



HAL
open science

Synthèse, étude et caractérisation de nouveaux catalyseurs moléculaires pour la réduction du CO₂ en vue de son utilisation comme source de carbone

Marc Bourrez

► **To cite this version:**

Marc Bourrez. Synthèse, étude et caractérisation de nouveaux catalyseurs moléculaires pour la réduction du CO₂ en vue de son utilisation comme source de carbone. Sciences agricoles. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENV048 . tel-00841046v2

HAL Id: tel-00841046

<https://theses.hal.science/tel-00841046v2>

Submitted on 5 Sep 2013

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Chimie inorganique et bio-inorganique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Marc BOURREZ

Thèse dirigée par **Sylvie CHARDON-NOBLAT** et **Alain DERONZIER**

préparée au sein du **Département de Chimie Moléculaire**
dans l'**École Doctorale Chimie et Sciences du vivant**

Synthèse, étude et caractérisation de nouveaux catalyseurs moléculaires pour la réduction du CO₂ en vue de son utilisation comme source de carbone

Thèse soutenue publiquement le **27 novembre 2012**
devant le jury composé de :

Mme Élodie ANXOLABÉHÈRE-MALLART

Directrice de recherche CNRS, Paris 7

Rapportrice

Mme Véronique GUERCHAIS

Directrice de recherche CNRS, Rennes

Rapportrice

Mr Jean-Claude LEPRÊTRE

Professeur UJF, Grenoble

Examinateur

Mr Fabrice ODOBEL

Directeur de recherche CNRS, Nantes

Examinateur

Mme Sylvie CHARDON-NOBLAT

Directrice de recherche CNRS, Grenoble

Membre

Mr Alain DERONZIER

Directeur de recherche CNRS, Grenoble

Membre



Ce sont rarement les réponses qui apportent la vérité, mais l'enchaînement des questions.

Daniel Pennac
La Fée Carabine

J'ai encore dit à mes étudiants que, par égard pour l'humanité future,
j'espérais qu'ils étaient tous stériles.

John Kennedy Toole
La Conjuración des imbéciles

(N.B. : L'auteur de cette thèse n'a bien évidemment jamais pensé une chose pareille,
par contre l'incongruité d'une telle citation l'amuse beaucoup)

Voici donc venu, après trois années de thèse et cinq années sur Grenoble, le moment des remerciements. En préalable et de manière à être sûr de ne pas avoir oublié quelqu'un, je remercie toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont participé à rendre ces trois années globalement si agréables.

Je remercie le Département de Chimie Moléculaire et ses directeurs successifs pour m'avoir accueilli et permis de travailler durant cette thèse. Je remercie l'État Français pour m'avoir payé par le biais de l'Université Joseph Fourier.

Je remercie Élodie Anxolabéhère et Véronique Guerchais pour avoir examiné mon travail de thèse, ainsi que Jean-Claude Leprêtre et Fabrice Odobel pour avoir accepté de participer au jury et au comité de suivi de thèse.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers mes directeurs de thèse, Sylvie et Alain, pour leur disponibilité, leur patience (je suppose qu'il en a fallu pour m'encadrer pendant 3 ans), la liberté qu'ils m'ont laissé dans mon travail et pour toutes les discussions scientifiques (ou un peu moins scientifiques). Merci Alain pour ton humour à froid que j'apprécie personnellement beaucoup.

Je tiens à remercier tous les étudiants qui ont eu la joie et le privilège de subir mes enseignements. Ils m'ont, sans doute bien malgré eux, beaucoup appris tant d'un point de vue personnel et humain qu'au niveau scientifique (eh oui, on apprend beaucoup en enseignant...).

Je remercie aussi Xévin Frontos, que j'ai eu le plaisir d'encadrer durant son stage M1 au laboratoire. J'ai été ravi d'apprendre que tu t'en es très bien tiré en M2 et te souhaite le meilleur pour la suite.

Je remercie globalement tous les permanents de l'équipe cire pour leur disponibilité et leur gentillesse. Je crois en effet qu'il n'y a pas un seul membre de l'équipe à qui je n'ai pas, à un moment ou un autre, posé une question ou demandé un coup de main ; sans compter qu'il y a aussi les diverses discussions, plus ou moins scientifiques, qui ont participé à créer une bonne ambiance de travail. Pour tout cela je vous exprime ma gratitude. En particuliers merci Jérôme C. pour ton humour, ta bonne humeur, ta gentillesse et ta spontanéité ; Damien, pour toutes ces discussions fructueuses et intéressantes (oui, je sais, tu n'aimes pas qu'on remercie pour ça), pour m'avoir conseillé côté enseignement durant mon monitorat et pour ton accessibilité ; Fred (Lafollet) pour m'avoir ouvert les portes du labo en M1, pour toutes nos discussions et tes conseils ; Fred (Loiseau) pour ta gentillesse et m'avoir donné un contact et un coup de pouce dans ma recherche de post-doc (finalement je pars dans une direction opposée un peu plus au nord mais, tout de même, c'était très sympa de ta part) ; Guy pour ton humour pince-sans-rire ; Jean-Claude pour ces discussions (notamment autour des séries), en particuliers dans le labo désert durant ce dernier été ; Marie-Thérèse pour ta patience et ta disponibilité ; Florian pour toutes ces manip d'électrocatalyse, les manip de RPE, les coups de main au quotidien et l'expédition à Lille ; Bruno pour son aide au labo et sa bonhomie ; Selim lui aussi pour son aide au labo et pour avoir fait un très bon collègue de bureau lors de la période de rédaction (merci pour les pains au chocolat !) ; et tous les non-permanents qui, par leur sympathie, leurs conversations ou leur bonne humeur ont rendu le quotidien au labo particulièrement agréable et sympathique (cf. aussi plus bas, mais en vrac : Khalid, Lokesh, Xavier, Julio, Adriana, Jessica, Foussef, Neus, Isabel, Ester, Than-Tuan, Matilde, Juan-Carlos et Maestro, Marius, Christophe Khafius, Thibaut, Bertrand, Nikita, Diego, Francisco, Wéh, Marcello, Ziad, Aude, Constance, Rocco....)

Je remercie aussi tout particulièrement Carole pour sa sympathie et pour avoir participé à initier et poursuivre les analyses de l'intermédiaire par RPE au labo puis à Lille. J'en profite pour remercier les collaborateurs de Lille : Hervé Vezin, grand maître en RPE pour son sens de la pédagogie, et Maylis Orio. Maylis, merci pour ta

disponibilité et ta sympathie, pour avoir toujours répondu gentiment et clairement aux innombrables mails que je t'ai envoyés, pour être venu à ma soutenance et bien sûr merci pour avoir fait tous ces calculs DFT.

Je remercie par ailleurs les autres membres du labo dont j'ai pu croiser la route. En particuliers, merci à Jérôme Blu pour ces pauses-café, ces innombrables et toujours intéressantes discussions, ces S&Ds et toutes ces soirées (nuits ?) où on a refait le monde ; Christian, et bien sûr Benoit, de la cristallographie, pour toutes ces structures, pour leur disponibilité, à Christian pour avoir refait le futur autour d'une bière lors de la soirée-foot et à Benoit pour ses talents à la pétanque ; à Nicolas Sieffert pour ce superbe verre de Talisker 57° North ; et du côté SGA, Gareth (champion de billard et la classe incarnée), Kamal (toujours souriant et sympa), et Bertrand dont j'apprécie l'humour méchant.

Et maintenant la partie plus délicate des remerciements, qui concerne surtout la vie hors du labo... (Certaines personnes sont donc remerciées deux fois, ici et au-dessus...)

Et je remercie donc tout particulièrement Flo pour tous ces bons moments passés ensemble, ces Shannon, ces place du Trib', pour avoir perdu le pari du « mouvement vaguement rythmé de quelques minutes sur une musique », Turin (ce week-end était génial même si je me souviens avoir un peu trop râlé sur le moment), ton calme et ta gentillesse au quotidien, tes sarcasmes et l'humour qui vont avec, les tartiflettes, les raclettes, la fondue à Annecy un 14 juillet, les rando (même celles au-dessus de crevasses vertigineuses...) etc. ; Tiphaine pour m'avoir fait découvrir les plaisirs des rhums arrangés, pour ton chat (j'ai résisté à la tentation de faire cette fameuse blague vaseuse dont je ne me lasse pas), ta sympathie ; Selim pour tes talents au poker et ces week-ends extraordinaire au bord de ton lac avec cette fantastique maison sans serrure ; Jérôme Blu, encore une fois pour ces soirées sans fin ; Fabien, pour la douche à la guinness, ta disponibilité et ta gentillesse (si-si !), la dégustation de champagne, m'avoir convaincu de venir manger au RUL, les jours de Champion's League, tes blagues pourries, les restos du samedi, les mini-pizzas des autres jours... ; Marcello, pour tous ces tac, ton incroyable gentillesse, les Shannon, m'avoir fait découvrir le goût incomparable d'une bière avec des pièces en cuivre, les restos et les mini-pizzas... ; Thibaut pour ces cinq années d'aventures, et parce que tu es un French Tiger toi aussi ; Andrew pour tous ces vendredi au Shannon, pour cette incroyable soirée avec tes amis anglais ; Bertrand, pour m'avoir permis de découvrir qu'un composteur de tram ça couine, pour le caddie, tous ces films, ciné et mangas ; Camille pour ta gentillesse et pour supporter stoïquement nos conversations avec Bertrand ; Diego pour ces repas du dimanche, toutes nos discussions, les cigares-whiskies, m'avoir fait découvrir Bilbao et ses environs, et plein d'autres choses ; Francisco pour tous ces « petits » Shannon, ton incroyable humanité, ton rire, les Casa España, les jours de Champion's League, les 30 coups de ceinture, le pisco... ; Maïke pour ta gentillesse et ton sourire ; Maria pour ta spontanéité, ton naturel, ta gentillesse, ta bonne humeur, pour les cinémas, les bouquins... ; Julie pour le costume, pour m'avoir fait découvrir Pennac et d'autres bouquins, pour avoir gagné le pari du « mouvement vaguement rythmé de quelques minutes sur une musique » et, bien que tu sois excessivement intransigeante tu es (peut-être pour cela justement) quelqu'un d'extrêmement précieuse ; Liad, je n'ai jamais rencontré quelqu'un d'aussi gentil et sympa que toi ; Daniele, pour les uno, les laser-game, les Xfée des jeux... ; Séb pour toutes nos conversations toujours très intéressantes ; Aude, pour ta gentillesse, tes statistiques, ton humour, pour m'avoir fait découvrir qu'on peut mettre 1h30 à boire un demi, pour le concours au tableau... ;

..... et j'oublie sûrement du monde. Sachant que 95% des gens remerciés ou à remercier ne liront jamais tout ceci, je vais m'arrêter là. S'ils me connaissent un tant soit peu ils savent que je les remercie et savent pourquoi.

Table des matières

Introduction générale.....	3
Chapitre 1 – Capture et utilisation du dioxyde de carbone.....	5
I. Pourquoi utiliser le CO ₂ ?.....	7
1. Réchauffement climatique.....	7
2. Épuisement des ressources en énergies fossiles.....	12
3. Conclusion.....	15
II. Comment utiliser le CO ₂ ?.....	16
1. Considérations thermodynamiques et cinétiques.....	16
2. Capture préalable du CO ₂	17
3. Utilisation du CO ₂ sans transformation chimique préalable.....	19
4. Utilisation du CO ₂ après réduction.....	23
III. Objectif de la thèse.....	39
Références.....	40
Chapitre 2 – Complexes de Re(I) triscarbonyle.....	43
Introduction.....	45
I. Rappels bibliographiques.....	46
1. Chimie des cavitands.....	46
2. Propriétés rédox des complexes diimine triscarbonyle de Re(I).....	48
3. Objets et buts de l'étude.....	50
II. Étude des propriétés rédox des complexes modèles.....	52
1. Dimères [Re(phen)(CO) ₃] ₂	52
2. [Re(phen)(CO) ₃ Br] et [Re(phen)(CO) ₃ (S)] ⁺	55
III. Étude du métallocavitand.....	60
Conclusion.....	63
Références.....	65
Chapitre 3 – Complexes de Mn(I) tris-carbonyle bipyridine.....	67
Introduction.....	69
I. Synthèse et caractérisation des complexes bpy.....	70
1. Complexes [Mn(L)(CO) ₃ Br].....	70
2. Complexes [Mn(L)(CO) ₃ (MeCN)] ⁺	72
3. Propriétés spectroscopiques.....	73
II. Propriétés électrochimiques des complexes bpy.....	75

1.	Oxydation.....	75
2.	Réduction – description générale.....	78
3.	Première réduction.....	81
4.	Deuxième réduction – réduction du dimère	103
5.	Troisième réduction.....	105
Chapitre 4 – Complexes de Mn(I) tris-carbonyle terpyridine.....		107
1.	Synthèse et caractérisation des complexes σ^2 -terpy.....	109
2.	Propriétés photochimiques	111
3.	Propriétés électrochimiques des complexes σ^2 -terpy.....	115
4.	Propriétés électrochimiques des complexes σ^3 -terpy.....	116
5.	Décarbonylation et dimérisation par réduction des complexes σ^2 -terpy.....	116
6.	Conclusion, applications et perspectives.....	121
Chapitre 5 – Application des complexes de Mn(I) à l'électrocatalyse.....		125
1.	Étude analytique par voltammétrie cyclique.....	127
2.	Électrocatalyses à l'échelle préparative.....	134
3.	Mécanisme de la catalyse.....	136
Références relatives aux chapitres 3 à 5.....		153
Conclusions générales et perspectives.....		157
Experimental part.....		159
I.	Material and techniques.....	161
II.	Preparation and characterisation of compounds.....	165
III.	Crystallographic structures.....	172
Annexes.....		187
Abréviations.....		191

Introduction générale

Dans les domaines de l'environnement et de l'énergie, la société dans son ensemble est aujourd'hui face à deux défis majeurs : l'épuisement des ressources en énergies fossiles (pétrole et gaz naturel en particulier), sur lesquelles une grande part de l'économie mondiale est basée, et le réchauffement climatique global dû aux émissions de gaz à effet de serre (le dioxyde de carbone anthropogénique principalement) issues pour une grande part de la combustion des ressources fossiles. Il devient donc nécessaire d'une part de trouver des substituts aux ressources fossiles et d'autre part de diminuer fortement les quantités de dioxyde de carbone dans l'atmosphère.

La capture et la transformation chimique du CO₂ de l'atmosphère en composés valorisables, voire en combustibles, associées à une diminution des émissions de gaz à effet de serre pourraient être une des solutions à ces deux problèmes. Des procédés d'utilisation et de transformation du CO₂ à l'échelle du laboratoire de recherche avaient déjà été étudiés il y a quelques années lors de la première crise pétrolière ; ils ont récemment retrouvé un regain d'intérêt. Parmi ceux-ci, la réduction électrocatalytique du CO₂ figure en bonne place.

Malheureusement les procédés développés ne sont pas appliqués, ni bien souvent applicables, à l'échelle industrielle, principalement à cause de leur coût. En effet, en plus de nécessiter la consommation d'une grande quantité d'énergie, ils requièrent très généralement l'utilisation de catalyseurs basés sur des métaux de transitions, tels que le ruthénium ou le rhénium, qui font partis des métaux les plus rares et donc les plus chers.

La partie la plus conséquente de cette thèse relate notre intérêt pour le développement et l'étude d'électrocatalyseurs moléculaires de la réduction du CO₂ basés sur une famille de complexes carbonyle de manganèse, le troisième métal de transition le plus abondant dans la croûte terrestre après le fer et le titane.

Un état de l'art de la capture et de la transformation du CO₂, principalement axé sur la catalyse moléculaire de sa réduction électrochimique, sera présenté dans le premier chapitre. Nous en expliciterons tout d'abord brièvement les enjeux. Le lien entre la concentration en dioxyde de carbone dans l'atmosphère et le réchauffement climatique ainsi que l'imminence, voire même l'actualité, du pic de production pétrolier seront notamment mis en exergue. Puis nous mettrons en avant le défi que représente, d'un point de vue chimique et énergétique, la réduction du CO₂. Quelques récents développements dans le domaine de la capture sélective du CO₂ de l'atmosphère seront décrits, dans le but de démontrer la viabilité et la faisabilité du procédé dans son ensemble. Ensuite nous exposerons les différents procédés de transformation et de réduction du CO₂, en insistant sur l'électrocatalyse moléculaire. Nous décrirons aussi les principales voies

de valorisation existantes à échelle industrielle du monoxyde de carbone et de l'acide formique, qui sont les deux produits de réduction du dioxyde de carbone le plus souvent obtenu (échange couplé $2e^-/2H^+$). Enfin dans ce contexte l'objectif de la thèse sera présenté.

Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude de complexes triscarbonyle de rhénium (I). Cette étude, réalisée avant tout dans le but de structurer un métallo-cavitand par voie électrochimique, a permis de mettre en évidence des zones d'ombre au niveau des propriétés rédox généralement décrites pour les complexes de Re. Une meilleure compréhension de ces propriétés a rendu possible l'analyse du mécanisme de la réduction du CO_2 par ces complexes.

La majeure partie de ce travail de thèse, reportée dans les chapitre 3 à 5, a été consacrée au développement et à l'étude de complexes triscarbonyle de manganèse, analogues aux complexes de rhénium évoqués ci-dessus. Ces complexes de Mn se sont avérés être des catalyseurs de la réduction du CO_2 en CO au moins aussi efficaces et sélectifs que les équivalents de Re, décrits jusque-là comme étant les meilleurs systèmes pour cette application. Les complexes de Mn ainsi préparés montrent une excellente sélectivité (rendements faradiques élevés et peu ou pas de H_2) et une bonne efficacité pour l'électro-réduction du CO_2 en CO en milieu hydro-organique. Les catalyses à l'échelle préparatrice fonctionnent avec des surtensions modérées à température et pression ambiantes, des conditions compatibles avec le développement d'un procédé de catalyse durable. Ce résultat original est important. Il est le premier exemple d'électrocatalyse de réduction du CO_2 , stable et sélective, impliquant un métal non-noble et abondant et a ouvert la voie vers le développement de procédés catalytiques moléculaires durables. Leurs propriétés spectro-électrochimiques UV-vis ont été caractérisées en détails. Les mécanismes de la catalyse de réduction du CO_2 par ces complexes ont été étudiés, notamment par spectroscopie RPE, un intermédiaire-clé original a pu être mis en évidence. De plus les réactions, extrêmement rapides, de décarbonylation photo-induites et électro-induites sur les complexes $[Mn(\sigma^2\text{-terpy})(CO)_3Br]$ ($\sigma^2\text{-terpy}$ est une terpyridine bidentate) ont été caractérisées en détails et sont décrites dans le quatrième chapitre. Ces dernières peuvent conduire à des applications intéressantes dans le domaine médical.

Chapitre 1

Capture et utilisation du dioxyde de carbone

I. Pourquoi utiliser le CO₂ ?

Avant de développer l'état de l'art sur la transformation chimique du CO₂ il est important d'en expliciter les enjeux, en particuliers sociétaux. En effet si nous avons entendu parler à un moment ou un autre du réchauffement climatique, des gaz à effet de serre et peut-être aussi de l'épuisement des ressources en énergie fossile il n'est sans doute pas inutile de préciser à nouveau la situation. On peut par exemple rappeler l'ampleur actuelle (observée) du réchauffement climatique, son lien avec la hausse de la concentration de gaz à effet de serre anthropiques ou encore les observations tendant à montrer que la production mondiale de pétrole a atteint, ou va atteindre très prochainement, son maximum.

1. Réchauffement climatique

Par choix nous développerons dans cette introduction uniquement les faits et données issues d'observations et de mesures et non pas ce qui relève de prévisions, de conjectures ou d'estimations. En effet les données actuellement disponibles concernant le réchauffement climatique semblent suffisamment éloquents en elles-mêmes pour qu'il ne soit pas nécessaire de commenter les différents scénarios prévisionnels basés sur des hypothèses de futurs probables.

Les données commentées dans cette introduction sont issues pour une bonne part du « bilan 2007 des changements climatiques » (bilan le plus récent) publié par le Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat (GIEC). Le GIEC a été fondé en 1988 par l'Organisation météorologique mondiale (OMM) et le Programme des Nations Unies pour l'environnement (PNUE). Il a pour mission d'évaluer les informations scientifiques relatives au changement climatique, de mesurer les conséquences environnementales et socioéconomiques de ce changement et de formuler des stratégies de parade réalistes. Les rapports qu'il publie régulièrement font référence dans le domaine.^[1]

a) Les faits

Les termes employés par le GIEC dans son rapport de 2007^[1] laissent peu de place au doute, par exemple :

« Le réchauffement du système climatique est sans équivoque. On note déjà, à l'échelle du globe, une hausse des températures moyennes de l'atmosphère et de l'océan, une fonte massive de la neige et de la glace et une élévation du niveau moyen de la mer. »

En effet les études publiées par différents groupes comme le *Goddard Institute for Space Studies* (GISS), le *National Climatic Data Center* (NCDC) ou encore le *UK Met Office Hadley Centre and the University of East Anglia Climatic Research Unit* (HadCRUT), s'accordent sur le fait que la température moyenne à la surface du globe a augmenté de 0,6 °C par rapport à la période 1951-1980 et que ces 15 dernières années sont sans ambiguïté les plus chaudes depuis que les relevés instrumentaux de température existent et sont consignés, *i.e.* ≈ 1850 (Figure 1-1).^{[2] a}

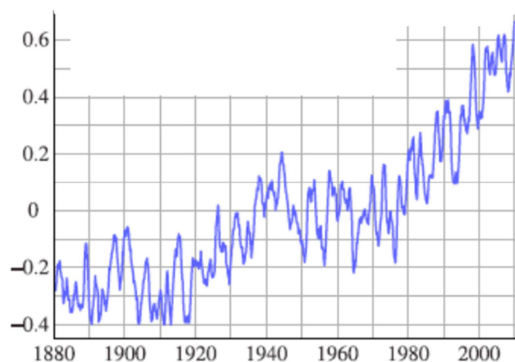


Figure 1-1 Évolution des écarts moyens, sur une période de 12 mois flottants, de la température moyenne à la surface du globe, en référence à la température moyenne sur la période 1951-1980.^[2]

L'augmentation des températures est plus marquée sur les continents et au niveau de l'hémisphère Nord (Figure 1-2).^[1-3] Ainsi, selon le GIEC :

« Il est très probable que les températures moyennes dans l'hémisphère Nord ont été plus élevées pendant la seconde moitié du XX^e siècle que durant n'importe quelle autre période de cinquante ans au cours des cinq derniers siècles, et il est probable qu'elles ont été les plus élevées depuis 1300 ans au moins. »

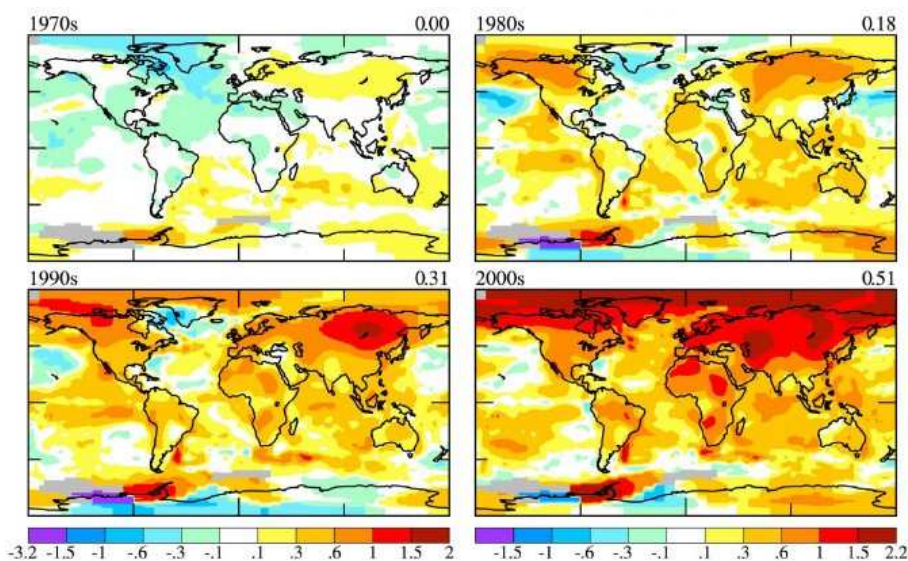


Figure 1-2 Carte des écarts de température à la surface du globe, représentés par période de 10 ans, en référence à la température moyenne sur la période 1951-1980.^[2]

^a Le GISS dépend de la *National Aeronautics and Space Administration* (NASA) et le NCDC de la *National Oceanographic and Atmospheric Administration* (NOAA), tous deux aux Etats-Unis.

En conséquence de cette augmentation des températures, l'étendue des zones recouvertes de neige et de glace a diminué. Par exemple la surface des glaces du Groenland soumises à la fonte estivale a été plus importante ces dernières années que jamais auparavant, et cette tendance va en s'accroissant.^[4] Sous l'effet de la dilatation thermique et de la fonte des glaciers, le niveau moyen des mers sur l'ensemble de la planète s'est élevé de 1,8 mm/an depuis 1961 puis de 3,1 mm/an depuis 1993.^[1] Le réchauffement a aussi des conséquences sur les écosystèmes :

« Dans les écosystèmes terrestres, le caractère hâtif des phénomènes printaniers et la migration d'espèces animales et végétales vers les pôles et vers les hauteurs sont associés au réchauffement récent avec un degré de confiance très élevé. Dans certains écosystèmes marins ou d'eau douce, le déplacement des aires de répartition et les variations du degré d'abondance des algues, du plancton et des poissons sont liés à la hausse de la température de l'eau ainsi qu'aux modifications connexes de la couche de glace, de la salinité, de la teneur en oxygène et de la circulation de l'eau.

Plus de 29000 séries de données d'observation tirées de 75 études révèlent qu'un grand nombre de systèmes physiques et biologiques souffrent de profondes perturbations. Les tendances relevées dans plus de 89% de ces séries de données vont dans le sens attendu en réaction à un réchauffement du climat. »

Enfin certains dérèglements climatiques observés dans certaines régions (particulièrement aux Etats-Unis) ont été directement imputés au réchauffement (p.e. le nombre plus élevé de nuits plus chaudes, des étés plus chauds et plus secs ou des hivers plus humides).

b) Liens avec les émissions de gaz à effet de serre

➤ Notion d'effet de serre et de gaz à effet de serre^[3]

De manière simplifiée, une partie du rayonnement lumineux du soleil traverse l'atmosphère terrestre le jour, la réchauffe, et est en partie absorbée par la surface, qui se réchauffe. Cette dernière, en réaction, réémet de l'énergie en direction de l'atmosphère (de jour comme de nuit) qui va l'absorber, se réchauffer et renvoyer à nouveau une partie de cette énergie vers le sol et le réchauffer. Ce phénomène, appelé « effet de serre », conduit à une réduction de la perte de chaleur et donc à une augmentation de la température en surface. Ce phénomène fut décrit pour la première fois en 1824 par Joseph Fourier puis, de manière plus précise, en 1863 par Joseph Tyndall. L'effet de serre est à la base un phénomène naturel important sans lequel la température à la surface du globe serait trop faible pour y permettre la vie.

Les gaz de l'atmosphère qui contribuent à ce phénomène sont les « gaz à effet de serre ». Ceux-ci peuvent être, initialement, d'origine naturelle. C'est le cas de la vapeur d'eau (H₂O), du

dioxyde de carbone (CO₂), de l'oxyde nitreux (N₂O), du méthane (CH₄) et de l'ozone (O₃) qui sont les principaux gaz à effet de serre, tant en termes d'intensité de l'effet que de quantité dans l'atmosphère. Ces gaz peuvent aussi être uniquement d'origine anthropique, c'est-à-dire généré par l'activité humaine. C'est le cas des hydrocarbures halogénés, perfluorés, des hydrofluorocarbones et de l'hexafluorure de soufre. Le protocole de Kyoto traite de ces derniers ainsi que du CO₂, du N₂O et du CH₄, qui sont d'origine mixte. Il faut noter que le CO₂ est le plus importants des gaz à effet de serre émis par des activités humaines. L'idée selon laquelle les émissions de gaz à effet de serre dues aux activités humaines peuvent induire un changement climatique globale a été émise pour la première fois par Svante Arrhenius en 1896.^[3]

➤ Preuves de l'action des gaz anthropiques à effet de serre sur le climat

Les activités humaines ont modifié la composition de l'atmosphère de manière significative. Ainsi la concentration atmosphérique de CO₂ a augmenté depuis le début de l'époque préindustrielle, et a progressé de 80% depuis 1970. Cette hausse est due pour l'essentiel à l'utilisation de combustibles fossiles (pétrole, gaz naturel, charbon). Les concentrations en CO₂ atteintes aujourd'hui (379 ppm) sont bien supérieures aux valeurs déterminées par l'analyse de carottes de glace portant sur des milliers d'années et dépassent largement l'intervalle de variation naturelle des 650 000 dernières années (Figure 1-3).

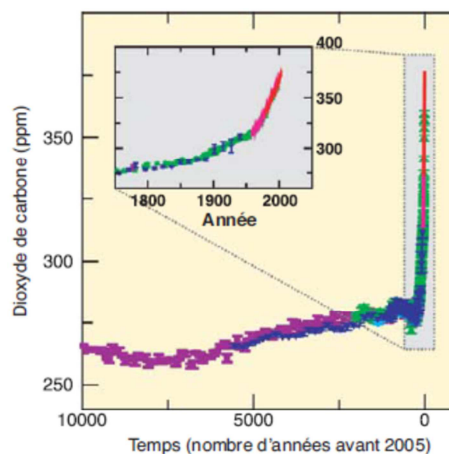


Figure 1-3 Concentration atmosphérique de CO₂ durant les 10000 dernières années et depuis 1750, soit le début de l'ère industriel (insert). Les mesures ont été faites sur des carottes de glaces et, plus récemment, sur des prélèvements dans l'atmosphère (en rouge).^[1]

Il est maintenant communément admis que cette hausse de la concentration en gaz à effet de serre, imputable aux activités humaines, est la cause essentielle du réchauffement climatique.

« L'essentiel de l'élévation de la température moyenne du globe observée depuis le milieu du XX^e siècle est très probablement attribuable à la hausse de concentration de GES [gaz à effet de serre] anthropiques. Il est probable que tous les continents, à

l'exception de l'Antarctique, ont généralement subi un réchauffement anthropique marqué depuis cinquante ans. »

Ainsi il est impossible de modéliser l'évolution des températures sans intégrer les forçages anthropiques, *i.e.* les causes externes dues à l'homme (p.e. émissions de gaz à effet de serre - Figure 1-4).

De plus il a récemment été démontré que la dernière déglaciation a été précédée d'une hausse de la concentration atmosphérique en CO₂ (de 190 à 260 ppm à comparer au passage de 260 à 380 ppm dû aux activités humaines). Les auteurs de cette étude ne peuvent pas conclure avec certitude que le changement de température ayant induit la dernière déglaciation est uniquement dû à la hausse de la concentration en CO₂, celle-ci a toutefois eu un rôle important.^[5]

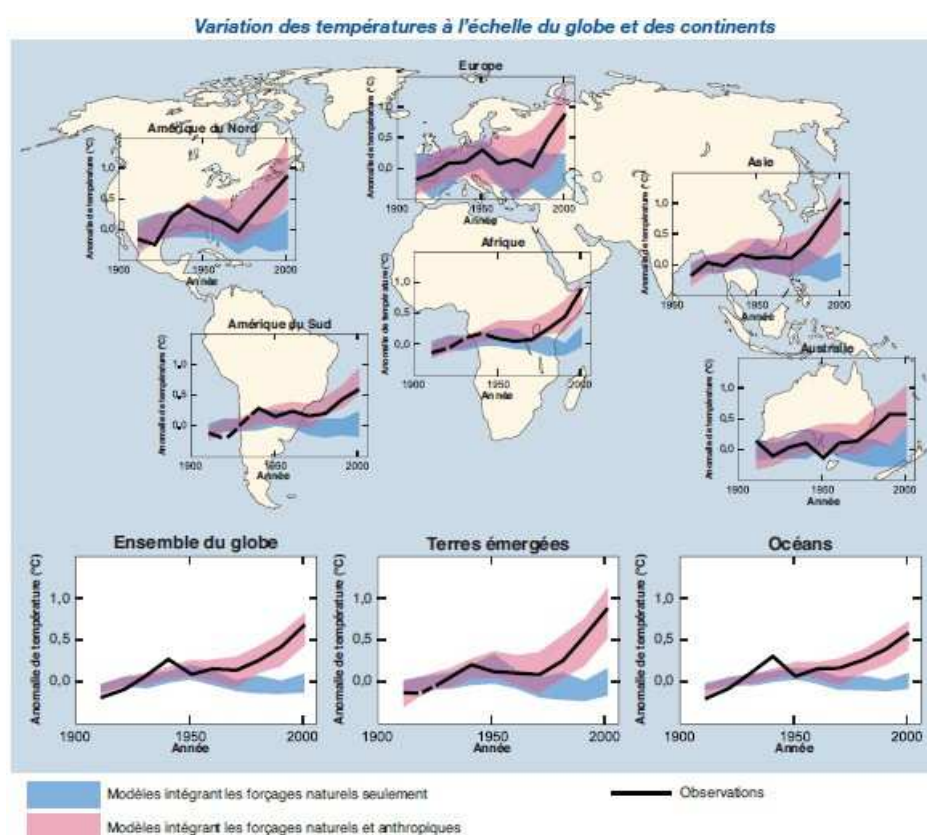


Figure 1-4 Comparaison des variations de températures en surface observées à l'échelle du globe et des continents (en noir) avec les résultats obtenus par des simulations utilisant des modèles climatiques intégrant soit uniquement les forçages naturels (comme les éruptions volcaniques ou les variations du rayonnement solaire – en bleu) soit les forçages naturels et anthropiques (changements de composition de l'atmosphère dus aux émissions de gaz à effet de serre – en rose).^[1]

c) Nécessité de diminuer la quantité de CO₂ dans l'atmosphère

Les précédents paragraphes ont montré que le réchauffement climatique est bien réel, actuel, qu'il est dû aux activités humaines et particulièrement à l'utilisation de combustibles fossiles et qu'il provoque de nombreux changements rapides et déjà observables tels que la hausse du niveau des océans, la fonte des glaces, des dérèglements climatiques (sécheresse dans certaines

régions, pluies plus abondantes dans d'autres) etc. Ces changements peuvent avoir d'importantes et de nombreuses conséquences négatives tant sur les écosystèmes (disparitions d'espèces, migrations...) que sur la vie humaine (inondations, famines, migrations climatiques, développement d'allergies ou de diverses maladies...).

