

Réduction du CO₂ dans des matériaux à charpentes hybrides

Contrôle de l'absorption de lumière et incorporation de catalyseurs moléculaires

Grégoire Paille, Marc Fontecave et Caroline Mellot-Draznieks

| | |
|------------------|--|
| Résumé | Dans le contexte de la recherche de systèmes artificiels de réduction photocatalytique du CO ₂ , les solides hybrides poreux constituent une classe de matériaux potentiellement intéressants en vue d'une catalyse hétérogène, sujets d'un effort de recherches en plein essor. Cet article présente différents solides d'intérêt, en termes de capture de lumière et de propriétés catalytiques, en soulignant leur nature intrinsèque ou les stratégies de « design » qui y conduisent. |
| Mots-clés | MOF (metal-organic framework), dioxyde de carbone, catalyse hétérogène, ligands fonctionnalisés, titane. |
| Abstract | Reduction of CO₂ with hybrid frameworks: control of light absorption and incorporation of molecular catalysts In the context of artificial photocatalytic systems for CO ₂ reduction, metal-organic frameworks (MOF) are a potentially interesting class of materials for the development of heterogeneous catalysts. Recent research efforts are dedicated to the development of MOF-based photocatalysts. In this article, different systems of interest are presented that highlight their light capture and catalytic properties, as a result of fortuitous intrinsic properties or "design" strategies. |
| Keywords | MOF (metal-organic framework), carbon dioxide, heterogeneous catalysis, functionalized ligands, titanium. |

Les solides à charpente organique-inorganique constituent une très large classe de polymères de coordination cristallins, parmi lesquels les MOF (« metal-organic framework ») désignent les structures poreuses. Les MOF constituent une plateforme intéressante pour concevoir des systèmes photosynthétiques artificiels. En principe, ils peuvent intégrer des sites catalytiques et photosensibles au sein d'une même structure cristalline. Ils présentent aussi certains avantages : i) leur porosité modulable facilite la diffusion des réactifs et des produits ; ii) la fonctionnalisation du ligand organique, lors de la synthèse ou « post-synthèse », permet la mise en œuvre de stratégies de « design » ; iii) ce type de solides autorise une catalyse hétérogène, plus avantageuse en termes de stabilité et cyclabilité que la catalyse homogène ; iv) disposant de structures cristallines résolues, les études théoriques et les approches mécanistiques sont facilitées.

L'étude des MOF pour la réduction photocatalytique du CO₂ est très récente [1]. De façon très schématique, on peut distinguer deux types de MOF en photocatalyse. Certains possèdent des propriétés photocatalytiques intrinsèques, le plus souvent dans l'UV [2]. L'absorption de lumière provient d'un transfert de type LMCT (« ligand-to-metal charge transfer ») ou de la transition $\pi-\pi^*$ du ligand organique. Les autres sont issus d'un « design » qui procède à l'incorporation d'un (photo)catalyseur moléculaire en tant que ligand organique constitutif du MOF. Nous illustrerons pour ces deux types de systèmes quelques solides auxquels nous nous sommes

intéressés, en mentionnant, quand elle existe, leur capacité à réduire le CO₂.

Les MOF au titane : une opportunité pour capter la lumière

Les systèmes photocatalytiques à base de dioxyde de titane sont parmi les plus étudiés du fait de la réduction aisée de Ti^{IV} en Ti^{III}, et à la capacité de TiO₂ à catalyser sous irradiation ultraviolette (UV) la dissociation de l'eau en H₂ et O₂. De ce fait, les solides hybrides à base de titane constituent une famille potentiellement intéressante et on s'attend à ce qu'ils possèdent des propriétés photocatalytiques intrinsèques.

