

Projet 1 : Photosynthèse artificielle : transformation du dioxyde de carbone en carburants

Responsables : Marc Fontecave, Caroline Mellot-Draznieks

Personnels permanents impliqués :

Caroline Mellot-Draznieks (DR 2 CNRS), Yun Xu-Li (IR HC CNRS), Philippe Simon (IR 2 CNRS), Maria Gomez-Mingot (IR CDF), Tran Ngoc Huan (IR CDF), Ludovic Pecqueur (IR CDF) and Marc Fontecave (Pr CDF)

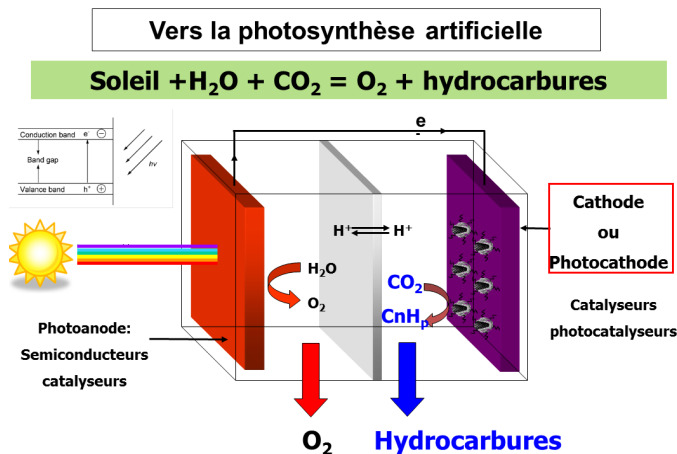
Personnel non permanent:

Tanya Todorova (IR CDF)

L'un des enjeux du 21^{ème} siècle est celui de l'énergie. La limitation des carburants fossiles (pétrole, gaz, charbon) et la nécessité de limiter les émissions de CO₂, gaz à effet de serre vont se traduire par un développement des recherches visant à valoriser le CO₂ notamment en le transformant en molécules organiques riches en énergie et notamment en hydrocarbures. L'une des stratégies les plus fascinantes est celle utilisée par la nature, à travers le processus complexe de la photosynthèse qui utilise l'énergie solaire pour réaliser la réduction du CO₂ par H₂O, thermodynamiquement défavorable. La photosynthèse permet de stocker l'énergie solaire sous forme de biomasse à haut contenu énergétique ou, en l'absence de CO₂, sous forme d'hydrogène par décomposition de l'eau. Cette réaction requiert d'une part des photosensibilisateurs pour l'absorption de photons et la séparation des charges et d'autre part des catalyseurs pour accélérer les processus multiélectroniques mis en œuvre dans la réduction des protons et du CO₂ (cathode et photocathode) et l'oxydation de l'eau (anode et photoanode).

Un système photosynthétique artificiel doit d'abord contenir un collecteur de photons efficace, absorbant un large spectre de la lumière visible du soleil. Ces photosensibilisateurs, moléculaires ou matériaux semi-conducteurs, sont doués de propriétés optimisées de conduction de charges, de stabilisation d'états excités, de séparation des charges, et de couplage avec des catalyseurs. Ces derniers constituent l'autre élément important du dispositif. Ce sont eux qui vont permettre d'utiliser efficacement les trous pour l'oxydation de l'eau et les électrons excités pour les fixer sur les protons (production d'hydrogène) ou sur la molécule de CO₂ (production de CO, acide formique, méthanol, hydrocarbures). Dans le cas de l'électrocatalyse, on peut utiliser des électrodes métalliques solides qui assurent à la fois des fonctions de conduction d'électrons et de catalyse ou bien des catalyseurs moléculaires solubles, qui sont ensuite greffés sur des électrodes ou incorporés à des matériaux poreux déposés sur l'électrode.

C'est une approche bioinspirée, encore peu mise en œuvre, qui est suivie au laboratoire pour mettre au point ces nouveaux catalyseurs, solides ou moléculaires (complexes organométalliques) de préférence à base de métaux non nobles et abondants (Fe, Cu, Co, Ni). Dans le cas des systèmes moléculaires et enzymatiques, diverses stratégies d'hétérogénéisation de ces catalyseurs sont mises en œuvre pour construire de nouveaux photosystèmes ou des matériaux solides d'électrodes et de photoélectrodes. Enfin, nous étudions également des enzymes pour la réduction des protons : hydrogénases et hydrogénases artificielles.



Ce projet se développe selon plusieurs axes :

● **Synthèse et caractérisation de complexes moléculaires catalysant la réduction du CO₂ ou de l'eau (catalyse homogène)**

- Nouveaux catalyseurs moléculaires mononucléaires à base de Cobalt (Co), Nickel (Ni), Rhodium (Rh) et Rhenium (Re) (**Figure 1a-c**)
- Complexes dithiolènes de Molybdène (Mo), Tungstène (W) ou de Nickel (Ni), dont la structure est inspirée des sites actifs des formiate déshydrogénases (**Figure 1d**)
- Complexes polynucléaires de Ni et de Fer (Fe) mimant les sites actifs des CO déshydrogénases de classe I qui catalysent l'interconversion CO₂/CO
- Complexes polynucléaires de Molybdène (Mo) et de Cuivre (Cu) s'inspirant des sites actifs de certaines CO déshydrogénases de classe II
- Nouveaux complexes constitués de polyoxometallates (POMs)