La nécessité de diminuer la concentration et de ce fait les émissions de gaz à effet de serre, notamment de CO₂, apparaît comme une évidence. Les pays signataires du protocole de Kyoto ont fixé comme limite maximale, afin d'éviter des conséquences irréversibles et trop catastrophiques, une hausse de température de 2°C par rapport à 1750. Une récente étude montre que pour avoir environ deux chance sur trois d'atteindre cet objectif il faudrait diviser par deux les émissions annuelles de CO₂ par rapport à 1990.^[6] Ceci alors que la demande en combustibles fossiles, notamment de la part des pays émergents en plein développement, ne cesse d'augmenter.

Une solution pouvant être envisagée pour diminuer les concentrations de CO₂ est sa capture (au niveau des sources d'émission ou directement dans l'atmosphère) puis son stockage, par exemple dans d'anciennes mines ou puits de pétrole, en profondeur dans des nappes phréatiques ou encore sous forme de sédiments au fond de l'océan. Mais capturer et stocker le CO₂ a un coût, qui n'est pas compensé par la production d'une quelconque richesse. De plus il est difficile d'être sûr de la viabilité et de la sécurité sur le long terme de certaines méthodes de stockage.^[7]

Une solution potentiellement plus intéressante est l'association des procédés de capture et d'utilisation du CO₂. Cette approche présente l'avantage de pouvoir conduire à des produits valorisables. Elle pourrait aussi dans le cas de la transformation du CO₂ en produits à haute valeur énergétique, comme nous le verrons par la suite, fournir du même coup une solution partielle pour répondre au problème de l'épuisement des ressources en énergie fossile.

2. Épuisement des ressources en énergies fossiles

Les combustibles fossiles sont des matières premières non renouvelables. En effet leur formation, qui demande plusieurs millions d'années, est bien plus lente que leur consommation. Si cette dernière continue elle va conduire à l'épuisement des ressources. Or, ces matières fossiles (le pétrole en particulier) jouent un rôle considérable dans nos sociétés industrielles, tant comme sources d'énergie que comme matières premières pour l'industrie chimique (matières plastiques, textiles, engrais, cosmétiques...). Trouver des substituts aux ressources fossiles va donc s'avérer être une nécessité.

a) Théorie du pic de Hubbert

La théorie du pic de Hubbert a été développée par le géophysicien américain éponyme à partir de 1956.^[8-9] Elle concerne l'évolution de la production de ressources géologiques et se base sur un raisonnement finalement assez intuitif.

La Terre occupe un volume fini de l'espace, les ressources géologiques occupent donc elles aussi un volume fini et ne peuvent donc être produites en quantité illimitée. L'exploitation d'une matière première géologique va conduire dans un premier temps à une forte augmentation de sa production : cette ressource est alors présente en abondance et relativement facile d'accès. Puis la disponibilité de la ressource allant en s'amenuisant la production va atteindre un pic (le pic de Hubbert) puis diminuer (l'accès à la ressource est alors de plus en plus difficile) jusqu'à épuisement complet. L'évolution de la production d'une ressource géologique suit ainsi une courbe en cloche (une courbe de Hubbert) qui peut être modélisée mathématiquement (Figure 1-5). Hubbert a ainsi été en mesure de modéliser et de prédire, avec une assez bonne précision, l'évolution de la production de pétrole aux Etats-Unis.^[8-9]

Cette théorie du pic de Hubbert peut être appliquée à n'importe quelle matière première non renouvelable. Son application la plus connue concerne le pétrole du fait de l'importance stratégique de cette ressource (on parle alors de pic pétrolier).

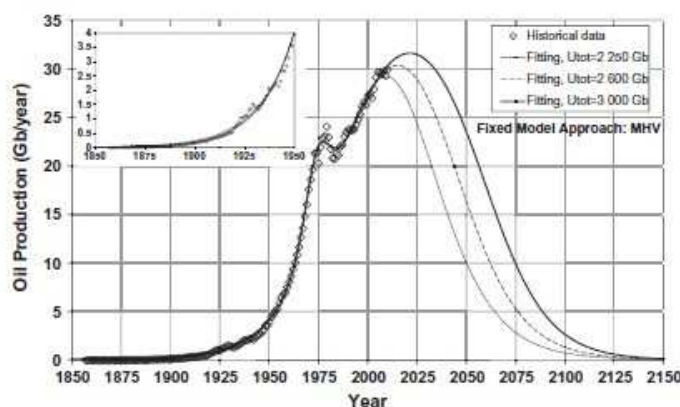


Figure 1-5 Exemple de modélisations d'une courbe de Hubbert pour la production de pétrole, basée sur les données de production passée (losanges) ainsi que sur des estimations de la quantité totale de pétrole disponible dans le monde. 1 Gb = 10^9 barrils de pétrole ; 1 barril de pétrole = 42 gallons américains \approx 159 L.^[8]

b) A-t-on déjà atteint le pic pétrolier ?

M. Hubbert avait prédit que le pic pétrolier, au niveau mondial, devait avoir lieu au début du XXI^e siècle. Des modélisations plus récentes prédisent un pic pétrolier entre 2009 et 2021 et ce, selon les estimations de la quantité totale de pétrole disponible (les estimations les plus optimistes incluant des quantités importantes de pétrole non encore découvert - Figure 1-5) et un épuisement complet des ressources à l'horizon 2150.^[8-10]

Les observations de l'évolution de la production mondiale de pétrole montrent une stagnation de celle-ci depuis 2005, alors qu'elle n'avait jamais cessé de croître auparavant (Figure 1-6). Ceci conduit de plus en plus d'auteurs à émettre l'hypothèse que le pic pétrolier est actuel ou déjà dépassé.^[11-12]

Il existe bien sûr des détracteurs de la théorie du pic pétrolier ou de son actualité. Ceux-ci arguent notamment que les modélisations du type courbe de Hubbert ne tiennent pas compte de l'adaptabilité des marchés, du fait que si les prix augmentent alors il sera rentable d'exploiter des sources de pétrole plus coûteux à extraire (du type sable bitumeux ou en off-shore très profond par exemple), qu'il reste encore des sources de pétroles à découvrir, ou encore que grâce à l'amélioration des technologies la production ne va pas diminuer. Toutefois il est intéressant de constater que même les experts les plus optimistes considèrent que la production de pétrole va cesser d'augmenter et, à terme, stagner.^[13]

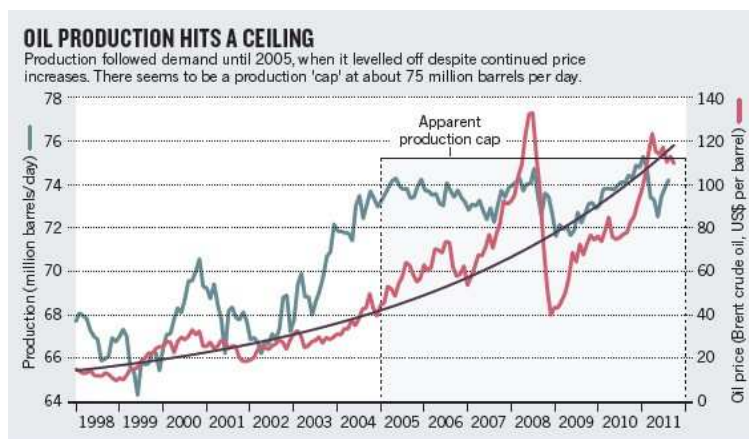


Figure 1-6 Évolution de la production mondiale de pétrole (en bleu) et du prix du baril de pétrole (en rouge) depuis 1998.^[12]

Or la demande en pétrole ne cesse de croître, notamment dans les pays émergents. Des pays comme l'Indonésie ou l'Égypte qui étaient récemment exportateurs de pétrole sont maintenant, du fait de l'augmentation de la demande interne, des importateurs.^[14]

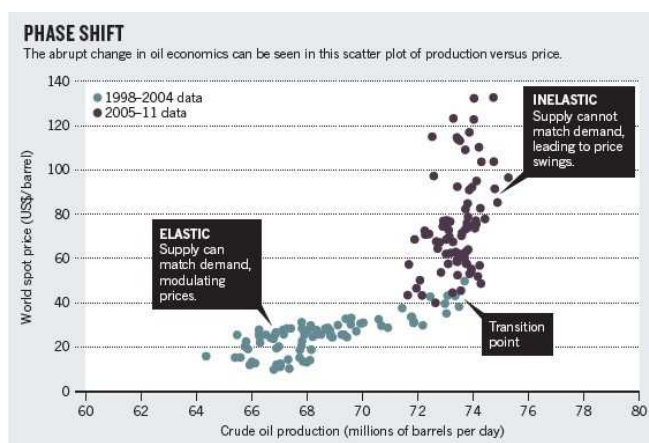


Figure 1-7 Prix du baril de pétrole en fonction de la production entre 1998 et 2004 (en bleu) et entre 2005 et 2011 (en violet).^[12]

Ainsi, du fait de la loi de l'offre et de la demande, même une simple stagnation de la production conduit et conduira à une augmentation des prix (Figure 1-7). Et, comme une grande partie de l'économie dépend du pétrole, les conséquences socio-économiques peuvent être importantes (crises économiques, tensions sociales...).^[11-12, 14]

3. Conclusion

Il semble maintenant évident que des solutions doivent être mises en œuvre afin de palier au problème de l'épuisement des réserves de pétrole. Il est ainsi nécessaire de trouver des substituts aux ressources fossiles en tant que combustible (source d'énergie) mais aussi en tant que matière première pour l'industrie (source de carbone).

En complément du développement de différents combustibles (biocarburants – bio-éthanol ou méthanol – dihydrogène) l'utilisation du CO₂ aurait l'avantage d'offrir, après transformation, non seulement une source de combustible renouvelable mais aussi une source de carbone pour l'industrie.

Outre les points précédemment explicités, l'utilisation du dioxyde de carbone comme matière première présente des avantages intrinsèques : c'est une ressource renouvelable, extrêmement abondante (donc peu chère), très peu toxique, uniformément répartie et disponible sur la terre entière ce qui, mises à part les technologies nécessaires à son utilisation, évite les sources de tensions et conflits internationaux.

Il est par ailleurs intéressant de constater que capter et transformer le CO₂ en composés à haute valeur énergétique revient à imiter, d'autant plus si l'énergie utilisée est lumineuse, ce que les plantes font très bien grâce à la photosynthèse. En effet celles-ci capturent le dioxyde de carbone de l'atmosphère et le transforment, *via* diverses réactions complexes, en des sucres qui lui fournissent l'énergie et l'alimentation pour vivre.

II. Comment utiliser le CO₂ ?

Le paragraphe précédent a permis d'expliciter les enjeux dans lesquels s'inscrivent les recherches concernant le captage, le stockage et l'utilisation du dioxyde de carbone. Nous allons maintenant développer l'état de l'art de ce domaine de recherche. Le but n'est pas d'atteindre l'exhaustivité, ni de fournir un catalogue complet des différentes méthodes d'utilisation du CO₂, mais de mettre en contexte les travaux de cette thèse. Nous nous efforcerons donc de mettre en avant les points que nous pensons être les plus intéressants et d'expliciter les avantages et les inconvénients de chaque voie d'utilisation du CO₂, en insistant plus particulièrement sur la réduction électrocatalytique.

1. Considérations thermodynamiques et cinétiques

Le CO₂ est une molécule très stable d'un point de vue thermodynamique (Figure 1-8). Il est la forme de carbone la plus oxydée et possède deux liaisons carbone-oxygène particulièrement fortes.

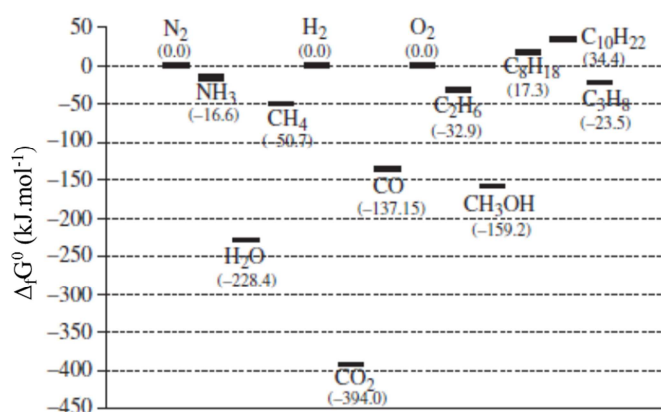


Figure 1-8 Enthalpie libre de formation de quelques composés chimiques.^[15]

Par ailleurs les produits les plus intéressants dans le domaine de l'utilisation du CO₂ sont des combustibles (comme le méthanol ou des hydrocarbures) qui sont quant à eux beaucoup moins stables (Figure 1-8). Une réaction qui conduirait à l'un de ces produits à partir de CO₂ serait ainsi très endothermique, donc très défavorable thermodynamiquement.^b

Mais cet aspect thermodynamique n'est pas le seul qui permet d'expliquer la difficulté à transformer chimiquement le CO₂. En effet beaucoup de réactions très endothermiques sont développées industriellement, comme par exemple la production industrielle de gaz de synthèse

^b Une réaction de ce type serait l'inverse d'une combustion et si une combustion libère beaucoup d'énergie alors la réaction inverse en nécessite quant à elle beaucoup.

(*syngas*) à partir de méthane ($\Delta_r H^0 = + 206 \text{ kJ.mol}^{-1}$; éq. 1), qui est une réaction très importante de l'industrie chimique.^[15]



Ainsi le dioxyde de carbone en plus d'être stable est aussi relativement inerte (stable cinétiquement) et sa transformation chimique requiert généralement l'utilisation d'un catalyseur. Toutefois, puisque son atome de carbone est fortement déficient en électron, il a une bonne affinité envers les nucléophiles ou les donneurs d'électron.^[16] Différentes stratégies peuvent être mises en œuvre pour exploiter le CO_2 : (i) l'utiliser comme réactif afin de le valoriser directement (A.II.3 – p.19) ; (ii) le réduire en un produit moins stable et moins inerte qui peut alors être transformé plus facilement en un produit valorisable (A.II.4 – p.23).

2. Capture préalable du CO_2

Le dioxyde de carbone ne peut pas être exploité directement à partir de l'air ambiant. En effet sa concentration y est trop faible ($\approx 0,04\%$) et il y est mélangé à d'autres composés réactifs pouvant potentiellement interférer dans les réactions chimiques (p.e. le dioxygène ou l'eau). Il ne peut pas être non plus utilisé directement depuis les fumées de sortie d'usine (comme les centrales thermiques ou les cimenteries). Bien que le CO_2 y soit plus concentré ($\approx 10\text{-}20\%$) il y est mélangé à d'autres composés réactifs tels que H_2S , SO_2 et NO_2 , ainsi qu'à des poussières et diverses particules. Pour transformer le CO_2 il faut donc d'abord le capturer et le purifier.^[7, 17-18]

La capture est *a priori* plus facile à partir de fumées de sortie d'usine, du fait de la plus forte concentration en CO_2 , mais celles-ci représentent moins de 50% des émissions de CO_2 , le reste étant émis à partir de sources dispersées. Le système de capture doit permettre de prendre le CO_2 sélectivement et efficacement malgré les différents autres composés présents, être robuste et supporter de nombreux cycles absorption/désorption, ne pas nécessiter trop d'énergie pour fonctionner (température et pression), être peu cher (compte tenu des quantités à traiter) et être capable de relarguer le CO_2 efficacement. Ces dernières années de nombreuses recherches ont été menées dans ce domaine en vue de développer et d'améliorer les performances des procédés de capture du CO_2 .^[7, 19-23]

Les végétaux et les algues sont capables de capturer et de transformer le CO_2 directement à partir de l'air ambiant. Il est possible de tirer profit de cette propriété des végétaux en développant des biocarburants ou des biotechnologies utilisant des micro-organismes ou des algues, ce qui permettrait d'exploiter le dioxyde de carbone et de s'affranchir de sa capture (voir A.II.3.a) ; p.19).

Le CO₂ peut être capturé en utilisant des solutions basiques de soude ou de potasse, ce qui conduit à la formation de carbonates. La récupération du CO₂, qui nécessite alors de très hautes températures est dans ce cas très énergivore. Cette méthode serait donc plutôt viable comme voie de capture et stockage (CCS). L'utilisation de solutions aqueuses d'amines (monoéthanolamine ou diéthanolamine), qui conduisent à la formation de carbamates (ou uréthanes) ou d'hydrogéocarbonates, est plus sélective mais aussi très énergivore en ce qui concerne la libération du CO₂.^[19]

Le CO₂ peut aussi être adsorbé dans des zéolites, des alumines ou des MOFs (*Metal Organic Framework*). Ces composés, qui possèdent des surfaces spécifiques importantes, permettent de stocker des quantités de CO₂ relativement grandes mais sont peu sélectifs et nécessitent l'usage de pressions élevées pour capturer le CO₂ efficacement.^[24-25]

L'utilisation de matériaux polymères contenant des groupements amines, comme les polyéthylènimines, constitue sans doute l'une des méthodes de capture les plus prometteuses (Figure 1-9). Ces polymères ont été initialement développés pour purifier l'atmosphère des stations spatiales.^[26] Ils sont capables de capturer très sélectivement le CO₂ à partir de l'air, fonctionnent à température et pression ambiante, libèrent efficacement le CO₂ sans nécessiter beaucoup d'énergie, sont stables après plusieurs cycles absorption/desorption, sont peu chers et peuvent être utilisés sur différents matériaux afin d'améliorer leurs performances.^[17-18, 26-27]

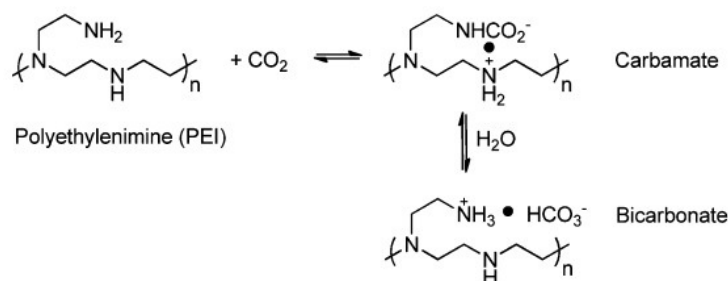


Figure 1-9 Réactions du CO₂ avec les groupements amines du polyéthylènimine

La capture et la purification du CO₂ sont ainsi techniquement possibles, que ce soit à partir de l'air ambiant ou des fumées d'usines. La viabilité économique de ces procédés, bien que difficile à estimer puisque les techniques et technologies sont à peine en phase de maturation, est sujette à débat. Ainsi House *et al.*^[21] ont récemment estimé, en se basant uniquement sur les études concernant les solutions aqueuses basiques d'hydroxydes (type Na(OH), Mg(OH)₂, K(OH)...) ou d'amines, que la capture et la purification du CO₂ de l'air aurait un coût prohibitif de plus de 1000 \$ / t. Plus récemment Lackner *et al.*^[22] ont mis en avant que, au regard des récents progrès réalisés, la capture et la purification du CO₂ serait économiquement et techniquement viable à très grande échelle.

3. Utilisation du CO₂ sans transformation chimique préalable

En plus des valorisations qui seront décrites ci-dessous (capture et transformation par des micro-algues et utilisation comme réactif pour l'industrie chimique), le dioxyde de carbone est aussi exploité sous forme gazeuse par l'industrie agro-alimentaire (dans les sodas par exemple), sous forme de carboglace comme réfrigérant ou pour du décapage cryogénique et, de manière plus marginale, comme solvant sous forme de fluide supercritique ou comme gaz extracteur alternatif pour l'extraction du pétrole.

a) Biotechnologies – micro-algues

Cette méthode, encore en phase de développement, consiste basiquement à utiliser la capacité des végétaux à exploiter le dioxyde de carbone de l'air, ce qui permet de s'affranchir de sa capture et purification préalable. Pour cette application les micro-algues sont plus particulièrement étudiées. Elles sont robustes, ont des besoins en nutriment relativement réduits et elles peuvent, selon les espèces, s'accommoder à beaucoup de milieux de culture différents, p.e. certaines espèces peuvent être utilisées en milieu atmosphérique ordinaire ($\approx 0,04\%$ en CO₂) tandis que d'autres sont adaptées aux conditions correspondant aux fumées de sortie d'usine (10-20% en CO₂). De très récentes revues fournissent un bilan complet des dernières avancées dans ce domaine.^[28-30]

Cette technologie présente les avantages et inconvénients liés à l'utilisation d'organismes vivants. Afin d'atteindre un rendement maximal les conditions du milieu de culture doivent être contrôlées par exemple en ce qui concerne la quantité de lumière, la température, la qualité de l'eau etc. Mais le rendement, même optimisé, est assez faible pour un investissement initial assez important : par exemple une installation pilote près d'une cimenterie portugaise a permis de démontrer que pour absorber la totalité des émissions de CO₂ de cette cimenterie (≈ 450 kt/an) il faudrait une mare de plusieurs centaines d'hectares emplies de micro-algues. Enfin, il faut noter que certaines micro-algues sont capables de produire du méthanol, du méthane ou d'autres composés organiques valorisables et que la biomasse issue de ces organismes peut être utilisée comme combustible après séchage.

b) Réactif pour l'industrie chimique

Les principales voies d'exploitation du CO₂ par l'industrie chimique tirent parti de l'affinité de la molécule pour les nucléophiles (Figure 1-10). Les synthèses de l'urée, de polycarbonates (procédé Asahi Kasei) et de l'acide salicylique (réaction de Kolbe-Schmitt), qui constituent les voies d'utilisation les plus importantes en terme de quantités de CO₂ valorisées, seront décrites

dans ce paragraphe. De manière bien plus marginale le CO₂ est employé par exemple pour la synthèse de carbonates cycliques ou du méthanol, et peut être employé à l'échelle du laboratoire pour d'autres réactions de synthèse organique (Figure 1-11).^[16, 31-32]

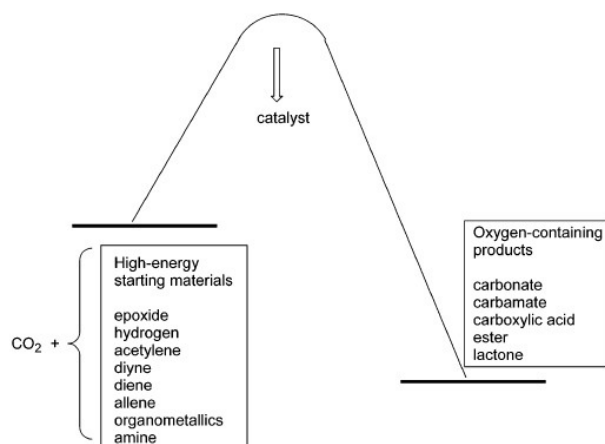


Figure 1-10 Schéma de principe de l'utilisation du CO₂ en synthèse organique.^[32]

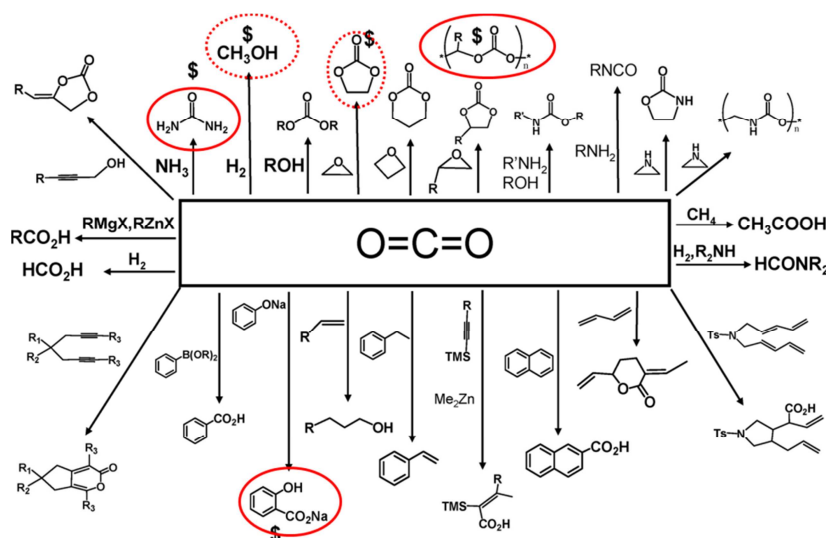
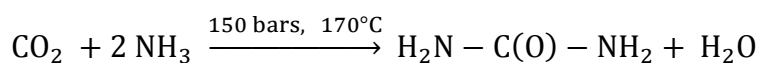


Figure 1-11 Résumé des différentes utilisations possibles du CO₂ en synthèse organique. Les composés marqués d'un « \$ » sont produits à l'échelle industrielle. Les composés entourés en trait plein rouge sont ceux produits en plus grande quantité.^[31]

➤ Synthèse de l'urée

La synthèse de l'urée constitue, avec une production mondiale annuelle de 157 Mt,^[16] la plus importante utilisation en termes de quantité de CO₂ par l'industrie chimique. Elle est synthétisée à haute température et haute pression (éq. 2) et est utilisée principalement comme engrais azoté.



2

➤ Synthèse de polycarbonates – Procédé Asahi Kasei

Le procédé Asahi Kasei de synthèse de polycarbonates a été exploité à partir de 2002 à Taiwan^[33] et est maintenant utilisé pour la production de polycarbonates dans plusieurs pays à hauteur de 605 kt par an (production totale \approx 4600 kt/an).^[16]

Ce procédé récent présente plusieurs avantages par rapport aux plus anciens. Premièrement il permet de s'affranchir de l'utilisation de phosgène, hautement toxique, ainsi que de solvants chlorés. Deuxièmement, les seuls réactifs du procédé sont le dioxyde de carbone, le 1,2-époxyéthane et le bisphénol A et ils donnent comme uniques produits du polycarbonate et de l'éthylène glycol. Enfin les produits, et les intermédiaires, sont formés avec un très bon rendement et une excellente sélectivité (Figure 1-12).^[16, 33]

➤ Synthèse de l'acide salicylique

Environ 100 kt d'acide salicylique sont produits chaque année en utilisant la réaction de Kolbe-Schmitt qui consiste en une addition électrophile du CO₂ (4-5 atm) sur un phénolate (Figure 1-13).^[16]

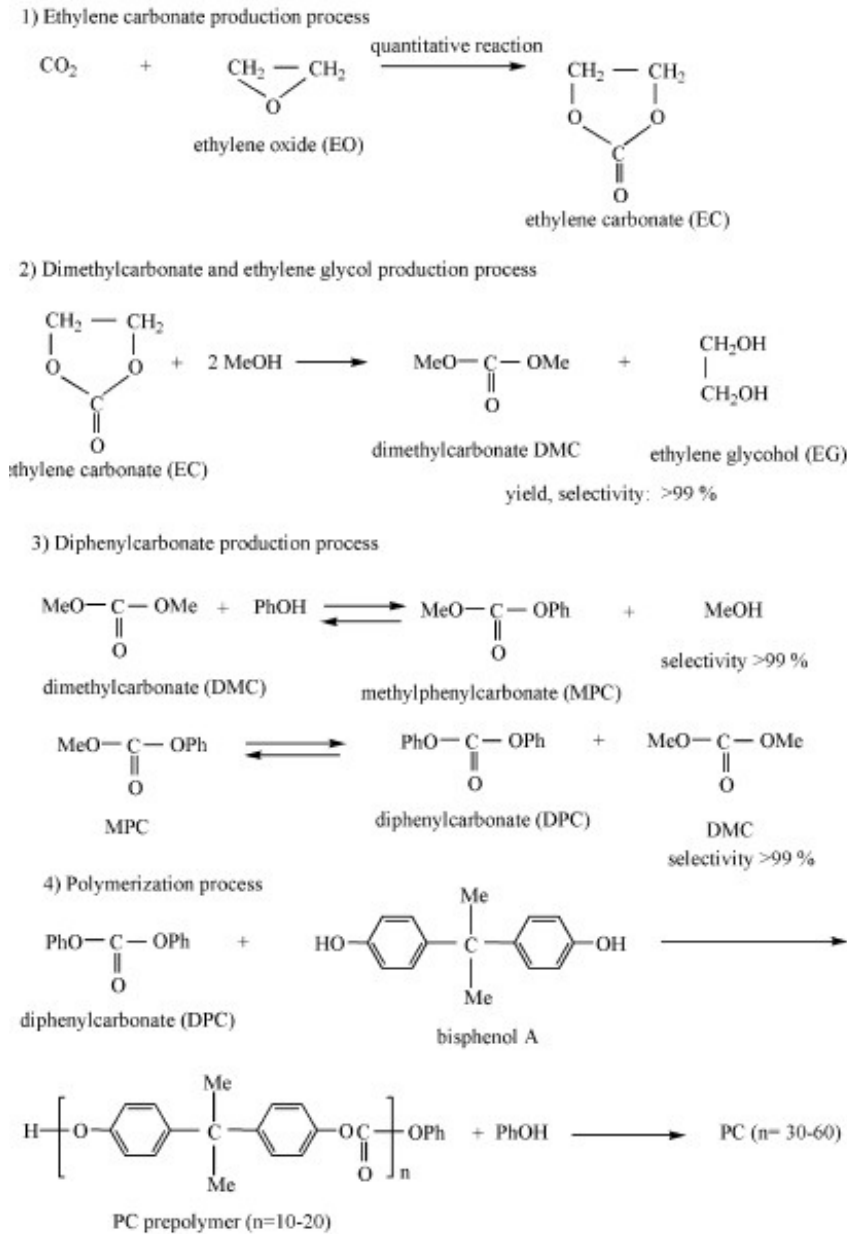


Figure 1-12 Schéma du procédé Asahi de synthèse industrielle de polycarbonates.^[16]

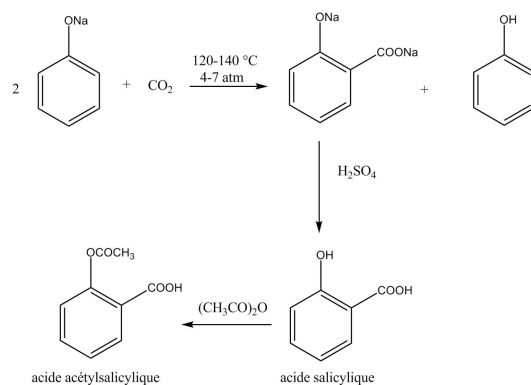


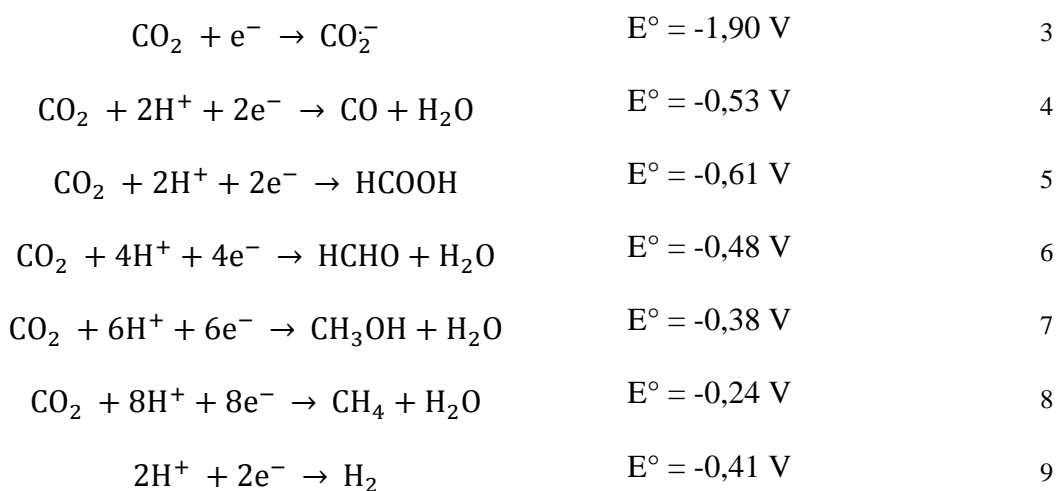
Figure 1-13 Schéma du procédé Kolbe-Schmitt de synthèse de l'acide salicylique et acétylsalicylique

4. Utilisation du CO₂ après réduction

Le paragraphe précédent montre que les applications du dioxyde de carbone dans l'industrie chimique sont assez limitées et nécessitent souvent des conditions de réaction assez dures (pression et température élevées). Afin d'élargir le panel d'applications possibles une autre façon de transformer et valoriser le CO₂ a été envisagée : sa réduction (éventuellement suivie de transformation des produits obtenus).

a) Considérations thermodynamiques et cinétiques

La réduction du dioxyde de carbone pose de nombreux défis et demande notamment de franchir plusieurs barrières thermodynamiques et cinétiques. Ainsi, la réduction monoélectronique du CO₂, très demandeuse en énergie, conduit à la formation d'un radical CO₂⁻ (éq. 3) qui est extrêmement instable énergétiquement et dimérise en l'absence de protons pour former un ion oxalate (voir A.II.4.d) ; éq. 19). Le CO₂ peut d'autre part être réduit à plusieurs électrons en présence de protons (réactions couplées de transfert d'électrons et de protons) pour donner des produits allant du monoxyde de carbone au méthane (éq. 3 à 9). Toutes ces réductions nécessitent plusieurs électrons et plusieurs protons, ce qui n'est pas favorable d'un point de vue cinétique. Il est donc nécessaire de franchir ces barrières énergétiques (soit en activant la réduction du CO₂ par un catalyseur soit en utilisant plus d'énergie) afin d'accéder aux autres produits de réduction. Les éqs. 3 à 9 présentent les demi-équations rédox des réductions du CO₂ et des protons et les potentiels standards de réductions correspondants (dans l'eau à pH 7 dans les conditions standards, vs. NHE).^[34-36]



La réduction du CO₂ pose aussi des problèmes de sélectivité. En effet d'une part la présence de protons est nécessaire dans le milieu alors que ces derniers se réduisent en dihydrogène (éq. 9), à

un potentiel électrochimique plus favorable que les premières réductions du CO₂ (éq. 4-5). D'autre part, le nombre de produits de réduction possibles est important. Ainsi, afin de réduire le CO₂ de manière viable il est nécessaire de développer des procédés permettant de résoudre les problèmes de cinétiques, de thermodynamiques et de sélectivités évoqués ci-dessus.

b) Réduction chimique

➤ Hydrogénation catalytique

L'hydrogénation catalytique du CO₂ consiste à utiliser le dihydrogène, comme réducteur, en présence d'un catalyseur pour réduire le CO₂ en formant de l'eau comme sous-produit. Ce type de réaction permet en principe d'accéder à une large variété de composés (Figure 1-14). Mais concrètement seuls le monoxyde de carbone et l'acide formique sont obtenus directement de manière efficace et sélective. [37]

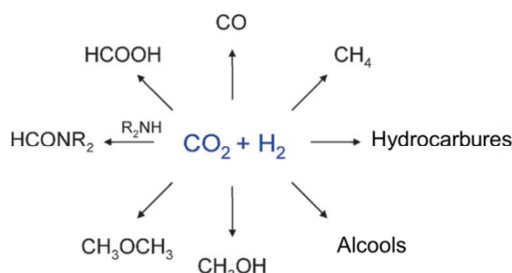
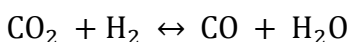


Figure 1-14 Principales réactions d'hydrogénation du dioxyde de carbone.

