HAL
open science

# Des solides poreux comme macroligands solides pour un lien entre catalyse homogène et hétérogène

Jérôme Canivet, Florian Wisser

## To cite this version:

Jérôme Canivet, Florian Wisser. Des solides poreux comme macroligands solides pour un lien entre catalyse homogène et hétérogène. L'Actualité Chimique, 2020. hal-02913022

**HAL Id: hal-02913022**

**https://hal.science/hal-02913022**

Submitted on 7 Aug 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# Des solides poreux comme macroligands solides pour un lien entre catalyse homogène et hétérogène

Jérôme Canivet,* Chargé de Recherche CNRS à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Prix Jeune Chercheur de la division Catalyse 2018, jerome.canivet@ircelyon.univ-lyon1.fr, twitter : @MOFs_IRCELYON

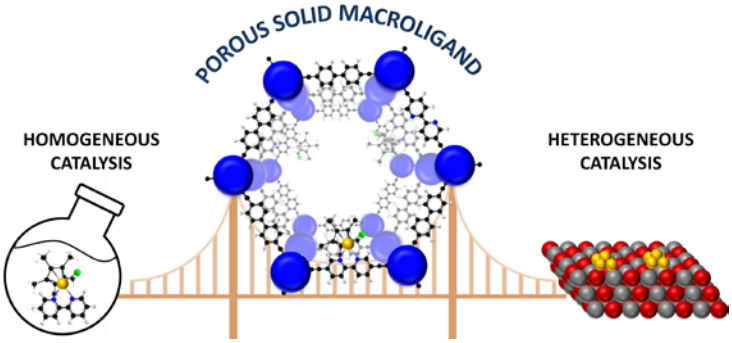
Florian M. Wisser, post-doctorant à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, récipiendaire d'une bourse Momentum 2018 du CNRS.

*Univ. Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CNRS, IRCELYON UMR 5256, 2 Av. Albert Einstein, 69626 Villeurbanne, France.

**Résumé** : L'intégration de centres catalytiquement actifs sur un support solide sans perte de performance par rapport à la version en solution reste un défi majeur. Dans ce contexte, un support défini au niveau moléculaire en tant que macroligand, c'est-à-dire un solide agissant comme le ligand dans le complexe moléculaire correspondant, permet de créer un lien entre la catalyse homogène et hétérogène. Les solides poreux tels que les Metal-Organic Frameworks (MOF) et Polymères Organiques Poreux (POP) sont des candidats prometteurs. En utilisant une série de catalyseurs hétérogènes à base de MOF et de POP en tant que macroligands pour des complexes organométalliques hétérogénéisés, nous montrons que les catalyseurs homogènes et hétérogènes suivent la même corrélation linéaire entre l'effet électronique du ligand, décrit par la constante de Hammett, et l'activité catalytique. La conception rationnelle de nouveaux catalyseurs hétérogènes peut donc être guidée par des règles de la chimie moléculaire.
**Mots-clés : Catalyse hétérogène, catalyse moléculaire, metal-organic frameworks, polymères organiques poreux, Hammett**

# Macroligands-like Porous solids : a bridge between homogeneous and heterogeneous catalysis

**Abstract** : The integration of catalytically active centers into a solid support without loss of performance compared to their homogeneous analogs is still a major challenge. In this context, a molecularly defined support as macroligand, i.e. a solid acting like the ligand in the corresponding molecular complex, can be considered as a key to bridge the gap between molecular and heterogeneous catalysis. Porous solids such as Metal-Organic Frameworks (MOF) and purely organic Porous Organic Polymers (POP) are appealing candidates. Using a series of heterogeneous catalysts based on MOF and POP as macroligands of organometallic complexes, we show that both homogeneous and heterogenized catalysts follow the same linear correlation between the electronic effect of the ligand, described by the Hammett parameter, and the catalytic activity. The rational design of novel heterogeneous catalysts can thus be guided by rules from molecular chemistry.
**Keywords : Heterogeneous catalysis, molecular catalysis, metal-organic frameworks, porous organic polymers, Hammett**



**Catalyse homogène ou hétérogène, un fossé historique et culturel.**

Le domaine de la catalyse se scinde historiquement entre les catalyseurs homogènes, molécules dissoutes en phase liquide, et les catalyseurs hétérogènes, solides insolubles [1].

Des procédés catalytiques industriels existent à la fois pour des versions homogènes et hétérogènes de catalyseurs avec chacun leurs avantages et inconvénients.

Historiquement, les catalyseurs hétérogènes ont été principalement développés pour des applications en pétrochimie, en phase gaz, souvent dans des conditions drastiques de températures et pression. Les zéolithes comme catalyseurs acides se sont révélées imbattables pour le craquage de coupes pétrolières et des métaux comme le platine, sous forme nanoparticulaire supportée sur des oxydes, pour le reformage [2]. Les propriétés mécaniques de ces solides permettent leur mise en forme (billes, extrudés) et leur mise en œuvre dans des procédés continus. Leur grande stabilité, en plus de leur activité, est une des clés de leur succès car elle permet leur régénération par des traitements thermiques ou chimiques.