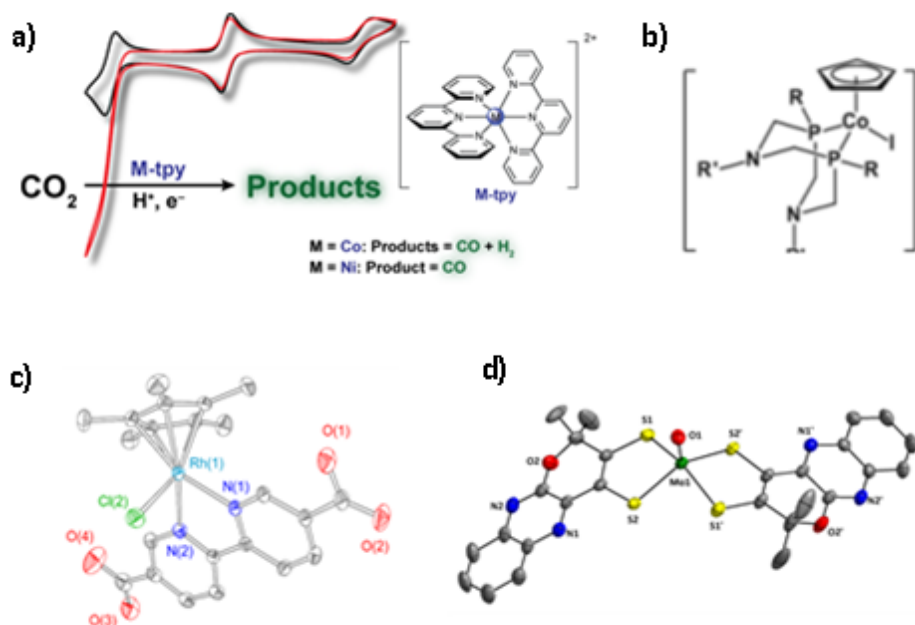


Figure 1: a) Cyclo-voltammogrammes de complexes de terpyridine au Cobalt ou au Nickel pour la réduction du CO₂ en CO en présence de CO₂ (*Chem Soc. Rev.* **2017**, 46, 761-796); b) Complexe de Cobalt catalysant la réduction du CO₂ en acide formique (*J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 3685-3696); c) Complexe de Rhodium catalysant la réduction du CO₂ en acide formique (*Inorg. Chem.* **2019**, 58, 6893-6903); d) Complexe de dithiolène au Molybdène mimant le site actif d'une formiate déshydrogénase (*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2018**, 57, 17033-17037).

● Vers des catalyseurs hétérogènes pour l'oxydation de l'eau et la réduction des protons et du CO₂.

- Par greffage covalent des complexes moléculaires sur des surfaces d'électrodes et par électrodéposition de métaux à partir des précurseurs moléculaires
- Par incorporation, covalente ou non, de complexes catalytiques ou photosensibles au sein de polymères de coordination ou MOFs (Metal-Organic Frameworks) et leur préparation en couches minces. Des matériaux de type POM@MOF (encapsulation de POM dans les pores d'un MOF) pour l'oxydation de l'eau (**Figure 2**) ou encapsulant un photosystème complet pour la réduction du CO₂ (**Figure 3**) ont été élaborés.
- Par électrodéposition de métaux et d'oxydes métalliques (cuivre par exemple) à partir de sels métalliques, conduisant à des catalyseurs poreux dendritiques (**Figure 4a**)
- Par dopage de (nano)matériaux carbonés avec de l'azote et des métaux (Fe, Cu) (**Figure 4b**).

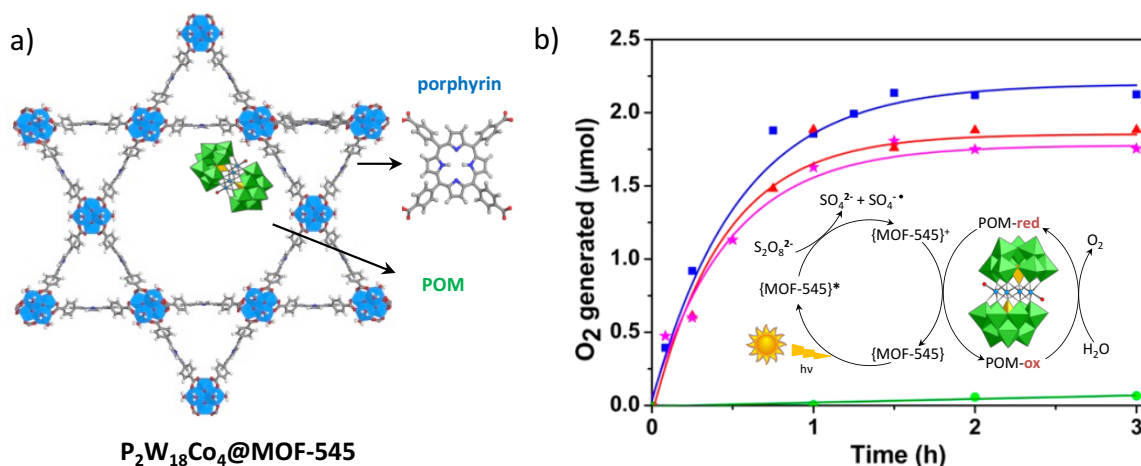


Figure 2: a) Composantes du photosystème $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$; b) Cinétique de production d'oxygène lors de la photo-oxydation de l'eau sous illumination pour 0.5 mg de $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ (bleu), sur $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ recyclé une fois (rouge), deux fois (rose), et pour une solution $131 \mu\text{M}$ TCPP-H₂ et $13 \mu\text{M}$ $P_2W_{18}Co_4$ (vert). Conditions de réaction: 5 mM $Na_2S_2O_8$ dans 2 mL de solution borate 80 mM, pH 8, lumière visible ($\lambda > 420 \text{ nm}$, 280 W). Inset: représentation schématisée du mécanisme proposé pour l'oxydation de l'eau dans $P_2W_{18}Co_4@MOF-545$ (*J. Amer. Chem. Soc.* **2018**, 140, 10, 3613-3618).