(a) Production de CO – Réaction inverse du gaz à l'eau

La réaction du gaz à l'eau inversée (en anglais *reverse water gaz shift reaction* – RWGS ; éq. 10) est généralement considérée comme l'une des voies les plus prometteuses d'hydrogénation du CO₂. Elle est, du fait de son importance tant pratique que fondamentale, très étudiée. [37]

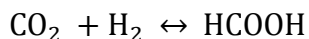


10

Les catalyseurs les plus étudiés et les plus efficaces pour cette réaction sont des catalyseurs solides à base de cuivre métallique. [38] Comme cette réaction est endothermique ($\Delta_r H_{298\text{K}} = 41,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) des températures élevées ($\approx 600 \text{ }^\circ\text{C}$) sont indispensables pour favoriser la formation de CO. Le problème est qu'à de telles températures la majorité des catalyseurs étudiés ne sont pas stables (p.e. frittage des nanoparticules de cuivre), sauf s'ils sont enrichis avec un stabilisateur thermique. [37-38]

(b) Production d'acide formique

L'acide formique est généralement produit industriellement (≈ 500 kt/an) par hydrolyse du formiate de méthyle produit par la réaction du monoxyde de carbone avec le méthanol.^[39] Contrairement à la RWGS, la production d'acide formique par hydrogénation du CO_2 procède en phase liquide homogène (éq. 11). Cette réaction est défavorable ($\Delta_r G_{273\text{ K}} = 32,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Afin de déplacer l'équilibre une base est généralement ajoutée dans le milieu, ce qui conduit à la formation d'ions formiates.^[37]



11

L'un des procédés les plus efficaces actuellement reportés, à l'échelle du laboratoire de recherche, pour produire l'acide formique à partir du CO_2 (jusqu'à 3,5 millions de cycles catalytiques) utilise un catalyseur d'iridium(III) (Figure 1-15) en présence de potasse sous haute pression de CO_2 et de dihydrogène (50 bars et 120°C).^[40]

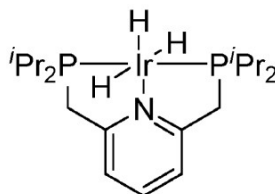


Figure 1-15 Exemple de catalyseur utilisé pour l'hydrogénation du CO_2 en formiate.

➤ Autres réductions catalytiques

Depuis quelques années des procédés, en milieu homogène et en présence d'un catalyseur, utilisant des réducteurs chimique autres que le dihydrogène, comme des bases de Lewis « frustrées »^c (*frustrated lewis pairs*),^[41] des organo-boranes,^[42-43] des organo-silanes^[44] ou encore des cations silyls^[45] sont développés. Ils présentent l'avantage de s'affranchir de la production de dihydrogène et de fonctionner dans des conditions généralement moins dures (en termes de pression et de température) que les méthodes développées par exemple pour la RWGS. Par contre ils nécessitent l'usage de composés organiques à haute valeur ajoutée en guise de réducteur (en quantité stœchiométrique par rapport au CO_2) et sont très souvent peu robustes (p.e. faible nombre de cycles catalytiques).

^c L'exemple développé dans l'article en référence est un composé de formule général $\text{Mes}_3\text{PC}(\text{OAlX}_3)_2$ (Mes = 1,3,5-triméthylphényl et X un halogène), c'est-à-dire une base de Lewis très encombrée et réactive.

➤ Exemple de catalyse en cascade

Comme expliqué ci-dessus il existe des systèmes catalytiques efficaces pour produire du monoxyde de carbone ou de l'acide formique par hydrogénation catalytique du dioxyde de carbone. Il existe aussi des voies catalytiques efficaces pour transformer ces deux produits. Des procédés dits de « catalyse en cascade », qui mettent à profit ces systèmes catalytiques différents et développés chacun spécifiquement pour une réaction particulière, peuvent donc être développés. Un procédé de ce type, en milieu homogène, a ainsi été étudié très récemment par Sanford *et al.*^[46] pour hydrogéner le CO₂ en méthanol (Figure 1-16).

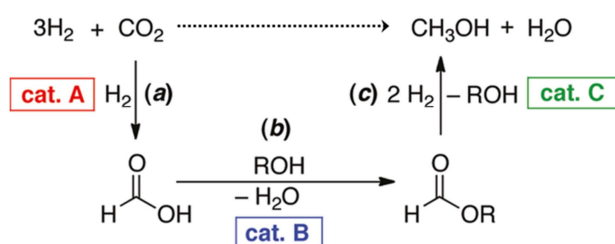


Figure 1-16 Schéma de principe de la catalyse en cascade d'hydrogénation du CO₂ en méthanol.^[46]

Ce système, globalement peu efficace (environ 20 cycles catalytiques en méthanol au total après une heure), permet de démontrer la preuve du concept. Le défi consiste alors à développer un procédé de ce type rendant compatibles diverses catalyses, chacune optimisées pour des conditions différentes.

c) Réduction photocatalytique

Les procédés de réduction chimique du CO₂ nécessitent des conditions de réaction dures en termes de pression et de température et sont donc très coûteux en énergie. Dans le cas de la réduction photochimique ou photocatalytique du CO₂ la source d'énergie est la lumière.

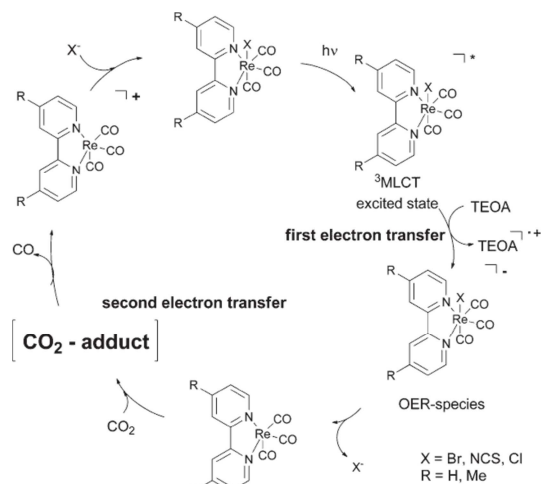


Figure 1-17 Cycle photocatalytique de réduction du CO₂ en CO avec les complexes du type [Re(bpy)(CO)₃X].^[47]

D'une manière générale, ces systèmes se composent d'un photosensibilisateur, d'un réducteur sacrificiel et du catalyseur. Le photosensibilisateur (noté PS ; les plus utilisés sont le $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ et ses dérivés)^[48-49] absorbe l'énergie lumineuse, passe à l'état excité (éq. 12) et est alors à la fois un très bon réducteur et un très bon oxydant. Si l'état excité a une durée de vie suffisamment longue il peut être piégé par le réducteur sacrificiel (noté R), et le PS est alors réduit (éq. 13). Afin de favoriser cette réaction devant la désexcitation du photosensibilisateur le réducteur sacrificiel, qui est dans la majorité des cas de la triéthylamine (TEA) ou de la triéthanolamine (TEOA),^[50] est présent en très large excès. Le devenir du réducteur sacrificiel après cette réaction, bien que souvent négligé, a son importance : celui-ci peut jouer un rôle dans la catalyse (p.e. Figure 1-18), subir diverses transformations (p.e. une réaction possible pour $\text{Et}_3\text{N}^{\cdot+}$ éq. 14)^[50] ou une réaction de transfert retour d'électron depuis le photosensibilisateur à l'état réduit (éq. 15). Afin de limiter cette dernière réaction il est important que le réducteur sacrificiel évolue rapidement vers une autre forme après avoir donné un électron au PS. Enfin le PS à l'état réduit transfère un électron vers le catalyseur (éq. 16) qui va alors réagir avec le CO_2 (éq. 17 ; Figure 1-17).

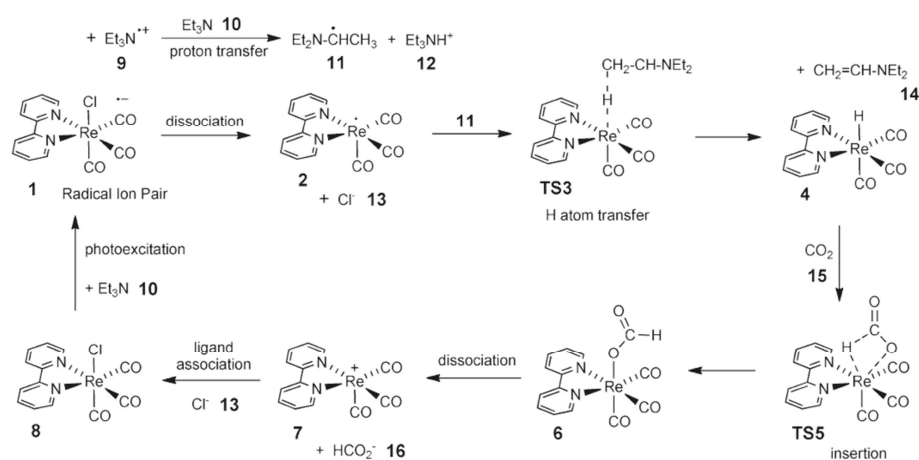


Figure 1-18 Mécanisme modélisé pour la photocatalyse de la réduction du CO_2 en ion formiate par les complexes $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ faisant intervenir le réducteur sacrificiel Et_3N .^[51]

Plus particulièrement, les systèmes photocatalytiques de réduction du CO₂ les plus étudiés sont, de très loin, ceux basés sur des complexes du type [Re(bpy)(CO)₃X] (Figure 1-17) bien que des systèmes basés sur des complexes porphyriniques aient aussi été décrits.^[52] En effet les complexes [Re(bpy)(CO)₃X] présentent l'énorme avantage d'être à la fois le PS et le catalyseur, ce qui permet de simplifier le système en s'affranchissant de l'utilisation d'un PS. Il faut noter que des systèmes utilisant en plus des PS du type [Ru(bpy)₃]²⁺ ou complexe porphyrinique ont toutefois été étudiés en vue d'améliorer l'efficacité de la catalyse. Ces complexes sont à ce jour les catalyseurs les plus efficaces et sélectifs actuellement pour la photocatalyse de réduction du CO₂ en CO.^[52-53] Cependant le mécanisme de la catalyse pour ce type de système n'est pas entièrement compris et a surtout été étudié de manière théorique par modélisation et calculs DFT. Un intermédiaire Re-hydrure est à exclure puisque ce type d'intermédiaire conduit généralement à la formation d'ion formiate (Figure 1-18).^[51] Un intermédiaire dimérique ponté [(bpy)(CO)₃Re(μ-CO₂)Re(CO)₃(bpy)], formé *via* une réaction radicalaire avec deux monomères de Re(0), a été proposé par Fujita *et al.*^[54-56] mais ses propriétés et son évolution au cours de la catalyse sont encore mal compris (Figure 1-19).

Toutefois les systèmes de réduction photochimique du CO₂ actuellement décrits sont peu efficaces et complexes. Ils nécessitent de plus l'emploi d'un réducteur sacrificiel devant être présent en grande quantité et sont basés, que ce soit pour le photosensibilisateur ou le catalyseur, sur des métaux très rares et chers.

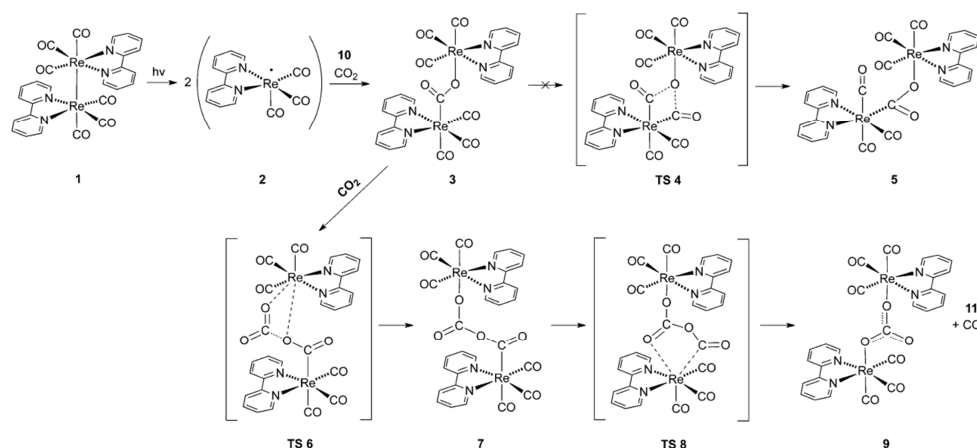


Figure 1-19 Mécanisme modélisé pour la photocatalyse de la réduction du CO₂ en CO par des complexes du type [Re(bpy)(CO)₃X] et faisant intervenir le dimère de rhénium(0).^[54]

d) Réduction électrochimique sur électrode métallique

Les réductions chimiques et photochimiques présentent l'inconvénient de nécessiter l'utilisation d'un réducteur chimique qui, en vue d'une valorisation du CO₂ à grande échelle, doit donc être produit en masse. Ceci peut s'avérer problématique et coûteux.^[46] De plus ces procédés

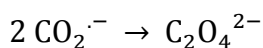
requièrent, dans le cas de la réduction chimique, des conditions de réaction très coûteuses en énergie.

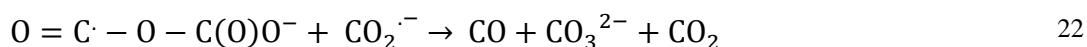
La réduction électrochimique du CO₂ permet de séparer le processus de réduction du CO₂ du processus d'oxydation associé (à la contre-électrode) et ainsi de s'affranchir de l'utilisation d'un réducteur chimique à haute valeur ajoutée. Ce procédé peut être énergétiquement viable, d'autant plus si l'électricité utilisée est produite de manière renouvelable (solaire, éolien, hydroélectricité, etc.) ou, du moins, sans émissions de CO₂ directes (nucléaire). Les réactions de réduction électrochimique du CO₂ peuvent être activées par la surface de certaines électrodes métalliques pour conduire à l'obtention d'une grande variété de produits (Tableau 1-1).^[57] Il est à noter que si du cuivre est utilisé comme électrode de travail, la réduction produit majoritairement du méthane ou de l'éthylène à partir de CO₂ et d'eau.

Tableau 1-1 Rendements faradiques des différents produits de réduction du CO₂ sur électrodes métalliques en milieu H₂O + 0,1 M KHCO₃ à un potentiel correspondant à une densité de courant de 5 mA/cm² (sauf pour le mercure). Les rendements totaux incluent les sous-produits non écrits dans le tableau.^[57]

Electrode	Potential vs. SHE V	Current density mA cm ⁻²	Faradaic efficiency, %							
			CH ₄	C ₂ H ₄	EtOH	PrOH	CO	HCOO ⁻	H ₂	Total
Pb	-1.63	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	97.4	5.0	102.4
Hg	-1.51	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	99.5	0.0	99.5
Tl	-1.60	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	95.1	6.2	101.3
In	-1.55	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	2.1	94.9	3.3	100.3
Sn	-1.48	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.1	88.4	4.6	100.1
Cd	-1.63	5.0	1.3	0.0	0.0	0.0	13.9	78.4	9.4	103.0
Au	-1.14	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	87.1	0.7	10.2	98.0
Ag	-1.37	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	81.5	0.8	12.4	94.6
Zn	-1.54	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	79.4	6.1	9.9	95.4
Pd	-1.20	5.0	2.9	0.0	0.0	0.0	28.3	2.8	26.2	60.2
Ga	-1.24	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	23.2	0.0	79.0	102.0
Cu	-1.44	5.0	33.3	25.5	5.7	3.0	1.3	9.4	20.5	103.5
Ni	-1.48	5.0	1.8	0.1	0.0	0.0	0.0	1.4	88.9	92.4
Fe	-0.91	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	94.8	94.8
Pt	-1.07	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	95.7	95.8
Ti	-1.60	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	tr.	0.0	99.7	99.7

La première réduction du CO₂ conduit à la formation de CO₂⁻ (éq. 3) qui évolue en ion oxalate en l'absence de protons (éq. 18), ou en ion formiate (éqs. 19-20) ou en monoxyde de carbone (éqs. 21-22) selon les conditions du milieu. Les intermédiaires mis en jeu lors de ces réactions sont susceptibles d'interagir avec la surface de l'électrode métallique (*via* adsorption sur la surface), de manière différente selon le métal, et sont aussi susceptibles d'être eux-mêmes réduits au potentiel appliqué.^[34, 58-59] Le nombre de combinaisons des diverses réactions parallèles possibles, selon les conditions et le métal utilisé pour l'électrolyse, explique le nombre de produits de réduction obtenus et la complexité intrinsèque de la réduction électrochimique du CO₂ sur électrode métallique.





En conclusion, la réduction électrochimique du CO₂ sur électrode métallique peut être réalisée en milieu aqueux et en conditions douces (température et pression ambiante). Par contre elle présente une mauvaise sélectivité (production de dihydrogène et mélange de produits électrogénérés), des surtensions d'activation élevées (pertes énergétiques importantes) et, surtout, une faible efficacité due à des phénomènes d'empoisonnement de surfaces qui conduisent à une désactivation très rapide (10 à 30 min dans le cas du cuivre) et nécessitent des reconditionnements en continu.^[57]

e) Réduction électrochimique à l'aide de catalyseurs moléculaires

Afin de palier à ces problèmes de sélectivité et de désactivation, la réduction électrochimique du CO₂ peut être activée par des catalyseurs moléculaires. Ces derniers peuvent être en solution (catalyse homogène) ou immobilisés à la surface de l'électrode de travail (catalyse hétérogène). La catalyse hétérogène présente les avantages de faciliter le recyclage du milieu électrolytique (qui ne contient pas le catalyseur) et de permettre la catalyse dans une plus large variété de milieux, dont l'eau, puisqu'il n'y a pas alors de problème de solubilité du catalyseur et des intermédiaires de catalyse. La plupart des électrocatalyseurs moléculaires étudiés conduisent à l'obtention de produits de réduction du CO₂ à deux électrons et deux protons : très souvent du CO, plus rarement des ions formiates. Les exemples conduisant à des composés à plus bas degré d'oxydation, comme le méthanol, sont très rares.

De nombreux électrocatalyseurs moléculaires de la réduction du CO₂ sont développés depuis une trentaine d'années.^[34, 36, 60-61] Seront décrits par la suite ceux qui semblent les plus représentatifs aux yeux de l'auteur de cette thèse.

➤ Binucléaire de cuivre de Bouwman

Récemment Bouwman *et al.*^[62] ont étudié les propriétés électrocatalytiques d'un complexe binucléaire de cuivre (Figure 1-20) vis-à-vis de la réduction du CO₂. Ce complexe, développé initialement comme élément de comparaison avec un complexe biomimétique de la superoxyde dismutase (contenant du nickel), catalyse la réduction du CO₂ en oxalate sélectivement à un

potentiel très peu négatif de -0,03 V vs NHE dans MeCN anhydre (à comparer au potentiel thermodynamique qui est de -1,90 V vs NHE ; éq. 3).

L'acide oxalique (ou les ions oxalates) présentant peu d'applications, l'intérêt de cette étude ne réside sans doute pas dans la production d'oxalates à partir de CO₂ mais dans le fait que le mécanisme de cette électrocatalyse, bien qu'assez complexe, a été mis en évidence (Figure 1-20). Les structures cristallographiques des différents intermédiaires ont été obtenues, et ceux-ci ont été caractérisés par diverses techniques de spectroscopies et d'électrochimie.

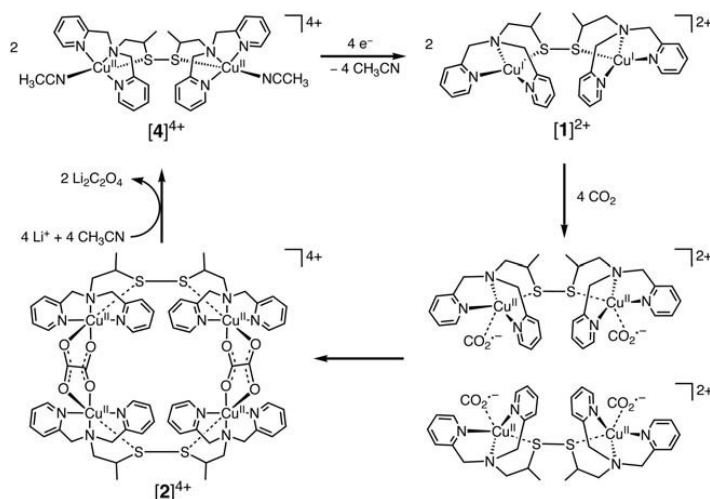


Figure 1-20 Cycle catalytique proposé pour la réduction du CO₂ en oxalate par les binucléaires de cuivre de Bouwman.^[62]

➤ Polymères à liaisons metal-métal – [M(diimine)(CO)₂]_n (M = Ru ou Os)

Des films de polymères [M(L)(CO)₂]_n (M = Ru ou Os, L = un dérivé de la 2,2'-bipyridine ; exemples les plus simples Figure 1-21) à liaisons métal-métal, obtenus par réduction électrochimiques des complexes [M(bpy)(CO)₂X₂], ont été développés dans notre laboratoire et étudiés une fois déposés sur électrode notamment pour leurs propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de la réduction du CO₂.^[63-65] Ils permettent la réduction catalytique du CO₂ en milieu aqueux, avec des surtensions d'activation relativement peu élevées avec, dans le cas des polymères de ruthénium, des rendements faradiques quasi-quantitatifs et une excellente sélectivité. La sélectivité du produit de réduction du CO₂ (2 e⁻ et 2 H⁺) peut être contrôlée et modulée, même en milieu aqueux, *via* la substitution sur le ligand bipyridine : s'il est électro-donneur alors le CO₂ est réduit sélectivement et quantitativement en CO (à -1,0 V vs NHE) et s'il est électro-attracteur alors le CO₂ est réduit sélectivement et quantitativement en ion formiate (à -0,55 vs NHE à pH 5).^[65] Il faut souligner que la réduction du CO₂ en ion formiate est alors efficace au potentiel thermodynamique, sans surtension d'activation. Le mécanisme de la catalyse de réduction du CO₂ par ces systèmes moléculaires n'est pas encore complètement élucidé.

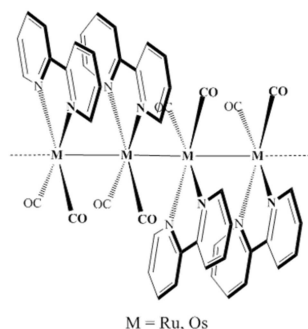


Figure 1-21 Polymères à liaisons métal-métal de type $[M(bpy)(CO)_2]_n$ (M = Ru ou Os)

Des films de polymères conducteurs organiques (polypyrroles) fonctionnalisés par des polymères de Ru^[65] ont récemment été utilisés dans le premier système hybride semi-conducteurs/catalyseurs moléculaires qui permet, uniquement grâce à l'énergie lumineuse sans application d'un potentiel extérieur, d'oxyder l'eau à la photo-anode et de réduire le CO₂ à la photo-cathode (Figure 1-22).^[66] Ce système consiste en deux « demi-photopiles » en contact électrolytique *via* une membrane échangeuse de protons au Nafion (Figure 1-22). La photo-anode est constituée d'un semi-conducteur (TiO₂) recouvert de nano-particules de platine qui catalysent l'oxydation de l'eau en oxygène. La photo-cathode est constituée d'un semi-conducteur (InP) recouvert du polymère de ruthénium qui catalyse la réduction du CO₂ en formiate. Les semi-conducteurs utilisés ont été choisis judicieusement pour permettre aux électrons d'être échangés avec les catalyseurs sous irradiation lumineuse sans application d'un potentiel électrochimique extérieur.^[36] Ainsi lorsque le système est soumis à une irradiation lumineuse (spectre solaire) l'eau est oxydée en oxygène à l'anode et le dioxyde de carbone en formiate à la cathode selon la réaction globale éq. 23. Le principe de ce système, dans lequel le CO₂ est réduit d'une part et l'eau est oxydée d'autre part, le tout grâce à l'énergie lumineuse, est analogue à celui de la photosynthèse et peut donc être lui aussi résumé sous la forme d'un schéma en Z (Figure 1-22).

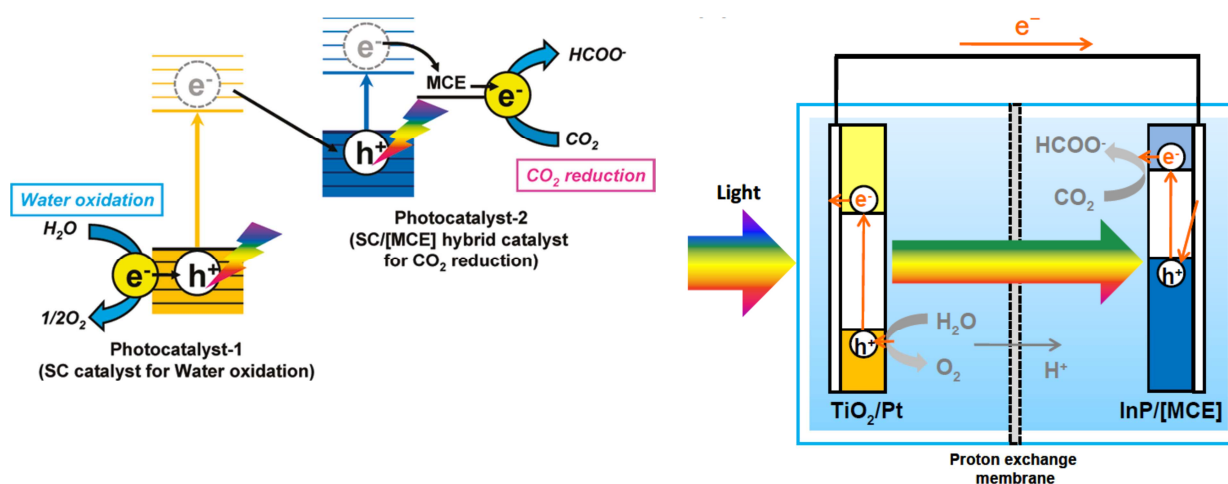


Figure 1-22 À gauche : schéma en Z du principe de conversion de l'énergie lumineuse en énergie chimique.

À droite : Schéma du système photo-électrochimique.^[66]



➤ Les complexes de type Ni(cyclam)

Les propriétés électrocatalytiques des complexes macrocycliques du type Ni(cyclam)²⁺ (cyclam = 1,4,8,11-tetraazacyclotetradécane ; Figure 1-23) vis-à-vis de l'électro-réduction du CO₂ ont été étudiées initialement par Sauvage *et al.*^[67] au début des années 1980.

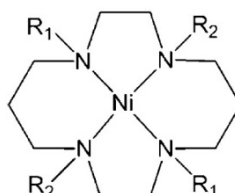


Figure 1-23 Exemple de complexe de type Ni(cyclam) (R₁ et R₂ = H ou Me)

Ces composés catalysent très sélectivement la réduction du CO₂ en CO en milieu aqueux à des potentiels de l'ordre de -1,0 V *vs* NHE sur électrode à gouttes de mercure. L'espèce active est supposée être un complexe de nickel(I) du type Ni(cyclam)⁺ adsorbé sur le mercure. Il a été démontré récemment que ces complexes sont actifs vis-à-vis de la réduction du CO₂ aussi sur électrode de carbone vitreux en milieu aqueux ou hydro-organique, mais de manière beaucoup moins efficace (densité de courant de l'ordre de 1 mA/cm² sur carbone vitreux contre 11 mA/cm² sur mercure) et à un potentiel plus négatif (-1,28 V *vs* NHE).^[68]

➤ Les complexes de type Fe(porphyrine)

Les propriétés électrocatalytiques des complexes macrocycliques du type porphyrine de fer(II) (Figure 1-24) vis-à-vis de la réduction du CO₂ ont été étudiées principalement par Savéant *et al.*^[59] dans les années 1990.

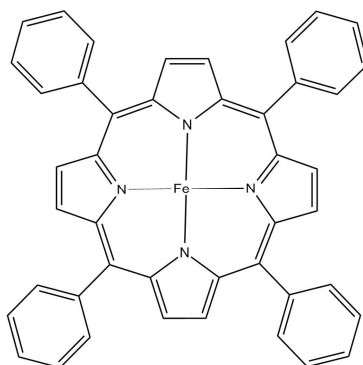


Figure 1-24 Exemple de porphyrine de fer, Fe^{II}(tpp).