La catalyse homogène regroupe quant à elle des espèces actives organiques, organométalliques et enzymatiques. Plus précisément, les catalyseurs organométalliques homogènes sont souvent formés de ligands organiques, sophistiqués comme des phosphines fonctionnalisées, et de métaux de transition, ce qui leur confère un coût de production relativement important. Du point de vue des procédés, ils sont appliqués en réacteur de type batch en phase liquide pour des transformations chimiques à haute valeur ajoutée. [3]. Cependant, du fait de leur caractère soluble, leur séparation et leur recyclage sont difficiles à mettre en œuvre, ce désavantage étant largement compensé par leur grande réactivité (impliquant une quantité très faible de catalyseur) et la forte valeur ajoutée des produits formés.

En recherche fondamentale, la fracture entre catalyse homogène (par des espèces moléculaires) et hétérogène (par des oxydes ou des particules/aggrégats/alliages de métaux supportés sur des

oxydes) est également très marquée mais, à l'interface, émergent de nouvelles tendances comme la catalyse par des atomes isolés (atomes métalliques isolés sur des oxydes) [4].

Dans le contexte de la synthèse de molécules cibles à forte valeur ajoutée (chimie fine, pharmacie, agrochimie) de nouveaux catalyseurs hétérogènes ne seront valorisables que s'ils permettent une rupture par rapport à leurs équivalents homogènes comme l'obtention d'une nouvelle réactivité et/ou d'une nouvelle sélectivité non atteignable par catalyse moléculaire [5]. Reprenant les avantages des deux grands types de catalyse, un défi pour la chimie fine reste donc le développement de nouveaux catalyseurs hétérogènes permettant recyclage et procédés continus avec le même degré de sophistication dans la conception et de compréhension des mécanismes que ceux atteints pour des catalyseurs moléculaires. Pourquoi alors ne pas envisager un catalyseur hétérogène comme une version « solidifiée », organisée spatialement, auto-supportée d'un catalyseur homogène moléculaire ?

**Des stratégies pour hétérogénéiser des catalyseurs moléculaires**

En plus de la séparation facile des produits et de la recyclabilité, le greffage de catalyseurs sur une surface permettrait d'isoler ces centres actifs les uns des autres, de minimiser l'interaction entre eux, d'empêcher une éventuelle décomposition multi-métallique et de favoriser ainsi le maintien de conditions catalytiques optimales. Afin d'accroître la charge en masse des catalyseurs hétérogénéisés, des matériaux méso- et microporeux ont été étudiés en tant que supports avec des rapports surface / volume élevés.

Une première stratégie d'immobilisation de catalyseurs moléculaires est l'encapsulation des espèces actives par des interactions non covalentes dans les pores du solide support, par synthèse directe ou par imprégnation post-synthétique. Cependant les interactions plus ou moins faibles entre le catalyseur et le support peuvent donner lieu à de la lixiviation en cours de réaction suite à des interactions compétitives du substrat ou du solvant ou à un effet de la température.

La mise en œuvre d'un greffage covalent, basé sur des réactions de chimie organique ou organométallique traditionnelles transposées aux interfaces (ici liquide-solide), permet alors de lier de façon irréversible les catalyseurs moléculaires aux surfaces des supports.

Les supports poreux de type oxydes (alumine, silice, aluminosilicate) sont certainement les plus utilisés en catalyse. Cependant, la post-modification des zéolithes microporeuses est limitée à l'échange de cations ou à la silanation. En outre, les zéolithes pâtissent également d'une limitation drastique de la taille de leurs pores qui ne permet pas l'accessibilité à un catalyseur organométallique et peut limiter la diffusion des substrats et produits de réaction. Parmi les autres matériaux poreux, les silicates mésoporeux, tels que MCM-41 et SBA-15 sont largement utilisés comme supports de catalyseurs. Utilisant ces supports siliciques, la technique de greffage de complexes moléculaires connue sous le nom de Chimie OrganoMétallique de Surface (COMS) a été développée par J.M. Basset dans les années 1980. Elle repose sur la liaison directe d'espèces organométalliques avec des supports oxyde via les hydroxyles de surface (Si-OH) afin d'obtenir des catalyseurs hétérogènes à site unique (Figure 1a) [6,7].