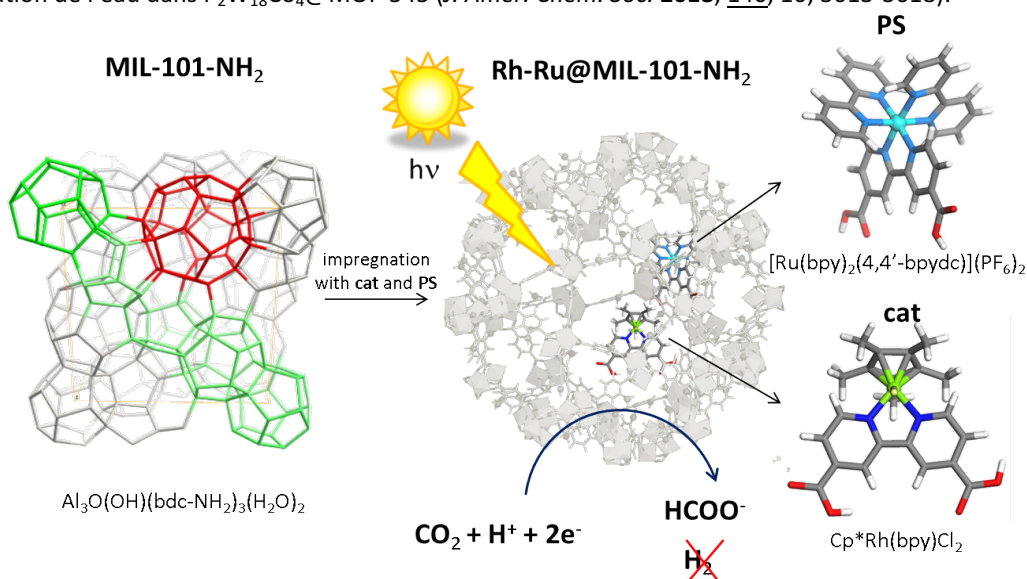


Figure 3 : Représentation schématisée du photosystème $Rh-Ru@MIL-101-NH_2$ montrant les complexes catalytiques et photosensibles immobilisés dans les larges cages (en rouge) du matériau-hôte, MIL-101-NH₂; le photosensibilisateur (PS) est le $[Ru(bpy)_2(4,4'-bpydc)](PF_6)_2$ et le catalyseur (cat), $Cp^*Rh(bpydc)Cl_2$, sont présents dans la même cage (*ChemSusChem.* **2018**, 11, 3315-3322).

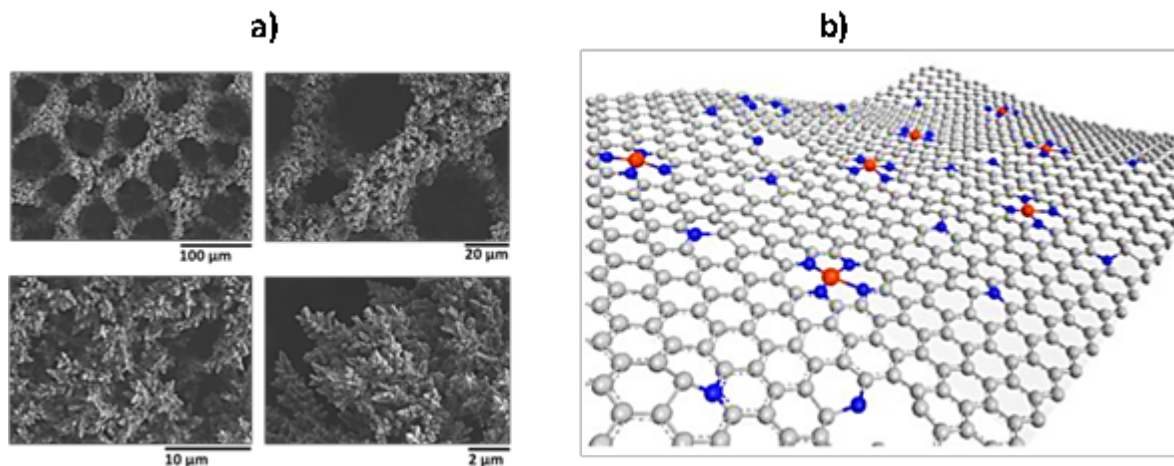


Figure 4 : a) Des matériaux poreux dendritiques à base de cuivre pour la réduction du CO₂ en éthylène (*Proc. Natl. Acad. Sci.* **2019**, 116, 9735-9740; *Nature Materials* **2019**, 18, 1222-1227) et l'oxydation de l'eau (*Angewandte Chemistry* **2017**, 56, 4792– 4796); b) Des matériaux carbonés dopés à l'azote et au cuivre pour la réduction sélective du CO₂ en éthanol (*Angew. Chem.* **2019**, 58, 15098-15103).

● Préparation et étude des hydrogénases et des enzymes impliquées dans leur maturation

Les hydrogénases sont des métalloenzymes contenant des sites actifs à base de Ni et de Fe qui catalysent avec une très grande efficacité la réduction de l'eau en hydrogène (**Figure 5**). Des systèmes complexes de maturation des hydrogénases participent à l'assemblage et à la biosynthèse des sites actifs. Diverses hydrogénases ainsi que les maturases (des protéines fer-soufre) sont préparées et caractérisées notamment sur le plan structural.

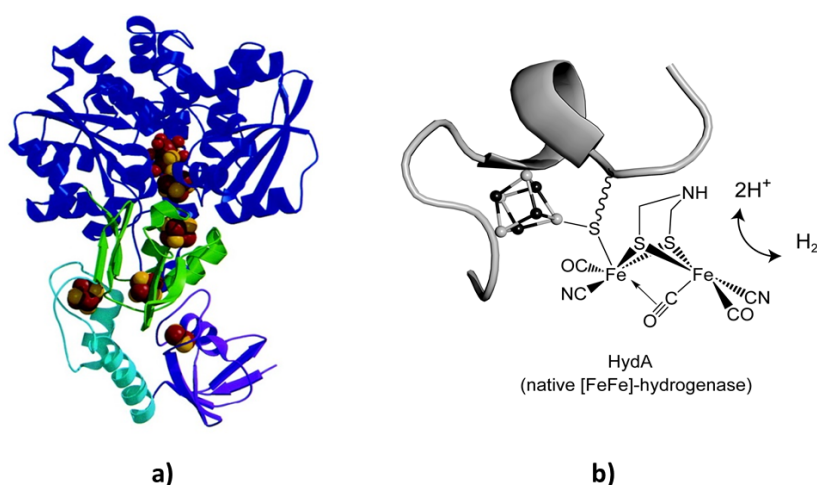


Figure 5: a) structure tridimensionnelle d'une hydrogénase à fer. b) le site actif, qui catalyse l'interconversion protons/hydrogène, contient deux atomes de fer et du cyanure, du monoxyde de carbone et un dithiol comme ligands (*Nature*, **2013**, 499, 66-70; *Biochem. Biophys. Acta, Bioenergetics* **2016**, 1857, 1734-1740; *Nature Chem Biol*, **2017**, 13, 7, 779-784; *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 5516-5526).