Ils catalysent sélectivement la réduction du CO₂ en CO en milieu organique (DMF) à un potentiel assez négatif (-1,55 V *vs* NHE), mais ces catalyseurs sont inhibés par la production de

CO après quelques heures de catalyse (coordination stable du CO sur le fer). Le mécanisme et la cinétique de la réduction de CO₂ par ces complexes ont été étudiés en détails et semblent bien compris. Il a été notamment mis en évidence qu'il y a addition oxydante du CO₂ sur un intermédiaire réduit qui est formellement fer(0) et que celle-ci est favorisée par la présence d'acide de Lewis ou de Brönsted dans le milieu (Figure 1-25).^[59]

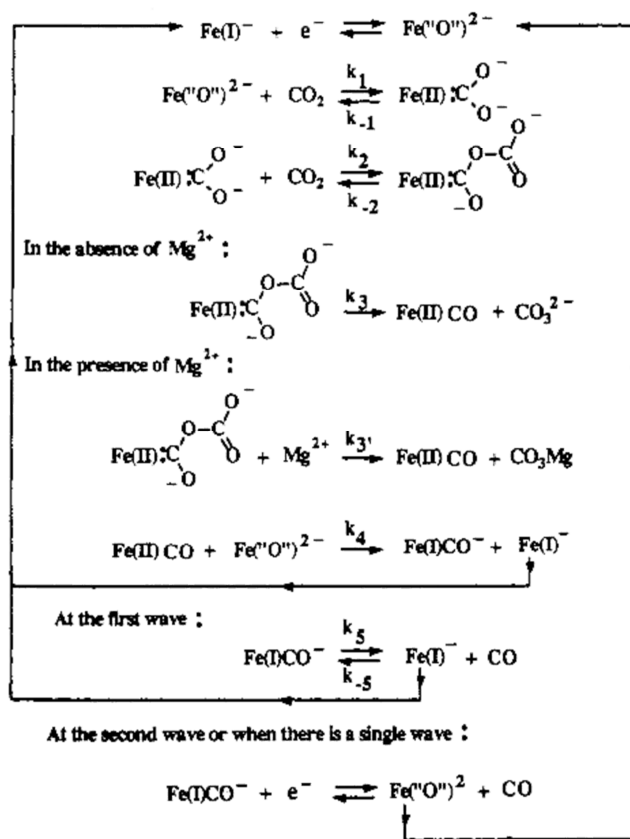


Figure 1-25 Mécanisme de la catalyse de l'électro-réduction du CO₂ en CO par les porphyrines de fer.^[59]

➤ Les complexes de type [Re(bpy)(CO)₃X]

Les propriétés electrocatalytiques des complexes de type bipyridine tris-carbonyle de rhénium(I) (Figure 1-26) vis-à-vis de la réduction du CO₂ ont été reportées initialement par Lehn *et al.*^[69] puis par Meyer *et al.*^[70-72] dans les années 1980. Ces complexes et leurs dérivés ont par la suite été très abondamment étudiés, tant de manière fondamentale^[73-76] que pour leurs propriétés électro-^[77-81] et photo-catalytique^[52-56, 82-84] de la réduction du CO₂.

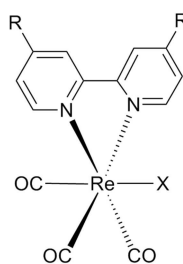


Figure 1-26 Formule générale des complexes du type [Re(bpy)(CO)₃X]

Ces complexes catalysent sélectivement la réduction du CO₂ en CO en milieu organique (MeCN ou DMF) et hydro-organique (ou en présence d'acide de Brönsted^[81]) avec de très bons rendements faradiques (quasi-quantitatifs) à des potentiels très négatifs (de -1,85 V *vs* NHE pour [Re(bpy)(CO)₃Cl]^[70] à -2,15 V *vs* NHE pour [Re(4,4'-(tBu)₂-bpy)(CO)₃Cl]^[80] dans MeCN), mais la catalyse est ralentie après quelques heures.^[81]

Malgré la quantité d'études concernant ces complexes le mécanisme de l'électrocatalyse est encore assez mal compris.

Les très récentes études de Kubiak *et al.*^[79] tendent à montrer qu'il y a réaction du CO₂ avec l'espèce active qui est formellement un complexe pentacoordiné de rhénium(-I). Ce groupe a synthétisé ce complexe de Re(-I) par réduction au KC₈, étudié sa réactivité vis-à-vis du CO₂ et des protons (provenant de l'eau ou du méthanol) et ainsi pu démontrer que les complexes [Re^{-I}(bpy)(CO)₃]⁻ réagissent environ 40 fois plus rapidement avec le CO₂ qu'avec les protons. Des calculs théoriques DFT réalisés sur l'intermédiaire supposé montrent que le CO₂ coordonné interagit avec le centre métallique non seulement via une liaison σ carbone-rhénium mais aussi via des interactions π entre les orbitales p des oxygènes et l'orbitale d_{yz} (ou la d_{xz}) du métal (Figure 1-27), ce qui peut expliquer la sélectivité du Re(-I) pour le CO₂. Les auteurs proposent que le dimère [Re⁰(bpy)(CO)₃]₂ formé suite à la réduction du complexe de départ [Re^I(bpy)(CO)₃X] est inactif et constitue une voie de désactivation de la catalyse.^[77]

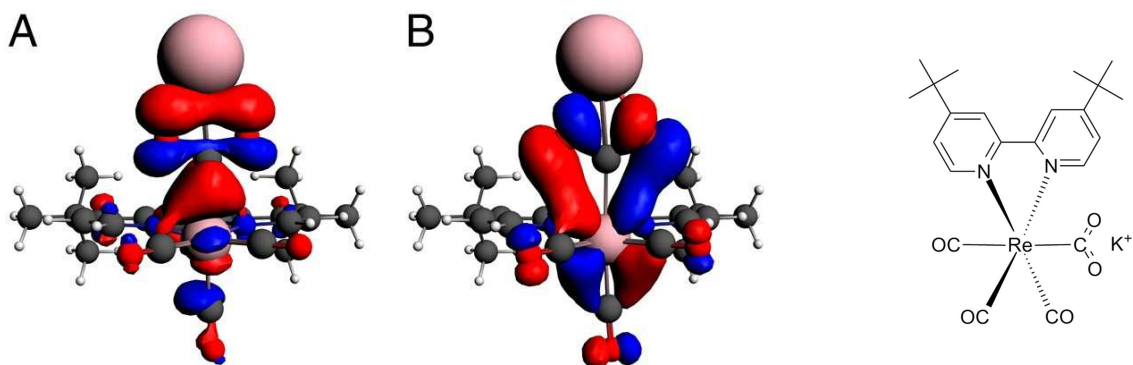


Figure 1-27 Représentations des orbitales HOMO (A) et HOMO-4 (B) de [Re(tBu₂-bpy)(CO)₃(CO₂)K].^[79]

A contrario les études tout aussi récentes de Fujita *et al.*^[54-55] mettent en évidence un mécanisme impliquant des espèces actives de type rhénium(0), monomériques ou dimériques (cf. A.II.4.c ; p.26).

Les études plus anciennes de Meyer *et al.*^[70] tendent quant à elles à montrer que ces deux voies de catalyse, impliquant soit un complexe Re(0) soit un complexe Re(-I), coexistent probablement (Figure 1-28).

Nous reviendrons plus en détail sur le mécanisme de la catalyse de réduction du CO₂ par ces complexes de rhénium dans la deuxième partie de cette thèse.

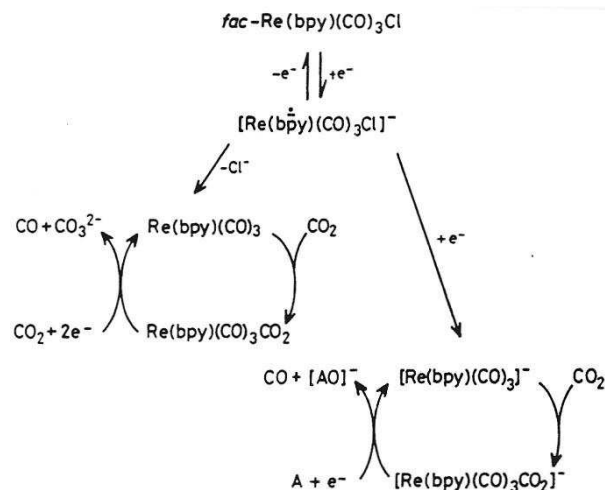


Figure 1-28 Mécanismes de la catalyse de l'électro-réduction du CO_2 en CO par les complexes $[Re(bpy)(CO)_3X]$.^[70]

➤ Conclusions et perspectives

La réduction électrochimique activée par un catalyseur moléculaire semble être une voie prometteuse d'utilisation et de valorisation du dioxyde de carbone. En effet elle présente, selon le catalyseur utilisé, plusieurs avantages. Le principal est qu'il est possible d'obtenir une très bonne sélectivité pour la réduction du CO_2 par rapport à la réduction des protons, même en milieu aqueux (pour les très rares systèmes fonctionnant dans ce milieu), ainsi que pour le produit de réduction obtenu. Par ailleurs la désactivation du système (passivation de la surface de l'électrode de travail en particuliers) est beaucoup moins rapide que dans le cas de la réduction directe sur électrode métallique.

Par contre plusieurs points doivent être améliorés afin de rendre ce procédé viable. Le problème de surtension d'activation élevée peut être partiellement levé en utilisant des méthodes de photo-électrochimie impliquant des semi-conducteurs, placés sous irradiation lumineuse, en guise d'électrode de travail.^[36, 66, 78, 85] Ainsi par exemple l'utilisation d'une électrode de travail de Si-Hydrogène de type p sous irradiation lumineuse (à 661 nm) permet un gain de potentiel de 650 mV pour la catalyse avec $[Re(tBu_2-bpy)(CO)_3Cl]$ tout en conservant d'aussi bon rendements faradiques, et une aussi bonne sélectivité (Figure 1-29).^[85] Si la photo-cathode est couplée à une photo-anode il est même possible de s'affranchir de l'application d'un potentiel extérieur (voir l'exemple développé par Sato *et al.*^[66] p.31-33) D'une manière générale la stabilité des électrocatalyseurs moléculaires doit encore être améliorée, ce qui passe notamment par une compréhension des mécanismes de catalyse, une identification claire des espèces intermédiaires et de leurs propriétés.^[77] Enfin les systèmes efficaces et stables permettant la réduction en CO sont actuellement basés sur des métaux peu abondants, donc coûteux, ce qui rend le procédé non viable à grande échelle. Le développement de procédés utilisant des cellules à gaz, permettant

de s'affranchir de l'utilisation d'un solvant dans lequel dissoudre le CO₂, mérite également d'être exploité.

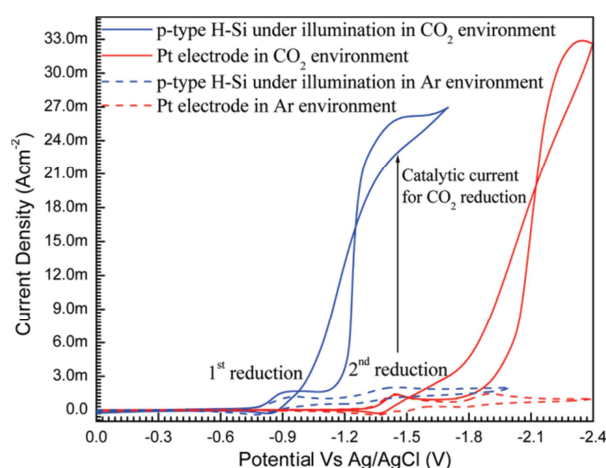
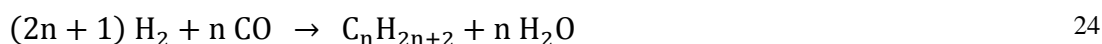


Figure 1-29 VC de [Re(tBu₂-bpy)(CO)₃Cl] 6 mM dans MeCN + 0,1M TBA(PF₆) soit sous Ar (en pointillés) soit sous CO₂ (trait plein), sur électrode de Pt (diam. 2mm ; en bleu) et sur semi-conducteur H-Si de type p (diam. 5,9mm ; en rouge) sous une irradiation à 661 nm.^[85]

La plupart des procédés de réduction du CO₂ développés conduisent à l'obtention de monoxyde de carbone ou d'acide formique. Il est donc intéressant d'explicitier l'utilisation qui peut en être fait.

Le procédé Fischer-Tropsch, initialement développé dans l'Allemagne des années 30,^[86] permet d'obtenir par exemples des hydrocarbures saturés (éq. 24) ou insaturés (éq. 25) à partir de gaz de synthèse (monoxyde de carbone et dihydrogène).^[87] Les catalyseurs utilisés peuvent être à base de fer (métal de transition le plus abondant dans la croûte terrestre).^[87] Des usines de production d'hydrocarbures de type Fischer-Tropsch, où le CO utilisé est produit à partir de méthane ou de charbon, fonctionnent actuellement de par le monde, notamment en Malaisie et en Afrique du Sud.^[86] Ce procédé fait actuellement l'objet de recherche active, notamment dans le but d'améliorer la robustesse des catalyseurs vis-à-vis des impuretés (comme le CO₂) présent dans le gaz de synthèse.^[87-88]



Le monoxyde de carbone peut aussi être utilisé pour l'hydroformylation d'alcène en aldéhyde^[89] ; pour la synthèse d'acide acétique, en réagissant avec du méthanol en présence d'un catalyseur à l'iridium (procédé Cativa de synthèse de l'acide acétique, améliorant le procédé Monsanto)^[90] ; ou pour la synthèse d'alcools gras, utilisés notamment pour la fabrication de détergents, via le procédé SHOP (*Shell Higher Olefin Process*) qui met en jeu à la suite des réactions d'hydroformylation, d'oligomérisation, d'isomérisation et de métathèse.^[89]

L'acide formique peut être utilisé comme conservateur dans l'industrie agro-alimentaire, comme agent coagulant dans la production de caoutchouc ou comme acide faible dans l'industrie chimique. En synthèse organique il peut être utilisé, en présence de formaldéhyde, pour la méthylation d'amines (réaction d'Eschweiler-Clarke).

L'acide formique est aussi considéré comme l'une des voies les plus prometteuses de stockage de dihydrogène (utilisable comme source d'énergie), du fait de la possibilité de le décomposer relativement simplement en CO_2 et en H_2 avec l'aide d'un catalyseur et ce malgré sa faible capacité de stockage qui est de 4,4% de H_2 en masse.^[91]

Ainsi, bien que les procédés actuellement étudiés et développés ne concernent que la réduction du CO_2 à deux électrons et deux protons, ceux-ci semblent constituer une voie de valorisation envisageable du dioxyde de carbone. Le développement de procédé de réduction permettant d'accéder directement à des produits tels que le méthanol ou le méthane représente un défi très ambitieux et difficile à gagner.

III. Objectif de la thèse

Les paragraphes précédents ont montré d'une part l'importance et la nécessité d'utiliser et valoriser le dioxyde de carbone et d'autre part que la réduction électrocatalytique du CO₂, *via* un catalyseur moléculaire, est un procédé de choix afin d'atteindre ce but.

Or les catalyseurs de réduction du CO₂ existant ne sont pas adaptés pour des applications à grande échelle. En effet ils sont soit basés sur des métaux de transitions rares et chers (Re, Ru et Os), ou nécessitent l'utilisation d'une électrode de mercure (macrocycles de nickel), ou encore sont trop peu stables (porphyrine de fer) ou conduisent à l'obtention d'oxalate peu valorisable (complexe de Bouwman).

Dans le contexte de la réduction du CO₂, l'objectif le plus important de cette thèse en termes d'investissement a donc été de développer un catalyseur moléculaire de la réduction du CO₂ plus viable que ceux existant, principalement en utilisant des métaux de transition abondants.

L'étude s'est tournée vers des complexes de manganèse du type [Mn(bpy)(CO)₃X] équivalents aux complexes de rhénium déjà développés. En effet le manganèse est très abondant dans la croûte terrestre ($\approx 0,11\%$ en masse contre quelques ppb pour le rhénium) et se situe, avec le technétium, dans la même colonne de la classification périodique que le rhénium. Les complexes de manganèse visés présentaient l'avantage d'être facilement accessible d'un point de vue synthétique^[92] et, de manière surprenante, n'avaient jamais été étudié pour leurs propriétés vis-à-vis de la réduction du CO₂.^d

^d Il est à noter que, suivant la même logique, des complexes de fer du type [Fe(bpy)(CO)₂X₂], équivalents aux complexes de ruthénium déjà développés, ont été étudié en parallèle au laboratoire. Mais malheureusement ces derniers se sont avérés être très peu stables en solution et électrocatalyser préférentiellement la réduction des protons.

Références

- [1] **2007**, *Bilan 2007 des changements climatiques : Rapport de synthèse*
- [2] J. Hansen, R. Ruedy, M. Sato, K. Lo, *Reviews of Geophysics* **2010**, 48.
- [3] H. Grassl, *Surveys in Geophysics* **2011**, 32, 319-328.
- [4] K. H. Kjær, S. A. Khan, N. J. Korsgaard, J. Wahr, J. L. Bamber, R. Hurkmans, M. van den Broeke, L. H. Timm, K. K. Kjeldsen, A. A. Bjørk, N. K. Larsen, L. T. Jørgensen, A. Færch-Jensen, E. Willerslev, *Science* **2012**, 337, 569-573.
- [5] J. D. Shakun, P. U. Clark, F. He, S. A. Marcott, A. C. Mix, Z. Liu, B. Otto-Bliesner, A. Schmittner, E. Bard, *Nature* **2012**, 484, 49-54.
- [6] M. Meinshausen, N. Meinshausen, W. Hare, S. C. B. Raper, K. Frieler, R. Knutti, D. J. Frame, M. R. Allen, *Nature* **2009**, 458, 1158-1162.
- [7] H. J. Smith, J. Fahrenkamp-Uppenbrink, R. Coontz, *Science* **2009**, 325, 1641.
- [8] G. Maggio, G. Cacciola, *Fuel* **2012**, 98, 111-123.
- [9] W. von Engelhardt, J. Goguel, M. Hubbert, J. Prentice, R. Price, R. Trümpy, *Environmental Geology* **1976**, 1, 193-206.
- [10] I. S. Nashawi, A. Malallah, M. Al-Bisharah, *Energy & Fuels* **2010**, 24, 1788-1800.
- [11] R. A. Kerr, *Science* **2011**, 331, 1510-1511.
- [12] J. Murray, D. King, *Nature* **2012**, 481, 433-435.
- [13] L. Hughes, J. Rudolph, *Current Opinion in Environmental Sustainability* **2011**, 3, 225-234.
- [14] D. Fantazzini, M. Höök, A. Angelantoni, *Energy Policy* **2011**, 39, 7865-7873.
- [15] Z. Jiang, T. Xiao, V. L. Kuznetsov, P. P. Edwards, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2010**, 368, 3343-3364.
- [16] I. Omae, *Coordination Chemistry Reviews* **2012**, 256, 1384-1405.
- [17] T. M. McDonald, W. R. Lee, J. A. Mason, B. M. Wiers, C. S. Hong, J. R. Long, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 7056-7065.
- [18] A. Heydari-Gorji, A. Sayari, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, 51, 6887-6894.
- [19] P. Markewitz, W. Kuckshinrichs, W. Leitner, J. Linssen, P. Zapp, R. Bongartz, A. Schreiber, T. E. Muller, *Energy & Environmental Science* **2012**, 5, 7281-7305.
- [20] M. Mikkelsen, M. Jorgensen, F. C. Krebs, *Energy & Environmental Science* **2010**, 3, 43-81.
- [21] K. Z. House, A. C. Baclig, M. Ranjan, E. A. van Nierop, J. Wilcox, H. J. Herzog, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2011**, 108, 20428-20433.
- [22] K. S. Lackner, S. Brennan, J. M. Matter, A.-H. A. Park, A. Wright, B. van der Zwaan, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2012**, 109, 13156-13162.
- [23] R. D. Schuiling, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2012**, 109, E1210.
- [24] T. Andrews, J. Gregory, P. Forster, M. Webb, *Surveys in Geophysics* **2012**, 33, 619-635.
- [25] R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **2008**, 319, 939-943.
- [26] S. Satyapal, T. Filburn, J. Trela, J. Strange, *Energy & Fuels* **2001**, 15, 250-255.
- [27] A. Goepfert, M. Czaun, R. B. May, G. K. S. Prakash, G. A. Olah, S. R. Narayanan, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, 20164-20167.
- [28] J. C. M. Pires, M. C. M. Alvim-Ferraz, F. G. Martins, M. Simões, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, 16, 3043-3053.
- [29] M. K. Lam, K. T. Lee, *Biotechnology Advances* **2012**, 30, 673-690.
- [30] Y. Li, M. Horsman, N. Wu, C. Q. Lan, N. Dubois-Calero, *Biotechnology Progress* **2008**, 24, 815-820.
- [31] S. N. Riduan, Y. Zhang, *Dalton Transactions* **2010**, 39, 3347-3357.
- [32] T. Sakakura, J.-C. Choi, H. Yasuda, *Chemical Reviews* **2007**, 107, 2365-2387.
- [33] I. Omae, *Catalysis Today* **2006**, 115, 33-52.

- [34] J.-M. Savéant, *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 2348-2378.
- [35] J. Schneider, H. Jia, J. T. Muckerman, E. Fujita, *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 2036-2051.
- [36] B. Kumar, M. Llorente, J. Froehlich, T. Dang, A. Sathrum, C. P. Kubiak, *Annual Review of Physical Chemistry* **2012**, *63*, 541-569.
- [37] W. Wang, S. Wang, X. Ma, J. Gong, *Chemical Society Reviews* **2011**, *40*, 3703-3727.
- [38] G. Centi, S. Perathoner, *Catalysis Today* **2009**, *148*, 191-205.
- [39] C. Federsel, R. Jackstell, M. Beller, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 6254-6257.
- [40] R. Tanaka, M. Yamashita, K. Nozaki, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 14168-14169.
- [41] G. Ménard, D. W. Stephan, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 8396-8399.
- [42] D. S. Laitar, P. Müller, J. P. Sadighi, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 17196-17197.
- [43] S. Bontemps, L. Vendier, S. Sabo-Etienne, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 1671-1674.
- [44] C. Kleeberg, M. S. Cheung, Z. Lin, T. B. Marder, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 19060-19063.
- [45] A. Schäfer, W. Saak, D. Haase, T. Müller, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 2981-2984.
- [46] C. A. Huff, M. S. Sanford, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 18122-18125.
- [47] C. Bruckmeier, M. W. Lehenmeier, R. Reithmeier, B. Rieger, J. Herranz, C. Kavakli, *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 5026-5037.
- [48] P. J. DeLaive, J. T. Lee, H. W. Sprintschnik, H. Abruna, T. J. Meyer, D. G. Whitten, *Journal of the American Chemical Society* **1977**, *99*, 7094-7097.
- [49] D. G. Whitten, *Accounts of Chemical Research* **1980**, *13*, 83-90.
- [50] P. J. DeLaive, T. K. Foreman, C. Giannotti, D. G. Whitten, *Journal of the American Chemical Society* **1980**, *102*, 5627-5631.
- [51] J. Agarwal, R. P. Johnson, G. Li, *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 2877-2881.
- [52] A. J. Morris, G. J. Meyer, E. Fujita, *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 1983-1994.
- [53] H. Takeda, K. Koike, H. Inoue, O. Ishitani, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 2023-2031.
- [54] J. Agarwal, E. Fujita, H. F. Schaefer, J. T. Muckerman, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 5180-5186.
- [55] J. Agarwal, B. C. Sanders, E. Fujita, H. F. Schaefer Iii, T. C. Harrop, J. T. Muckerman, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 6797-6799.
- [56] Y. Hayashi, S. Kita, B. S. Brunshwig, E. Fujita, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 11976-11987.
- [57] Y. Hori, *Vol. 42* (Eds.: C. G. Vayenas, R. E. White, M. E. Gamboa-Aldeco), Springer New York, **2008**, pp. 89-189.
- [58] C. Amatore, J. M. Saveant, *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 5021-5023.
- [59] M. Hammouche, D. Lexa, M. Momenteau, J. M. Saveant, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 8455-8466.
- [60] J. P. Collin, J. P. Sauvage, *Coordination Chemistry Reviews* **1989**, *93*, 245-268.
- [61] C. Finn, S. Schnittger, L. J. Yellowlees, J. B. Love, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 1392-1399.
- [62] R. Angamuthu, P. Byers, M. Lutz, A. L. Spek, E. Bouwman, *Science* **2010**, *327*, 313-315.

- [63] M.-N. Collomb-Dunand-Sauthier, A. Deronzier, R. Ziessel, *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 2961-2967.
- [64] S. Chardon-Noblat, A. Deronzier, F. Hartl, J. van Slageren, T. Mahabiersing, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, 613-617.
- [65] S. Chardon-Noblat, A. Deronzier, R. Ziessel, D. Zsoldos, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, *444*, 253-260.
- [66] S. Sato, T. Arai, T. Morikawa, K. Uemura, T. M. Suzuki, H. Tanaka, T. Kajino, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 15240-15243.
- [67] M. Beley, J. P. Collin, R. Ruppert, J. P. Sauvage, *Journal of the American Chemical Society* **1986**, *108*, 7461-7467.
- [68] J. D. Froehlich, C. P. Kubiak, *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 3932-3934.
- [69] J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1984**, 328-330.
- [70] B. P. Sullivan, C. M. Bolinger, D. Conrad, W. J. Vining, T. J. Meyer, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1985**, 1414-1416.
- [71] B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Organometallics* **1986**, *5*, 1500-1502.
- [72] B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1984**, 1244-1245.
- [73] F. P. A. Johnson, M. W. George, F. Hartl, J. J. Turner, *Organometallics* **1996**, *15*, 3374-3387.
- [74] B. D. Rossenaar, F. Hartl, D. J. Stufkens, *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 6194-6203.
- [75] G. J. Stor, F. Hartl, J. W. M. van Outersterp, D. J. Stufkens, *Organometallics* **1995**, *14*, 1115-1131.
- [76] S. Záliš, C. Consani, A. E. Nahhas, A. Cannizzo, M. Chergui, F. Hartl, A. Vlček Jr, *Inorganica Chimica Acta* **2011**, *374*, 578-585.
- [77] E. E. Benson, C. P. Kubiak, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 7374-7376.
- [78] B. Kumar, J. M. Smieja, A. F. Sasayama, C. P. Kubiak, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 272-274.
- [79] J. M. Smieja, E. E. Benson, B. Kumar, K. A. Grice, C. S. Seu, A. J. M. Miller, J. M. Mayer, C. P. Kubiak, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2012**.
- [80] J. M. Smieja, C. P. Kubiak, *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 9283-9289.
- [81] K.-Y. Wong, W.-H. Chung, C.-P. Lau, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, *453*, 161-169.
- [82] E. Fujita, J. T. Muckerman, *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 7636-7647.
- [83] K. Koike, H. Hori, M. Ishizuka, J. R. Westwell, K. Takeuchi, T. Ibusuki, K. Enjouji, H. Konno, K. Sakamoto, O. Ishitani, *Organometallics* **1997**, *16*, 5724-5729.
- [84] H. Tsubaki, A. Sugawara, H. Takeda, B. Gholamkhash, K. Koike, O. Ishitani, *Research on Chemical Intermediates* **2007**, *33*, 37-48.
- [85] B. Kumar, J. M. Smieja, C. P. Kubiak, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 14220-14223.
- [86] M. E. Dry, *Catalysis Today* **2002**, *71*, 227-241.
- [87] A. A. Adesina, *Applied Catalysis A: General* **1996**, *138*, 345-367.
- [88] A. C. J. Koeken, H. M. Torres Galvis, T. Davidian, M. Ruitenbeek, K. P. de Jong, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 7190-7193.
- [89] B. Reuben, H. Wittcoff, *Journal of Chemical Education* **1988**, *65*, 605.
- [90] G. J. Sunley, D. J. Watson, *Catalysis Today* **2000**, *58*, 293-307.
- [91] M. Grasemann, G. Laurenczy, *Energy & Environmental Science* **2012**, *5*, 8171-8181.
- [92] L. H. Staal, A. Oskam, K. Vrieze, *Journal of Organometallic Chemistry* **1979**, *170*, 235-245.

2 Chapitre 2

Complexes de Re(I) triscarbonyle

Introduction

Comme relaté dans le chapitre bibliographique les complexes de rhénium(I) tris-carbonyle de formule générale $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3\text{X}]$ (L = diimine bidentate, généralement dérivée de la 2,2'-bipyridine) catalysent la réduction du CO_2 en CO de manière efficace en milieu organique ou hydro-organique.

L'objectif initial de cette étude concernait la structuration électro-induite d'un métallocavitand (collaboration avec l'équipe du Pr. Javier de Mendoza de *l'Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ)* – Tarragona en Espagne), dont la structure consiste en un calix[4]arène fonctionnalisé par quatre complexes tris-carbonyle de Re(I). Cette étude nous a conduit à examiner de façon très détaillée les propriétés spectro-électrochimiques des complexes modèles simples $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3\text{X}]$. Les résultats obtenus nous ont permis d'apporter de nouvelles informations pour la compréhension du mécanisme de la réduction du CO_2 par ces complexes.

Dans ce chapitre nous ferons d'abord un bref rappel bibliographique d'une part sur la chimie des cavitands, ceci afin de poser le contexte de cette étude, et d'autre part sur les propriétés rédox des complexes tris-carbonyle de Re(I). Nous expliquerons ensuite les résultats que nous avons obtenu suite à l'étude des propriétés spectro-électrochimiques de ces complexes, en mettant en avant les résultats originaux que nous avons apportés par rapport aux résultats déjà décrits dans la littérature et ce que ceux-ci apportent à la compréhension du mécanisme de la catalyse de l'électro-réduction du dioxyde de carbone. Finalement nous montrerons comment ces résultats ont été appliqués à l'étude du métallocavitand.

I. Rappels bibliographiques

1. Chimie des cavitands

La chimie supramoléculaire est le domaine de la chimie s'intéressant aux systèmes construits grâce à des interactions non-covalentes (liaisons hydrogène ou de Van der Waals, π -stacking...). Dans ce contexte, la chimie dite « hôte-invité » s'intéresse aux molécules capables d'accueillir un composé invité en leur sein et aux complexes d'inclusion ainsi formés. Les domaines d'applications sont larges et concernent par exemple la reconnaissance, le transport et/ou la séquestration d'ions ou de petites molécules,^[1-2] ainsi que la catalyse,^[3] la synthèse chimique^[4] ou encore le développement de machines moléculaires.^[5-8]

Les molécules hôtes sont en général de simples macrocycles, comme les éthers couronnes ou des cavitands comme les cyclodextrines (Figure 2-1) ou les calixarènes (Figure 2-2). Les composés invités peuvent être n'importe quel ion ou molécule qui peut être stabilisé à l'intérieur du cavitant. Par exemple la 18-couronne-6 a une affinité particulière pour l'ion potassium et le calix[4]arène pour l'ion sodium. Les cyclodextrines, quant à elles, sont capables de former des complexes d'inclusion avec une large gamme de composés, notamment car elles possèdent une grande cavité. Il est facile de déduire de ce premier constat qu'il serait intéressant de développer des calixarènes avec une cavité plus profonde.^[9]

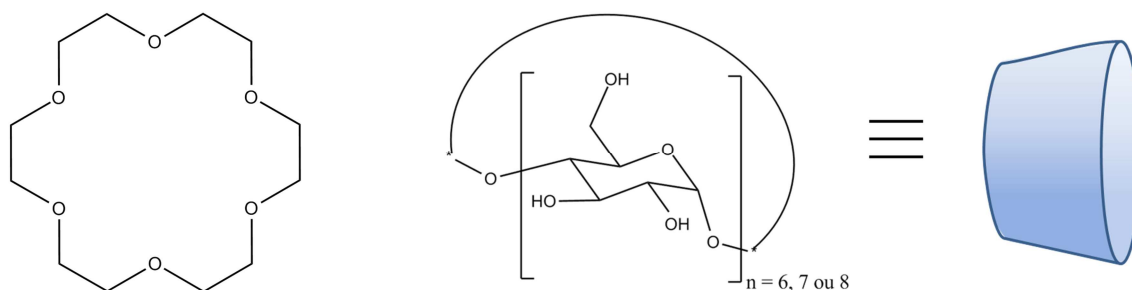


Figure 2-1 À gauche : Schéma de la 18-couronne-6. À droite : schéma de la cyclodextrine et de sa représentation schématique usuelle.

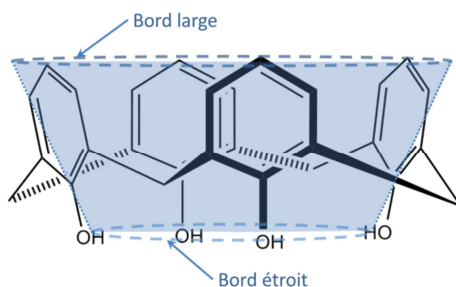


Figure 2-2 Schéma du calix[4]arène, dans sa conformation cône.

Or, modifier chimiquement un calixarène pose, outre des problèmes de synthèse, des problèmes de structure et de géométrie du cavitand. Si le calix[4]arène « simple », *i.e.* possédant uniquement des groupements phénol au niveau du bord étroit (Figure 2-2), existe presque exclusivement dans une conformation en forme de cône (fortement stabilisée par un réseau de liaisons hydrogène entre les groupements hydroxyles) il n'en est pas de même pour les calixarènes en règle général. En effet, s'ils sont fonctionnalisés au niveau du bord étroit, ils existent sous différentes conformations : cône partiel, 1,3-alterné ou 1,2-alterné (Figure 2-3). Un simple regard aux représentations des différentes conformations (Figure 2-2 et Figure 2-3) permet de comprendre que si le calixarène n'est pas en conformation cône alors il ne joue pas, ou beaucoup moins bien, son rôle de cavitand. Ce problème particulier du contrôle des conformations suite à la fonctionnalisation du bord étroit a été réglé par le développement de différentes méthodes de synthèses qui sont maintenant bien décrites.^[10] Par contre ces fonctionnalisations du bord étroit ne permettent généralement pas d'agrandir la taille de la cavité, il faut pour cela fonctionnaliser le bord large.

