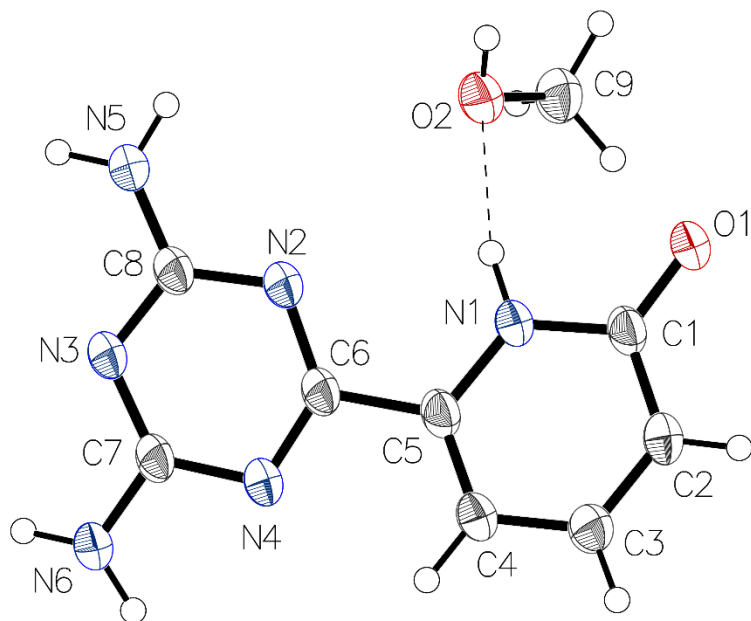


Fig. S28 La structure à l'état solide du composé **5**, cristallisé par évaporation lente du méthanol; représentation ORTEP avec les ellipsoïdes des atomes non hydrogène tracés à un niveau de probabilité de 50% et les atomes d'hydrogène illustrés par une sphère de taille arbitraire.

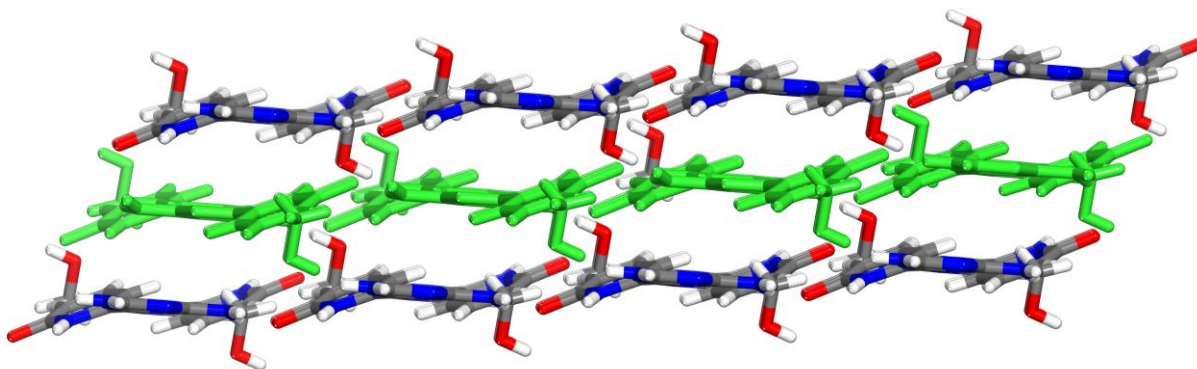


Fig. S29 Vue montrant l'empilement des couches dans le cristal du composé **5**. Pour plus de clarté, une couche est marquée en vert. Les liaisons hydrogène sont représentées par des lignes en pointillés. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'azote en bleu.