● Préparation et étude d'hydrogénases artificielles

La combinaison de protéines réceptrices bien choisies et de catalyseurs peut conduire à de nouvelles « enzymes » dites artificielles qui ont l'avantage de pouvoir être optimisées à la fois par modification chimique du catalyseur et par ingénierie de la protéine (mutagenèse dirigée). Cette approche originale est utilisée pour construire des hydrogénases artificielles (**Figure 6**).

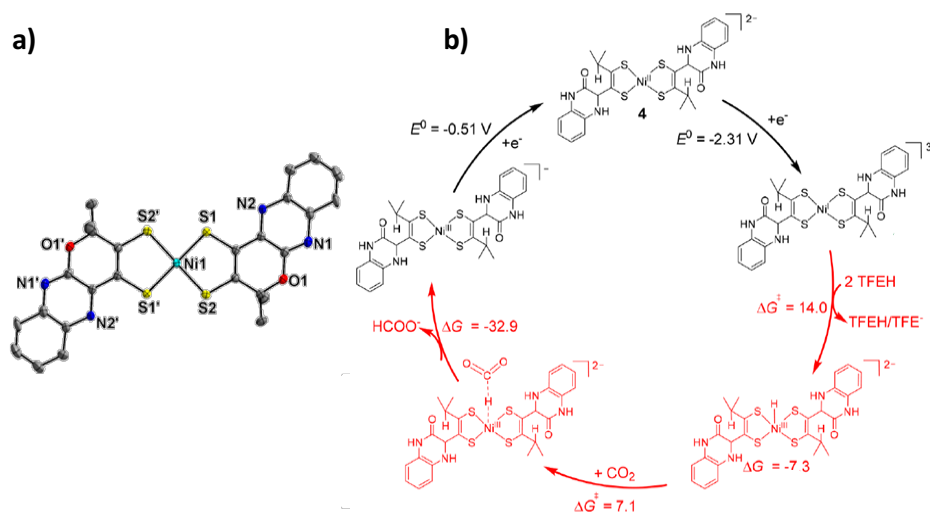


Figure 8: a) Structure obtenue par diffraction des rayons X du complexe $[\text{Ni}^{\text{III}}(\text{qpdt})_2]$; les atomes d'hydrogène sont omis par souci de clarté. b) Mécanisme proposé pour la réduction du CO_2 en acide formique par le complexe de Nickel (*ACS Catalysis* **2018**, 8, 2030-2038).

● Mise en forme de ces systèmes au sein de dispositifs technologiques

Les molécules (photosensibilisateurs et catalyseurs) et matériaux (semi-conducteurs et catalyseurs) les plus efficaces sont utilisés pour développer une cellule électrochimique ou photoélectrochimique permettant de coupler de coupler l'oxydation de l'eau (anode) à la réduction du CO_2 ou de l'eau (cathode), la source d'électrons étant préférentiellement un système externe photovoltaïque (*Proc. Natl. Acad. Sci.* **2019**, 116, 9735-9740). Différents types d'électrodes/électrolyseurs sont développés (électrodes à diffusion de gaz, cellule à flux dynamique...) (**Figure 9**).

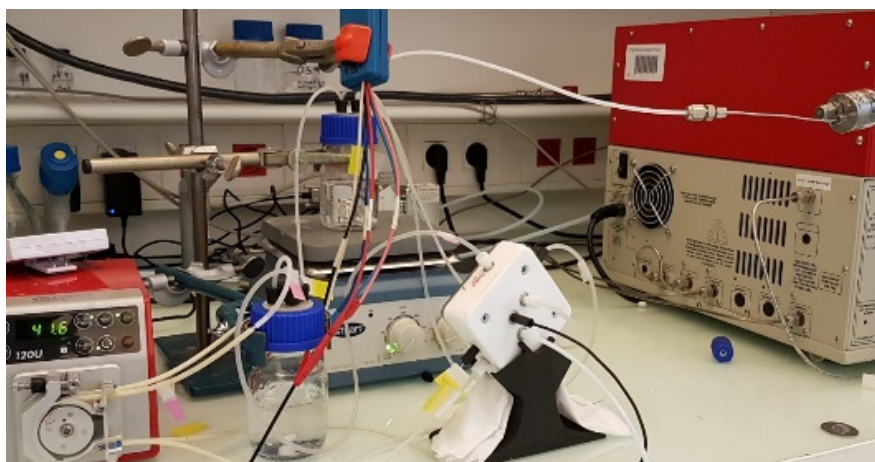


Figure 9: une cellule électrochimique en flux (au centre) couplée à un chromatographe pour la détection des produits de réaction en ligne (voir *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2019**, 116, 9735-9740).

Méthodes et expertises

- synthèse organique, organométallique
- synthèse et caractérisation de matériaux
- Chimie de coordination
- Electrochimie
- Photochimie
- Réacteurs d'hydrogénation
- Plate-forme analytique (chromatographie gazeuse, échanges d'ions, HPLC,...)

- Plate-forme de cristallographie des protéines (boîte à gants, robots...)
- Spectroscopies optiques
- Calculs théoriques (VASP, Gaussian...)
- Clonage, expression, purification des protéines
- Biologie moléculaire : mutagénèse dirigée...

Collaborations

- Clothilde Policar, Département de Chimie, ENS Paris (complexes de Rhenium)
- Fethi Bedioui, Chimie Paris Tech (greffage sur électrodes)
- Vincent Artero, CEA Grenoble (électrodéposition de métaux, hydrogénases, complexes de cobalt)
- Mohamed Atta, CEA Grenoble (hydrogénases)
- Clément Sanchez, Collège de France, Paris (MOFs)
- Capucine Sassoie, UPMC (Oxydes et MOFs)
- Jérôme Canivet, IRCE Lyon (MOFs)
- Anna Proust, UPMC Paris (POMs)
- Anne Dolbecq, Pierre Mialane UVSQ, Versailles (POM@MOF)
- Wolfgang Lubitz, Max-Planck Institute, Allemagne (hydrogénases)
- Christophe Léger, CNRS Marseille (hydrogénases)
- Frédéric Jaouen, Montpellier (catalyseurs solides)
- Andrea Zitolo, Synchrotron Soleil (XAS spectroscopy)
- Dario Taverna, Sorbonne Université (microscopy)

Industrial partnership

Une collaboration étroite entre le laboratoire et la société TOTAL vise à développer les catalyseurs pour l'électrolyse du dioxyde de carbone en hydrocarbure (éthylène) et alcools (ethanol).

