

## AVIS DE SOUTENANCE DE THÈSE EN COTUTELLE

**Andrew HOWE**

CANDIDAT(E) au DOCTORAT CHIMIE,  
à **L'UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR**  
EN COTUTELLE AVEC L'UNIVERSITÉ D'UPPSALA (SUEDE)  
SOUTIENDRA PUBLIQUEMENT sa THÈSE

le **28 octobre 2022 à 9h15**  
à **L'UNIVERSITÉ D'UPPSALA**  
**Polhemsalen, Ängströmlaboratoriet, Lägerhyddsvägen 1**

SUR LE SUJET SUIVANT :

**Immobilisation de catalyseurs moléculaires à base de Ru pour l'oxydation électrochimique de l'eau**

JURY :

Laurent BILLON, Professeur des Universités, UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR  
Eszter BORBAS, Professeur, UNIVERSITÉ D'UPPSALA (SUEDE)  
Javier CONCEPCION, Professeur, LABORATORY US DEPARTMENT OF ENERGY  
Markus KARKAS, Maître de Conférences, HDR, KTH - INSTITUT ROYAL DE TECHNOLOGIE (SUEDE)  
Antoni LLOBET, Professeur, UNIVERSITÉ AUTONOME DE BARCELONE (ESPAGNE)  
Sascha OTT, Professeur, UNIVERSITÉ D'UPPSALA (SUEDE)  
Licheng SUN, Professeur, KTH - INSTITUT ROYAL DE TECHNOLOGIE (SUEDE)

Pau, le 12 octobre 2022

Le Président et,  
Par délégation, la Vice-Présidente de la Commission de la  
Recherche

P.O.

Isabelle BARAIBLE



Avenue de  
l'Université  
BP 576  
64012  
PAU CEDEX 2

Directeurs de thèse  
L. BILLON (IPREM) et S. OTT (Université d'Uppsala)

**Résumé :**

La photosynthèse artificielle nécessite des catalyseurs pour des conversions efficaces et sélectives de petites molécules. Les catalyseurs moléculaires sont avantageux à utiliser dans ces cas car ils offrent un contrôle précis de la réactivité chimique. Ils peuvent être accordés synthétiquement et leurs mécanismes catalytiques sont souvent bien documentés et plus faciles à comprendre que ceux des catalyseurs à l'état solide. Dans cette thèse, l'incorporation synthétique de catalyseurs moléculaires dans des anodes moléculaires hétérogènes pour l'oxydation de l'eau est évaluée. Les catalyseurs sont incorporés en tant que lieurs structurels dans des cadres métallo-organiques poreux (MOFs) et en tant qu'oligomères de coordination empilés sur des surfaces graphitiques.

La préparation de matériaux hybrides MOF/catalyseurs moléculaires de deux topologies, UiO (UiO = Universitet i Oslo) et NU-1000 (NU = Northwestern University), a été étudiée. De multiples méthodes de synthèse pour incorporer des catalyseurs moléculaires à base de ruthénium dans les MOF ont été discutées dans les articles I et II. Dans l'article III de cette thèse, un complexe moléculaire Ru-bda a été utilisé avec succès dans la synthèse solvothermique d'un nouveau MOF. Le matériau résultant est le premier de son genre qui est construit exclusivement à partir de lieurs moléculaires de catalyseurs d'oxydation de l'eau. Il est démontré que l'incorporation du MOF améliore de manière significative la stabilité structurelle du lieu catalytique dans les expériences d'oxydation chimique de l'eau, donnant lieu à des nombres de rotation plus élevés par rapport à un système de référence homogène. Enfin, l'article IV décrit un complexe moléculaire de ruthénium stable et inerte, qui possède un ligand équatorial multidenté adaptatif flexible (FAME) avec un carbanion sur le ligand équatorial qui forme une liaison C-Ru. Ce complexe moléculaire est étudié en phase homogène, puis incorporé dans un oligomère de coordination, qui peut être activé pour la catalyse de l'oxydation de l'eau. Cette découverte élargit considérablement le champ de la catalyse moléculaire et démontre que les interactions supramoléculaires peuvent être utilisées pour promouvoir l'électrocatalyse dans des complexes qui sont autrement trop inertes et stables pour s'engager dans des réactions électrocatalytiques.