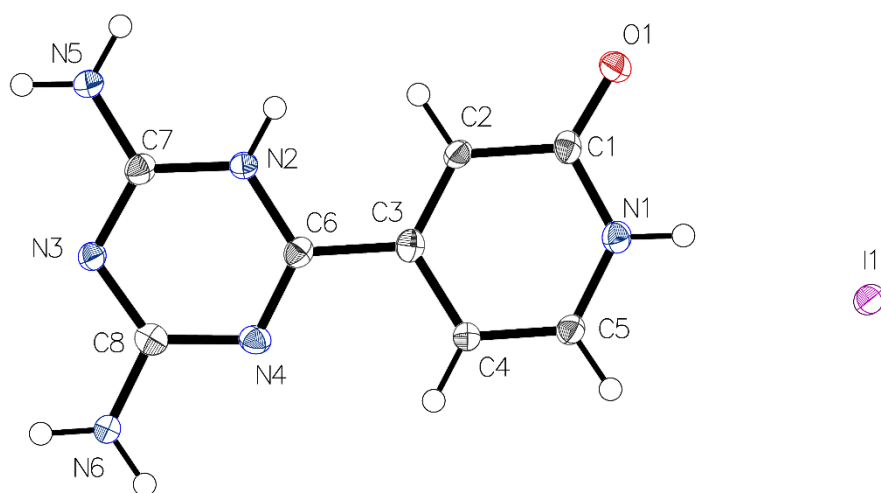


Fig. S30 La structure à l'état solide du composé **7**, cristallisé par évaporation lente de l'acide acétique; représentation ORTEP avec les ellipsoïdes des atomes non hydrogène tracés à un niveau de probabilité de 50% et les atomes d'hydrogène illustrés par une sphère de taille arbitraire.

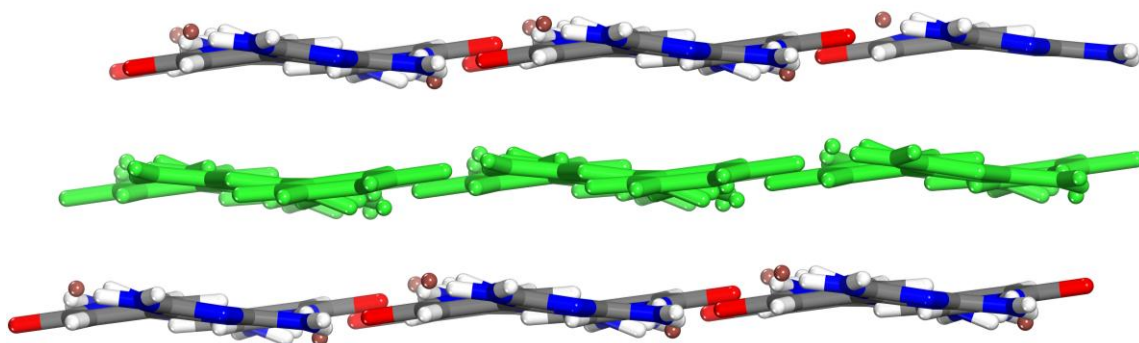


Fig. S31 Vue montrant l'empilement des couches dans le cristal du composé **7**. Pour plus de clarté, une couche est marquée en vert. Les liaisons hydrogène sont représentées par des lignes en pointillés. Les atomes de carbone sont représentés en gris, les atomes d'hydrogène en blanc, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'azote en bleu.

Tableau S5 Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °) dans la structure du composé **5**

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
N6—H6A...O1 ⁱ	0.906(13)	2.307(19)	3.037(2)	137(2)
N6—H6B...O1 ⁱⁱ	0.906(13)	2.071(15)	2.961(2)	167(2)
N5—H5A...N3 ⁱⁱⁱ	0.906(13)	2.087(13)	2.991(3)	176(3)
N1—H1...O2	0.906(13)	2.027(15)	2.907(2)	164(2)
N5—H5B...O1 ^{iv}	0.906(13)	2.00(2)	2.764(2)	141(3)
O2—H2A...N2 ^{iv}	0.851(2)	2.099(11)	2.928(2)	165(4)

Code de symétrie: (i) 1-x,1-y,1-z; (ii) 1+x,+y,1+z; (iii) 1-x,-y,2-z; (iv) -x,-y,1-z.