Une collaboration avec la startup SPHERE permet la mise au point de cellules électrochimiques originales.

Références

Nickel complexes based on molybdopterin-like dithiolenes: catalysts for CO₂ electroreduction
T. Fogeron, P. Retailleau, M. Gomez-Mingot, Y. Li, M. Fontecave
Organometallics **2019**, 38, 1344-1350

Zn-Cu alloy nanofoams as efficient catalysts for CO₂ reduction to syngas mixtures with potential-independent H₂:CO ratio
S. Lamaison, D. Wakerley, D. Montero, G. Rouse, D. Taverna, D. Giaume, Tran HN, M. Fontecave, V. Mougel
ChemSusChem **2019**, 12, 511-517

Controlling Hydrogen Evolution during CO₂ Photoreduction to Formic Acid using [Rh(bpy)(Cp*)Cl]⁺ Catalysts: A Structure-Activity Study
T. K. Todorova, Tran Ngoc Huan, X. Wang, H. Agarwala, M. Fontecave
Inorg. Chem. **2019**, 58, 6893-6903

Low-cost high efficiency system for solar-driven conversion of CO₂ to hydrocarbons
Huan Ngoc Tran, D. Alves Dalla Corte, S. Lamaison, L. Lutz, N. Menguy, M. Foldyna, S.-H. Turren-Cruz, A. Hagfeldt, F. Bella, M. Fontecave, V. Mougel.
Proc. Natl. Acad. Sci. **2019**, 116, 9735-9740

Electroreduction of CO₂ on Single-Site Copper-Nitrogen-Doped Carbon Material: Selective Formation of Ethanol and Reversible Restructuration of the Metal Sites
D. Karapinar, Ngoc Tran Huan, N. Ranjbar Sahræie, D. W. Wakerley, N. Touati, S. Zanna, D. Taverna, L.H. Galvão Tizei, A. Zitolo, F. Jaouen, V. Mougel, M. Fontecave

Angew. Chem. **2019**, 58, 15098-15103

Bio-inspired hydrophobicity promotes CO₂ reduction on a Cu surface

D. Wakerley, S. Lamaison, F. Ozanam, N. Menguy, D. Mercier, P. Marcus, M. Fontecave, V. Mougel
Nature Materials **2019**, 18, 1222-1227

A bioinspired artificial [FeFe]-hydrogenase with a synthetic H-cluster

C. Papini, C. Sommer, L. Pecqueur, D. Pramanik, S. Roy, E. J. Reijerse, F. Wittkamp, U-P. Apfel, V. Artero, W. Lubitz, M. Fontecave
ACS Catal. **2019**, 9, 4495-4501

FeNC Catalysts for CO₂ Electroreduction to CO: Effect of Nanostructured Carbon Supports

D. Karapinar, Ngoc Tran Huan, D. Giaume, N. Ranjbar, F. Jaouen, V. Mougel, M. Fontecave.
Sust. En. & Fuels **2019**, 33, 1833-1840

Copper substituted NiTiO₃ Ilmenite type Materials for Oxygen Evolution Reaction

A. Guiet, Tran Ngoc Huan, C. Payen, F. Porcher, V. Mougel, M. Fontecave, G. Corbel
ACS Appl. Mat. Int. **2019**, 11, 31038-31048

Carbon Nanotube supported Copper Polyphthalocyanine for Efficient and Selective Electrocatalytic CO₂ Reduction to CO

D. Karapinar, A. Zitolo, Ngoc Tran Huan, S. Zanna, D. Taverna, L.H.G. Tizei, D. Giaume, P. Marcus, V. Mougel, M. Fontecave
ChemSusChem **2019** (in press)

An unprecedented {Ni₁₄SiW₉} hybrid polyoxometalate with high photocatalytic hydrogen evolution activity.

G. Paille, A. Boulmier, A. Bensaid, M. H. Ha-Thi; T. G. Tran, T. Pino, J. Marrot, E. Riviere, C. H. Hendon, O. Oms, M. Gomez-Mingot, M. Fontecave, C. Mellot-Draznieks, A. Dolbecq, P. Mialane.
Chem. Comm. **2019**, 55, 29, 4166-4169

Photosynthèse artificielle: transformer le soleil en carburants

T. Fontecave, M. Fontecave
Bulletin de l'Union des Physiciens **2018**, 1000, 249-260

Engineering a microbial [FeFe]-hydrogenase: do accessory clusters influence O₂ resistance and catalytic bias ?

G. Caserta, C. Papini, A. Adamska-Venkatesh, L. Pecqueur, C. Sommer, E. Reijerse, W. Lubitz, C. Gauquelin, I. Meynial-Salles, D. Pramanik, V. Artero, M. Atta, M. del Barrio, B. Faivre, V. Fourmond, C. Léger, M. Fontecave
J. Am. Chem. Soc. **2018**, 140, 5516-5526

A Bioinspired Nickel(bis-dithiolene) Complex as a Novel Homogeneous Catalyst for Carbon Dioxide Electroreduction

T. Fogeron, T. K. Todorova, J.-P. Porcher, M. Gomez-Mingot, L.-M. Chamoreau, C. Mellot-Draznieks, Y. Li, M. Fontecave
ACS Catalysis **2018**, 8, 2030-2038

Spectroscopic Investigations of a semi-synthetic [FeFe] hydrogenase with propane di-selenol as bridging ligand in the bi-nuclear subsite: comparison to the wild type and propane di-thiol variants

C. Sommer, S. Rumpel, S. Roy, V. Artero, M. Fontecave, E. Reijerse, W. Lubitz
J. Biol. Inorg. Chem. **2018**, 23, 481-491

Pyranopterin Related Dithiolene Molybdenum Complexes as Homogeneous Catalysts for CO₂ Photoreduction

T. Fogeron, P. Retailleau, L.-M. Chamoreau, Y. Li, M. Fontecave
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **2018**, 57, 17033-17037

Novel Ni-IRMOF-74 Postsynthetically Functionalized for H₂ Storage Applications

H. Monte-Andres, G. Orcajo, C. Mellot-Draznieks, C. Martos, J. A.. Botas, G. Calleja.
J. Phys. Chem. C **2018**, 122, 49, 28123-28132

A Fully Noble Metal-Free Photosystem Based on Cobalt-Polyoxometalates Immobilized in a Porphyrinic Metal-Organic Framework for Water Oxidation. G. Paille, M. Gomez-Mingot, C. Roch-Marchal, B. Lassalle-Kaiser, P. Mialane, M. Fontecave, C. Mellot-Draznieks, A. Dolbecq.