C'est le cas du solide hybride Ti-MIL-125, Ti^{IV}₈O₈(OH)₄(bdc)₆, (bdc : 1,4 benzène-dicarboxylique) (*figure 1a*) qui absorbe dans l'UV (ca. 3,2 eV/345 nm). C'est un photocatalyseur d'oxydation d'alcool en aldéhyde, l'irradiation dans l'UV provoquant une transition photochromique attribuée à la réduction Ti^{IV}/Ti^{III} [3]. Un transfert de charge de type LMCT photoinduit dans l'UV entre le ligand organique et le titane Ti^{IV} confère au Ti-MIL-125 une activité photocatalytique intrinsèque (*figure 1c*), de réduction ou d'oxydation selon le potentiel redox de la molécule « sonde ».

Les caractéristiques électroniques du Ti-MIL-125 rendent l'amélioration de ses propriétés photocatalytiques difficiles, puisqu'elles résultent d'une contribution des clusters Ti-oxo à la fois à la catalyse et à la capture de lumière. Toutefois,

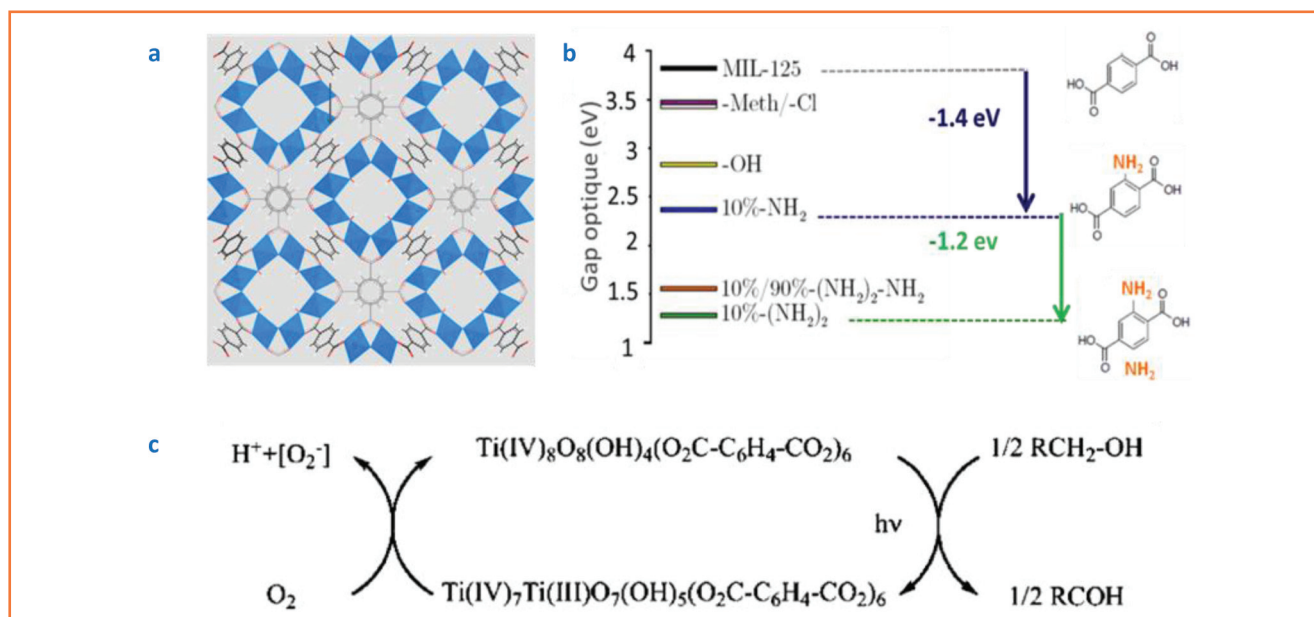


Figure 1 - a) Structure cristalline du Ti-MIL-125 selon [100]. b) Modulation du « gap » optique de Ti-MIL-125-R selon le ligand organique bdc-R (R = CH₃, Cl, OH, NH₂). c) Mécanisme réactionnel d'oxydation des alcools par Ti-MIL-125.

synthétisé avec un ligand mono-aminé (bdc-NH₂), le matériau isostructural, Ti-MIL-125-NH₂, absorbe dans le visible (ca. 2,6 eV/475 nm) et photocatalyse la réduction du CO₂ (~ 8 μmol en 10 h, 50 mg MOF, MeCN/TEOA (5:1), 420-800 nm), ainsi que la réduction de protons [4]. L'emploi de téréphthalate mono-aminé s'est de fait largement répandu pour déplacer la capture de lumière de MOF vers le visible et permettre de réduire le CO₂ sans ajout de photosensibilisateur.