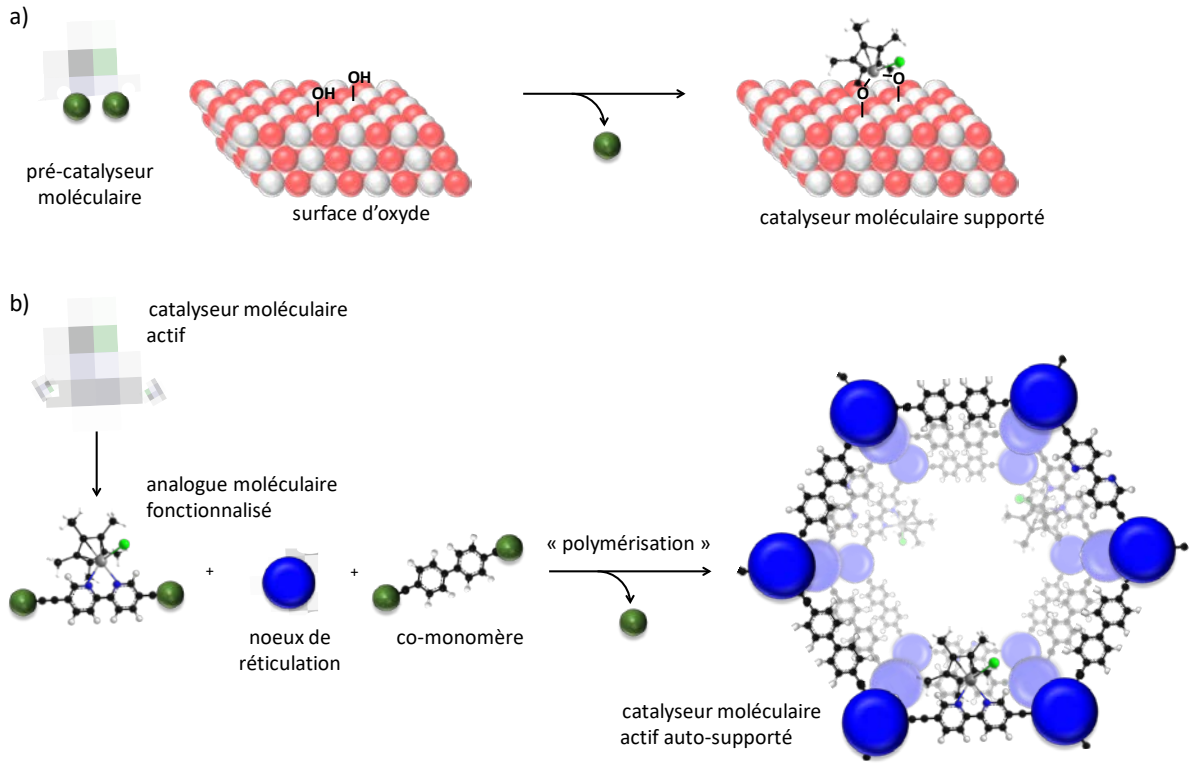


**Figure 1.** Hétérogénéisation de catalyseurs moléculaires : Stratégies a) COMS sur des surface oxides versus b) macroligands solides poreux pour des catalyseurs moléculaires auto-supportés.

Par ailleurs, d'autres applications de complexes organométalliques ont également été rapportées en catalyse asymétrique, en particulier par l'équipe de Sir J. M. Thomas soit via des liaisons non covalentes entre les catalyseurs moléculaires et les hydroxyles de surface, soit par silanation du ligand du catalyseur et réaction avec le support. Des sélectivités améliorées ont été obtenues en comparaison aux homologues homogènes pour des réactions d'hydrogénation asymétrique grâce au confinement des sites actifs au sein des pores des solides [8]. Cependant les parois de ces silices présentent une distribution désordonnée des groupes hydroxyle de surface, qui servent de point d'ancrage aux sites actifs introduits, limitant le contrôle de la distribution des sites actifs et de leur environnement même si des avancées ont été faites dans la caractérisation à l'échelle moléculaire de complexes organométalliques immobilisés sur des silices [9]. La diversité de ces matériaux inorganiques est également relativement limitée en termes de composition et de structure poreuse.

Les interactions entre le site actif hétérogénéisé et la surface, la réactivité de la surface elle-même, le contrôle de l'environnement et de la distribution des sites ainsi que la compréhension des mécanismes à l'échelle moléculaire restent encore autant de verrous à lever.

**Un solide poreux comme macroligand**

Une stratégie alternative à la COMS consiste non plus à greffer le catalyseur sur la surface d'un solide mais à utiliser le catalyseur moléculaire cible comme une brique élémentaire pour construire le solide. Le catalyseur garde ici son caractère moléculaire tout en étant hétérogènéisé. Dans cette approche, le solide défini à l'échelle moléculaire devient le ligand du cation métallique dans le catalyseur organométallique, analogue au ligand organique dans le complexe moléculaire : c'est un macroligand solide. Le concept de macroligand est défini en

chimie organique comme étant une macromolécule composée d'au moins neufs unités de répétition (oligomères) ayant une forte affinité pour les cations métalliques [10].

Dans notre interprétation de ce concept, le solide est formé par la répétition d'unités moléculaires (monomères), dont l'une est le complexe catalytique fonctionnalisé, qui polymérisent autour de nœuds de réticulation pour former une structure poreuse (Figure 1b).

La variabilité de la méthodologie permet l'utilisation de co-monomères afin de diluer la charge en sites actifs, pour obtenir des sites rigoureusement isolés, et introduire des fonctionnalités additionnelles. Par ailleurs, la nature des nœuds de réticulation, espèces organiques ou inorganiques, permet d'obtenir des catalyseurs hétérogènes soit purement organiques, soit hybrides organiques-inorganiques, étendant encore la versatilité de la méthode.

La structure locale du solide macroligand influence les propriétés du cation métallique actif (activité, sélectivité) comme celle d'un ligand organique dans un complexe organométallique moléculaire. Contrairement aux oxydes poreux sur les parois desquelles le catalyseur est greffé, le complexe actif forme lui-même le réseau dont les murs ont une épaisseur équivalente à un atome. La densité massique et volumique de sites actifs est donc démultipliée.

Deux grandes familles de solides poreux polymériques ouvrent ainsi des perspectives pour la préparation de macroligand solides : les Metal-Organic Frameworks (MOF) et les Polymères Organiques Poreux (POP).