Tableau S6 Géométrie des liaisons hydrogène (Å, °) dans la structure du composé **7**

<i>D—H...A</i>	<i>D—H</i>	<i>H...A</i>	<i>D...A</i>	<i>D—H...A</i>
N1—H1...I1	0.88	2.64	3.469(5)	158.5
N2—H2...I1 ⁱ	0.88	2.74	3.497(4)	145.1
N5—H5A...N3 ⁱⁱ	0.88	2.18	3.061(7)	178.4
N5—H5B...O1 ⁱⁱⁱ	0.88	2.22	2.828(6)	125.6
N6—H6A...O1 ^{iv}	0.88	1.97	2.843(6)	169.7
N6—H6B...I1 ^{iv}	0.88	3.02	3.736(4)	139.8

Code de symétrie: (i) 1-x,1-y,2-z; (ii) -x,2-y,1-z; (iii) 1-x,2-y,2-z; (iv) -1+x,+y,-1+z.

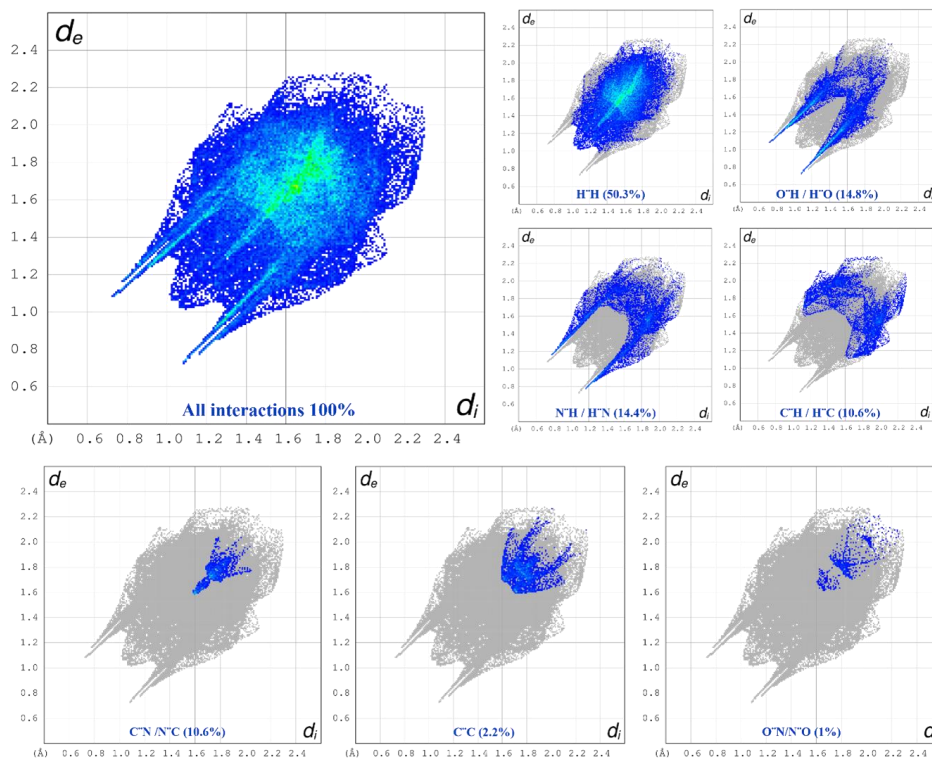


Fig. S32 Empreintes digitales 2D (avec les contributions relatives en pourcentage) des différents contacts intermoléculaires à la surface de HS pour le composé **1**.