Des calculs DFT (« density functional theory ») nous ont permis de comprendre l'impact de groupements fonctionnels du ligand organique (bdc-R) sur les propriétés optiques de ces solides [5]. L'emploi de bdc-NH₂ est responsable de l'absorption dans le visible et permet de réduire le « gap » optique du solide (i.e. HOMO-LUMO) en élevant le niveau de la bande de valence de 1,4 eV, la bande de conduction restant inchangée. Un ligand di-aminé permet d'amplifier cet effet électrodonneur, avec une réduction supplémentaire de ~ 1,2 eV du gap optique du Ti-MIL-125-(NH₂)₂ par rapport au Ti-MIL-125-NH₂ (figure 1b). Ces calculs ont été corroborés par la synthèse ciblée d'un solide à ligands mixtes (10 %-bdc-(NH₂)₂/90 %-bdc-NH₂) possédant les propriétés optiques attendues. Des groupements fonctionnels moins électrodonneurs permettent de moduler le gap optique du matériau (CH₃/Cl < OH < NH₂). Notons ici que malgré l'analogie souvent faite entre les MOF et les semi-conducteurs à cause de leurs faibles « gaps » optiques, les MOF se différencient de ceux-ci par leurs états électroniques localisés et leur faible conductivité électrique.

Les MOF à base de titane constituent encore une famille restreinte, la chimie du titane étant particulièrement complexe. Une stratégie intéressante consiste à échanger les centres métalliques d'un MOF à ligand aminé par Ti⁴⁺ lors d'un traitement post-synthèse. Par exemple, le matériau à ligand aminé, Zr-UiO-66-NH₂, absorbe dans le visible et réduit le CO₂ en formiate (13,2 μmol en 10 h, 50 mg MOF, MeCN/TEOA (5:1), 60 mL, > 420 nm). En combinant la substitution Zr⁴⁺/Ti⁴⁺ à l'emploi de ligands mono- et di-aminés, le solide à ligands mixtes, Zr_{4,3}Ti_{1,7}O₄(OH)₄(bdc-NH₂)_{5,17}(bdc-(NH₂)₂)_{0,83}, présente une meilleure activité

photocatalytique (31,6 μmol de formiate, 5 mg MOF, MeCN/TEOA (4:1), 0,1 M BNAH, dans 5 mL) [6]. Le développement récent de nouvelles stratégies d'insertion de titane « post-synthèse » dans les MOF [7] devrait contribuer à l'élaboration de nouveaux photocatalyseurs. Le bénéfice du dopage en titane semble toutefois encore modeste quant aux performances des MOF concernés.

Les MOF à base de zirconium : vers le design de photocatalyseurs

Découverts en 2008, les UiO (University of Oslo) constituent une famille de solides hybrides poreux de formule générique [Zr₆{R(CO₂)₂}₁₂O₄(OH)₄], où R(CO₂)₂ est un dicarboxylate polyaromatique de longueur variable (figure 2) [8]. Ces solides hybrides suscitent un engouement sans