Les MOF sont des solides hybrides organiques-inorganiques uniques à deux ou trois dimensions, formés par auto-assemblage de cations métalliques agissant en tant que nœuds avec des ligands organiques polytopiques pontants [11]. Par analogie avec les zéolithes, cette approche SBU (unité de construction secondaire) de la construction de MOF permet de concevoir des géométries de réseau spécifiques à l'échelle nanométrique avec des structures de pores particulières. Contrairement aux zéolithes, pour lesquelles il existe un nombre relativement limité de structures, les MOF exploitent la polyvalence de la chimie de

coordination combinée à des bibliothèques de ponts organiques polytopiques et des ligands terminaux (halogénures, hydroxyles…), ce qui permet de concevoir une variété presque infinie de structures. L'attractivité des MOF réside essentiellement dans leur architecture cristalline bien caractérisée et leur grande capacité d'adsorption [12, 13].

La chimie des MOF a vu l'intérêt de la communauté scientifique international croitre de façon exponentielle depuis le début des années 2000. Même si une étape cruciale a été récemment franchie vers l'industrialisation des MOF (voir encadré), leur coût et leur stabilité, liés à la sophistication de leur structure, les prédestinent à des applications à forte valeur ajoutée comme par exemple la catalyse pour la chimie fine.

**Vers l'industrialisation des MOF**

Le CNRS joue un rôle central dans deux projets collaboratifs d'envergure financés par l'Europe pour la production industrielle de MOF pour l'adsorption et la catalyse.

Livraison de 150 kg de MOF fonctionnalisé issus du projet Prodia.

Tout d'abord le projet ProDIA, qui a reçu un financement du programme de recherche et d'innovation Horizon 2020 de l'Union européenne au titre de la convention de subvention n°685727, a permis le développement d'une ligne pilote de production de MOF de 150 kg/jour qui comprend également une ligne d'extrusion-façonnage pour la production de granulés de 1 à 5 mm. Contrairement à la synthèse de MOF de laboratoire habituelle utilisant des solvants organiques toxiques, les procédés de synthèse et de mise en forme utilisent exclusivement de l'eau, ce qui permet leur application dans des dispositifs médicaux et de purification de l'air (site web: http://www.prodia-mof.eu/).

Le projet H-CCAT, également financé par le programme de recherche et d'innovation Horizon 2020 de l'Union européenne au titre de la convention de subvention n°720996, vise la production à grande échelle de catalyseurs MOF et leur utilisation dans la synthèse industrielle de produits pharmaceutiques (site web: http://h-ccat.eu/).

Les efforts de recherche et de développement sur ces deux projets sont coordonnés respectivement pour le CNRS par David Farrusseng et Jérôme Canivet, chercheurs à l'Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon (IRCELYON). La mise à l'échelle industrielle de la production de MOF s'effectue en étroite collaboration avec la plateforme lyonnaise d'innovation Axel'One (site web: https://axel-one.com/).

Aujourd'hui, la disponibilité d'une variété de MOFs stables à l'échelle pilote laisse entrevoir pour demain des applications de masse tels que le refroidissement des datas center, la purification de l'air et le stockage embarqué du gaz naturel ou de l'hydrogène ainsi que l'intensification de procédés catalytiques pour la chimie fine.

Les POP sont des solides poreux insolubles purement organiques [14] parmi lesquels figurent les Conjugated Microporous Polymers (CMP) développés initialement par A. I. Cooper [15] et basés sur une répétition de cycles benzéniques liés par des ponts éthynyle. Les POP présentent de grandes capacités d'adsorption liées à leur porosité intrinsèque mais, à l'inverse des MOF, ils sont amorphes. Par contre, leur réseau formé uniquement de liaisons C-C leur confère une stabilité chimique plus grande que celle des MOF formés par des liaisons métal-carboxylate. Ces deux familles de solides MOF et POP présentent des porosités interconnectées et ajustables et peuvent être fonctionnalisées par des réactions de chimie organique et organométallique traditionnelles.

**Catalyse organométallique avec des macroligands solides**

Pour concevoir des macroligands, les structures poreuses formées par la répétition d'un motif de coordination comme la bipyridine présentent un grand intérêt, dans la mesure où les molécules de bipyridine sont largement utilisées comme ligand chélatant en catalyse homogène. Nous avons donc préparé une série de catalyseurs hétérogènes à base de CMP et de MOF construits autour de la bipyridine et utilisé ces derniers comme macroligands pour des complexes organométalliques. Les polymères poreux nommés BpyMP-1 et BpyMP-2 ont été synthétisés par couplage de type Sonogashira entre un mélange des monomères dihalogénés bipyridine et biphényle combiné à un noeud triéthynylbenzène (BpyMP-1) ou tetrakis(éthynylphényl)méthane (BpyMP-2). Par la suite, ces structures ont été fonctionnalisées au niveau des motifs bipyridine par un complexe Cp*Rh (Cp* : pentaméthylcyclopentadiènyle) pour obtenir le catalyseur final (Figure 2) [16].