J. Amer. Chem. Soc. **2018**, 140, 10, 3613-3618

Immobilization of a Full Photosystem in the Large-Pore MIL-101 Metal-Organic Framework for CO₂ reduction.

X. Wang, F. M. Wisser, J. Canivet, M. Fontecave, C. Mellot-Draznieks.

ChemSusChem. **2018**, 11, 8, 3315-3322

Ruthenium-Cobalt Dinuclear complexes as Photocatalysts for CO₂ reduction

X.Wang, V. Goudy, G. Genesio, J. Maynadié, D. Meyer, M. Fontecave

Chem. Commun **2017**, 53, 5040-5043

Pt Immobilization within a Tailored Porous-Organic Polymer–Graphene Composite: Opportunities in the Hydrogen Evolving Reaction

A. Soliman, T. Ngoc Huan, M. Hassan, A. Abugable, W. Elmehalmey, Worood; S. Karakalos, M. Tsotsalas, M. Heinle, M. Fontecave, M. Alkordi

ACS Catalysis **2017**, 7, 7847-7854

Site-isolated manganese carbonyl on bipyridine-functionalities of periodic mesoporous organosilicas: efficient CO₂ photoreduction and detection of key reaction intermediates

X. Wang, I. Thiel, A. Fedorov, C. Copéret, V. Mougél, M. Fontecave

Chem. Sci. **2017**, 8, 8204-8213

Encoding evolution of porous solids. C. Mellot-Draznieks & A. K. Cheetham

Nature Chemistry **2017**, 9, 6-8

Maximizing the Photocatalytic Activity of Metal-Organic Frameworks with Aminated-Functionalized Linkers: Substoichiometric Effects in MIL-125-NH₂. M.B. Chambers, X. Wang, L. Ellezam, O. Ersen, M. Fontecave, C. Sanchez, L. Rozes, C. Mellot-Draznieks,

J. Amer. Chem. Soc. **2017**, 139(4) 8222-8228

Dendritic Nanostructured Copper Oxide Electrocatalyst For Oxygen Evolution Reaction. T. N. Huan, G. Rouse, S. Zanna, I. T. Lucas, X. Xu, N. Menguy, V. Mougél, M. Fontecave

Angew. Chem. Int. Ed., **2017**, 56, 4792–4796

New Cobalt-Bisterpyridyl Catalysts for Hydrogen Evolution Reaction. S. Aroua, T. K. Todorova, V. Mougél, P. Hommes, H.-U. Reissig, M. Fontecave

ChemCatChem, **2017**, 9(12), 2099–2105

Synthesis, Characterisation and DFT Analysis of Bisterpyridyl-Based Molecular Cobalt Complexes. S. Aroua, T. K. Todorova, P. Hommes, L.-M. Chamoreau, H.-U. Reissig, V. Mougél, M. Fontecave

Inorg. Chem., **2017**, 56 (10), 5930-5940

Porous dendritic copper: an electrocatalyst for highly selective CO₂ reduction to formate in water/ionic liquid electrolyte. Tran Ngoc Huan, P. Simon, G. Rouse, I. Génois, V. Artero, M. Fontecave

Chem. Sci. **2017** 8, 742-747

The [FeFe]-hydrogenase maturation protein HydF : Structural and Functional Characterization

G. Caserta, L. Pecqueur, A. Adamska-Venkatesh, C. Papini, S. Roy, V. Artero, M. Atta, E. Reijerse, W. Lubitz, M. Fontecave

Nature Chem. Biol. **2017** , 13, 7, 779-784.

Molecular polypyridine-based metal complexes as catalysts for the reduction of CO₂

N. Elgrishi, M. B. Chambers, X. Wang, M. Fontecave

Chem Soc. Rev. **2017** 46, 761-796

Flexible Ligand-Based Lanthanide Three-Dimensional Metal-Organic Frameworks with Tunable Solid-State Photoluminescence and OH-Solvent-Sensing Properties. G.E. Gomez, E.V. Brusau, A.M. Kaczmarek, C. Mellot-Draznieks, J. Sacanell, G. Rouse, R. Van Deun, C. Sanchez, G.E. Narda, G.J.A.A.S. Illia.

European Journal of Inorganic Chemistry **2017**, 17, 2321-2331

Molecular cobalt complexes with pendant amines for selective electrocatalytic reduction of carbon dioxide to formate. S. Roy, B. Sharma, J. Pecaut, P. Simon, M. Fontecave, P. Tran, E. Derat, V. Artero

J. Am. Chem. Soc. **2017**, 139, 25, 8778-8778 and 139, 10, 3685-3696

Effects of Cations on the Structure and Electrocatalytic Response of Polyoxometalate-Based Coordination Polymers. W. Salomon, G. Paille, M. Gomez-Mingot, P. Mialane, J. Marrot, C. Roch-Marchal, G. Nocton, C. Mellot-Draznieks, M. Fontecave, A. Dolbecq
Crystal Growth & Design **2017**, 17, 1600-1609

Electrochemical reduction of CO₂ catalyzed by Fe-N-C materials: a structure-selectivity study. Tran Ngoc Huan, N. Ranjbar, G. Rousse, M. Sougrati, A. Zitolo, V. Mougel, F. Jaouen, M. Fontecave
ACS Catalysis **2017**, 7(3), 1520-1525