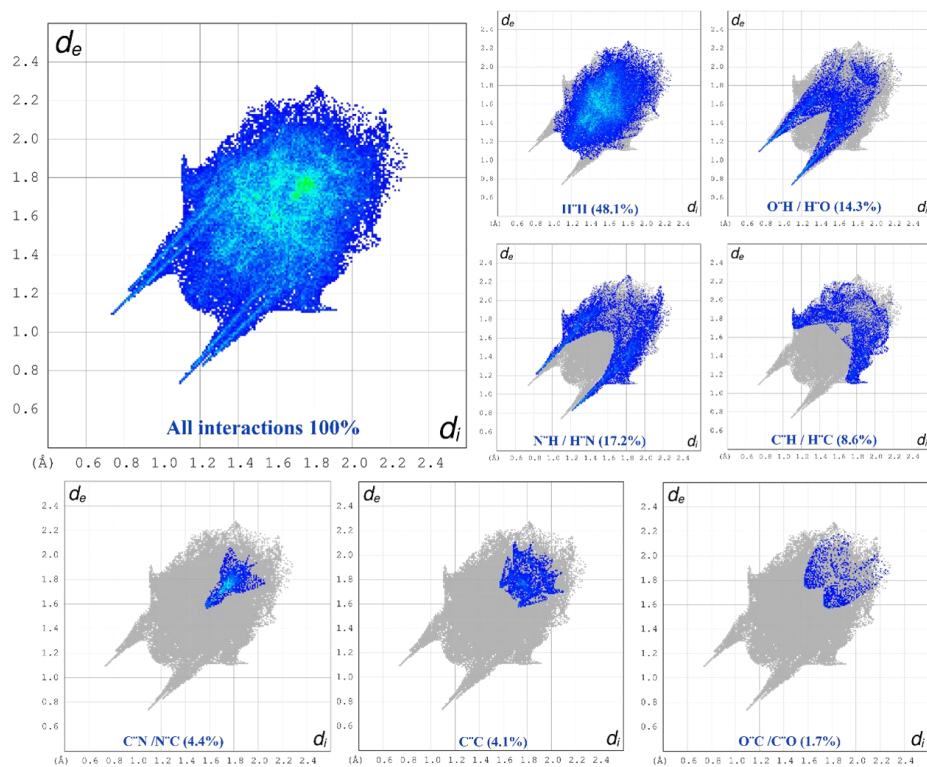


Fig. S33 Empreintes digitales 2D (avec les contributions relatives en pourcentage) des différents contacts intermoléculaires à la surface de HS pour le composé **2**.

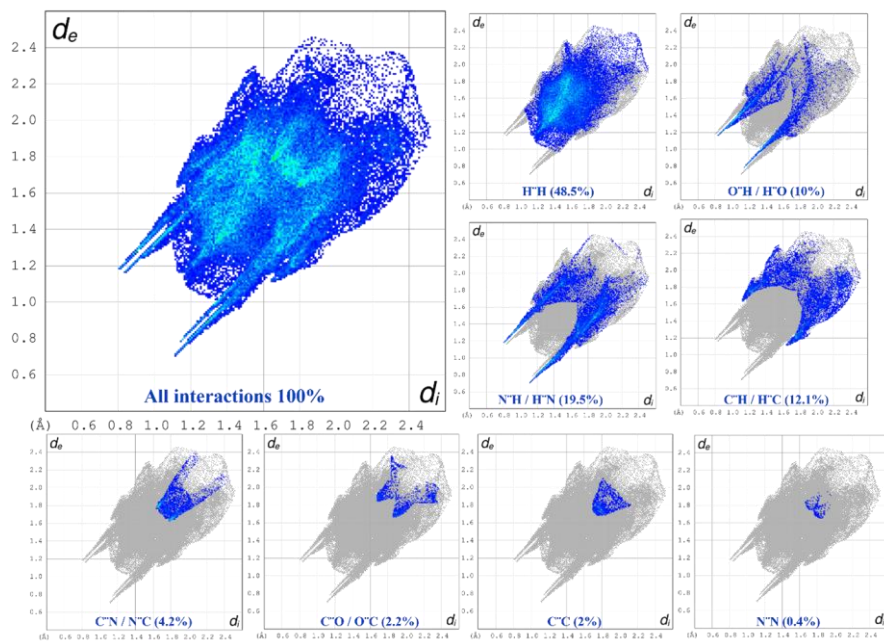


Fig. S34 (Empreintes digitales 2D (avec les contributions relatives en pourcentage) des différents contacts intermoléculaires à la surface HS pour le composé **3**.

