

Ecole Doctorale

Matière, Molécules et Matériaux

Laboratoire de Chimie, Electrochimie Moléculaires et Chimie Analytique

AVIS DE SOUTENANCE DE THESE

Le vendredi 25 juin 2021 à 9h30

à l'UFR Sciences et Techniques, Brest.

Monsieur GARCIA BELLIDO CARLOS

soutiendra une thèse de doctorat sur le sujet suivant :

" Molybdenum Diimine Tetracarbonyl Complexes for the Electrocatalytic Reduction of CO² ".

Le jury sera ainsi composé :

- **MME BAFFERT CAROLE, Maître de conférences**
Aix-Marseille Université - MARSEILLE 1ER
- **M. FORTAGE JEROME, Chargé de recherche**
Université Grenoble-Alpes - SAINT-MARTIN-D'HERES
- **M. GLOAGUEN FREDERIC, Directeur de recherche**
Univ. de Bretagne Occidentale - BREST
- **MME LAGROST CORINNE, Directrice de recherche**
Université Rennes 1 - RENNES
- **M. LE POUL NICOLAS, Chargé de recherche**
Univ. de Bretagne Occidentale - BREST
- **M. RUHLMANN LAURENT, Professeur des universités**
Université de Strasbourg - STRASBOURG

A BREST, le 07 juin 2021

Le Président de l'Université de
Bretagne Occidentale,



A handwritten signature in black ink, appearing to read 'JALLOU', written over a horizontal line.

M. GALLOU

Titre : Complexes tétracarbonyles diimine du molybdène pour la réduction électrocatalytique du CO₂

Mots clés : Complexes de molybdène, Réduction du CO₂, spectroélectrochimie, électrocatalyse, ligand diimine, greffage

Résumé : Au cours des dernières décennies, la transformation du dioxyde de carbone est devenue un enjeu important pour la diminution de l'effet de serre sur Terre. Dans cet objectif, l'utilisation de techniques électrochimiques peut être envisagée pour générer des produits chimiques à haute valeur ajoutée par réduction électrocatalytique du CO₂. Ces dernières années, de nombreux complexes moléculaires à base de métaux de transition ont été proposés comme catalyseurs potentiels pouvant permettre une réduction sélective et efficace du dioxyde carbone.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse a été de synthétiser de nouveaux complexes du molybdène porteurs de ligands carbonyles et diimine afin de déterminer leurs propriétés électrocatalytiques du CO₂.

Cette famille de complexes reste à ce jour très peu étudiée malgré le fait que le molybdène soit utilisé au niveau biologique par des enzymes deshydrogénases pour la conversion réversible de dioxyde de carbone en formate. Pour ce travail, différentes séries de complexes de molybdène ont été étudiées *via* des techniques spectroélectrochimiques et des calculs théoriques. Nous avons ainsi pu corréliser les propriétés catalytiques des complexes à différents paramètres tels que la nature des groupements substituants donneurs/attracteurs d'électrons sur le ligand bipyridine, ou bien le type de ligand diimine (bipyridine, phenanthroline, pyridylindolizine) coordonné au métal. Enfin, l'immobilisation sur surface d'électrode de cette famille de complexes a été initiée selon deux méthodes de greffage différentes.

Title : Molybdenum diimine tetracarbonyl complexes for the electrocatalytic reduction of CO₂

Keywords : CO₂ reduction, molybdenum complexes, spectroelectrochemistry, electrocatalysis, diimine ligand, grafting

Abstract : In the last decades, transformation of carbon dioxide has become an important issue due to its impact Earth's enhanced greenhouse effect. Electrochemical techniques are promising tools to produce valuable chemicals through CO₂ electrocatalytic reduction. Different molecular catalysts based on transition metal have been reported over the last years, with the objective of improving both selectivity and efficiency of the reduction process.

The objective of this work is the preparation and study of several molybdenum diimine complexes as catalysts towards the electrocatalytic reduction of CO₂. The utility of molybdenum as metal center has been evidenced by its presence in several enzymes capable of transforming carbon dioxide in nature.

Three different families of molybdenum diimine complexes were studied via spectroelectrochemical techniques and theoretical calculations. We have investigated the influence of electron-donating/electron-withdrawing substituting groups on the catalytic activity displayed for these complexes. In a second strategy we have performed a deeper study of the coordination sphere in molybdenum diimine complexes (bipyridine, phenanthroline, pyridyl-indazoline), with a more detailed description of their first reduction process.

Lastly, the study of supported molecular molybdenum diimine complexes over electrode's surfaces was carried out.