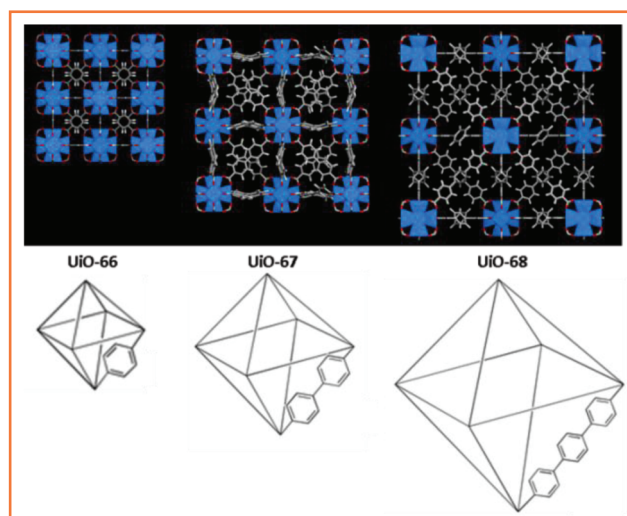


Figure 2 - Structures cristallines des UiO (Zr : polyèdres bleus ; O : rouge ; C/H : gris). UiO-66 est obtenu avec le 1,4-benzène-dicarboxylate (bdc) ; UiO-67, avec le 4,4'-biphényl-dicarboxylate (bpdc) ; UiO-68, avec le terphényl-dicarboxylate (tpdc).

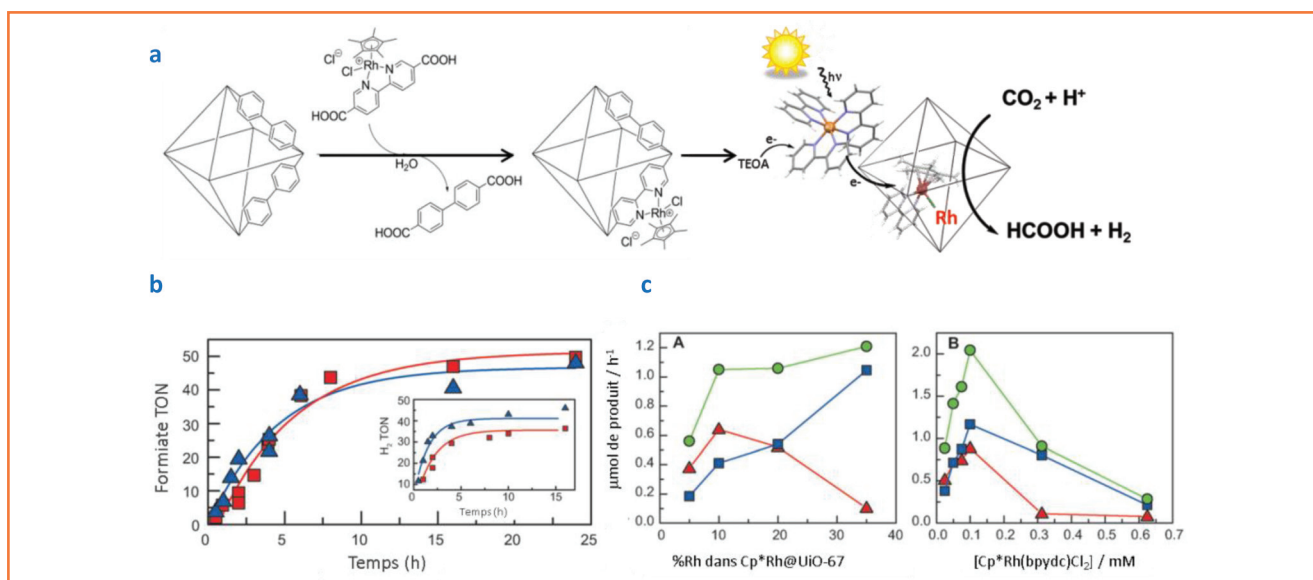


Figure 3 - a) Hétérogénéisation du catalyseur $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpydc})\text{Cl}_2$ dans l'UiO-67 pour la réduction du CO_2 . b) Cinétique de la réduction du CO_2 en formiate et H_2 dans 10% $\text{Cp}^*\text{Rh}@$ UiO-67. c) Impact de la teneur en Rh en catalyse hétérogène (A) et homogène (B) sur l'activité globale (vert), la production de H_2 (bleu) et de formiate (rouge).

précédent en raison de leur porosité modulable, de leur grande stabilité thermique et chimique, ainsi que de leur résistance exceptionnelle à l'eau. Cette famille est une plateforme idéale pour la conception de systèmes photocatalytiques. Par exemple, le remplacement du biphenyl dicarboxylate (bpdc) par le 5,5'-dicarboxylate-2,2'-bipyridine (bpydc) de même longueur (stratégie « mix-and-match ») constitue le point de départ d'études visant à rendre l'UiO-67 actif en photocatalyse.