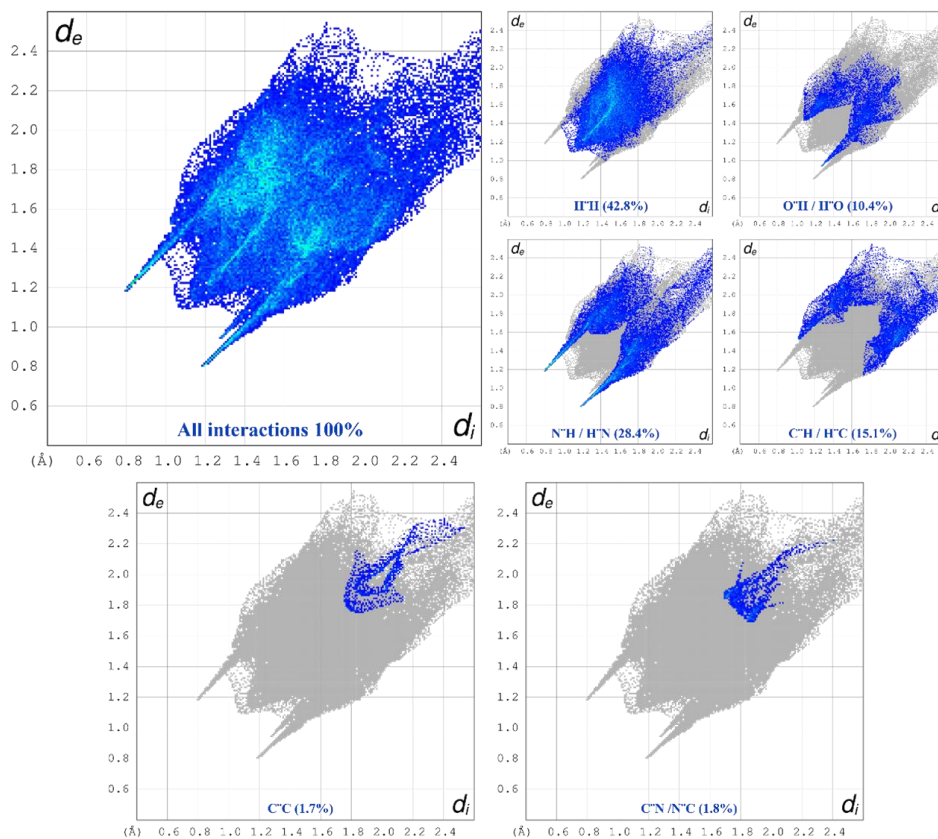


Fig. S35 Empreintes digitales 2D (avec les contributions relatives en pourcentage) des différents contacts intermoléculaires à la surface HS pour le composé **4**.