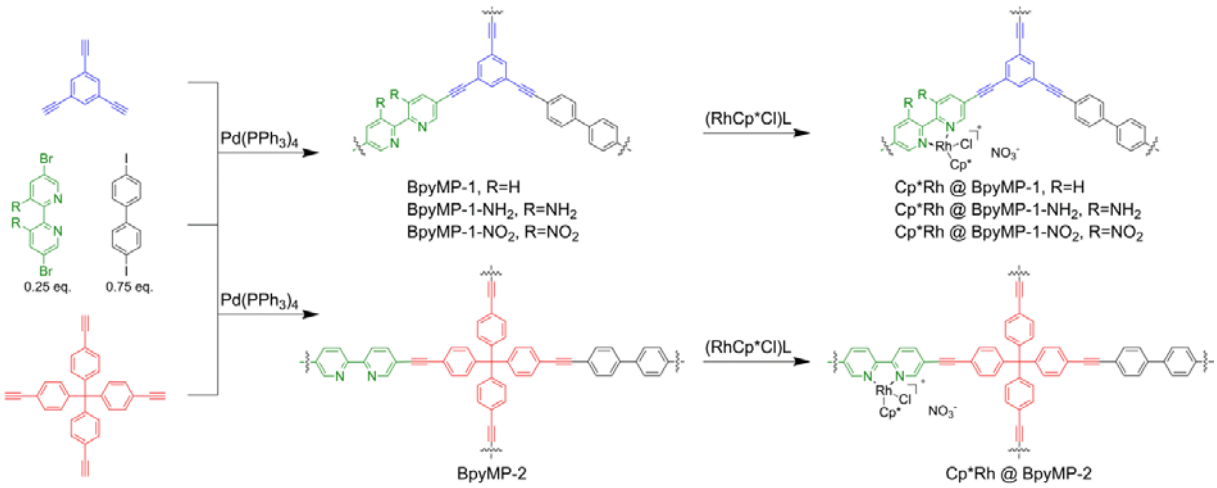



**Figure 2.** Synthèse des catalyseurs BpyMP-1 et BpyMP-2 comprenant différents monomères bipyridine fonctionnalisés comme site de coordination du rhodium. Adapté de Wisser *et al.*, ACS Catal. **2018** [16].

Les MOF UiO-67(Zr) et MOF-253(Al) ont été préparés par synthèse directe solvothermale utilisant des sels précurseurs des nœuds inorganiques correspondants et un mélange de ligands biphényldicarboxylique et bipyridinedicarboxylique (Figure 3). Les catalyseurs hétérogènes ainsi obtenus ont montré des activités (TOF : turnover frequency) très satisfaisantes pour la photoréduction du dioxyde de carbone en formiate (méthanoate) en présence de $Ru(Bpy)_3^{2+}$

comme photosensibilisateur et de triéthanolamine comme donneur sacrificiel d'électrons sous irradiation de lumière visible (Figure 3). Cependant aucune rationalisation de leur activité avec leurs propriétés structurelles et texturales (porosité) ne pouvait être établie [17]. En effet, le MOF UiO-67 ayant les plus petits pores a montré une plus grande activité que le MOF-253 et les polymères poreux présentent des activités quatre fois supérieures aux MOF en ayant pourtant des porosités identiques.

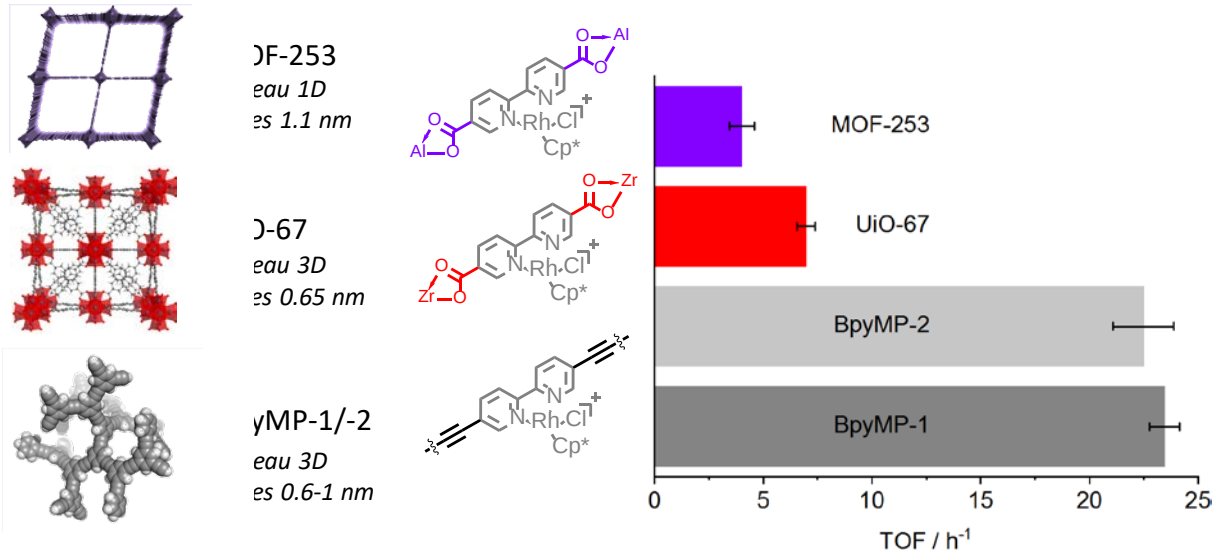



**Figure 3.** Photoréduction de $CO_2$ en formiate catalysée par un complexe de rhodium hétérogénéisé via un macroligand. La réaction catalysée par environ 0.2 µmol de Rh en présence de $Ru(Bpy)_3^{2+}$ (2 µmol) a lieu dans un mélange acétonitrile : triéthanolamine (5 :1, v/v) saturé en dioxyde de carbone, à température ambiante, sous irradiation par une lampe au mercure équipée d'un filtre coupe-bande UV 420 nm et d'un filtre IR à base d'eau, coupure à 950 nm avec une distance de travail de 10 cm.