Rhenium complexes based on 2-pyridyl-1,2,3-triazole ligands: a new class of CO₂ reduction catalysts
H.Y.V. Ching, X. Wang, M. He, N. P. Holland, R. Guillot, C. Slim, S. Griveau, H. C. Bertrand, C. Policar, F. Bedioui, M. Fontecave
Inorg. Chem. **2017**, 56(5), 2966-2976

The unusual ring scission of a quinoxaline-pyran-fused dithiolene system related to molybdopterin
T. Fogeron, P. Retailleau, L.-M. Chamoreau, M. Fontecave, Y. Li
Dalton Trans. **2017**, 46 (13) 4161-4164

Reactivity of the excited states of the H-cluster of FeFe hydrogenase. M. Sensi, C. Baffert, C. Greco, G. Caserta, C. Gauquelin, L. Saujet, M. Fontecave, S. Roy, V. Artero, P. Soucaille, I. Meynial-Salles, H. Bottin, L. de Gioia, V. Fourmond, C. Léger, Luca Bertini
J. Am. Chem. Soc. **2016**, 138, 41, 13612-13618

Cu/Cu₂O electrodes and CO₂ reduction to formic acid: Effects of organic additives on surface morphology and activity. Tran Ngoc Huan, P. Simon, A. Benayad, L. Guetaz, V. Artero, M. Fontecave
Chem. Eur. J **2016**, 22, 14029

Synthesis and Reactivity of a Bio-inspired Dithiolene ligand and its Mo-oxo complex. J.-P. Porcher, T. Fogeron, M. Gomez-Mingot, L.-M. Chamoreau, Yun Li, M. Fontecave
Chem. Eur. J **2016**, 22, 4447

A simple and non-destructive method for assessing the incorporation of bipyridine dicarboxylates as linkers within metalorganic frameworks. C. H. Hendon, J. Bonnefoy, E. A. Quadrelli, J. Canivet, M.B. Chambers, G. Rousse, A. Walsh, M. Fontecave, C. Mellot-Draznieks
Chem. Eur. J. **2016**, 22, 3713.

Molecular Level Characterization of the Structure and Interactions in Peptide-Functionalized Metal-Organic Frameworks. T. K. Todorova, X. Rozanska, C. Gervais, A. Legrand, L.N. Ho, P. Berruyer, A. Lesage, L. Emsley, D. Farrusseng, J. Canivet, C. Mellot-Draznieks
Chemistry - A European Journal **2016**, 22, 16531-16538.

Connecting defects and amorphization in UiO-66 and MIL-140 metal-organic frameworks: a combined experimental and computational study.
TD Bennett, TK Todorova, E Baxter, DG Reid, C Gervais, B Bueken, B Van de Voorde, D De Vos, D; DA Keen, C. Mellot-Draznieks
Phys. Chem. Chem. Phys. **2016**, 18, 3, 2192-2201

Chimie bioinspirée pour l'énergie: Transformer le soleil en carburants (Bioinspired chemistry for energy means: Conversion of sun into fuels). M. Fontecave, M. Gomez-Mingot
L'Actualité Chimique **2016**, 408-409, 46

Réduction photo-catalytique de CO₂ dans des matériaux à charpentes hybrides : contrôle de l'absorption de lumière et incorporation de catalyseurs moléculaires. G. Paille, M. Fontecave, C. Mellot-Draznieks
L'Actualité Chimique **2016**, 408-409, 64

Artificial Hydrogenases based on Cobaloximes and Heme Oxygenase.
M. Bacchi, E. Veinberg, M. J. Field, J. Niklas, O. G. Poluektov, M. Ikeda-Saito, M. Fontecave, V. Artero
ChemPlusChem **2016**, 81, 1083

CO₂ reduction to CO in water: carbon nanotube-gold nanohybrid as a selective and efficient electrocatalyst.

Tran Ngoc Huan, P. Prakash, P. Simon, G. Rousse, X. Xiangzhen, V. Artero, E. Gravel, E. Doris, M. Fontecave
ChemSusChem **2016**, 9, 2317

Chemical assembly of multiple cofactors: the heterologously expressed multidomain [FeFe]-hydrogenase from *Megasphaera elsdenii*. G. Caserta, A. Adamska-Venkatesh, L. Pecqueur, M. Atta, V. Artero, R. Souvik, E. Reijerse, W. Lubitz, M. Fontecave
Biochim. Biophys. Acta, Bioenergetics **2016**, 1857, 1734

A Cobalt Complex with a bioinspired molybdopterin-like ligand: a Catalyst for Hydrogen Evolution
T. Fogeron, J.-P. Porcher, M. Gomez-Mingot, T. K. Todorova, L.-M. Chamoreau, C. Mellot-Draznieks, Yun Li, M. Fontecave
Dalton Trans **2016**, 45, 14754

Porous-Organic Polymers as Platforms for Heterogeneous Photochemical Catalysis. M. H. Alkordi, R. R. Haikal, X. Wang, Y. S. Hassan, M. R. Parida, M. Banavoth, O. F. Mohammed, P. J. Pellechia, Marc Fontecave
ACS Applied Materials and Interfaces **2016**, 8, 19994

Les carburants solaires: Photosynthèse artificielle et procédés électrochimiques
N. Kaeffer, N. Queyriaux, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, V. Artero
L'Actualité Chimique **2015**, 397-398, 63

Electro-assisted Reduction of CO₂ to CO and Formaldehyde by the (TOA)₆[α -SiW₁₁O₃₉Co()] Polyoxometalate. M. Girardi, S. Blanchard, S. Griveau, P. Simon, M. Fontecave, F. Bedioui, A. Proust
Eur. J. Chem. **2015**, 22, 3642

Spectroscopic identification of the bridging amine in the active site of [FeFe] hydrogenase using isotopologues of the H-cluster. A. Adamska-Venkatesh, S. Roy, J. F. Siebel, T. R. Simmons, M. Fontecave, V. Artero, E. Reijerse, W.L. Lubitz
J. Am. Chem. Soc. **2015**, 137, 12744

A bio-inspired Molybdenum Complex as a Catalyst for the Photo- and Electroreduction of Protons
J.-P. Porcher, T. Fogeron, M. Gomez-Mingot, E. Derat, L.-M. Chamoreau, Y. Li, M. Fontecave
Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, 54, 14090