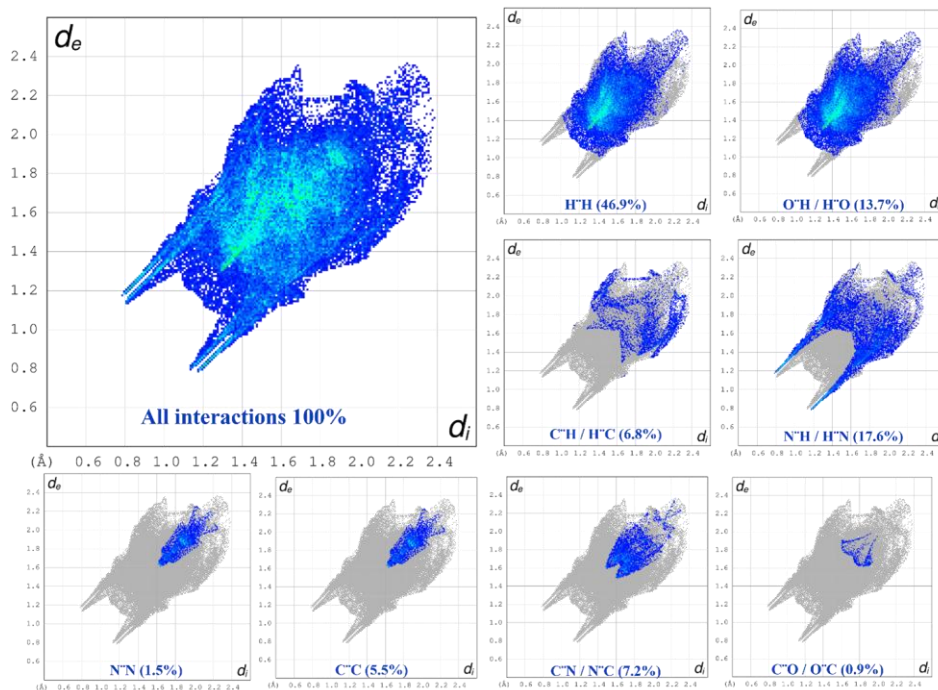


Fig. S36 Empreintes digitales 2D (avec les contributions relatives en pourcentage) des différents contacts intermoléculaires à la surface HS pour le composé **5**.

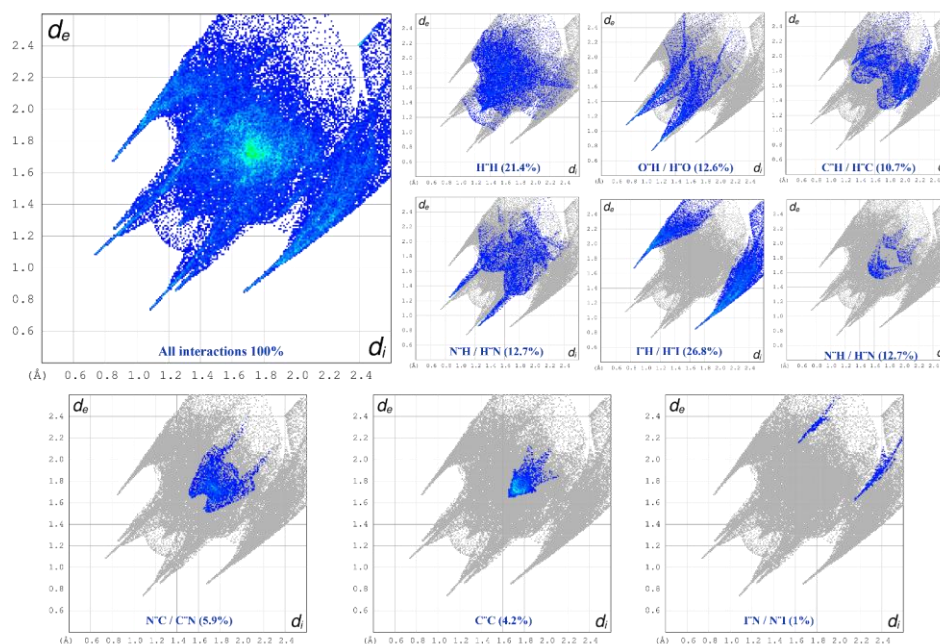


Fig. S37 Empreintes digitales 2D (avec les contributions relatives en pourcentage) des différents contacts intermoléculaires à la surface HS pour le composé 7.