## Décrire et comprendre pour mieux concevoir à l'échelle moléculaire

Afin d'établir une relation entre la nature des catalyseurs hétérogènes MOF et CMP et leur efficacité catalytique, nous sommes revenus à la structure moléculaire des macroligands et nous avons démontré pour la première fois que des catalyseurs similaires à base de bipyridine tant homogènes qu'hétérogénéisés suivent la même corrélation linéaire entre l'effet électronique du

ligand, décrit par la constante de Hammett, et l'activité catalytique (Figure 4). En chimie moléculaire, les effets électroniques des substituants sont généralement décrits à l'aide de la constante de Hammett (σ), dont les valeurs sont tabulées et permettent de comparer directement l'influence au niveau moléculaire de différents groupements fonctionnels sur la vitesse de réaction [18]. La théorie montre que les effets électroniques du substituant sont additifs et offrent donc une grande latitude de variations.

La corrélation entre activité et constante de Hammett met ici en évidence l'impact crucial de l'environnement électronique local entourant le centre catalytique actif par rapport à la structure à plus large échelle du support poreux (porosité, dimensionnalité, conjugaison).

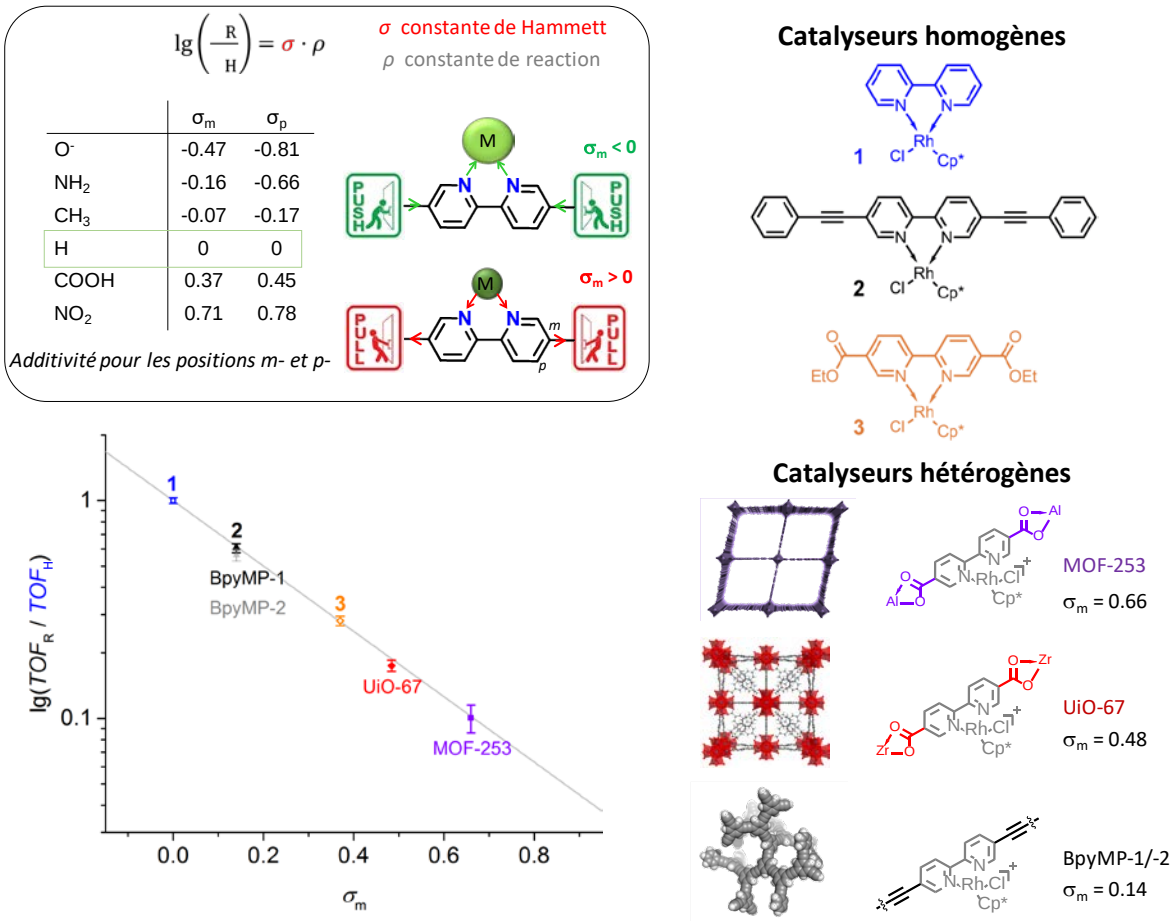



**Figure 4.** Corrélation linéaire entre activité catalytique (TOF) des catalyseurs homogènes (**1**, **2** et **3**) et hétérogènes (MOF-253, UiO-67 et BpyMP-1/-2) et les valeurs des constantes de Hammett des (macro)ligands correspondants (σ). Les valeurs $\sigma_m$ non tabulés des métaux-carboxylates dans UiO-67

(Zr-$O_2C$-, $\sigma_m$ = 0.48) et MOF-253 (Al-$O_2C$-, $\sigma_m$ = 0.66) ont été déterminées grâce à la corrélation linéaire entre le nombre d'onde de la vibration CO et la constante de Hammett correspondante établies pour des complexes Re(CO) et Ru(CO) moléculaires et supportés dans les polymères BpyMP. Adapté de Wisser *et al.*, ACS Catal. **2018** [16].