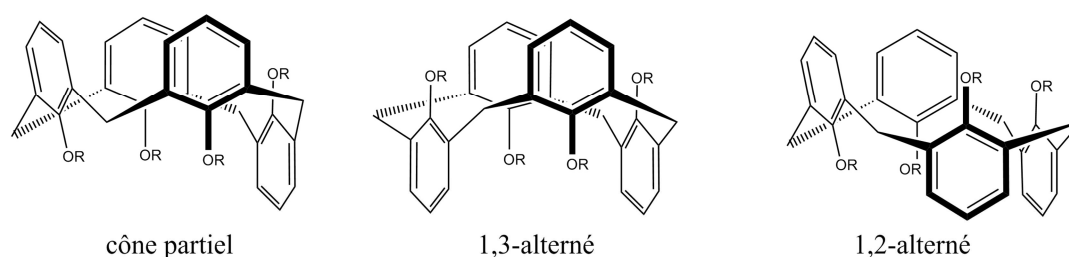


Figure 2-3 Différentes conformations des calix[4]arènes.

La fonctionnalisation du bord large pose, outre les problèmes de conformations décrits ci-dessus, des problèmes de structure. Si on souhaite obtenir une cavité plus profonde et des réactions d'inclusion efficaces et favorables, il faut réussir à fonctionnaliser le bord large de manière à obtenir un calixarène ayant globalement la forme d'un cavitand même en l'absence d'un composé-invité.^a En effet si l'accès à la cavité est rendu difficile, à cause par exemple d'un encombrement stérique, alors la réaction d'inclusion d'un composé invité sera moins efficace et moins favorable.

La stratégie adoptée par Mendoza *et al.*^[11] a consisté à rigidifier la structure d'un calixarène en utilisant des complexes de coordination tris-carbonyle de rhénium(I) (Figure 2-4). Ces complexes de Re(I) ont été choisis car ils sont connus pour être peu labiles et avoir une sphère de coordination parfaitement octaédrique, ainsi il existe des exemples de « boîtes moléculaires » carrées dont la structure est basée sur ces complexes.^[12] Ce type de métallocavitands, en plus

^a Les interactions entre un composé invité et une molécule hôte rendent plus rigide la structure de cette dernière (qu'elle soit un calixarène ou un autre type de cavitand) qui a alors un nombre très réduit de conformations possibles et donc une forme stable bien définie.

d'ouvrir la voie vers des « calixarènes élargis » (avec une cavité plus profonde), permet de combiner les propriétés du cavitand avec celles du complexe métallique. Beaucoup de complexes de coordination possèdent en effet des propriétés chimiques (e.g. catalyse), photophysiques (e.g. photoluminescence) et rédox (e.g. électrocatalyse, formation de liaisons métal-métal) intéressantes. Pour cette étude ce sont les propriétés rédox du système calix-Re qui nous ont intéressées.

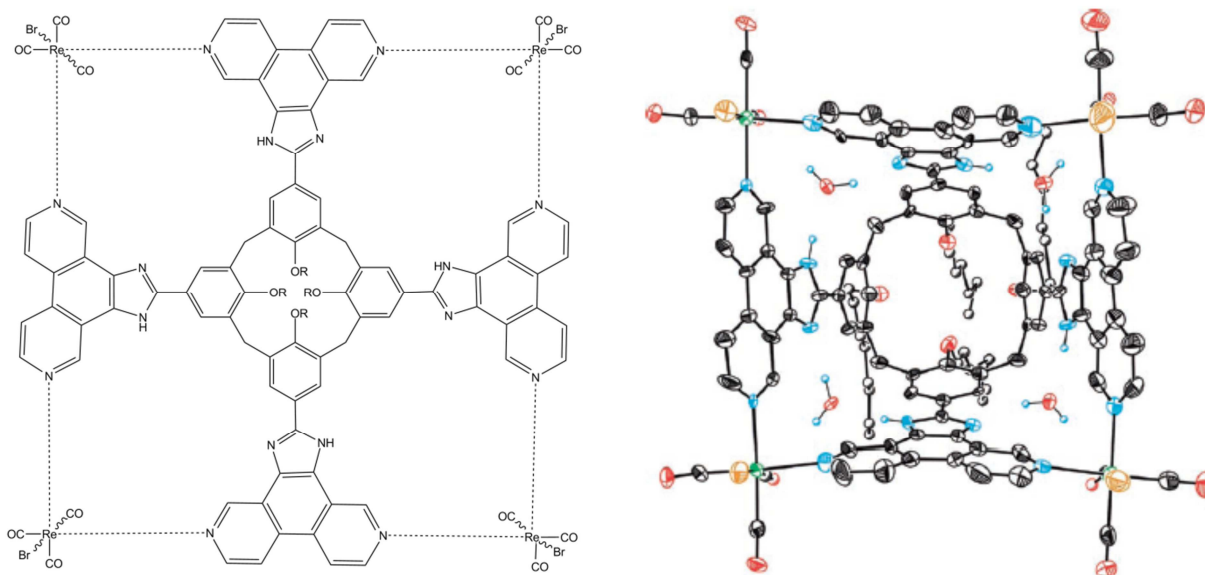


Figure 2-4 À gauche : représentation du calix[4]arène (R = C₈H₁₇). À droite : structure cristallographique de ce cavitand vue du dessus du bord large. Les atomes d'hydrogène et les molécules de solvant non représentatifs ne sont pas montrés pour plus de clarté. Ellipsoïdes à 50% de probabilité.

2. Propriétés rédox des complexes modèles diimine triscarbonyl de Re(I)

Les complexes du type [Re(L)(CO)₃X] (L = diimine) sont particulièrement connus pour être photoluminescents en solution à température ambiante,^[13-15] la durée de vie de leur état excité permet par exemple leur utilisation comme photosensibilisateur, mais aussi pour être des catalyseurs de la réduction du CO₂ (photo- ou électro-catalyse). Dans ce contexte leurs propriétés rédox ont été très étudiées et décrites depuis une trentaine d'années.^[16-28] Elles sont assez complexes et, bien que les auteurs soient globalement d'accord quant à la nature des principaux produits de réduction, ils se contredisent à propos par exemple de la nature et la stabilité des différents intermédiaires. Il faut par ailleurs noter que les complexes [Re(phen)(CO)₃X] (phen = 1,10-phenanthroline) qui nous intéressent particulièrement dans le cadre de cette étude avaient été quant à eux très peu étudiés, sans doute en raison de leur faible solubilité dans un grand nombre de solvant organique.

On distingue ainsi plusieurs séries d'études des propriétés rédox de ces complexes : (i) la très brève description en 1985, dans une communication, des propriétés électrochimiques par Meyer *et al.*^[16] ; (ii) l'études des propriétés spectro-électrochimiques UV-vis et IR en couche mince en

1995 et 1996 par Hartl *et al.*^[19, 24] ; (iii) l'étude par DFT et photolyse LASER en 2003 et 2004 par Fujita *et al.*^[18, 20] ; (iv) plus récemment (2011), l'étude par spectroélectrochimie UV-vis, par spectroscopie résolue en temps et par DFT des espèces monoréduites $[\text{Re}(\text{L}^-)(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (L = bpy ou phen), par Hartl *et al.*^[27]; (v) et finalement en 2012 les publications de Kubiak *et al.*^[21, 28] relatives à la compréhension du mécanisme de l'électrocatalyse de la réduction du CO_2 .

De toutes ces études il ressort que les complexes $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3\text{X}]$ (L = 2,2'-bipyridine ou 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine et X = Cl^- , Br^- , solvant) se réduisent à un potentiel E_1 pour former un complexe anionique contenant un radical anion L^- (éq. 1). Cette réduction étant réversible à l'échelle de temps de la VC ($v = 100 \text{ mV/s}$), il convient ensuite de faire un distinguo entre l'évolution de ce complexe mono-réduit $[\text{Re}(\text{L}^-)(\text{CO})_3\text{X}]^-$ sur cette échelle de temps et sur une durée plus longue (Schéma 2-1).

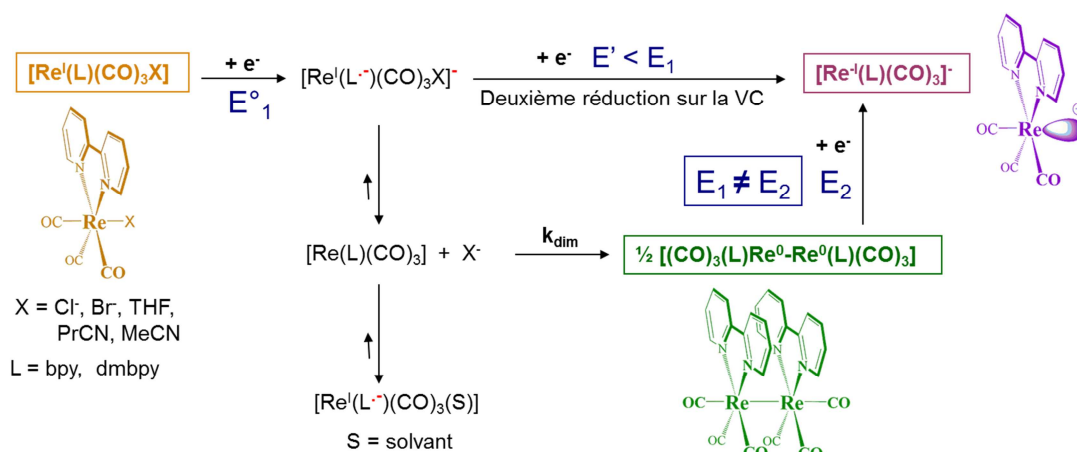
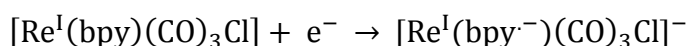
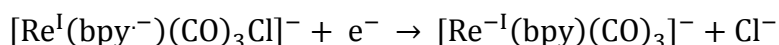


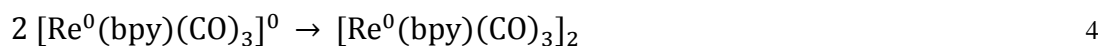
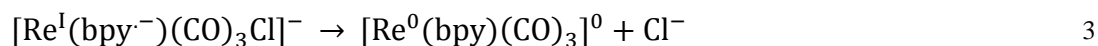
Schéma 2-1 Schéma des propriétés rédox des complexes $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{X}]$ établies d'après les résultats de la littérature.

À l'échelle de temps de la VC $[\text{Re}(\text{L}^-)(\text{CO})_3\text{X}]^-$ se réduit irréversiblement à un potentiel plus négatif noté ici E' ($E_1 - E' \approx 400 \text{ mV}$) pour former un complexe anionique pentacoordiné $[\text{Re}^{-\text{I}}(\text{L})(\text{CO})_3]^-$ (éq. 2).

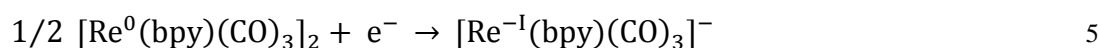


Sur une échelle de temps plus longue qu'un balayage de potentiels, $[\text{Re}(\text{L}^-)(\text{CO})_3\text{X}]^-$ évolue, *via* la décoordination du ligand X^- , pour former un complexe $\text{Re}(0)$ (éq. 3) qui réagit pour former un dimère à liaison $\text{Re}-\text{Re}$ (éq. 4). Ce dernier est peu soluble dans le THF ou MeCN, il est de

couleur verte et présente une bande d'absorption très caractéristique, large et intense à 800 nm^b environ. La réaction de dimérisation de l'espèce réduite est lente (pour L = bpy, $k_{\text{dim}} = 11 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).^[20] Il est intéressant de noter que ces dimères n'ont été que très rarement synthétisés et isolés, et encore plus rarement étudiés directement par électrochimie comme nous le verrons par la suite.



Le dimère $[(\text{CO})_3(\text{L})\text{Re}^0-\text{Re}^0(\text{L})(\text{CO})_3]$ est sensible à l'air, son oxydation conduit à la rupture de la liaison métal-métal.^c Il se réduit à un potentiel E_2 , significativement plus négatif que E_1 ($\Delta E \approx 250 \text{ mV}$), pour former un complexe pentacoordiné $[\text{Re}^{-\text{I}}(\text{L})(\text{CO})_3]^-$ (éq. 5) qui est instable en solution, est de couleur pourpre et possède une bande d'absorption UV-vis très intense entre 550 et 600 nm (selon la nature de L).



L'aspect de cette chimie rédox que nous avons mis en avant lors de cette thèse est la formation d'une liaison covalente Re-Re par application d'un potentiel électrochimique. Cette réactivité a ouvert de nouvelles perspectives vers la structuration de métallo-cavités.

3. Objets et buts de l'étude

Une collaboration avec l'équipe de J. de Mendoza, qui a réalisé la synthèse du métallo-cavité **[Re₄-Br]** (Figure 2-5), est à l'origine de cette étude. Ce dernier est un analogue au métallo-cavité précédemment synthétisé par cette même équipe (Figure 2-4)^[11] avec des 1,10-phénanthroline à la place des 3,8-phénanthrolines. Dans ce métallo-cavité les complexes de rhénium(I) ne sont pas bloqués dans la structure. En effet, la structure du métallo-cavité étudié (Figure 2-5) n'est pas contrainte, *i.e.* les mouvements des complexes de Re(I) sur le bords large sont relativement libres, tandis que le métallo-cavité décrit dans la littérature (Figure 2-4) a une structure rigide où les complexes de Re(I) sur le bords large sont bloqués de manière à

^b Les bandes d'absorption caractéristiques de $[\text{Re}(\text{dmbpy})(\text{CO})_3]_2$ dans le THF sont (λ_{max} , nm (ϵ , $\text{mM}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)) : 818 (17,6), 620 (5,6), 520 (7,2) et 480 (8,1).^[18] Y. Hayashi, S. Kita, B. S. Brunshwig, E. Fujita, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 11976-11987.

^c Les propriétés d'oxydation du dimère ont été très peu décrites. D'après Fujita *et al.* $[\text{Re}(\text{dmbpy})(\text{CO})_3]_2$ s'oxyde de manière irréversible à -0,4 V vs. Ag/Ag⁺ 10⁻²M. ^[20] E. Fujita, J. T. Muckerman, *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 7636-7647.

former un carré. Enfin les complexes de Re(I) du métallo-cavitand étudié ont une structure proche des complexes $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3\text{Br}]$ décrits dans la littérature, leurs propriétés devraient donc être comparables.

L'objectif de notre étude était d'évaluer la possibilité de modifier la structure de ce métallo-cavitand *via* la formation de liaisons Re-Re intramoléculaires par réduction électrochimique et, par extension, les possibilités de contrôler l'ouverture et la fermeture du cône sur le bord large par un stimulus électrochimique. En effet, s'il semble difficile de former une liaison Re-Re entre deux complexes voisins dans le cavitand, car il y a trop de contraintes dans cette direction, il semble possible de lier deux complexes face-à-face au sein du cavitand car ceux-ci sont suffisamment mobiles. Une telle structuration permettrait de contrôler la *fermeture* du bord large, par réduction, puis l'*ouverture*, par réoxydation, du cavitand et éventuellement de contrôler la capture et/ou la libération d'un composé invité, tel que par exemple le CO_2 , dans la cavité.

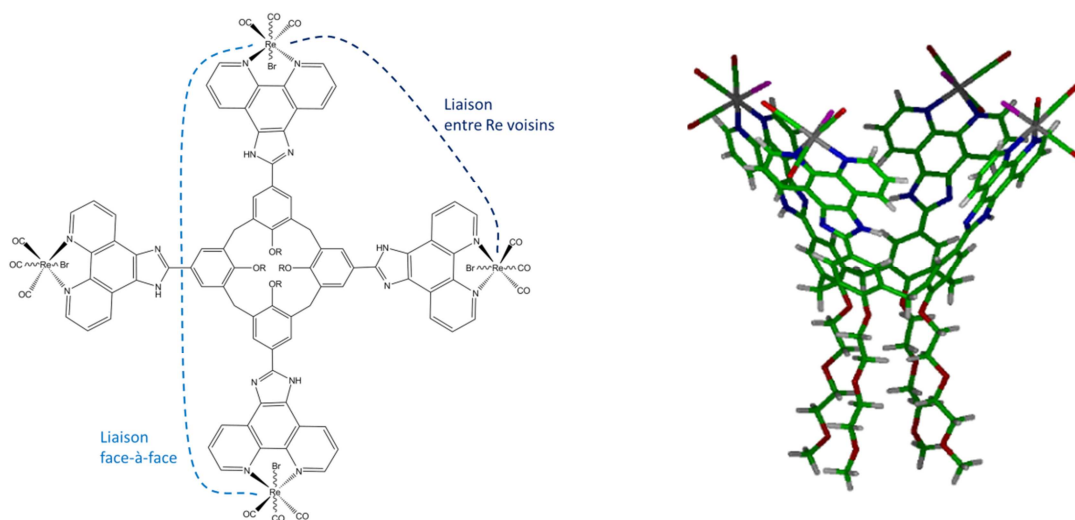


Figure 2-5 Schéma et structure modélisée du métallo-cavitand $[\text{Re}_4\text{-Br}]$.

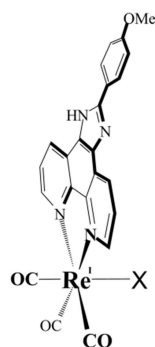


Figure 2-6 Formule de $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{X}]$.

Lors de cette étude la principale difficulté rencontrée a été liée à la complexité des propriétés rédox des complexes $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3\text{X}]$ et de ce fait à la non-compréhension immédiate des propriétés spectro-électrochimiques du métallo-cavitand $[\text{Re}_4\text{-Br}]$. Ceci nous a conduit à étudier en détails les propriétés spectro-électrochimiques de complexes monomères modèles du type $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Br}]$, et $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3(\text{MeCN})]^+$ (notés respectivement **Re-phen-Br** et **Re-phen-MeCN**), du dimère associé (notés **Dim-Re-phen**), ainsi que

d'un complexe modèle plus proche de la structure des complexes dans le métallo-cavitand (Figure 2-6). Celui-ci possède un ligand phénanthroline substitué par un groupement imidazole, synthétisé par Mendoza *et al.* Ce dernier étant très insoluble quel que soit le solvant utilisé, l'étude a été focalisée sur les complexes possédant une phénanthroline simple non substituée.

II. Étude des propriétés rédox des complexes modèles

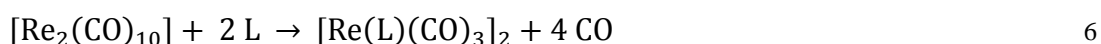
Très rapidement, lors de l'analyse des résultats en vue de l'interprétation des propriétés rédox du métallo-cavitand [Re₄] nous avons fait le constat que, d'une part, les propriétés électrochimiques des complexes [Re(L)(CO)₃X] avaient été peu décrites dans les cas particuliers où L est une phénanthroline ou l'un de ses dérivés et que, d'autre part, les dimères [Re(L)(CO)₃]₂ (L = phen, bpy et dérivés) avaient rarement été synthétisés, isolés et étudiés par électrochimie.

En effet, Meyer *et al.*^[16] ont décrit très succinctement une méthode de synthèse de [Re(bpy)(CO)₃]₂ à partir de [Re₂(CO)₁₀] mais n'ont pas donné de détails pour interpréter les propriétés rédox. Quant à Fujita *et al.*^[18, 20] ils ont décrit uniquement la synthèse des mêmes dimères par réduction chimique à l'amalgame de sodium des complexes [Re(L)(CO)₃Cl] et les analyses élémentaires des dimères ainsi obtenus ont montré qu'ils étaient loin d'être purs. Enfin très récemment, en 2012 donc postérieurement à la réalisation de cette étude, Kubiak *et al.*^[28] ont décrit la synthèse de [Re(bpy)(CO)₃]₂ (structure cristallographique résolue) par réduction au graphite de potassium (KC₈) de [Re(bpy)(CO)₃Br], et ont exposé très succinctement les propriétés rédox de ce dimère (une VC est montrée dans les informations supplémentaires de l'article). Après ce constat il nous a paru indispensable de synthétiser et d'isoler le dimère [Re(phen)(CO)₃]₂ afin d'en caractériser en détails les propriétés rédox. Nous présenterons dans un premier temps la synthèse et l'étude par spectro-électrochimie du dimère [Re(phen)(CO)₃]₂. Dans un second temps les propriétés rédox de ce dernier seront comparées à celles des complexes [Re(L)(CO)₃Br] et [Re(L)(CO)₃(MeCN)]⁺ (L = phen et phenIm – une phénanthroline modifiée par un groupement imidazole cf. Figure 2-6). Cette étude a permis de mettre en lumière certains points clés du mécanisme de la réduction du dioxyde de carbone par ces complexes de Re.

1. Dimères [Re(L)(CO)₃]₂ (L = bpy, dmbpy ou phen)

a) Synthèse

Les dimères [Re(L)(CO)₃]₂ ont été synthétisés à partir de [Re₂(CO)₁₀] en modifiant la méthode décrite par Meyer *et al.* (éq. 6).^[16]



En suivant strictement le protocole de Meyer *et al.*, *i.e.* en laissant réagir [Re₂(CO)₁₀] et plusieurs équivalents du ligand L (L = bpy, dmbpy ou phen) dans le xylène à reflux (140°C) sous argon durant plusieurs jours, seul le composé bimétallique monosubstitué [Re₂(phen)(CO)₈] (structure cristallographique résolue ; Figure 2-7) a été obtenu. Il faut souligner que des

composés dimétalliques octacarbonyle de ce type, synthétisés à partir de $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3\text{X}]$ ($\text{X} =$ halogénure) et $[\text{Re}(\text{CO})_5]^-$, avait été décrits par Oskam *et al.*^[29]

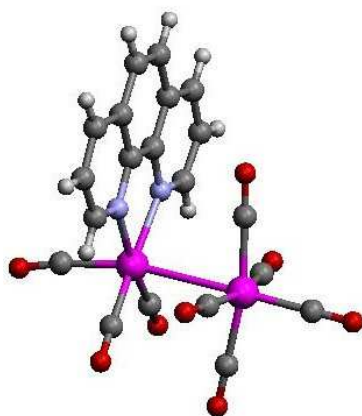


Figure 2-7 Structure cristallographique de $[\text{Re}_2(\text{phen})(\text{CO})_8]$.

En utilisant des conditions plus drastiques, à $\approx 250^\circ\text{C}$ sous argon et en utilisant le ligand fondu comme solvant, nous avons obtenu les dimères $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3]_2$ (détails en partie expérimentale).

b) Propriétés électrochimiques

Le dimère **Dim-Re-phen** présente des propriétés d'absorption UV-vis, fortement dépendante du solvant utilisé (Figure 2-8), en accord avec ce qui avait été décrit pour $[\text{Re}(\text{dmbpy})(\text{CO})_3]_2$ ^[18] ou $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3]_2$.^[19-20] Les bandes observées aux plus basses énergies correspondent à des transitions électroniques du type $\text{MM}'\text{LL}'\text{CT}$ (transfert de charges de la liaison métal-métal vers les ligands).^[20] Il est intéressant de constater que le solvant influence non seulement les longueurs d'onde du maximum d'absorption, tels que classiquement observé pour des bandes à transfert de charge, mais aussi l'intensité relative et absolue de ces bandes. Ce dernier effet peut être expliqué par la présence de différents conformères du dimère selon le solvant. Ces différents conformères sont plus ou moins stables dans les différents milieux et présentent des propriétés d'absorption différentes (cf. l'étude théorique réalisée sur les dimères de manganèse paragraphe C-II-3-d).

Du fait de sa faible solubilité dans MeCN les propriétés électrochimiques du dimère ont été étudiées principalement dans PrCN. Dans le domaine cathodique, le dimère du complexe phénanthroline présente plusieurs réductions. Il se réduit une première fois réversiblement à un électron par dimère à $E_{1/2} = -1,64 \text{ V}$ ($\Delta E_p = 80 \text{ mV}$; Figure 2-8 ; éq. 7). Cette réversibilité montre que le dimère monoréduit est stable à l'échelle de temps de la VC (quelques secondes) ce qui est en accord avec la très récente publication où la VC du dimère $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3]_2$ et la structure cristallographique du dimère mono-réduit $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3]_2^-$, obtenue par réduction chimique de $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$, sont données par Kubiak *et al.*^[28] Le système réversible peu intense observé à un potentiel plus négatif ($E_{1/2} = -1,76 \text{ V}$, $\Delta E_p = 80 \text{ mV}$; Figure 2-8) correspond à la réduction

du composé bimétallique $[\text{Re}_2(\text{phen})(\text{CO})_8]$ ne contenant qu'une seule phen présent en tant qu'impureté dans l'échantillon. Cette attribution a été confirmée lors de l'étude d'un échantillon pur de $[\text{Re}_2(\text{phen})(\text{CO})_8]$. Une deuxième réduction monoélectronique et irréversible est observée ($E_{\text{pc}} = -2,12 \text{ V}$; Figure 2-8). Celle-ci correspond à la réduction du dimère mono-réduit (éq. 8), associée à une rupture rapide de la liaison Re-Re (éq. 9).

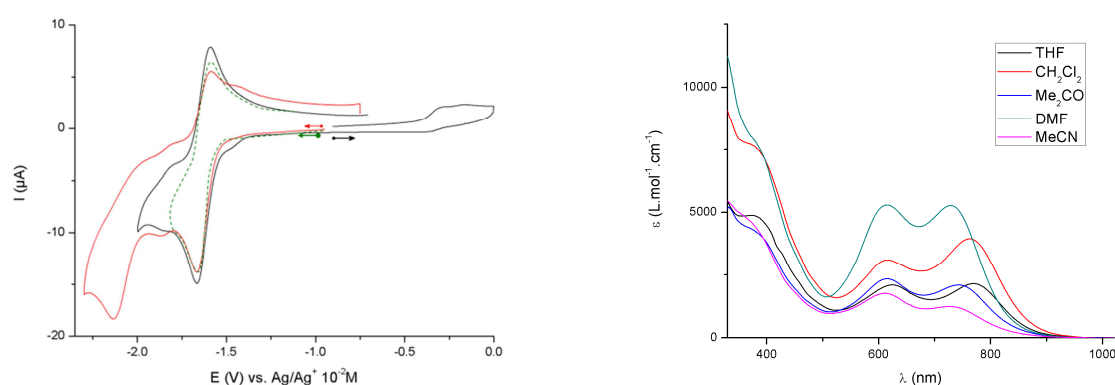
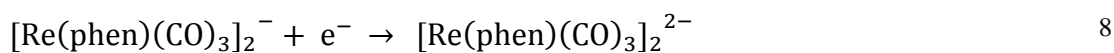
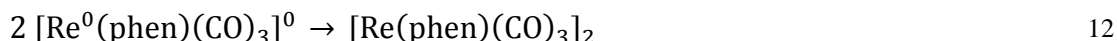
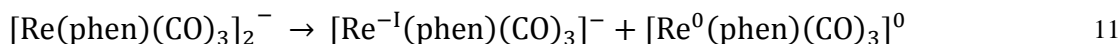


Figure 2-8 À gauche : VC de **Dim-Re-phen** 0,5 mM dans PrCN + 0,1 M TBAP ; $v = 100 \text{ mV/s}$; CV (diam. 3 mm). Balayage initial en oxydation (noir) ou en réduction (rouge). À droite : Spectre d'absorption UV-vis de **Dim-Re-phen** dans différents solvants.

Une réduction exhaustive de la solution de **Dim-Re-phen** au potentiel de la première réduction conduit, sur une échelle de temps de quelques dizaines de minutes, à la formation d'un complexe monomère Re(-I) penta-coordonné $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^-$ (éq. 10), après consommation d'un électron par Re. Les propriétés d'absorption UV-vis de ce complexe anionique (bande intense à $\lambda_{\text{max}} = 575 \text{ nm}$) sont en accord avec celles publiées pour $[\text{Re}(\text{dmbpy})(\text{CO})_3]^-$,^[18] $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3]^-$ ^[19-20] et $[\text{Re}(\text{tBu-bpy})(\text{CO})_3]^-$.^[21] Ceci démontre que le dimère monoréduit réagit lentement pour former, via la rupture de la liaison métal-métal, les complexes pentacoordinés de Re(-I) et de Re(0) (éq. 11). Le monomère Re(0) dimérise (éq. 12) et le dimère ainsi généré est réduit à nouveau au potentiel appliqué (éq. 7) et ainsi de suite. Le complexe monomère Re(-I) est peu stable dans les conditions utilisée et évolue rapidement vers des composés non analysés. Celui-ci n'a donc pas pu être analysé par VC.





Dim-Re-phen s'oxyde irréversiblement (Figure 2-8). Cette oxydation est peu intense et mal définie. Toutefois une oxydation exhaustive conduit à la formation de $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3(\text{S})]^+$, suite à la rupture de la liaison métal-métal, après libération d'un électron par Re comme cela a été confirmé par comparaison de la VC après oxydation exhaustive avec celle de $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3(\text{S})]^+$ synthétisé par ailleurs (Figure 2-9). La réduction de $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3(\text{S})]^+$ est déjà visible au balayage retour sur la VC du complexe dimère avant oxydation exhaustive ($E_{\text{pc}} = -1,50$ V en Figure 2-8).

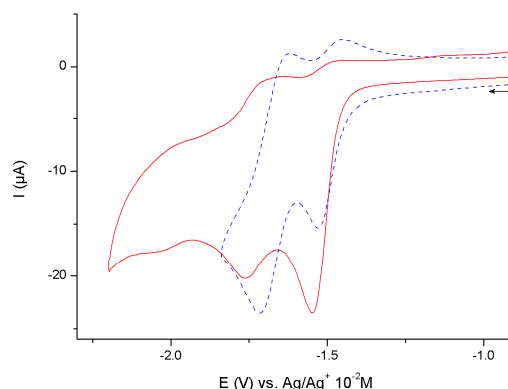
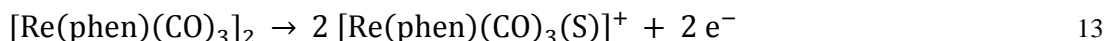
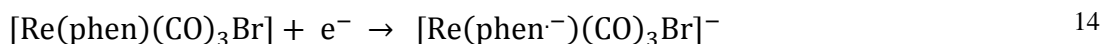


Figure 2-9 VC d'une solution de **Dim-Re-phen** 0,5 mM après oxydation exhaustive (tirets bleus) dans PrCN + 0,1 M TBAP et de **Re-phen-MeCN** 1 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP ; $v = 100$ mV/s ; CV (diam. 3 mm).

2. $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3\text{Br}]$ et $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3(\text{S})]^+$

Re-phen-Br étant très peu soluble dans MeCN a de ce fait été étudié dans PrCN + 0,1 M TBAP. Ce complexe se réduit réversiblement à un électron à $E_{1/2} = -1,61$ V ($\Delta E_p = 60$ mV ; Figure 2-10, éq. 14). Cette réduction est suivie d'une deuxième réduction monoélectronique irréversible à $E_{\text{pc}} = -2,04$ V, formellement centrée sur le ligand, qui conduit à la formation de $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^-$ après décoordination du bromure (éq. 15). Elle se situe à un potentiel significativement différent de celui de la deuxième réduction de **Dim-Re-phen** ($\Delta E_{\text{pc}} \approx 80$ mV ; Figure 2-10).



La réduction exhaustive de **Re-phen-Br** au potentiel de la première réduction ($E_{app} = -1,65V$) conduit, après consommation de deux électrons, à la formation de $[Re^{-I}(phen)(CO)_3]^-$, qui est aussi le produit de réduction du dimère comme l'indique les spectres d'absorption des produits de réduction respectifs (Figure 2-11). La formation du dimère résulte de la décoordination du bromure sur l'espèce $[Re(phen^{\cdot-})(CO)_3Br]^-$, formée selon l'équation 14, pour donner l'espèce $[Re^0(phen)(CO)_3]^0$ qui dimérise (éq. 12). Ce résultat est malgré tout surprenant compte tenu que la réaction de décoordination de $[Re(phen^{\cdot-})(CO)_3Br]^-$ n'est pas détectée sur le voltammogramme (absence d'un signal à $-1,72 V$) contrairement au cas du complexe $[Re(phen)(CO)_3(MeCN)]^0$ où l'espèce $[Re^0(phen)(CO)_3]^0$ est clairement détectée sur la VC (voir plus loin). **Re-phen-Br** et **Dim-Re-phen** se réduisent quasiment au même potentiel ($\Delta E_{1/2} = 30 mV$), ainsi, contrairement à ce qui a été décrit dans la littérature il n'est pas possible d'obtenir le dimère par réduction exhaustive de **Re-phen-Br** (éq. 4) car ce dernier sera réduit au potentiel appliqué au fur et à mesure de sa formation.