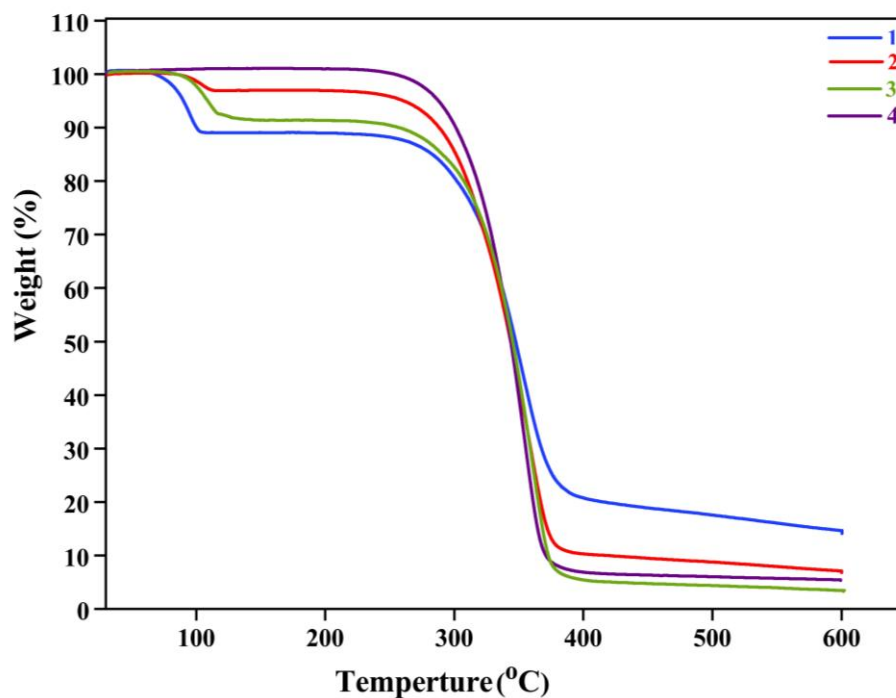


Fig. S38 Courbes d'analyse thermogravimétrique (TGA) des composés 1-4.

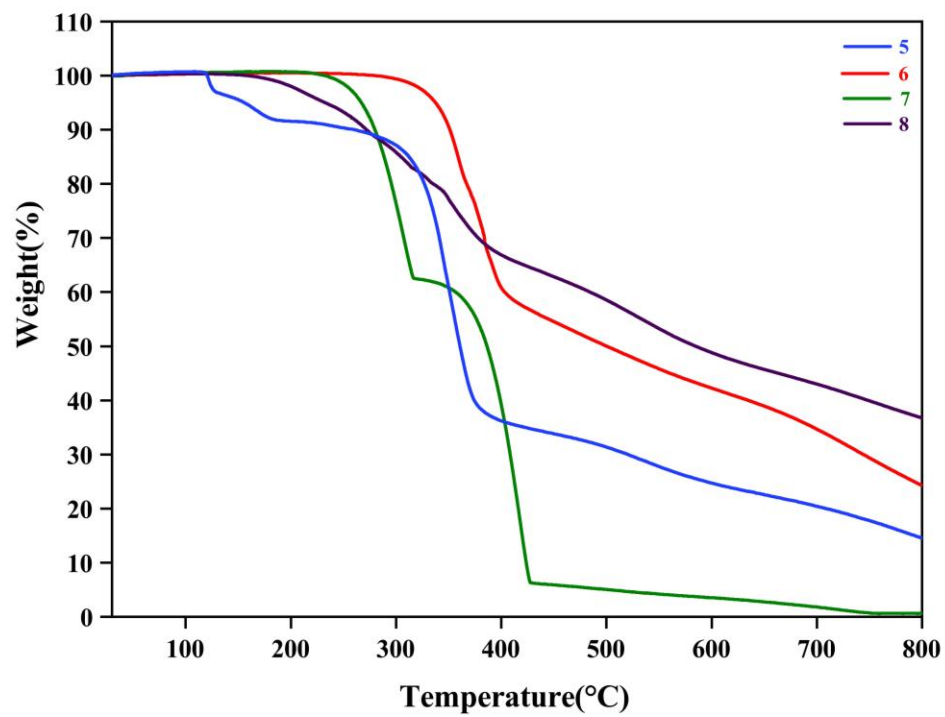


Fig. S39 Courbes d'analyse thermogravimétrique (TGA) des composés **5-8**.