Le tout premier solide de type UiO conçu par design pour la réduction photocatalytique du CO_2 a été proposé par Lin *et coll.* [9]. L'UiO-67 est utilisé pour incorporer dans le réseau hybride le complexe $\text{Re}(\text{bpydc})(\text{CO})_3\text{Cl}$, qui est à la fois catalyseur et photosensibilisateur. Le matériau obtenu réduit le CO_2 en CO sous irradiation à 300 nm (MeCN/TEA, TON de 10,9 sur 20 h). Le recyclage révèle toutefois une inactivation due au passage en solution des centres métalliques. Ces travaux constituent le point de départ de travaux d'hétérogénéisation de complexes moléculaires (photo)catalytiques dans des MOF. C'est une stratégie qui permet d'éviter les inconvénients propres à la catalyse homogène (séparation des produits, recyclage, désactivation des complexes en solution), tout en préservant le catalyseur moléculaire, immobilisé de façon covalente, isolé (catalyse « single-site ») et accessible par le réseau poreux du MOF.

Nous avons récemment adopté une variante de cette stratégie qui vise à dissocier l'activité catalytique de l'activité photosensible du MOF, grâce à l'incorporation d'un catalyseur moléculaire d'une part, et à l'emploi d'un photosensibilisateur soluble qui puisse diffuser dans le réseau poreux de l'UiO-67 d'autre part [10]. Notre choix s'est porté sur le complexe $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpy})\text{Cl}_2$ (Cp^* : pentaméthylcyclopentadiène), connu en tant que catalyseur de la réduction électrochimique du CO_2 en HCOO^- et H_2 . Le ligand catalytique, $\text{Cp}^*\text{Rh}(\text{bpydc})\text{Cl}_2$, est immobilisé dans le réseau de l'UiO-67 par échange post-synthèse du ligand bpdc suivant des teneurs croissantes (5, 10, 20 et 35 %) (figure 3a).

Les activités en catalyse hétérogène et homogène sont comparables (figure 3b). La perte d'activité du MOF au cours de la photolyse provient de la dégradation du PS, et non de

celle du solide. Le solide est de plus recyclable et garde 80 % de son activité après quatre jours de photolyses successives. Le MOF procure donc une stabilisation supplémentaire du complexe catalytique en évitant sa dimérisation à l'œuvre en phase homogène. L'étude révèle toutefois une teneur optimale en Rh au-delà de laquelle la décomposition du formiate en H_2 provoque une inversion de la sélectivité HCOO^-/H_2 (figure 3c). Cette étude met en exergue l'importance du taux de fonctionnalisation du MOF sur les performances photocatalytiques. Cette même stratégie a été récemment adoptée par Cohen *et coll.* pour fonctionnaliser l'UiO-67 avec un catalyseur moléculaire au manganèse, $\text{Mn}(\text{bpydc})-(\text{CO})_3\text{Br}$, et réduire le CO_2 en formiate en présence de $[\text{Ru}(\text{dmb})_3]^{2+}$ (dmb : 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine) et BNAH (1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide) (TON : 100 sur 18 h, 470 nm) [11] (figure 4).