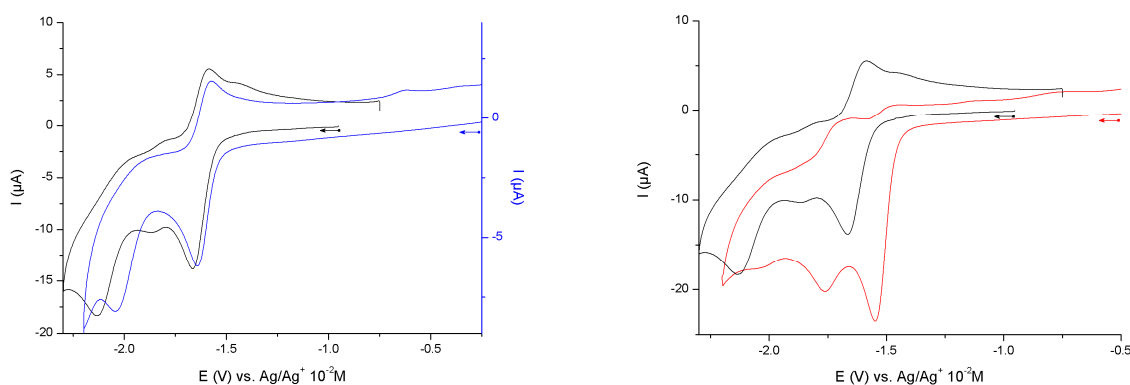


Figure 2-10 À gauche : VC de **Re-phen-Br** (bleu) et de **Dim-Re-phen** 0,5 mM (noir) dans PrCN + 0,1 M TBAP ; $v = 100 mV/s$; CV (diam. 3 mm). (**Re-phen-Br** est peu soluble, $\approx 0,2 mM$ d'où les faibles courants mesurés).

À droite : VC de **Re-phen-MeCN** 1mM dans MeCN + 0,1 M TBAP (rouge) et de **Dim-Re-phen** 0,5 mM dans PrCN + 0,1 M TBAP (noir) ; $v = 100 mV/s$; CV (diam. 3 mm).

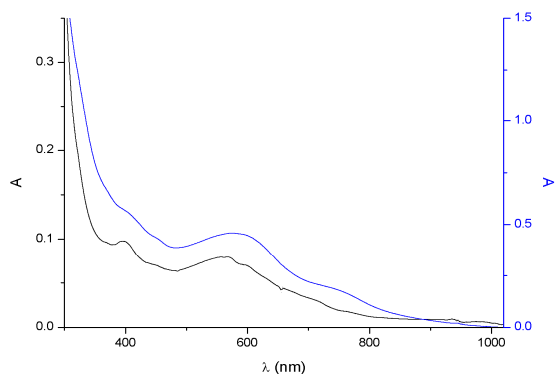
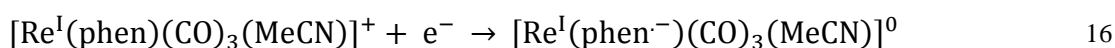
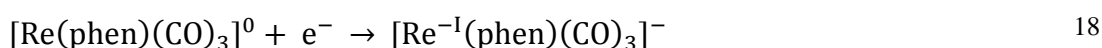
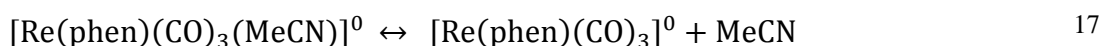


Figure 2-11 Spectre d'absorption UV-vis des solution obtenues après réduction exhaustive à $E_{app} = -1,70 V$ de **Re-phen-Br** 1mM dans MeCN + 0,1 M TBAP (noir) ; après réduction exhaustive à $E_{app} = -1,70 V$ d'une solution de **Dim-Re-phen** 0,5 mM dans PrCN + 0,1 M TBAP.

Quant à **Re-phen-MeCN**, il se réduit à $E_{pc} = -1,54$ V dans MeCN (Figure 2-10 ; éq. 16).

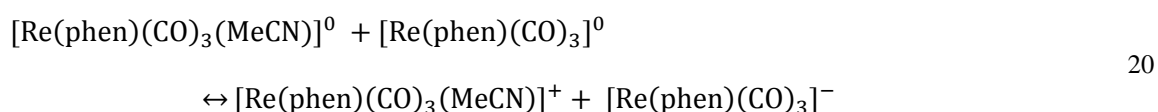


Sur la VC cette réduction est suivie d'une deuxième réduction quasi-réversible à $E_{1/2} = -1,72$ V ($\Delta E_p = 80$ mV ; Figure 2-10). Celle-ci se situe à un potentiel peu négatif en comparaison des potentiels de deuxième réduction de **Re-phen-Br**. Cette réduction pourrait correspondre à la réduction du complexe réduit pentacoordiné $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^0$ où l'acétonitrile n'est pas coordonné (éqs. 17 et 18). La réduction de faible intensité observée à $E_{pc} \approx -2,0$ V correspondrait alors à la réduction de $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3(\text{MeCN})]^0$ encore présent en solution. La réduction du dimère n'est pas observée sur la VC car la formation de celui-ci est trop lente.



La réduction exhaustive de **Re-phen-MeCN** à $E_{app} = -1,56$ V conduit, après consommation d'un électron, à la formation du complexe réduit $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^0$ (Figure 2-12). Au cours de l'électrolyse la formation du dimère est lente, celui-ci est très peu soluble et il précipite. Une faible quantité de dimère en solution est observée par VC (inflexion du pic de première réduction en Figure 2-12-bleu). La VC de la solution après électrolyse confirme la formation du complexe monoréduit $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^0$ dont le spectre UV-vis correspond à celui précédemment attribué à $[\text{Re}(\text{phen}^-)(\text{CO})_3\text{Cl}]^-$ par Hartl *et al.*^[27] Il faut noter que $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^0$ est en équilibre en solution avec $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3(\text{MeCN})]^0$ comme le montre la réduction peu intense observée à $E_{pc} \approx -2,0$ V sur la solution après électrolyse (Figure 2-12). Ces deux espèces peuvent en effet cohabiter comme le confirme les valeurs de la constante de dismutation ($K_{dism} = 2.10^{-4}$; éq. 19) de $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]^0$ avec $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3(\text{MeCN})]^0$ (éq. 20). Il faut noter que cet équilibre de dismutation n'est pas négligeable dans le cas des complexes bromo ($K_{dism} = 1,6.10^{-2}$).

$$\log(K_{dism}) = \frac{[E^\circ_{(\text{Re}(0)|\text{Re}(-\text{I}))} - E^\circ_{(\text{Re}(\text{I})|\text{Re}(0))}]}{0,06} \quad 19$$



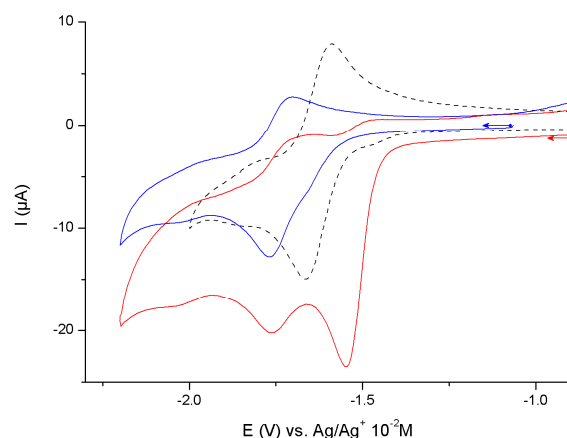


Figure 2-12 VC de **Dim-Re-phen** 0,5 mM dans PrCN + 0,1 M TBAP (tirets noir), de **Re-phen-MeCN** 1mM dans MeCN + 0,1 M TBAP (rouge) et de la solution obtenue après réduction exhaustive à $E_{app} = -1,56$ V de **Re-phen-MeCN** 1mM dans MeCN + 0,1 M TBAP (bleus) ; $v = 100$ mV/s ; CV (diam. 3 mm).

Une étude équivalente, mais moins détaillée, a été menée avec les complexes équivalents phenIm et dmbpy (4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine). Elle appuie les résultats obtenus avec les complexes phen dont nous venons de décrire les propriétés rédox. En particulier, de la même manière que pour **Re-phen-Br**, la réduction exhaustive de **Re-dmbpy-Cl** ($[\text{Re}(\text{dmbpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$) ; première réduction à $E_{1/2} = -1,83$ V, $\Delta E_p = 60$ mV) et **Re-phenIm-Br** (première réduction à $E_{pc} = -1,65$ V, deuxième sur la VC à $E_{pc2} = -1,94$ V) conduit à la formation du complexe biréduit $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3]^-$. **Re-phenIm-PrCN** se réduit à l'échelle de temps de la VC à $E_{pc1} = -1,45$ V et $E_{pc2} = -1,65$ V. Une réduction exhaustive à $E_{app} = -1,45$ V conduit, de la même manière que pour **Re-phen-PrCN**, à la formation de $[\text{Re}(\text{phenIm})(\text{CO})_3]^0$.

Le dimère $[\text{Re}(\text{dmbpy})(\text{CO})_3]_2$ se réduit à un potentiel moins négatif ($E_{1/2} = -1,66$ V, $\Delta E_p = 100$ mV) que **Re-dmbpy-Cl**. Une étude préliminaire au niveau analytique, méritant d'être reproduite, semble montrer que le dimère $[\text{Re}(\text{dmbpy})(\text{CO})_3]_2$ est actif vis-à-vis de l'électrocatalyse de la réduction du CO_2 . Un courant catalytique est en effet observé au niveau de sa première réduction lors de VC sous atmosphère de CO_2 , l'effet étant amplifié par l'ajout d'eau dans le milieu.

Pour résumer ces résultats montrent que les dimères à liaison Re-Re ($[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3]_2$) peuvent être obtenu uniquement par réduction exhaustive des complexes $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3(\text{S})]^+$ correspondants (S = solvant), tandis que la réduction exhaustive des complexes $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3\text{X}]$ (X = halogénure) conduit à la formation du complexe bis-réduit $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3]^-$ (Schéma 2-2). D'autre part la réactivité et les propriétés rédox des différents intermédiaires, en particuliers du monomère pentacoordiné de Re(0) $[\text{Re}^0(\text{L})(\text{CO})_3]^0$, sont mieux comprises.

Concernant l'étude du métallo-cavité ces résultats démontrent que l'objectif visé, *i.e.* former des liaisons Re-Re au sein de cette structure, ne peut être atteint que suite à la réduction d'un

métallocavitand où les complexes de Re sont du type $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3(\text{S})]^+$. Le métallocavitand $[\text{Re}_4\text{Br}]$ a donc été modifié en ce sens.

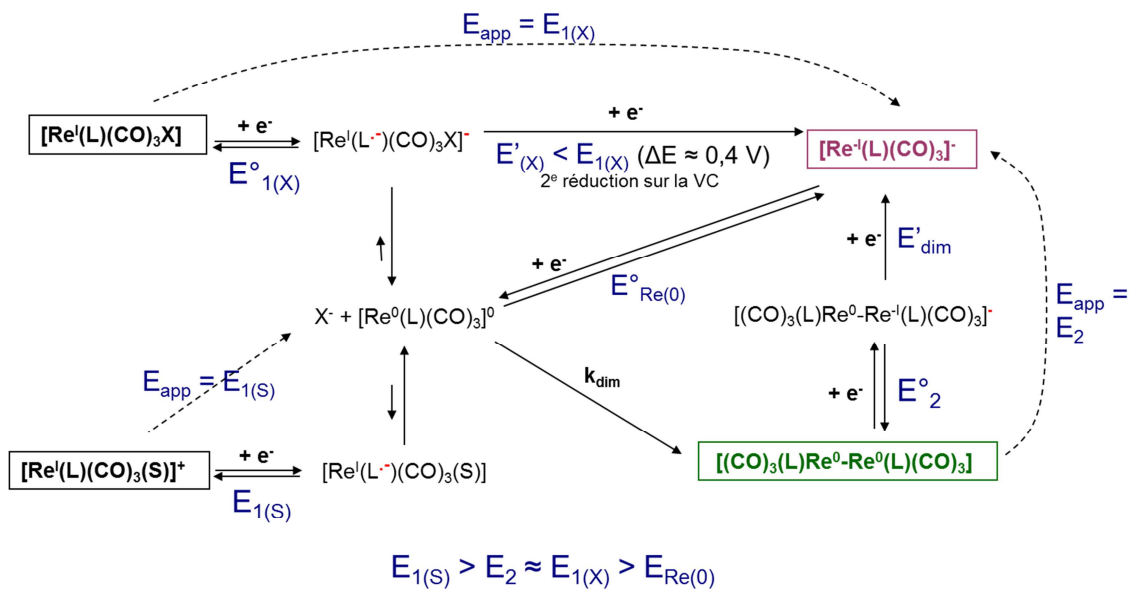


Schéma 2-2 Schéma des propriétés rédox des complexes $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3\text{X}]$ établies d'après nos résultats.

III. Étude du métallocavitand

Les quantités de métallocavitand [**Re₄-Br**] disponibles étant très réduites, la substitution du ligand bromure par une molécule de solvant pour former [**Re₄-PrCN**] (Figure 2-13) a été réalisée *in situ* dans la solution d'électrolyte, afin de minimiser les pertes, par précipitation d'AgBr par un sel d'argent. L'excès d'Ag⁺ a été retiré par électrodéposition d'Ag sur mousse de carbone à E_{app} = -0,5 V. La complétion de la réaction de substitution a été vérifiée par électrochimie, spectroscopie UV-vis et en mesurant la coulométrie lors de l'électrodéposition de l'excès d'argent.

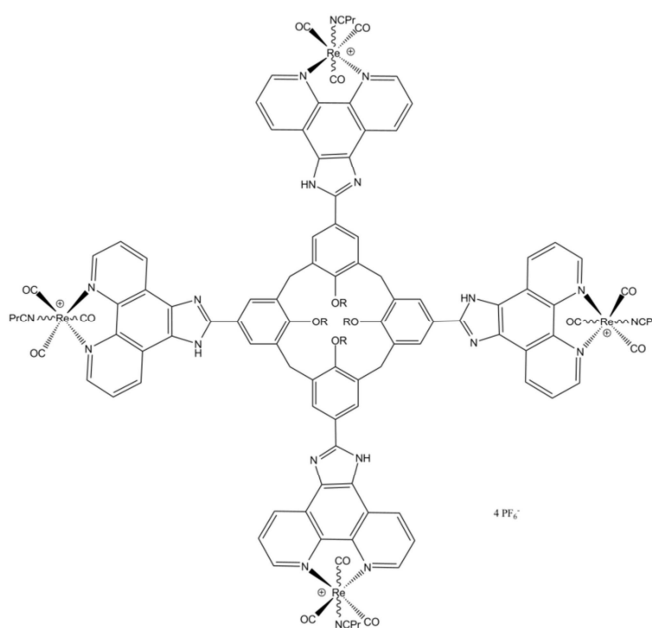


Figure 2-13 Schéma du métallocavitand modifié [**Re₄-PrCN**]

Les changements des propriétés électrochimiques observés entre [**Re₄-Br**] et [**Re₄-PrCN**] sont du même ordre que ceux observés entre **Re-phen-Br** et **Re-phen-MeCN**. Ainsi [**Re₄-Br**] se réduit irréversiblement à E_{pc} = -1,65 V et [**Re₄-PrCN**] se réduit irréversiblement une première fois à E_{pc} = -1,54 V puis une seconde fois à E_{pc} = -1,71 V (Figure 2-15). Il est à noter que les quatre complexes de Re du métallocavitand sont réduits au même potentiel (au vu de l'intensité de pic les réductions observées sont à 4 électrons par métallocavitand), ces quatre réductions sont donc indépendantes. Au balayage retour un pic d'oxydation à E_{pa} = -0,42 V est observé (Figure 2-15). Celui-ci peut être attribué, par comparaison avec **Dim-Re-phen**, à un composé à liaison Re-Re.

Le produit issu de la réduction de [**Re₄-PrCN**] se dépose à la surface de l'électrode, soit suite à des balayages successifs de potentiels soit à potentiel imposé. Ce dépôt a été étudié par VC, par transfert de l'électrode modifiée dans une solution d'électrolyte ne contenant pas le complexe, et par spectroscopie d'absorption UV-vis, par dépôt sur surface ITO-quartz (la surface d'ITO –

Indium Tin Oxide – étant une surface conductrice et optiquement transparente ; Figure 2-14). Des dépôts peuvent aussi être obtenus à partir de **[Re₄-Br]** (Figure 2-14) mais de manière peu reproductible et les films obtenus sur la surface de l'électrode de travail ont des propriétés électrochimiques peu reproductibles.

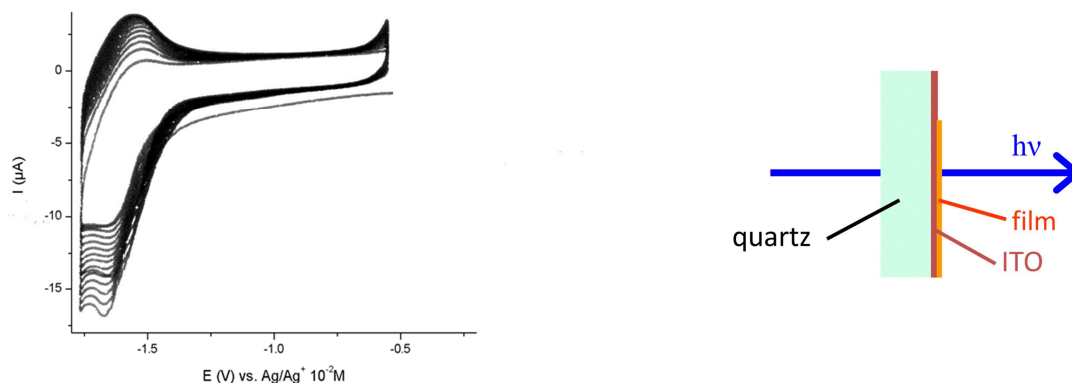


Figure 2-14 À gauche : VC's de **[Re₄-Br]** \approx 0,3 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP ; $v = 100$ mV/s ; CV (diam. 3 mm). Balayages de potentiels entre -0,5 V et -1,7 V.
À droite : Schéma d'une surface ITO-quartz.

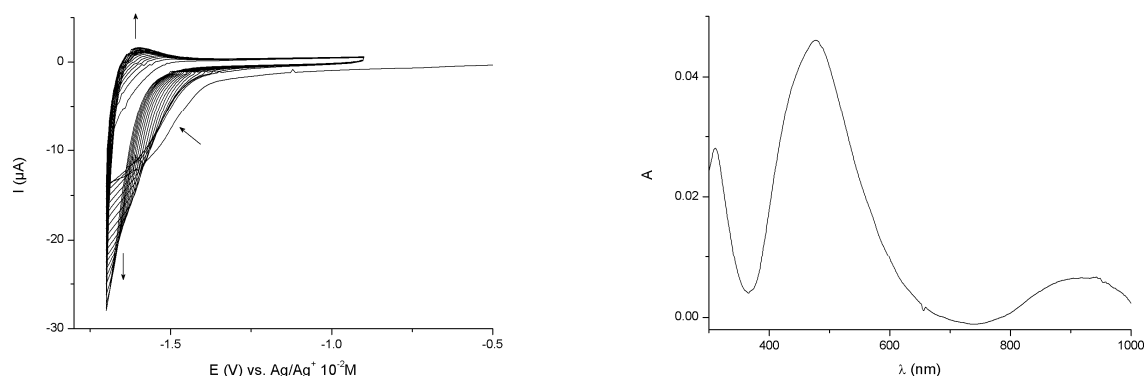


Figure 2-15 À gauche : VC's de **[Re₄-MeCN]** 0,25 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP ; $v = 100$ mV/s ; CV (diam. 3 mm). Balayages de potentiel successifs entre -1,7 V et -0,8 V.
À droite : spectre d'absorption UV-vis du dépôt sur surface quartz-ITO obtenu à potentiel appliqué ($E_{app} = -1,55$ V ; $Q = 30$ mC). Spectre de référence réalisé sur quartz-ITO nu.

Ainsi en VC on observe une première réduction irréversible peu intense à $E_{pc} \approx -1,20$ V, pouvant être attribué à la réduction des protons des groupements imidazole ou à un pré-pic dû à la résistivité du film, puis une réduction irréversible plus intense à $E_{pc} = -1,65$ V, pouvant être attribuée par comparaison avec **Dim-Re-phen** à la réduction d'un composé à liaison Re-Re (Figure 2-16-bleu). Le dépôt est peu stable et se dégrade suite à un balayage de potentiel dans le domaine anodique, ceci est là-aussi en accord avec la formation d'un composé à liaisons Re-Re. Les spectres d'absorption UV-vis du dépôt présentent des bandes d'absorption à 900 nm et à 475 nm (Figure 2-15). Ces spectres, en particuliers pour leur bande à 900 nm, peuvent être rapprochés de ceux des dimères à liaison Re-Re.

Les propriétés de ces films de métallocavitands vis-à-vis de la réduction du CO_2 ont été caractérisées par VC. En effet il est intéressant d'étudier l'effet que pourrait avoir la structure particulière de ce type de composé, éventuellement prompt à « capturer » le CO_2 au sein de la cavité. Ainsi la comparaison des VCs du film sous Ar et sous CO_2 dans une solution de MeCN + 0,1 M TBAP montre un courant de pic plus important sous CO_2 , ce qui est caractéristique d'un effet catalytique. Toutefois ce courant catalytique est relativement faible en comparaison de ce qui peut être observé d'une manière générale soit avec les complexes $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3\text{X}]$ en solution^[16, 30] soit avec les films de polymères à liaisons métal-métal type $[\text{Ru}(\text{L})(\text{CO})_2]_n$ ^[31]. Il n'y a donc pas d'effet positif ou favorable induit par la structure de type cavitand. Toutefois il est intéressant de constater que la présence d'eau, comme source de protons, dans le milieu ne modifie en rien l'effet catalytique contrairement à ce qui est observé pour les complexes de Re(I) en solution^[32] ou les films de polymères Ru-Ru^[33]. Ceci pourrait être un argument en faveur du fait qu'avec ces systèmes le mécanisme de réduction du CO_2 pourrait être différent, à cause de l'effet du cavitand. Enfin, en raison de la faible stabilité de ces films, nous n'avons pas pu étudier leurs propriétés catalytiques vis-à-vis de la réduction du CO_2 à l'échelle préparatrice.

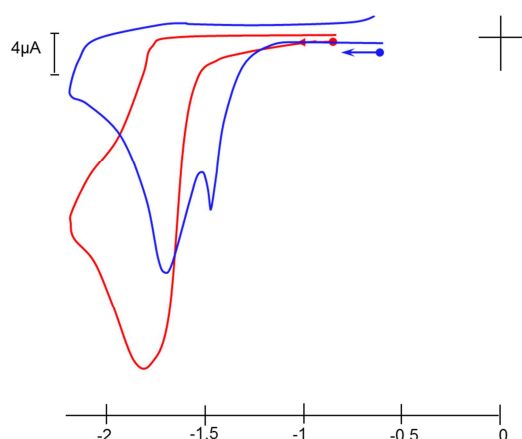


Figure 2-16 VCs du film de « $[\text{Re}_4]$ réduit », obtenu dans les deux cas par cycles successifs de balayage de potentiel entre -2 V et 0,1 V sur une solution de $[\text{Re}_4\text{-PrCN}]$ 0,25 mM dans PrCN + 0,1 M TBAP ; $\nu = 100$ mV/s ; CV (diam. 3 mm). En bleu : film sous Ar; en rouge : film sous CO_2 dans MeCN + 0,1 M TBAP.

IV. Conclusion

Ainsi l'étude des propriétés spectro-électrochimiques du métallocavitand **[Re₄-PrCN]** fournit un ensemble d'arguments permettant de conclure que sa réduction conduit à la formation d'un ou plusieurs composés à liaisons Re-Re. Toutefois il n'est pas possible en l'état de savoir si ces liaisons Re-Re sont intra- et/ou inter-moléculaires (Figure 2-17).

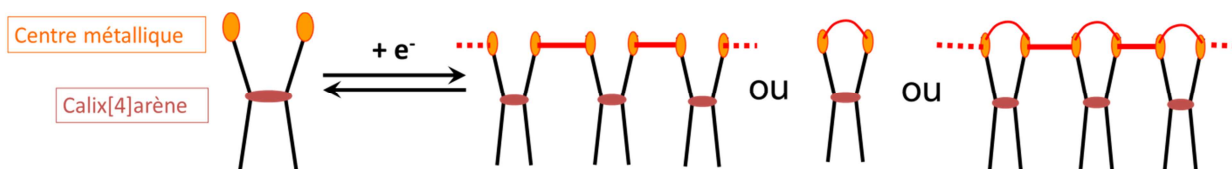


Figure 2-17 Schéma représentant les possibilités de liaisons Re-Re intra- ou inter-moléculaires pour les métallocavitands étudiés.

Afin de conclure sur ce point il faudrait par exemple synthétiser et étudier des métallocavitands 1,2- et 1,3-substitués par le groupement comportant le complexe de Re. La formation de liaison Re-Re intramoléculaire n'étant pas possible entre deux complexes de Re côte-à-côte dans le métallocavitand, si la formation de liaison Re-Re est observée suite à la réduction du composé 1,2-substitué alors il y a formation de liaisons inter-moléculaires. Sinon et si la formation de liaisons Re-Re est observée suite à la réduction du composé 1,3-substitué alors les liaisons Re-Re sont uniquement intra-moléculaires.

Par ailleurs, comme cela a été évoqué brièvement en introduction, comprendre les propriétés redox fondamentales des complexes $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3\text{X}]$ permet d'obtenir des informations permettant d'aborder le mécanisme de catalyse de réduction du CO_2 par ces complexes. Ainsi au vu de ce qui était décrit dans la littérature il a été souvent supposé que deux voies de catalyses existaient^[16, 19, 22, 24] : (i) la première, au potentiel de la première réduction, ayant pour intermédiaire le complexe monoréduit pentacoordiné $\text{Re}(\text{I})$; (ii) la deuxième, au potentiel de la deuxième réduction, ayant pour intermédiaire le complexe $\text{Re}(\text{II})$. Cette deuxième voie est tout particulièrement évoquée par Kubiak *et al.* dans leurs récents articles.^[21, 23, 28, 30]

Or les résultats obtenus démontrent que, en condition de réduction exhaustive ou d'électrocatalyse, le complexe $\text{Re}(\text{II})$ est produit au potentiel de la première réduction des complexes $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3\text{X}]$ ($\text{X} = \text{Br}^-$, Cl^- ; Schéma 2-2). Ces résultats ne permettent pas d'exclure totalement des mécanismes de catalyse impliquant le complexe monoréduit ou le dimère (rien ne prouve que ces espèces ne soient pas actives vis-à-vis du CO_2). Toutefois il est clair que des mécanismes impliquant le complexe $\text{Re}(\text{II})$ sont de fait à privilégier, que ce soit au niveau de la première ou de la deuxième réduction des complexes de $\text{Re}(\text{I})$. Afin de conclure quant à la réactivité du complexe monomère réduit $[\text{Re}^0(\text{L})(\text{CO})_3]^0$ vis-à-vis du CO_2 il serait intéressant

d'étudier les propriétés électrocatalytiques des complexes $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3(\text{S})]^+$, puisque la réduction de ces derniers conduit sélectivement à la formation du complexe $\text{Re}(0)$, cette étude n'ayant jamais été présentée à notre connaissance dans la littérature.

Références

- [1] D. Diamond, K. Nolan, *Analytical Chemistry* **2001**, *73*, 22 A-29 A.
- [2] S. Li, W. C. Purdy, *Chemical Reviews* **1992**, *92*, 1457-1470.
- [3] D. M. Homden, C. Redshaw, *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 5086-5130.
- [4] R. Warmuth, *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* **2000**, *37*, 1-37.
- [5] A. Arduini, R. Bussolati, A. Credi, G. Faimani, S. Garaudée, A. Pochini, A. Secchi, M. Semeraro, S. Silvi, M. Venturi, *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 3230-3242.
- [6] A. Arduini, R. Bussolati, D. Masseroni, G. Royal, A. Secchi, *European Journal of Organic Chemistry* **2012**, *2012*, 1033-1038.
- [7] A. Boccia, V. Lanzilotto, V. Di Castro, R. Zanoni, L. Pescatori, A. Arduini, A. Secchi, *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 4452-4462.
- [8] M. Semeraro, A. Arduini, M. Baroncini, R. Battelli, A. Credi, M. Venturi, A. Pochini, A. Secchi, S. Silvi, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 3467-3475.
- [9] D. M. Rudkevich, J. J. Rebek, *European Journal of Organic Chemistry* **1999**, *1999*, 1991-2005.
- [10] H. Otsuka, S. Shinkai, *Supramolecular Science* **1996**, *3*, 189-205.
- [11] E. Botana, E. Da Silva, J. Benet-Buchholz, P. Ballester, J. de Mendoza, *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, *46*, 198-201.
- [12] M. L. Merlau, M. del Pilar Mejia, S. T. Nguyen, J. T. Hupp, *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 4239-4242.
- [13] J. V. Caspar, T. J. Meyer, *The Journal of Physical Chemistry* **1983**, *87*, 952-957.
- [14] G. A. Reitz, J. N. Demas, B. A. DeGraff, E. M. Stephens, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 5051-5059.
- [15] A. El Nahhas, C. Consani, A. M. a. Blanco-Rodríguez, K. M. Lancaster, O. Braem, A. Cannizzo, M. Towrie, I. P. Clark, S. Zálíš, M. Chergui, A. n. Vlček, *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 2932-2943.
- [16] B. P. Sullivan, C. M. Bolinger, D. Conrad, W. J. Vining, T. J. Meyer, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1985**, 1414-1416.
- [17] F. Paolucci, M. Marcaccio, C. Paradisi, S. Roffia, C. A. Bignozzi, C. Amatore, *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 4759-4769.
- [18] Y. Hayashi, S. Kita, B. S. Brunshwig, E. Fujita, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 11976-11987.
- [19] G. J. Stor, F. Hartl, J. W. M. van Outersterp, D. J. Stufkens, *Organometallics* **1995**, *14*, 1115-1131.
- [20] E. Fujita, J. T. Muckerman, *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 7636-7647.
- [21] J. M. Smieja, E. E. Benson, B. Kumar, K. A. Grice, C. S. Seu, A. J. M. Miller, J. M. Mayer, C. P. Kubiak, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2012**.
- [22] B. D. Rossenaar, F. Hartl, D. J. Stufkens, *Inorganic Chemistry* **1996**, *35*, 6194-6203.
- [23] B. Kumar, J. M. Smieja, C. P. Kubiak, *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 14220-14223.
- [24] F. P. A. Johnson, M. W. George, F. Hartl, J. J. Turner, *Organometallics* **1996**, *15*, 3374-3387.
- [25] K. Koike, H. Hori, M. Ishizuka, J. R. Westwell, K. Takeuchi, T. Ibusuki, K. Enjouji, H. Konno, K. Sakamoto, O. Ishitani, *Organometallics* **1997**, *16*, 5724-5729.
- [26] A. I. Breikss, H. D. Abruña, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1986**, *201*, 347-358.
- [27] S. Zálíš, C. Consani, A. E. Nahhas, A. Cannizzo, M. Chergui, F. Hartl, A. Vlček Jr, *Inorganica Chimica Acta* **2011**, *374*, 578-585.
- [28] E. E. Benson, C. P. Kubiak, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 7374-7376.
- [29] L. J. Larson, A. Oskam, J. I. Zink, *Inorganic Chemistry* **1991**, *30*, 42-48.

- [30] J. M. Smieja, C. P. Kubiak, *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 9283-9289.
- [31] S. Chardon-Noblat, A. Deronzier, R. Ziessel, D. Zsoldos, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, *444*, 253-260.
- [32] K.-Y. Wong, W.-H. Chung, C.-P. Lau, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, *453*, 161-169.
- [33] M.-N. Collomb-Dunand-Sauthier, A. Deronzier, R. Ziessel, *Inorganic Chemistry* **1994**, *33*, 2961-2967.

Chapitre 3

Complexes de Mn(I) tris-carbonyle bipyridine

Introduction

Dans le chapitre introductif nous avons rappelé que l'électro-catalyse moléculaire de la réduction du CO₂ pourrait être une bonne voie d'utilisation et de valorisation du dioxyde de carbone, notamment si plusieurs points étaient améliorés. Parmi ces aspects négatifs figure plus particulièrement le fait que la plupart des électro-catalyseurs moléculaires efficaces actuellement étudiés sont basés sur des métaux de transition extrêmement rares, comme le ruthénium et le rhénium (dont la concentration massique dans la croûte terrestre s'élève à quelques ppb), et ne sont donc pas envisageables pour une application industrielle.