From Enzyme Maturation to Synthetic Chemistry: The case of Hydrogenases
V. Artero, G. Berggren, M. Atta, G. Caserta, S. Roy, L. Pecqueur, M. Fontecave
Accounts Chem Res. **2015**, 48, 2380

Bioinspired Tungsten Dithiolene Catalysts for Hydrogen Evolution: A Combined Electrochemical, Photochemical and Computational Study. M. Gomez-Mingot, J.-P. Porcher, T. K. Todorova, T. Fogeron, C. Mellot-Draznieks, Y. Xu-Li, M. Fontecave
J. Phys. Chem. B **2015**, 119, 13524-13533

Sustainable Chemistry for Energizing the Planet. M. Fontecave
Angew. Chem. Int. Ed. **2015**, 54, 6946-6947

Versatile functionalization of carbon electrodes with a polypyridine ligand: metallation and electrocatalytic H⁺ and CO₂ reduction. N. Elgrishi, S. Griveau, M. B. Chambers, Fethi Bedioui, M. Fontecave. *Chem. Commun.* **2015**, 51, 2995

From molecular copper complexes to composite electrocatalytic materials for selective reduction of CO₂ to formic acid. Tran Ngoc Huan, E. S. Andreiadis, J. Heidkamp, P. Simon, E. Derat, S. Cobo, G. Royal, H. Dau, V. Artero, M. Fontecave. *J. Mat. Chem. A* **2015**, 3, 3901

Turning it off! Shutting down hydrogen evolution during homogeneous CO₂ reduction to CO by cobalt-terpyridine complexes. N. Elgrishi, M. B. Chambers, M. Fontecave.
Chem. Sci. **2015**, 6, 2522

Artificial hydrogenases: biohybrid and supramolecular systems for catalytic hydrogen production or uptake
G. Caserta, S. Roy, M. Atta, V. Artero, M. Fontecave. *Curr. Op. Chem. Biol.* **2015**, 25, 36

- Artificially Maturated [FeFe] Hydrogenase from *Chlamydomonas reinhardtii*: A HYSCORE and ENDOR Study of a Non-Natural H-cluster. A. Adamska-Venkatesh, T. R. Simmons, J. Siebel, V. Artero, M. Fontecave, E. Reijerse, W. Lubitz. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, 17, 5421
- Photocatalytic CO₂ Reduction Utilizing Cp*Rh-based Catalysts in Solution and Heterogenized within Metal-Organic Frameworks. M. B. Chambers, X. Wang, N. Elgrishi, C. H. Hendon, A. Walsh, J. Bonnefoy, J. Canivet, E. A. Quadrelli, D. Farrusseng, C. Mellot-Draznieks, M. Fontecave. *ChemSusChem* **2015**, 8, 603
- Computational exploration of metal–organic frameworks: examples of advances in crystal structure predictions and electronic structure tuning. C. Mellot-Draznieks. *Molecular Simulation* **2015**, 41, 1422-1437
- Extreme Flexibility in a Zeolitic Imidazolate Framework: Porous to Dense Phase Transition in Desolvated ZIF 4. M.T. Wharmby, S. Henke, T. D. Bennett, S. R. Bajpe, I. Schwedler, S. P. Thompson, F. Gozzo, P. Simoncic, C. Mellot-Draznieks, H. Tao, Y. Yue, A. K. Cheetham. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2015**, 4, 22, 6447-6451
- Terpyridine complexes of first row transition metals and electrochemical reduction of CO₂ to CO. N. Elgrishi, M.B. Chambers, V. Artero, M. Fontecave. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 13635-44
- Mimicking Hydrogenases: from Biomimetics to Artificial Enzymes. T. R. Simmons, G. Berggren, M. Bacchi, M. Fontecave, V. Artero. *Coord. Chem. Rev.* **2014**, 270-271, 127
- Cobaloxime-Based Artificial Hydrogenases. Marine Bacchi, G. Berggren, J. Niklas, E. Veinberg, M. W. Mara, M. L. Shelby, O. G. Poluektov, L. X. Chen, D. M. Tiede, C. Cavazza, M. J. Field, M. Fontecave, Vincent Artero. *Inorg. Chem.* **2014**, 53, 8071
- Activation du dioxyde de carbone: enzymes, catalyseurs bioinspirés et photosynthèse artificielle. N. Elgrishi, V. Artero, M. Fontecave. *L'Actualité Chimique* **2013**, 371-372, 95
- Engineering the Optical Response of the Titanium-MIL-125 Metal–Organic Framework through Ligand Functionalization. C. H. Hendon, D. Tiana, M. Fontecave, C. Sanchez, L. D'arras, C. Sassoie, L. Rozes, C. Mellot-Draznieks, A. Walsh. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10942
- Spontaneous activation of [FeFe]-hydrogenases by an inorganic [2Fe] active site mimic. J. Esselborn, C. Lambertz, A. Adamska, T. Simmons, G. Berggren, J. Noth, J. Siebel, A. Hemschemeier, V. Artero, E. Reijerse, M. Fontecave, W. Lubitz, T. Happe. *Nature Chem. Biol.* **2013**, 9, 607
- Biomimetic assembly and activation of [FeFe]-hydrogenases. G. Berggren, A. Adamska, C. Lambertz, T. Simmons, J. Esselborn, M. Atta, S. Gambarelli, JM Mouesca, E. Reijerse, W. Lubitz, T. Happe, V. Artero, M. Fontecave. *Nature*, **2013**, 499, 66
- A Janus cobalt-based catalytic material for electro-splitting of water. S. Cobo, J. Heidkamp, P.-A. Jacques, J. Fize, V. Fourmond, L. Guetaz, B. Jusselme, R. Salazar, V. Ivanova, H. Dau, S. Palacin, M. Fontecave, V. Artero. *Nature Materials* **2012**, 11, 802
- Artificial photosynthesis: from molecular catalysts for light-driven water splitting to photoelectrochemical cells E. Andreiadis, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, V. Artero. *Photochem. Photobiol.* **2011**, 87, 946
- Splitting Water with Cobalt. V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave. *Angew. Chem.* **2011**, 50, 7238