En appui de la conception de nouveaux matériaux hybrides, la caractérisation de MOF à ligands multiples est cruciale afin d'établir l'incorporation effective, i.e. covalente, du catalyseur introduit dans le réseau hybride lors de la synthèse ou par échange post-synthèse. En principe, certaines techniques de RMN du solide sont efficaces pour cartographier des ligands multiples dans un MOF, mais leur mise en œuvre demeure complexe et limitée aux systèmes diamagnétiques. Le diagnostic reste donc souvent délicat à établir. Cherchant une signature simple de l'incorporation effective d'un ligand, nous avons étudié l'échange du bpdc par le bpydc dans l'UiO-67, le bpydc étant fréquemment utilisé sous forme métallée comme centre catalytique. Des calculs DFT sur une série de modèles à ligands mixtes bpdc/bpydc montrent que le remplacement du bpdc par le bpydc provoque une contraction de la maille cristalline de l'UiO-67 ainsi qu'une réduction du « gap » optique du solide, attribuable à la transition $\pi-\pi^*$ du bpydc. Toutes deux sont linéairement corrélées à la quantité de bpydc introduite dans la charpente du solide. Ces tendances ont été confirmées expérimentalement par diffraction sur poudre et spectroscopie UV-visible, fournissant une manière simple et non destructive de confirmer l'incorporation effective du bpydc dans le réseau hybride [12].

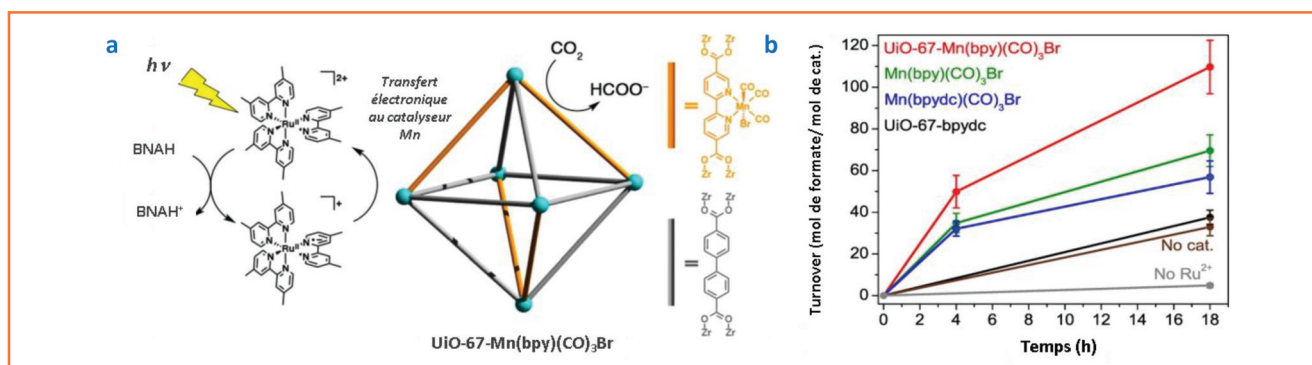


Figure 4 - a) Schéma de l'activité catalytique de l'UiO-67-Mn(bpydc)(CO)₃Br. b) Comparaison des activités photocatalytiques entre les solides et les catalyseurs moléculaires.

Conclusion

L'incorporation de photosensibilisateurs en tant que ligands constitutifs des MOF connaît un essor particulier. On compte depuis peu quelques MOF à base de porphyrines ou d'antracène capables de réduire le CO₂ sous irradiation. D'autres stratégies voient le jour visant à améliorer la photostabilité de MOF en incorporant le ligand actif dans des réseaux interpénétrés, reconnus pour assurer une meilleure durabilité et recyclabilité du solide. On peut penser qu'en marge de la découverte de nouveaux MOF possédant des propriétés photocatalytiques intrinsèques, les recherches s'orienteront vers la conception de MOF à ligands multiples porteurs de fonctionnalités différentes et spatialement contrôlées, ouvrant la voie à une catalyse hétérogène plus performante pour la photoréduction du CO₂ malgré les nombreux défis à relever.