Ainsi nous avons étudié les propriétés de complexes de manganèse du type [Mn^I(L)(CO)₃X] (avec L un ligand du type 2,2'-bipyridine et X un halogénure), analogues aux catalyseurs de la réduction du CO₂ abondamment étudiés du type [Re^I(L)(CO)₃X]. En effet le manganèse et le rhénium figurent dans la même colonne de la classification périodique des éléments chimiques et le Mn est le deuxième métal de transition le plus abondant dans la croûte terrestre après le fer (concentration de l'ordre de 0,11% en masse).

Dans ce chapitre nous présenterons d'abord la synthèse de ces complexes. Puis dans un deuxième temps nous en détaillerons les propriétés spectro-électrochimiques. Les mécanismes liés à chacun des processus rédox en jeu dans le domaine cathodique ont été caractérisés et seront explicités. La troisième partie sera consacrée à l'étude de complexes [Mn(σ²-terpy)(CO)₃X] (terpy = 2,2':6',2''-terpyridine) dans lesquels la coordination de la terpyridine est bidentate. Enfin la quatrième et dernière partie sera dédiée à l'électrocatalyse de la réduction du CO₂ par ces complexes, ainsi qu'à l'étude des mécanismes engagés dans le processus.

I. Synthèse et caractérisation des complexes bpy

1. Complexes [Mn(L)(CO)₃Br]

Les complexes [Mn(L)(CO)₃Br], sous forme d'isomère *fac* (Figure 3-1), ont été obtenus par réaction entre le complexe commercial [Mn(CO)₅Br] et les ligands L (éq. 1 ; L = ligand 2,2'-bipyridyle, numérotés de L1 à L7 cf. annexe) en solution à l'abri de la lumière, suivant une méthode adaptée de la littérature.^[1] Ces complexes, originaux pour L ≠ L1, sont numérotés de **1-Br** à **7-Br** suivant la nature des ligands (Figure 3-2 ; L = L1 à L7).



1

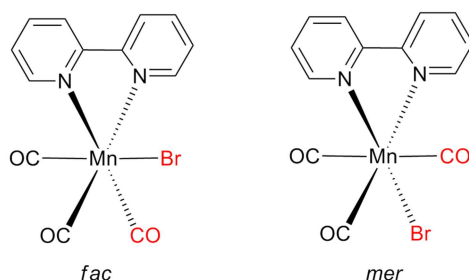


Figure 3-1 Formules des isomères *fac* et *mer* de [Mn(bpy)(CO)₃Br] (**1-Br**).

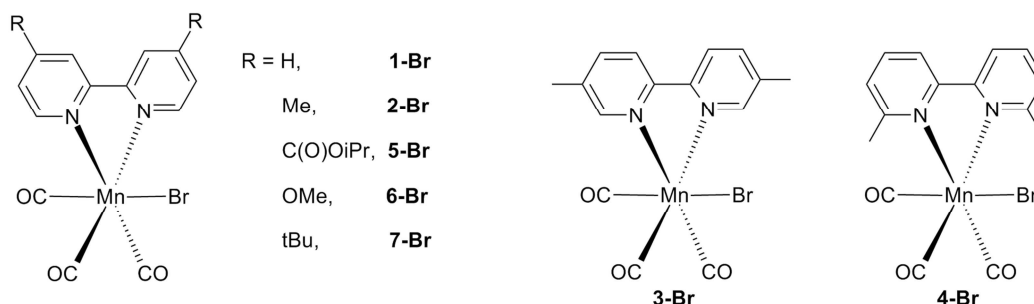


Figure 3-2 Formules des complexes **1-Br** à **7-Br**.

Les synthèses (détaillées en partie expérimentale) ont été réalisées en conditions douces en solution dans l'éther diéthylique (Et₂O) à reflux, sauf dans le cas particulier du complexe **4-Br**. La synthèse de celui-ci a été réalisée à reflux dans l'éther isopropylique car le ligand est dans ce cas stériquement plus encombré en α des azotes et la réaction de coordination est plus difficile. L'utilisation d'un solvant apolaire et non-coordinant permet d'éviter la décooordination du bromure, très labile dans ce type de complexes. Les complexes obtenus sont très peu solubles dans Et₂O ce qui facilite leur récupération par filtration. Au cours de la réaction la décooordination de CO (gaz) déplace l'équilibre et rend la réaction de synthèse éq.1 intrinsèquement totale. Après précipitation, les rendements sont de l'ordre de 70% à 96%.

Ces complexes de Mn(I) sont diamagnétiques (d⁶-bas spin) à cause de l'effet de champs fort des ligands carbonyle. Des caractérisations par spectroscopie RMN ¹H (Résonance Magnétique

Nucléaire) ont donc pu être réalisées (cf. partie expérimentale). Dans tous les cas elles montrent que les deux pyridines des ligands L sont équivalentes magnétiquement (ex. **1-Br** Figure 3-3). Ces complexes possèdent donc un plan de symétrie passant entre les deux cycles pyridine du ligand, ce qui confirme une isomérisation *fac*. Le fait que des isomères *mer* ne soient pas obtenus s'expliquent par l'effet trans des ligands carbonyle dans le complexe [Mn(CO)₅Br] précurseur. En effet des ligands carbonyle en trans d'un carbonyle sont plus labiles que des carbonyles en trans d'un bromure.^[2]

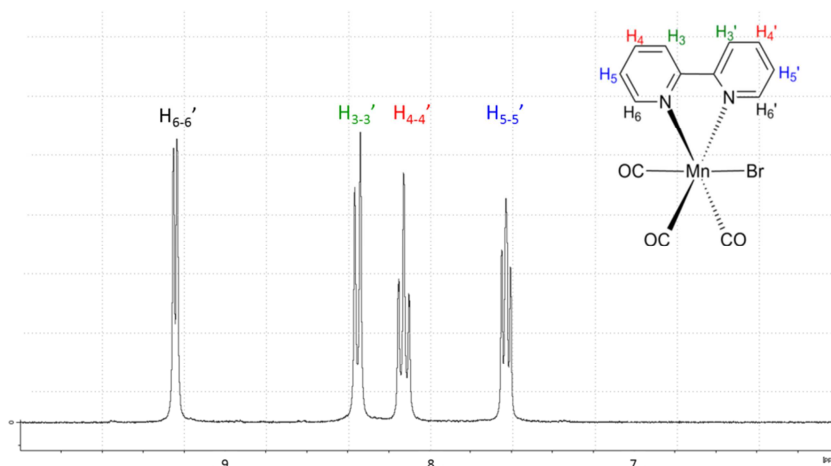


Figure 3-3 Spectre RMN ¹H de **1-Br** dans (CD₃)₂CO, présenté dans la zone des déplacements chimiques des protons aromatiques.

Des monocristaux ont été obtenus pour 6 des complexes (**1-Br**, **2-Br**, **3-Br**, **4-Br**, **6-Br** et **7-Br**) ce qui nous a permis d'obtenir leurs structures cristallographiques par analyse de diffraction des rayons X (ex. **2-Br** Figure 3-4 et partie expérimentale). Celles-ci confirment l'isomérisation *fac*. Hormis **4-Br**, les complexes forment un octaèdre quasi-parfait. D'une manière générale, les deux azotes du ligand L forment un angle de 79° avec le Mn et les deux carbonyles du plan équatorial forment un angle droit avec le métal (89°). Le ligand L est quasi-plan : l'angle de torsion entre les deux pyridines est très faible (< 3°) pour chacun des complexes et L se situe quasiment dans le plan équatorial du complexe (le plan moyen de la bpy forme un angle de 5° avec ce dernier).

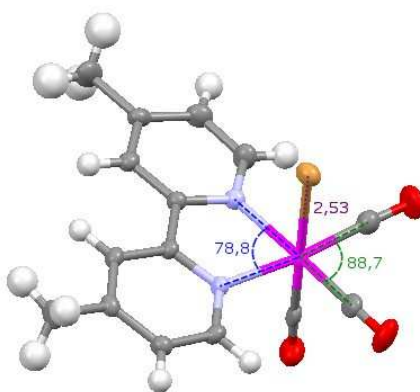


Figure 3-4 Structure cristallographique de **2-Br**. Ellipsoïdes représentés au seuil de probabilité de 50%.

Le complexe **4-Br**, du fait de l'encombrement stérique causé par les méthyles en α des azotes dans le ligand L4, a une structure déformée et contrainte (Figure 3-5). L'angle entre les carbonyles du plan équatorial et le métal est de 83° , les deux CO se rapprochent du fait de la contrainte stérique. De plus L4 est hors du plan équatorial du complexe, formant un angle d'environ 35° avec ce dernier et est légèrement déformée ; l'angle de torsion entre les deux pyridines est de 6° . Comme nous le verrons par la suite cette structure engendre des propriétés, notamment électrochimiques, particulières pour ce complexe.

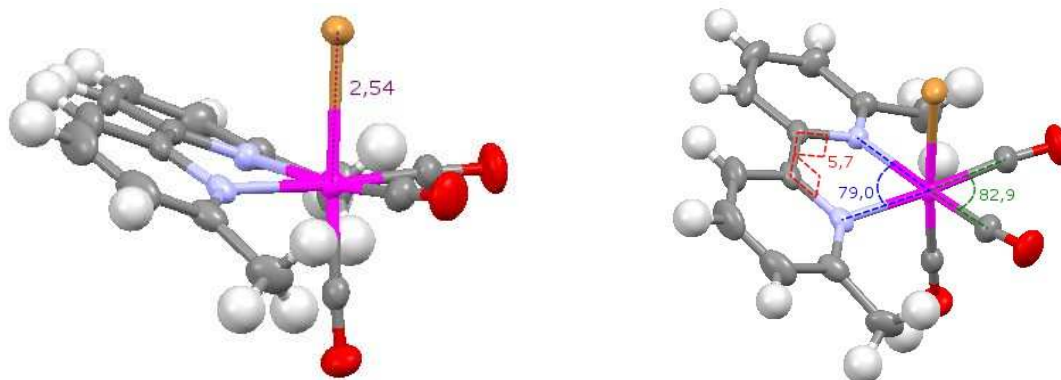
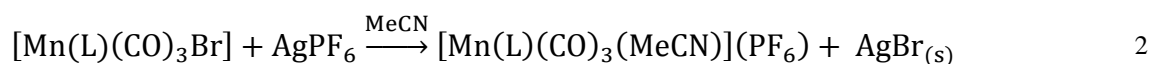


Figure 3-5 Structure cristallographique de **4-Br**. Ellipsoïdes représentés au seuil de probabilité de 50%.

Enfin, la distance Mn-Br ne varie pas de manière significative en fonction du ligand L ($\approx 2,53$ Å), ce qui la situe entre les distances Mn-Cl ($2,40$ Å^[41]) et Mn-I ($2,71$ Å^[5]) décrites pour des complexes $[\text{Mn}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{Cl ou I})]$ et est cohérente avec le rayon ionique de l'halogénure.

2. Complexes $[\text{Mn}(\text{L})(\text{CO})_3(\text{MeCN})]^+$

Les complexes acétonitrile ont été obtenus à partir des complexes correspondants bromo par une réaction de précipitation en présence d'un sel d'argent dans l'acétonitrile (éq. 2) à l'abri de la lumière. Cette réaction est rapide (≈ 15 min) et nécessite une température peu élevée ($T < 40^\circ\text{C}$).



Les complexes **1-MeCN** et **2-MeCN** (Figure 3-6) ont été synthétisés afin d'être étudiés en détails par électrochimie. Le complexe **4-MeCN** a été synthétisé à partir de **4-Br**, la complexité de ses propriétés électrochimiques en fait un cas particuliers.

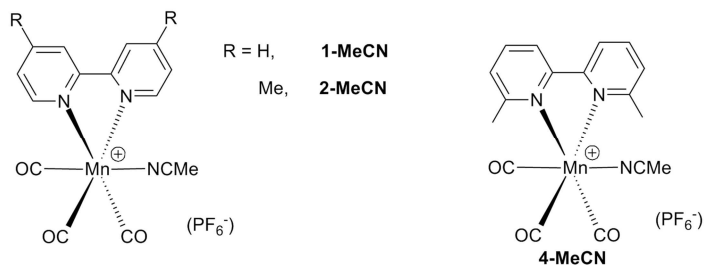


Figure 3-6 Formules des complexes **1-MeCN**, **2-MeCN** et **4-MeCN**.

Les structures cristallographiques de **1-MeCN** et **2-MeCN** ont été obtenues (ex. **2-MeCN** Figure 3-7 et **1-MeCN** partie expérimentale). La structure des complexes acétonitrile est similaire à celle des complexes équivalents bromo. La distance $\text{Mn-N}_{(\text{MeCN})}$ (2,02 Å) est tout à fait équivalente à celle mesurée pour $[\text{Mn}(\text{N-N}')(\text{CO})_3(\text{MeCN})](\text{ClO}_4)$ ($\text{N-N}' = 1\text{-}(1\text{-iminoethyl})\text{pyrazole}$)^[6] par exemple. Le contre-ion PF_6^- est à une distance d'au moins 3,2 Å du complexe et interagit donc peu avec celui-ci.

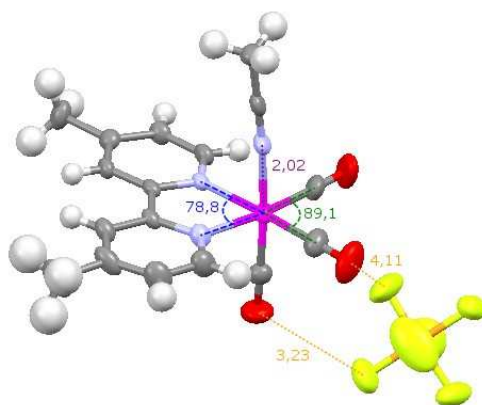


Figure 3-7 Structure cristallographique de **2-MeCN**. Ellipsoïdes représentés au seuil de probabilité de 50%.

3. Propriétés spectroscopiques

Les bandes d'absorption UV-vis des complexes (ex. **1-Br** et **1-MeCN** Figure 3-8) ont été attribuées en se basant sur ce qui avait déjà été déterminé par calculs DFT (*Density Functionnal Theory*) pour $[\text{Mn}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{X}]$ (avec $\text{X} = \text{Cl}$ ou I).^[5] Pour les complexes bromo la bande de plus faible énergie (400-410 nm) correspond à un transfert de charge de type XLCT (transition depuis les orbitales p_x et p_y du ligand bromo vers les π^* du ligand L) avec une faible contribution du métal. L'épaule observé à plus haute énergie (≈ 360 nm) correspond à une transition de type MLCT (*Metal to Ligand Charge Transfer*). Pour les complexes acétonitrile seule cette transition MLCT existe.

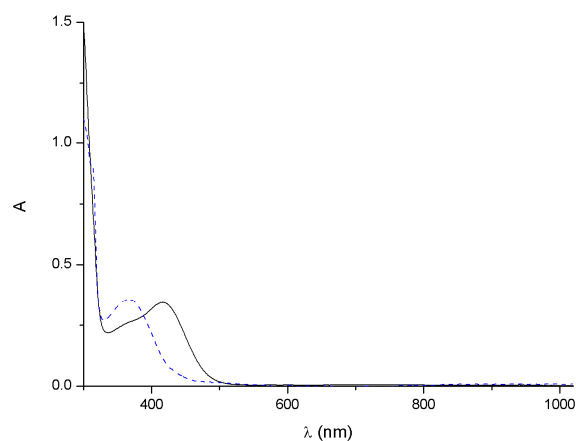


Figure 3-8 Spectres d'absorption UV-vis d'une solution de **1-Br** 1 mM (trait plein noir) et d'une solution de **1-MeCN** 1mM (pointillés bleus) dans MeCN + 0,1 M TBAP ; l = 1 mm.

Un déplacement hypsochrome des bandes à transfert de charge (XLCT et MLCT) est observé en fonction de l'effet électrodonneur du substituant en 4,4' sur le ligand L (Tableau 3-1). Plus le substituant est électrodonneur, plus les π^* du ligand sont hautes en énergie et donc plus les transitions XLCT et MLCT se situent à haute énergie.

Tableau 3-1 Longueur d'onde des maximums d'absorption dans le visible des complexes en solution dans MeCN.

	λ (nm) ($\epsilon \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
1-Br	416 (2,3), 362 ^a (1,8)
1-MeCN	366 (2,7)
2-Br	410 (2,5), 360 ^a (2,0)
2-MeCN	360 (3,2)
3-Br	408 (2,4), 365 ^a (1,9)
4-Br	396 (2,6)
4-MeCN	362 (2,7)
5-Br	457 (2,1), 360 (2,1)
6-Br	403 (2,6), 363 ^a (2,3)
7-Br	411 (2,0), 358 ^a (1,6)

^a épaulement

II. Propriétés électrochimiques des complexes bpy

1. Oxydation

a) Rappels bibliographiques

En 2008 Bullock et al.^[7] ont réexaminé, par VC à différentes vitesses de balayage et spectro-électrochimie IR, les propriétés dans le domaine anodique des complexes de rhénium du type $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3\text{X}]$ (avec $\text{N}^{\wedge}\text{N}$ un ligand diimine dérivé de la bipyridine ou de la phénanthroline et $\text{X} = \text{Cl}$ ou Br) analogues à ceux de manganèse et caractérisé les produits issus de leur oxydation. Ils ont ainsi été démontré que l'oxydation de ces complexes est mono-électronique et conduit, à l'échelle de temps de la VC, à la formation de $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3(\text{MeCN})]^+$ et $[\text{Re}^{\text{III}}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3\text{X}_2]^+$ après dismutation de l'espèce oxydée $\text{Re}(\text{II})$ (Figure 3-9). L'espèce hepta-coordinnée $[\text{Re}^{\text{III}}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3\text{X}_2]^+$ est peu stable (plus particulièrement si $\text{X} = \text{Br}$) et évolue lentement, via libération d'un radical X^{\cdot} , vers l'espèce transitoire de $\text{Re}(\text{II})$ qui dismute alors rapidement comme décrit ci-dessous.

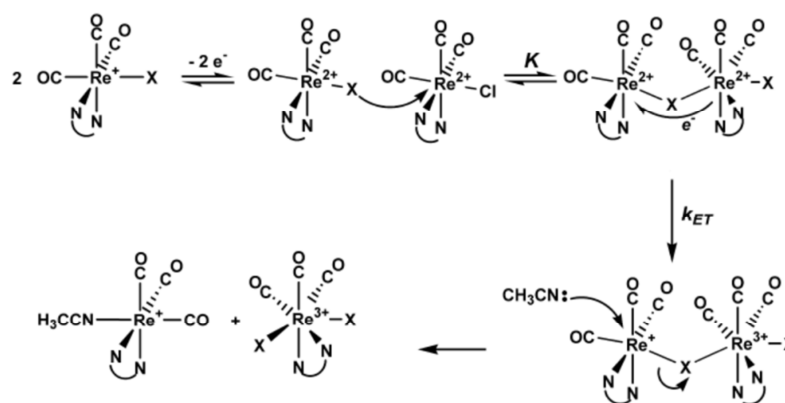


Figure 3-9 Schéma du processus d'oxydation des complexes $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{L})(\text{CO})_3\text{X}]$ (L un ligand diimine et $\text{X} = \text{Cl}$ ou Br).^[7]

L'oxydation réversible de $[\text{Re}^{\text{I}}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3(\text{MeCN})]^+$ (Figure 3-10-b), ainsi que la réduction biélectronique de $[\text{Re}^{\text{III}}(\text{N}^{\wedge}\text{N})(\text{CO})_3\text{X}_2]^+$ (Figure 3-10-c), sont observées par VC suite au processus d'oxydation irréversible du complexe de départ (Figure 3-10-a).

Plusieurs séries d'études ont décrit les propriétés électrochimiques en oxydation de complexes tris-carbonyle de $\text{Mn}(\text{I})$, celles-ci et leurs interprétations sont assez différentes de celles des complexes tris-carbonyle de $\text{Re}(\text{I})$. En particulier, à la fin des années 1970, Bond *et al.*^[8-9] ont étudié en détail par spectro-électrochimie UV-vis et RPE une famille de complexe du type *fac*- $[\text{Mn}^{\text{I}}(\text{P}^{\wedge}\text{P})(\text{CO})_3\text{Br}]$ (avec $\text{P}^{\wedge}\text{P}$ = phosphine bidentate) et plus récemment Lima-Neto *et al.*^[10-11] ont rapporté les propriétés en oxydation des complexes du type *fac*- $[\text{Mn}^{\text{I}}(\text{phen})(\text{CO})_3(\text{imidazole})](\text{CF}_3\text{SO}_3)$. D'une manière générale, l'oxydation de ces complexes

est localisée sur le métal (éq. 3) et conduit à une isomérisation, rapide et totale, vers la forme *mer* (éq. 4).

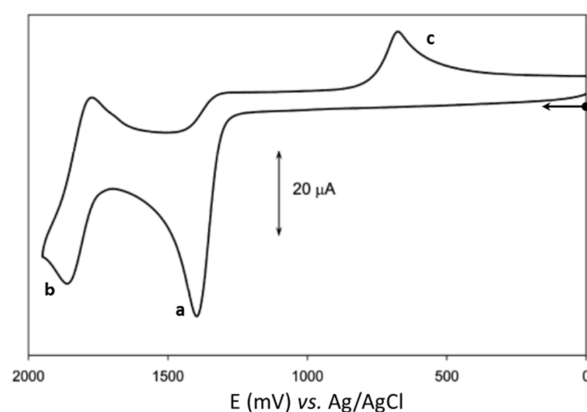
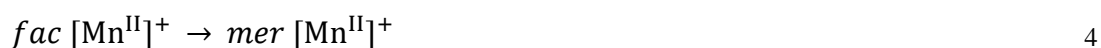


Figure 3-10 VC de $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$ à 1,9 mM dans MeCN + 0,1 TBAH sur CV ($S = 0,071 \text{ cm}^2$). Attention : oxydation vers la gauche ; intensité négative en oxydation.^[7]



Lors de la voltampérométrie cyclique (VC) la réduction du complexe *mer*-Mn(II), généré à l'interface de l'électrode de travail (ET), est observée à un potentiel moins positif que l'oxydation du complexe de départ ($\Delta E \sim 300\text{-}600 \text{ mV}$, éq. 5) et est suivie d'une isomérisation plus ou moins rapide vers le complexe *fac*-Mn(I) (éq. 6).



b) Résultats expérimentaux

Les complexes bromo présentent un système d'oxydation irréversible à un potentiel compris entre 0,68 V et 0,78 V selon la nature du ligand L (Tableau 3-2 et éq. 7). À noter que cette oxydation est biélectronique (par comparaison de l'intensité du pic d'oxydation avec celui du pic de première réduction) ou qu'un épaulement, voire un deuxième pic dans le cas de **7-Br**, est parfois observé. Les complexes acétonitrile présentent un système d'oxydation irréversible à un potentiel 400 mV plus positif que celui des complexes bromo équivalents (ex. **1-Br** et **1-MeCN** Figure 3-11 ; Tableau 3-2).

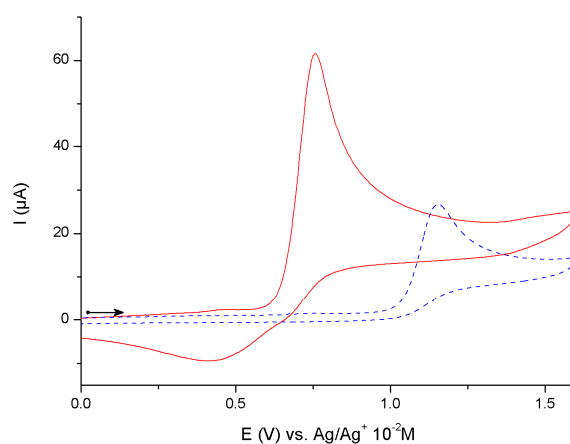


Figure 3-11 VC de **1-Br** (trait plein rouge) et **1-MeCN** (tirets bleus) 1 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP ; $\nu = 100$ mV/s ; CV (diam. 3 mm).

Tableau 3-2 Potentiels d'oxydation des complexes $[\text{Mn}(\text{L})(\text{CO})_3\text{X}]$ déterminés par VC à partir de solution à 1 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP, sur CV 3 mm à 100 mV/s vs. $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2}$ M.

Complexe	E_{pa} (V)
1-Br	0,75
1-MeCN	1,15
2-Br	0,70
2-MeCN	1,11
3-Br	0,72
4-Br	0,75
4-MeCN	1,18
5-Br	0,78
6-Br	0,68
7-Br	0,78 ; 0,90 ^a

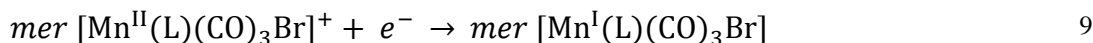
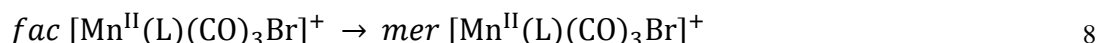
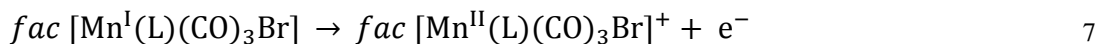
^a Deuxième pic d'oxydation (cf. texte).

Le pic d'oxydation des complexes bromo est associé à un pic de réduction, mal défini, à un potentiel environ 300 mV moins positif (Figure 3-11). Ce dernier, comme expliqué précédemment, peut être attribué à la réduction de la forme *mer* oxydée (éqs. 8 et 9).

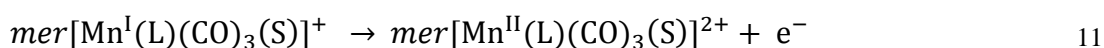
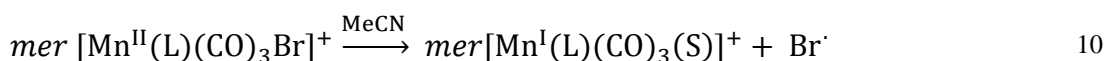
Le processus d'oxydation de ces complexes de $[\text{Mn}(\text{L})(\text{CO})_3\text{Br}]$ est très différent de celui des complexes de Re équivalents.^[7] D'une part l'oxydation des complexes de Mn est biélectronique (ceci a été confirmé par oxydation exhaustive^a). D'autre part elle ne

conduit pas, par analogie à la description des propriétés en oxydation des complexes de Re, à la formation de $[\text{Mn}^{\text{I}}(\text{L})(\text{CO})_3(\text{MeCN})]^+$. En effet, l'oxydation du complexe acétonitrile n'est pas observée sur la VC du complexe bromo (Figure 3-11) à la différence de ce qui est observé dans le cas des complexes de Re (Figure 3-10).

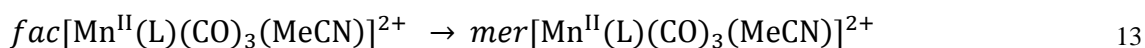
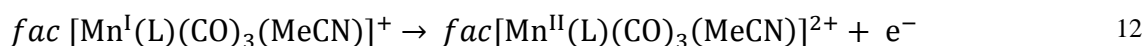
^a Le(s) produit(s) issu(s) de l'oxydation présentent des propriétés, notamment électrochimiques, assez complexes et n'ont pas été caractérisés ni étudiés en profondeur.



Stufkens *et al.*^[5, 12] ont démontré dans leurs études des propriétés photochimiques de $[Mn(bpy)(CO)_3Br]$ que la forme *mer* à l'état excité^b de ce dernier (formellement « $[Mn^{II}(bpy^{\cdot-})(CO)_3Br]$ ») est susceptible de perdre, par rupture homolytique de la liaison Mn-Br, un radical Br. Par analogie, une telle homolyse pourrait expliquer la forte intensité du système irréversible d'oxydation (échange bi électronique) observé (Figure 3-11) pour les complexes bromo. En effet un complexe *mer*- $[Mn^I(L)(CO)_3(S)]^+$ issu de l'homolyse du complexe oxydé (éq. 10) s'oxyderait (éq. 11) au potentiel d'oxydation du complexe parent *fac*-bromo.



Les complexes acétonitrile s'oxydent à un électron pour former le complexe *fac*-Mn(II) (éq. 12) qui évolue probablement vers la forme *mer* (éq. 13), ce qui pourrait expliquer l'irréversibilité du pic d'oxydation (Figure 3-11). Néanmoins dans le cas de ces complexes aucun pic de réduction au balayage retour n'est observé. Il est possible que d'autres réactions chimiques plus complexes entrent en jeu ou que la forme *mer* ne soit pas active dans la fenêtre de potentiel utilisée.



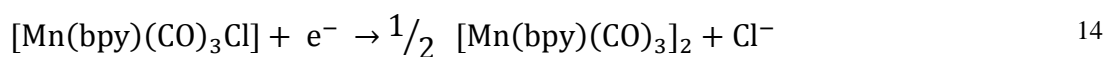
2. Réduction – description générale

a) Rappels bibliographiques

La principale étude des propriétés électrochimiques en réduction des complexes du type $[Mn^I(L)(CO)_3X]$ a été rapportée par Hartl *et al.*^[13] suite aux travaux de Stufkens *et al.*^[5, 12] relatifs aux propriétés photochimiques de ces complexes. Dans cette étude les propriétés

^b Il faut noter que la forme *mer* est obtenue par photo-isomérisation du complexe de départ *fac*- $[Mn^I(bpy)(CO)_3Br]$

spectro-électrochimiques UV-vis et IR des complexes $[\text{Mn}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ et $[\text{Mn}(\text{iPr-DAB})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ (iPr-DAB = N,N'-diisopropyl-1,4-diaza-1,3-butadiène) ont été étudiées en couche mince à températures variables dans une cellule de type « OTTLE cell » (*Optically Transparent Thin Layer Electrochemical cell*). Les différentes espèces ont été électro-générées et caractérisées à l'échelle de temps de la VC. En résumé, la réduction monoélectronique de $[\text{Mn}(\text{bpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ conduit à la formation d'un complexe radical-anion $[\text{Mn}(\text{bpy}^{\cdot-})(\text{CO})_3\text{Cl}]^-$ qui dimérise après décoordination du ligand chloro pour conduire à $[\text{Mn}(\text{bpy})(\text{CO})_3]_2$ dont la réduction, à un potentiel plus négatif, conduit à la formation de l'anion $[\text{Mn}(\text{bpy})(\text{CO})_3]^-$ (éqs. 14 et 15).



Plus récemment, Hartl *et al.* ^[14] ont réalisé une étude similaire avec $[\text{Mn}(\text{tmbp})(\text{CO})_3\text{Br}]$ (tmbp = 4,4',5,5'-tétraméthyl-2,2'-biphosphinine). Les propriétés en réduction de ce complexe sont similaires à celles du complexe de la bpy si ce n'est que la réduction du dimère est au même potentiel que la réduction du complexe parent. Il est important de noter que, lors de ce travail, les auteurs ont décrit la synthèse par réduction chimique avec le naphthalénure de sodium et les structures cristallographiques du dimère $[\text{Mn}(\text{tmbp})(\text{CO})_3]_2$ et de sa forme réduite $[\text{Mn}(\text{tmbp})(\text{CO})_3]^-$.

b) Résultats expérimentaux

Dans le domaine cathodique tous les complexes $[\text{Mn}(\text{L})(\text{CO})_3\text{X}]$ (Figure 3-2 et Figure 3-6) ont des propriétés rédox similaires, en accord avec celles reportées par Hartl (voir ci-dessus). Ci-après, les réactions chimiques associées aux transferts électroniques seront tout d'abord présentées brièvement, puis les mécanismes et les caractéristiques thermodynamiques seront expliqués en détails. Deux exemples typiques des VCs obtenues par sont montrés Figure 3-12.

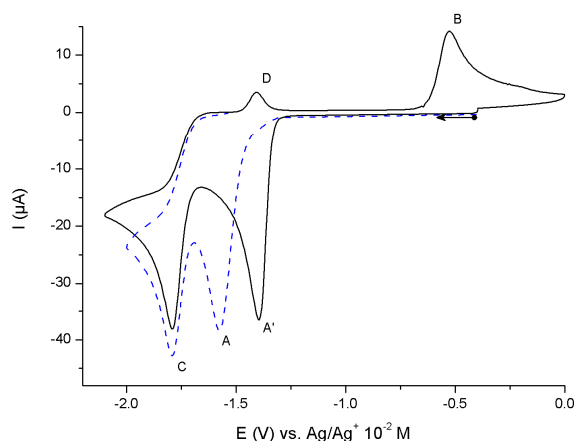
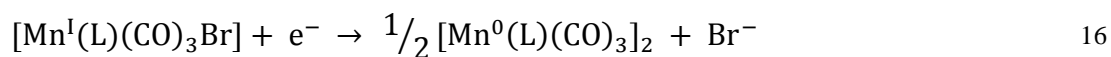


Figure 3-12 - VC de **1-Br** (pointillés bleus) et de **1-MeCN** (trait plein noir) 1 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP ; $\nu = 100$ mV/s ; CV (diam. 3 mm).

Ces complexes présentent une première réduction monoélectronique irréversible, couplée à un processus de dimérisation rapide (éq. 16). Les complexes bromo se réduisent à un potentiel environ 150 mV plus négatif que les complexes acétonitrile (Figure 3-12-A et A') à cause de l'effet π -donneur du ligand bromure.