Annexe 4

Sommaire des travaux non complétés

ANNEXE 4

Plusieurs pistes de recherche ont été explorées en complément des travaux présentés dans cette thèse. Certaines de ces études n'ont pas été poursuivies en raison de contraintes de temps, de résultats préliminaires jugés non prioritaires, et d'un recentrage des objectifs scientifiques vers les systèmes les plus prometteurs.

Néanmoins, ces travaux constituent des éléments scientifiques pertinents et offrent des perspectives prometteuses pour des recherches futures. Un résumé de ces investigations est présenté dans la présente annexe.

1) Synthèse de MOFs à base de ligands carboxylates et Zn(II) (IRH-8 et IRH-9)

Objectif

L'objectif de cette étude était de synthétiser de nouveaux Metal-Organic Frameworks à base de ligands carboxylates aromatiques (H_3BTB et H_4tptc) et de cation métallique Zn(II), afin d'obtenir des matériaux poreux pour l'adsorption du CO_2 .

Travaux réalisés

- Synthèse de deux nouvelles structures de MOFs par méthode solvothermale
- Obtention de cristaux adaptés à l'analyse SCXRD
- Caractérisation structurale et physico-chimique des structures obtenues : SCXRD, PXRD, FTIR, TGA.

Travaux non poursuivis

- Activation des MOFs
- Tests d'adsorption du CO_2

Perspectives

Ces matériaux présentent un fort potentiel pour l'adsorption et la séparation des gaz et pourraient être étudiés dans des travaux futurs.

2) Synthèse d'un nouveau polymère de coordination ZnBpe

Objectif

L'objectif de ce travail était de compléter la série de polymères de coordination à base du ligand Bpe, en introduisant le Zn(II) comme centre métallique. Cette étude visait à analyser la structure cristalline obtenue, à comprendre le mode de coordination métal–ligand, et à évaluer le potentiel photocatalytique du matériau pour la réduction du CO₂.

Travaux réalisés

- Synthèse par méthode solvothermale
- Caractérisation structurale et physico-chimique de la structure obtenue : structure 1D zigzag confirmée par SCXRD

Travaux non complétés

- Caractérisation physicochimiques et études photoélectrochimiques
- Évaluation des propriétés photocatalytiques pour la réduction du CO₂.

Perspectives

Le matériau obtenu présente une géométrie structurale intéressante, qui pourrait être exploitée dans des travaux futurs, il pourrait aussi être étudié pour des applications photocatalytiques.

3) Coordination des ligands DAT-PDO avec Zn(II) (Zn-PDO-DAT)

Objectif

Étudier la capacité des ligands DAT-PDO à former des polymères de coordination.

Travaux réalisés

- Synthèse d'un nouveau complexe de coordination Zn-PDO-DAT
- Caractérisation structurale par SCXRD de la structure obtenue : complexe de coordination
- Étude des interactions intermoléculaires entre les groupements DAT et PDO au sein de la structure cristalline.

Travaux non complétés

- Reproduction de la structure obtenue et caractérisation physicochimique à l'aide de différentes techniques (TGA, FTIR, PXRD, SCXRD, etc).
- Exploration d'applications potentielles pour cette structure, en particulier dans le domaine de la photocatalyse.

Perspectives

Des travaux futurs porteront sur l'exploration de la capacité de ces ligands à se coordonner avec différents cations métalliques afin de former de nouvelles structures de coordination.