Références

- Zhang T., Lin W., Metal-organic frameworks for artificial photosynthesis and photocatalysis, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, p. 5982.
- Wang S., Yao W., Lin J., Ding Z., Wang X., Cobalt imidazolate metal-organic frameworks photosplit CO₂ under mild reaction conditions, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, *53*, p. 1034.
- Dan-Hardi M., Serre C., Frot T., Rozes L., Maurin G., Sanchez C., Férey G., A new photoactive crystalline highly porous titanium(IV) dicarboxylate, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, p. 10857.
- Fu Y., Sun D., Chen Y., Huang R., Ding Z., Fu X., Li Z., An amine-functionalized titanium metal-organic framework photocatalyst with visible-light-induced activity for CO₂ reduction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, p. 3364.
- Hendon C.H., Tiana D., Fontecave M., Sanchez C., D'Arras L., Sassoe C., Rozes L., Mellot-Draznieks C., Engineering the optical response of the titanium-MIL-125 metal-organic framework through ligand functionalization, *J. Amer. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, p. 10942.
- Lee Y., Kim S., Kang J.K., Cohen S.M., Photocatalytic CO₂ reduction by a mixed metal (Zr/Ti), mixed ligand metal-organic framework under visible light irradiation, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, p. 5735.
- Zou L., Feng D., Liu T.F., Chen Y.-P., Yuan S., Wang K., Wang X., Fordham S., Zhou H.-C., A versatile synthetic route for the preparation of titanium metal-organic frameworks, *Chem. Sci.*, **2016**, *7*, p. 1063.
- Cavka J.H., Jacobsen S., Olsbye U., Guillou N., Lamberti C., Bordiga S., Lillerud K.P., A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, p. 13850.
- Wang C., Xie Z., deKrafft K.E., Lin W., Doping metal organic frameworks for water oxidation, carbon dioxide reduction, and organic photocatalysis, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, p. 13445.
- Chambers M.B., Wang X., Elgrishi N., Hendon C.H., Walsh A., Bonnefoy J., Canivet J., Quadrelli E.A., Farrusseng D., Mellot-Draznieks C., Fontecave M., Photocatalytic carbon dioxide reduction with rhodium-based catalysts in solution and heterogenized within metal-organic frameworks, *ChemSusChem*, **2015**, *8*, p. 603.
- Fei H., Sampson M.D., Lee Y., Kubiak C.P., Cohen S.M., Photocatalytic CO₂ reduction to formate using a Mn(I) molecular catalyst in a robust metal-organic framework, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, p. 6821.
- Hendon C.H., Bonnefoy J., Quadrelli E.A., Canivet J., Chambers M.B., Rousse G., Walsh A., Fontecave M., Mellot-Draznieks C., A simple and non-destructive method for assessing the incorporation of bipyridine dicarboxylates as linkers within metal-organic frameworks, *Chem. Eur. J.*, **2016**, *22*, p. 3713.



G. Paille



M. Fontecave



C. Mellot-Draznieks

Grégoire Paille est étudiant en thèse au Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques (LCPB), Collège de France*.

Marc Fontecave est professeur au Collège de France (LCPB), président de la Fondation du Collège de France et membre de l'Académie des sciences*.

Caroline Mellot-Draznieks (auteur correspondant) est directrice de recherche CNRS au LCPB*.

* Laboratoire de Chimie des Processus Biologiques (LCPB), CNRS UMR 8229, Collège de France, 11 place Marcelin Berthelot, F-75005 Paris.
Courriel : caroline.mellot-draznieks@college-de-france.fr



Journée Scientifique et Professionnelle, le 6 octobre 2016:
« Cosmétiques et Parfums: naturels ? d'origine naturelle ? »
 Centre Pierre Guillaumat, rue du Docteur Schweitzer - 60200 Compiègne
 Coordonnées GPS : 49°24'00.98" N / 2°47'59.19" E



Programme et Plan d'accès
<http://chimie-experts.org/>

Bulletin d'inscription
<https://www.weezevent.com/naturalite>