Par ailleurs, la tendance linéaire unique qui relie le TOF et la valeur de σ du ligand suivie à la fois par les espèces homogènes en solution et hétérogénéisés démontre l'absence de limitation diffusionnelle dans les macroligands poreux utilisés.

La corrélation établie montre que, dans ce type de catalyse, une constante de Hammett faible (voire idéalement négative) donnerait accès à une activité élevée. Dans ce sens les MOF, qui présentent une constante de Hammett de + 0.5 à + 0.6 due aux groupements carboxylates, apparaissent être de moins bons candidats que les CMP avec une constante de Hammett de seulement + 0.14 liée aux groupements éthynyle.

**Quand la conception rationnelle se heurte à une réactivité inattendue**

En nous basant sur l'additivité des constantes de Hammett, un CMP fonctionnalisé par un groupement électrodonneur amino (σ = - 0.16) a été préparé afin d'obtenir un macroligand (BpyMP1-$NH_2$) dont la constante de Hammett globale serait de - 0.02. Cependant la comparaison des activités mesurées en fonction de cette valeur de constante de Hammett a mis en évidence la réaction des groupes amino libres avec le $CO_2$ dissous (formation de groupements carbamate, -NHC(O)OH) dans le milieu. Cette hypothèse a été corroborée par l'étude d'un catalyseur homogène également fonctionnalisé par des groupes amino (Figure 5).

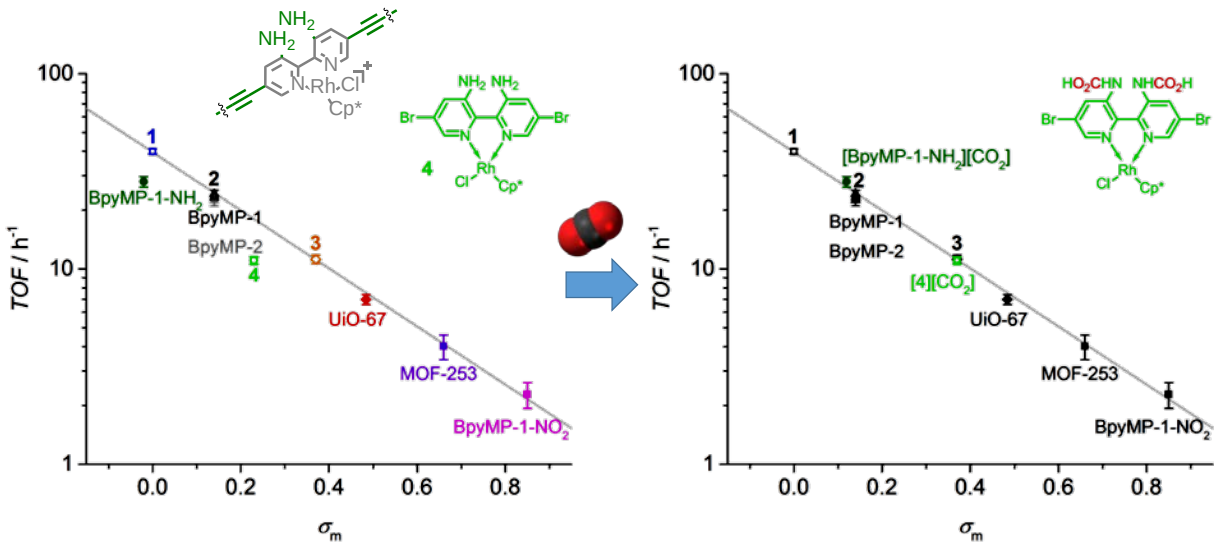



**Figure 5.** Corrélation linéaire comme guide pour la conception rationnelle de macroligands et mise en lumière d'une réactivité inattendue. Adapté de Wisser *et al.*, ACS Catal. **2018** [19].

En effet, les activités reportées en prenant en compte la constante de Hammett d'un groupe $NH_2$ dévient de la droite établie. En revanche, l'utilisation d'une contribution correspondant à un groupement carbamate pour le calcul de la constante de Hammett globale des ligands aminés (complexe **4**) et des macroligands solides équivalents (BpyMP-1-$NH_2$) a permis l'alignement parfait des nouveaux points sur la droite de corrélation. Au-delà d'anticiper l'activité d'un nouveau macroligand conçu en suivant la tendance linéaire établie, l'utilisation de la constante de Hammett corrélée à l'activité catalytique a permis de mettre en évidence une réactivité inattendue des (macro)ligands dans les conditions catalytiques.

Le principe d'utilisation de la constante de Hammett comme guide pour la conception rationnelle de macroligands a été également appliqué à la réaction de réduction de cétones par transfert hydrogénant [19]. Dans ce cas, le catalyseur conçu à partir du macroligand ayant la plus faible constante de Hammett (BpyMP-1-$NH_2$) a montré la performance catalytique la plus élevée comme anticipé par la corrélation entre l'activité et la constante de Hammett calculée pour le macroligand.

**Une infinité de structures pour des catalyseurs toujours plus performants**

Ainsi, dans deux réactions catalytiques, les solides poreux utilisés pour hétérogénéiser un catalyseur moléculaire ont présenté un effet électronique, influençant l'activité catalytique, identique à celui d'un ligand moléculaire analogue. Les MOF et POP peuvent donc bien servir de macroligands pour la conception de catalyseurs hétérogènes. L'utilisation de la constante de Hammett comme descripteur de la structure électronique du macroligand solide, corrélée à l'activité catalytique, a permis de donner des indications sur la contribution de la limitation de la diffusion à l'intérieur du réseau poreux ou encore sur la réactivité inattendue des groupes fonctionnels au niveau du macroligand.

La conception rationnelle à l'échelle moléculaire de catalyseurs hétérogènes efficaces peut désormais atteindre un degré de sophistication proche de celui développé pour des catalyseurs moléculaires tout en bénéficiant des avantages des solides en terme de recyclabilité et de mise en œuvre dans des procédés continus. Pour l'instant les activités catalytiques et sélectivités obtenues restent au moins égales à celle des équivalents moléculaires mais nul doute que les développements actuels dans le domaine des MOF et des polymères poreux permettront d'atteindre des performances encore inégalées avec pour seule limite la capacité synthétique à préparer leurs briques élémentaires.

**Références**

[1] The Pivotal Role of Catalysis in France: Selected Examples of Recent Advances and Future Prospects, *ChemCatChem*, **2017**, 9, Special Issue: French Conference on Catalysis.

[2] *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Ertl G., Knözinger H., Schüth F., Weitkamp J. (éditeurs) Wiley-VCH, **2008**.

[3] Bhaduri S., Mukesh D., Chemical Industry and Homogeneous Catalysis, *Homogeneous Catalysis*, Bhaduri S., Mukesh D. (éditeurs), John Wiley & Sons, Ltd, **2014**, p. 1-12.

[4] Yang X.-F. *et al.* Single-Atom Catalysts: A New Frontier in Heterogeneous Catalysis, *Acc. Chem. Res.*, **2013**, *46*, p.1740.

[5] Hübner S., De Vries, J. G., Farina V., Why Does Industry Not Use Immobilized Transition Metal Complexes as Catalysts?, *Adv. Synth. Catal.*, **2016**, *358*, p. 3.

[6] Copéret C. *et al.* Bridging the Gap between Industrial and Well-Defined Supported Catalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, p. 6398.

[7] Pelletier J. D. A., Basset J.-M., Catalysis by Design: Well-Defined Single-Site Heterogeneous Catalysts, *Acc. Chem. Res.*, **2016**, *49*, p. 664.

[8] Thomas J. M., Raja R., Exploiting nanospace for asymmetric catalysis: Confinement of immobilized, single-site chiral catalysts enhances enantioselectivity, *Acc. Chem. Res.*, **2008**, *41*, p. 708.

[9] Romanenko I. *et al.*, Iridium(I)/N-Heterocyclic Carbene Hybrid Materials: Surface Stabilization of Low-Valent Iridium Species for High Catalytic Hydrogenation Performance, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, *54*, p. 12937.

[10] Pomogailo, A. D., Wöhrle, D. Synthesis and Structure of Macromolecular Metal Complexes dans *Macromolecule-Metal Complexes*, Ciardelli, F., Tsuchida, E., Wöhrle, D. (éditeurs), Springer-Verlag (edition), **1996**, p. 11-129.

[11] Ferey G., Hybrid porous solids: past, present, future, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, *37*, p. 191.

[12] Schoedel A., Ji Z., Yaghi O. M., The role of metal–organic frameworks in a carbon-neutral energy cycle. *Nat. Energy* **2016**, *1*, p. 16034.

[13] Duan J., Jin W., Kitagawa S., Water-resistant porous coordination polymers for gas separation, *Coord. Chem. Rev.*, **2007**, *332*, p. 48.

[14] Tan L., Tan B., Hypercrosslinked porous polymer materials: design, synthesis, and applications, *Chem. Soc. Rev.*, **2017**, *46*, p. 3322.

[15] Cooper A. I., Conjugated Microporous Polymers, *Adv. Mater.*, **2009**, *21*, p. 1291.

[16] Wisser F. M. *et al.* Hammett Parameter in Microporous Solids as Macroligands for Heterogenized Photocatalysts, *ACS Catal.*, **2018**, *8*, p. 1653.

[17] Paille G., Fontecave M., Mellot-Draznieks C., Réduction du $CO_2$ dans des matériaux à charpentes hybrides : contrôle de l'absorption de lumière et incorporation de catalyseurs moléculaires, *L'Act. Chim.*, **2016**, *408-409*, p. 64.

[18] Hansch C., Leo A., Taft R. W., A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters, *Chem. Rev.*, **1991**, *91*, p. 165.

[19] Wisser F. M., Mohr Y., Quadrelli E. A., Farrusseng D., Canivet J., Microporous polymers as macroligands for Cp*Rh transfer hydrogenation catalysts, *ChemCatChem*, **2018**, *10*, p. 1778.