Ce premier pic cathodique est associé à un pic anodique irréversible à un potentiel environ 1V moins négatif que la réduction initiale, correspondant à l'oxydation du dimère électrogénéré (éq. 17 et Figure 3-13). La réduction du complexe acétonitrile généré à l'interface de l'ET est visible au balayage retour (Figure 3-13-(2)).

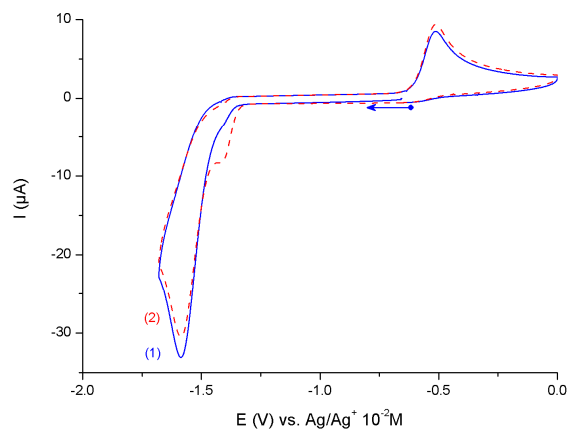
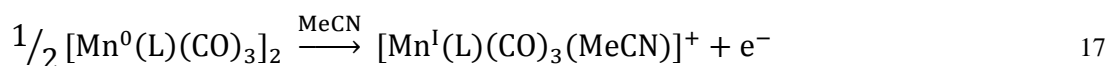
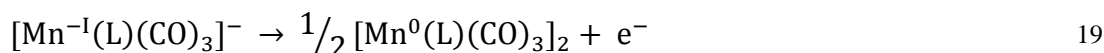
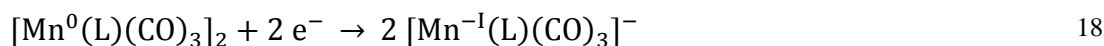


Figure 3-13 VC de **1-Br** 1 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP ; $\nu = 100$ mV/s ; CV (diam. 3 mm) ; 1er cycle (1) en trait plein bleu et 2ème cycle (2) en tirets rouges.

Le dimère produit, aussi bien à partir du complexe bromo que du complexe acétonitrile, se réduit à un potentiel plus négatif que le complexe de départ (Figure 3-12C). Cette réduction à un électron par centre métallique conduit à la formation rapide d'un complexe anionique à 18 e⁻ pentacoordiné $[\text{Mn}^{-1}(\text{L})(\text{CO})_3]^-$ (éq. 18) qui s'oxyde de manière irréversible (Figure 3-12D) pour régénérer le dimère (éq. 19).



3. Première réduction

Les potentiels de réduction des complexes ont été déterminés par VC à 100 mV/s dans MeCN + 0,1 M TBAP (Tableau 3-3).

Comme expliqué précédemment la réduction des complexes $[\text{Mn}(\text{L})(\text{CO})_3\text{X}]$ est irréversible, à un électron (éq. 16) et conduit à la formation d'un dimère (ex. L = bpy Figure 3-14). Les potentiels de pics varient selon la nature de L : si celui-ci est fonctionnalisé par un groupement électro-donneur alors les réductions ont lieu à des potentiels plus négatifs, et inversement (Tableau 3-3). Seuls les complexes **4-Br** et **4-MeCN** font exception et sont réduits de manière quasi-réversible, leur cas sera discuté plus en détails par la suite.

Tableau 3-3 – Potentiels de première réduction des complexes $[\text{Mn}(\text{L})(\text{CO})_3\text{X}]$, et du pic d'oxydation associé, déterminés par VC de solution de complexe à 1 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP, sur CV 3mm à 100 mV/s vs. Ag/Ag⁺ 10⁻² M.

Complexe	E _{pc} (V) ^a	E _{pa} (V) ^a
1-Br	-1,56	-0,51
1-MeCN	-1,42	-0,53
2-Br	-1,64	-0,60
2-MeCN	-1,50	-0,60
3-Br	-1,63	-0,54
4-Br	-1,61 ^b	-1,50
4-MeCN	-1,32 ^b	-1,22
5-Br	-1,23	-0,26
6-Br	-1,70	-0,71
7-Br	-1,68	-0,52

^a E_{pc} = potentiel du pic cathodique. E_{pa} = potentiel du pic anodique ; pic d'oxydation du dimère électrogénéré.

^b Système quasi-réversible, cf. paragraphe c) (pp. 92-96)

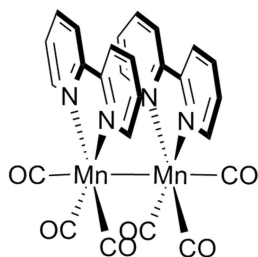


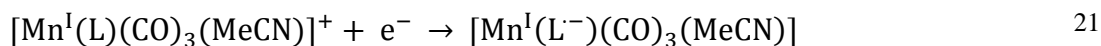
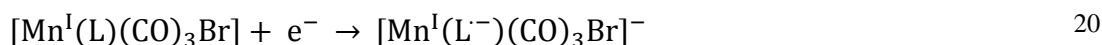
Figure 3-14 Formule de Dim-1.

a) Mécanisme de la dimérisation et étude théorique

La modélisation des structures et les calculs théoriques de type DFT présentés dans ce chapitre et par la suite ont été réalisés en collaboration avec Maylis Orio (Laboratoire de Spectroscopie Infra-rouge et Raman ; LASIR UMR8516) à Lille en utilisant la fonctionnelle B3LYP/TZVP. Sauf mention contraire, tous les calculs ont été réalisés en phase gaz et des corrections ZPE (*zero point energy*) et BSSE (*Basis Set Superposition Errors*) ont été appliquées pour les calculs d'énergie.

➤ Transfert électronique et formation d'un radical L^{•-}

D'un point de vue mécanistique, il y a tout d'abord transfert électronique de l'ET vers la LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) du complexe (éqs. 20 et 21), c'est-à-dire une orbitale Π^* du ligand L, et formation transitoire d'un radical anion L^{•-}. Ce complexe de manganèse radical-anion a une durée de vie trop courte et n'a pas pu être observé expérimentalement. Il est à noter que des complexes radical-anion de Re de ce type, issus de la réduction des complexes [Re(L)(CO)₃X], ont par contre pu être caractérisés par spectroscopie RPE^{[15]-[16]} et UV-vis^[17], car la durée de vie du complexe radicalaire de Re est plus longue.



Les structures des complexes **1-X** et **2-X** (X = Br, MeCN) sous leurs formes Mn(I) et réduite ont été modélisées. Par rapport aux données expérimentales issues des structures cristallographiques, les longueurs de liaison des structures modélisées sont légèrement plus longues (d'environ 2-3% cf. Tableau 3-5). Par rapport à leur forme de départ, dans les formes réduites des complexes on observe un allongement de la liaison Mn-X, tendant à faire penser à un affaiblissement de celle-ci, tandis que les autres liaisons de la sphère de coordination du Mn se contractent (Tableau 3-5). Sur les espèces réduites, la modélisation de la SOMO (*Single Occupied Molecular Orbital* - Figure 3-15) et le calcul de la répartition des populations de spin de Mulliken (Tableau 3-4) confirment que la réduction est localisée sur le ligand L. Il n'y a pas d'influence du ligand X ni

de la fonctionnalisation du ligand L par un groupement méthyl sur la délocalisation de l'électron célibataire.

Tableau 3-4 Répartition des populations de spin de Mulliken dans les complexes réduits de **1** et **2**

	Mn	Population restante	Centre rédox
(1-Br)⁻	0,00	1,00	bpy
(1-MeCN)⁰	0,00	1,00	bpy
(2-Br)⁻	0,00	1,00	dmbpy
(2-MeCN)⁰	0,00	1,00	dmbpy

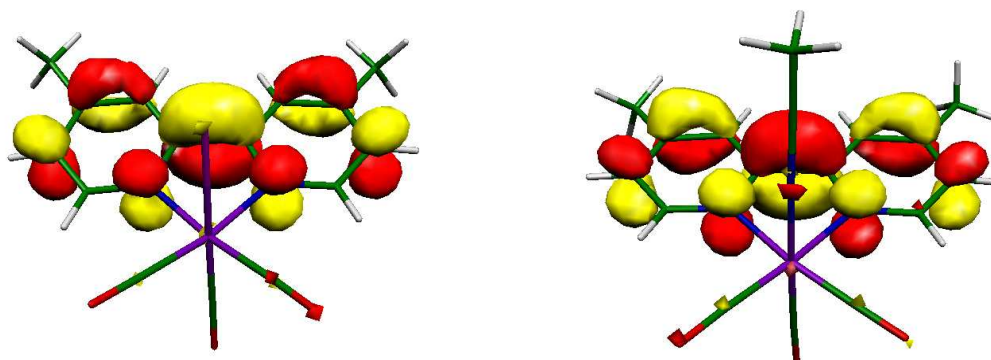


Figure 3-15 Représentation de la SOMO des complexes réduits **(2-Br)⁻** (à gauche) et **(2-MeCN)⁰** (à droite)

Tableau 3-5 Longueurs des liaisons de coordination des complexes **1-X** et **2-X** (X = Br, MeCN) calculées et, le cas échéant, obtenues par DRX.

	Mn-X (X = Br, MeCN)		Mn-N _(L)		Mn-C _(CO) (ég/ég/ax)	
	DFT	RX	DFT	RX	DFT	RX
1-Br	2,569	2,520	2,085 / 2,084	2,048 / 2,038	1,831 / 1,833 / 1,813	1,809 / 1,810 / 1,836
(1-Br)⁻	2,642	-	2,076 / 2,073	-	1,821 / 1,822 / 1,795	-
1-MeCN⁺	2,048	2,023	2,092 / 2,093	2,042 / 2,045	1,846 / 1,845 / 1,848	1,809 / 1,825 / 1,801
(1-MeCN)⁰	2,064	-	2,069 / 2,071	-	1,832 / 1,831 / 1,828	-
2-Br	2,571	2,532	2,084 / 2,084	2,040 / 2,032	1,832 / 1,829 / 1,812	1,814 / 1,795 / 1,823
(2-Br)⁻	2,642	-	2,074 / 2,076	-	1,822 / 1,821 / 1,795	-
2-MeCN⁺	2,047	2,015	2,090 / 2,092	2,037 / 2,041	1,844 / 1,845 / 1,847	1,811 / 1,811 / 1,789
(2-MeCN)⁰	2,064	-	2,069 / 2,070	-	1,832 / 1,831 / 1,827	-

➤ Décoordination du ligand labile

Le complexe radical-anion évolue, *via* un transfert d'électron intra-moléculaire associé à une décoordination du ligand labile (Br ou MeCN), vers un complexe de Mn(0) pentacoordiné à 17 e⁻ (éqs. 22 et 23). De la même manière qu'avec les complexes équivalents de Re^[17], et comme le confirment les calculs réalisés sur cet intermédiaire (avec L = L1 et L2), la SOMO est localisée majoritairement dans l'orbitale d_{z²} du Mn ainsi que dans les π* du ligand L (Tableau 3-6 et Figure 3-16). La fonctionnalisation sur le ligand L par un groupement méthyl n'a pas d'influence significative sur la délocalisation de l'électron célibataire.

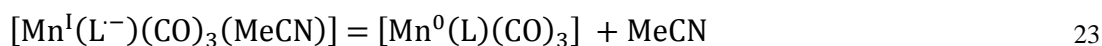
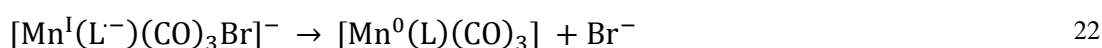


Tableau 3-6 Répartition des populations de spin de Mulliken dans les complexes réduits pentacoordinés (1)⁰ et (2)⁰

	Mn	Population restante	Centre rédox
(1) ⁰	0,52	0,48	Mn
(2) ⁰	0,50	0,50	Mn

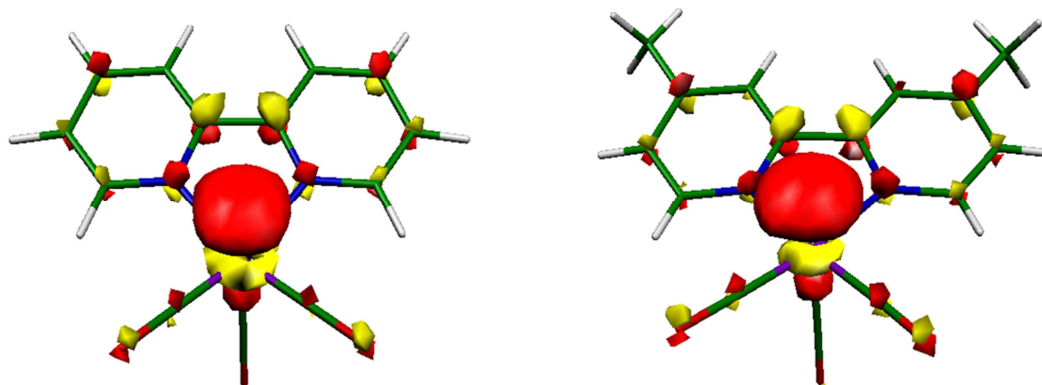


Figure 3-16 Représentation de la SOMO des complexes réduits (1)⁰ (à gauche) et (2)⁰ (à droite)

Les complexes réduits pentacoordinés [Mn⁰(L)(CO)₃]⁰ (notés (1)⁰ ou (2)⁰) sont en équilibre avec leur forme acétonitrile [Mn^I(L^{·-})(CO)₃(MeCN)]⁰ (éq. 23). Le calcul des énergies des espèces en jeu dans cet équilibre montre que les formes hexacoordinées (1-MeCN)⁰ et (2-MeCN)⁰ sont thermodynamiquement favorisées par rapport aux formes pentacoordinés (Tableau 3-7).

La décoordination de MeCN est beaucoup plus favorable thermodynamiquement pour les complexes de Mn réduits que pour ceux de Re. Les conséquences de cette différence sur la dimérisation seront explicitées par la suite (C.II.3.b)(b)).

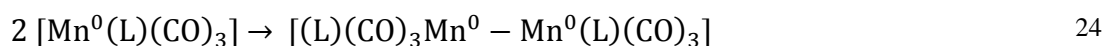
Tableau 3-7 Différences d'énergies modélisées, en phase gaz, « produits » - « réactif » pour la réaction de décoordination de MeCN sur les complexes réduits (éq. 23) et constantes d'équilibre associées.

	Différences d'énergie (kcal/mol) ^a	K
(1) ⁰	+ 1,10	0,16
(2) ⁰	+1,25	0,12
[Re(bpy)(CO) ₃]	+4,53 ^[17]	4,7.10 ⁻⁴

^a équation générale : (E([M(L)(CO)₃]) + E(MeCN)) – E([M(L)(CO)₃(MeCN)]) avec M = Re, Mn et L = L1, L2 .

➤ Formation de la liaison Mn-Mn

Enfin, deux complexes pentacoordinés Mn(0) réagissent ensemble pour former un dimère à liaison métal-métal (éq. 24). L'ensemble du processus de réduction-dimérisation suit un mécanisme de type ECdim.



La structure du dimère avec L2 a été modélisée.^c De façon similaire à ce qui a été démontré par Fujita *et al.*^[17] pour [Re(bpy)(CO)₃]₂, le dimère [Mn(dmbpy)(CO)₃]₂ (noté **Dim-2**) possède deux conformations stables : l'une, synclinal (noté **Dim-2-syn**), pour laquelle les deux bpy sont quasiment face-à-face avec un angle de torsion de 54° ; l'autre, anticlinal (noté **Dim-2-anti**), pour laquelle les deux bpy sont presque en opposition avec un angle de torsion de 141° (Figure 3-17). **Dim-2-anti** est énergétiquement plus stable de 2 kcal/mol (contre 5,5 kcal/mol pour le même conformère de [Re(bpy)(CO)₃]₂^[17]), en moyenne 97% des dimères **Dim-2** sont en conformation anti à température ambiante (les conformères suivent une répartition de Boltzmann, éq. 25).

$$\frac{N_{syn}}{N_{anti}} = e^{-\frac{E_{syn} - E_{anti}}{RT}} \quad 25$$

^c Cette étude théorique des dimères a été réalisée dans le cadre de l'étude du mécanisme de la catalyse par RPE mettant en jeu **Dim-2** (C.II.3.b)(c) – p. 81), la modélisation de **Dim-1** n'a pas été effectuée.

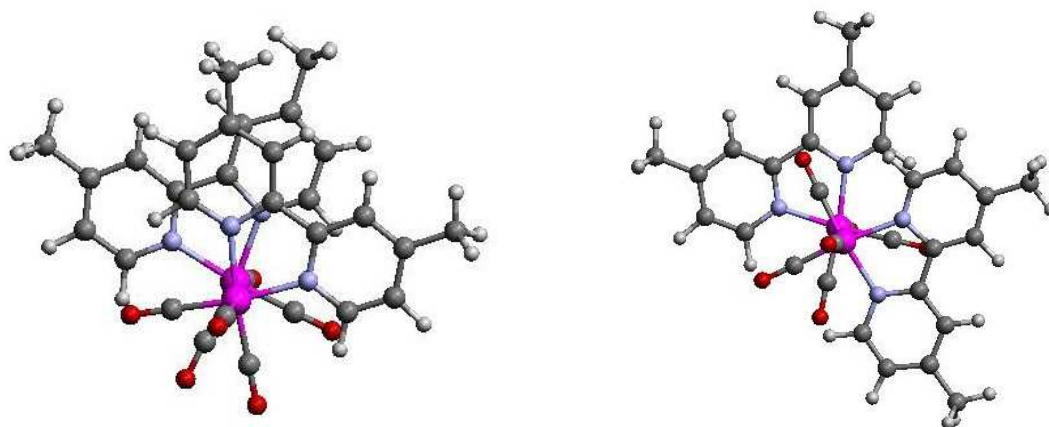


Figure 3-17 Structures modélisées de **Dim-2-syn** (à gauche) et **Dim-2-anti** (à droite), vues le long de la liaison Mn-Mn.

La liaison métal-métal est une liaison σ (Figure 3-18), dont la longueur est de 3,26 Å dans **Dim-2-syn** et de 3,22 Å dans **Dim-2-anti**, et dont l'énergie est de 30,6 kcal/mol.^d Ces valeurs sont en parfait accord avec celles calculées par Fujita *et al.*^[17] pour $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3]_2$ (3,25 Å, 3,23 Å et 31,0 kcal/mol respectivement) et plus grandes que celles mesurées expérimentalement par DRX sur $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3]_2$ par Kubiak *et al.*^[18] (3,08 Å dans le conformère anti, soit une différence de 6% par rapport à la structure modélisée par Fujita *et al.*), ou sur $[\text{Mn}(\text{tmbp})(\text{CO})_3]_2$ par Hartl *et al.*^[14] (3,06 Å sur la forme syn). Les structures calculées sont donc en accords avec les structures expérimentales et peuvent être utilisées de manière à expliquer et/ou interpréter les résultats expérimentaux obtenus.

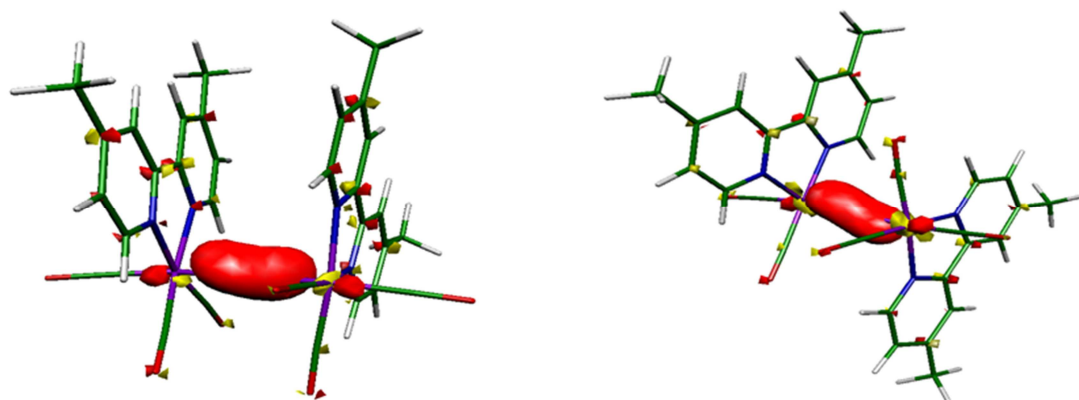


Figure 3-18 Représentations de la HOMO de **Dim-2-sym** (à gauche) et de **Dim-2-disym** (à droite)

b) Cinétique du processus de dimérisation

La cinétique du processus de dimérisation a été étudiée pour les complexes **1-MeCN** et **2-MeCN** par simulation et fitting des VCs réalisées à différentes vitesses de balayage (ex. **1-MeCN** Figure 3-19).

^d Différence entre deux fois l'énergie de $(2)^0$ et l'énergie de **Dim-2-disym**

Cette étude a été réalisée avec les complexes acétonitrile pour deux raisons. Tout d'abord la différence de potentiel entre la réduction du complexe acétonitrile et celle du dimère correspondant est plus importante que dans le cas du complexe bromo, ce qui permet de réaliser l'étude sur une plus grande gamme de vitesse de balayage sans atteindre le potentiel de réduction du dimère. Ensuite, la réduction du complexe bromo peut conduire à la formation d'un intermédiaire supplémentaire ($[\text{Mn}(\text{L})(\text{CO})_3\text{Br}]^-$). Il faut noter que l'étude a été simplifiée en considérant une réaction qui englobe la décoordination du ligand acétonitrile et la dimérisation (éq. 26).

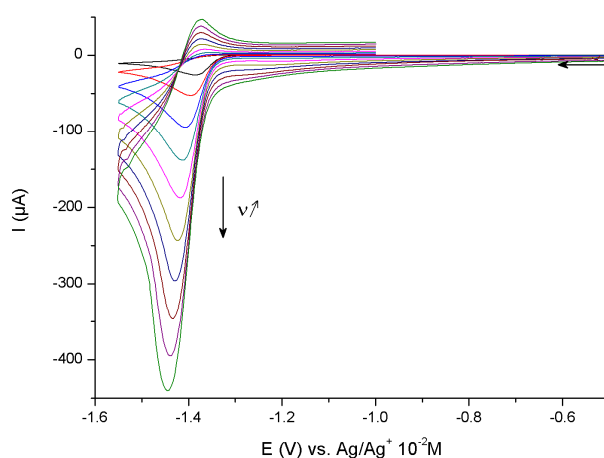
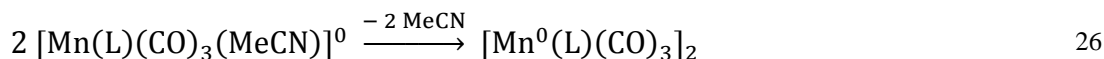


Figure 3-19 VC's de **1-MeCN** 1 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP ; CV (diam. 3 mm) ; $v = 0,05 - 0,2 - 0,6 - 1,2 - 2 - 3 - 4 - 5 - 6 - 7$ V/s.

Le logiciel utilisé, DigiElch (Ed. Gamry), est un logiciel de simulation pour des méthodes électrochimiques telles que la VC qui se base sur des modèles décrivant, pour un mécanisme donné, la forme et l'allure (notamment i_{pa}/i_{pc} et ΔE_p) d'un voltammogramme cyclique en fonction de différents paramètres^{[19] [20]-[21]} :

- La vitesse de balayage (v), qui est la variable expérimentale de l'étude,
- le potentiel standard E° de la réaction rédox qui peut être mesuré directement dans le cas d'un système chimiquement et électrochimiquement réversible ($E_{1/2} = E^\circ = \frac{1}{2}(E_{pa} + E_{pc})$). Tous les systèmes rédox étant irréversibles dans notre cas, il a donc été déterminé par simulation.
- les concentrations des différentes espèces électroactives à l'interface de l'ET, dans ce cas les complexes de départ Mn(I) et réduit Mn(0). Ces concentrations varient en fonction de :

- la diffusion des espèces dans la solution, décrite par la loi de Fick, qui dépend des coefficients de diffusion (D) des espèces en solution. Ces coefficients ont été déterminés expérimentalement pour les complexes de départ de manière à limiter le nombre de paramètres inconnus.
- la réaction de transfert électronique à l'électrode qui dépend :
 - de la constante de transfert k_s ,
 - du coefficient de transfert α ,
- la réaction de dimérisation qui dépend de :
 - la constante cinétique k_{dim} ,
 - la constante d'équilibre K_{dim} .

Les paramètres déterminés par simulation sont E° , k_s , α , k_{dim} et K_{dim} .

Par la suite lorsque des simulations ou des déconvolutions de VCs seront évoquées elles auront été réalisées de la même manière en utilisant DigiElch. Des détails supplémentaires concernant la simulation et le fitting des VCs sont données en partie expérimentale.

➤ Mesure des coefficients de diffusion

Les coefficients de diffusion de **1-MeCN** et **2-MeCN** (Tableau 3-8) ont été déterminés en réalisant des voltammogrammes sur électrode à disque tournant (RDE) (Figure 3-20) et en utilisant l'équation de Levich (éq. 27). L'intensité du courant limite mesurée sur des voltammogrammes sur RDE dépend uniquement du transfert électronique. Si celui-ci est suffisamment rapide, ou nernstien (cf. paragraphe suivant), elle est décrite par l'équation de Levich.

$$|i_l| = 0,62 n F A D^{2/3} \omega^{1/2} \nu^{-1/6} C \quad 27$$

Avec

n = nombre d'électrons échangés,

A = aire de l'électrode en cm^2 ,

D = coefficient de diffusion de l'espèce électro-active en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$,

ω = vitesse de rotation de l'électrode en $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$,

ν = coefficient de viscosité cinématique du milieu en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ($4,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ pour l'acétonitrile à 25°C ^[22]),

C = concentration molaire de l'espèce électro-active en solution ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$).

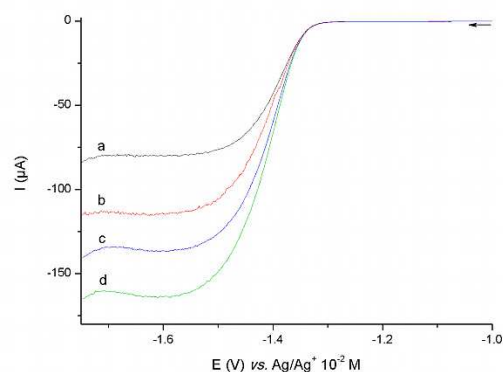


Figure 3-20 Voltammogrammes sur RDE de **1-MeCN** 1 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP ; $v = 10$ mV/s ; CV (diam. 3 mm) ; a – $\omega = 1000$, b – $\omega = 2000$, c – $\omega = 3000$, d – $\omega = 4000$ tours/min.

Tableau 3-8 Coefficients de diffusion dans MeCN + 0,1 M TBAP à température ambiante.

	D (cm².s⁻¹)
1-MeCN	$2,2 \cdot 10^{-5}$
2-MeCN	$2,4 \cdot 10^{-5}$

Dans cette équation seul le coefficient de diffusion est inconnu. En faisant varier la vitesse de rotation de l'électrode (ω) et en traçant $|i_l| = f(\omega^{1/2})$ (Figure 3-21) on obtient la pente de la droite qui dépend du coefficient de diffusion (éq. 28). Les coefficients de diffusion mesurés (Tableau 3-8) sont du même ordre de grandeur que ceux déterminés pour $[\text{Re}(\text{L}7)(\text{CO})_3\text{Cl}]$ ($1,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [23]) ou pour le ferrocène par exemple ($1,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [24]).

$$D = \left(\frac{\text{pente}}{0,62 n F A v^{-1/6} C} \right)^{3/2}$$

28

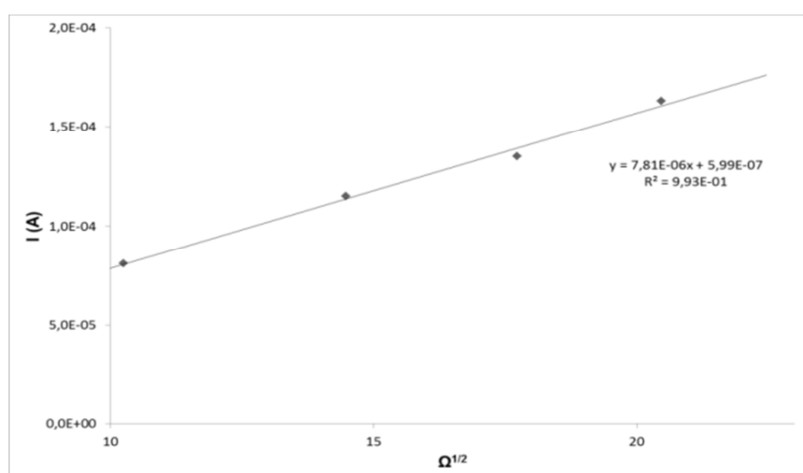


Figure 3-21 $|i_l| = f(\omega^{1/2})$ de **1-MeCN** 1 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP, réalisé à partir des voltammogrammes à différentes vitesses de rotation ; CV (diam. 3 mm).

➤ Détermination de E° , k_s et α

Les paramètres de la réaction de transfert électronique (éq. 21 ; Tableau 3-9) ont été déterminés par déconvolution des courbes expérimentales.

Si une réaction de transfert électronique est rapide ($k_s \geq 0,3\sqrt{v} \text{ cm/s}$) alors à chaque instant les conditions d'équilibre, dictées par la loi de Nernst, sont respectées à la surface de l'électrode. Dans ce cas le transfert électronique est dit nernstien ou réversible et la vitesse de la réaction est limitée par la diffusion des espèces en solution. *A contrario* si elle est plus lente ($2 \cdot 10^{-5}\sqrt{v} \leq k_s \leq 0,3\sqrt{v} \text{ cm/s}$) alors la vitesse de la réaction est limitée par le transfert électronique et les conditions d'équilibre ne sont pas respectées à la surface de l'électrode, le transfert électronique est dit quasi-réversible. Ceci est le cas pour **2-MeCN** dans la gamme de vitesse de balayage utilisée.

À noter que les valeurs de constantes de transfert électronique déterminées de cette manière peuvent être approximatives et dépendre fortement des conditions expérimentales, tout particulièrement si la chute ohmique de la solution est trop importante et/ou n'est pas efficacement compensée.

Du fait de l'irréversibilité du système le potentiel E° (Tableau 3-9) de la réduction est quasiment égal au potentiel de pic cathodique E_{pc} (Tableau 3-3) mesuré par lecture sur les voltammogrammes.

Tableau 3-9 Paramètres de la réaction de transfert électronique de la première réduction déterminés par simulation des voltammétries cycliques, dans MeCN + 0,1 M TBAP à TA sur CV 3mm

	E° (V)	k_s (cm/s)	α
1-MeCN	-1,40	0,5	0,6
2-MeCN	-1,50	0,04	0,6

➤ Détermination de K_{dim} et k_{dim}

Les paramètres thermodynamiques (K_{dim}) et cinétique (k_{dim}) de la réaction de dimérisation (éq. 26 ; Tableau 3-10) ont été déterminés par déconvolution des courbes expérimentales. Les constantes obtenues pour les espèces réduites (**1-MeCN**)⁰ et (**2-MeCN**)⁰ montrent une réaction de dimérisation plutôt rapide et totale.

La dimérisation de $[\text{Mn}(\text{L})(\text{CO})_3(\text{MeCN})]$ est 4 fois plus rapide pour $\text{L} = \text{L2}$ que pour $\text{L} = \text{L1}$. Les propriétés thermodynamiques de décoordination du solvant sont peu différentes (Tableau 3-7) et les délocalisations de la SOMO sur les espèces réduites sont très similaires (Tableau 3-4 et Tableau 3-6). Ces deux facteurs ne peuvent donc pas expliquer la différence de la cinétique de dimérisation. On peut donc supposer que cette dernière est due à une différence de labilité de

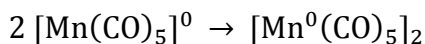
MeCN entre les deux espèces réduites et/ou à une meilleure accessibilité de la d_{z^2} dans $(2)^0$ qui faciliterait la dimérisation.

Tableau 3-10 Paramètres de la réaction de dimérisation déterminés par simulation des voltammétries cycliques, dans MeCN + 0,1 M TBAP à TA, ou issus de la littérature.

	K_{dim}	$k_{\text{dim}} (\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
$(1\text{-MeCN})^0$	$7,7 \cdot 10^6$	$8,7 \cdot 10^4$
$(2\text{-MeCN})^0$	$8 \cdot 10^7$	$3 \cdot 10^5$
$[\text{Re}(\text{L}1)(\text{CO})_3(\text{THF})]^0$	-	$11^{[17]}$
$[\text{Re}(\text{L}2)(\text{CO})_3(\text{THF})]^0$	-	$20^{[17]}$
$[\text{Mn}(\text{CO})_5]^0$	-	$1 \cdot 10^9^{[25]-[26]}$
$[\text{Re}(\text{CO})_5]^0$	-	$\approx 2,5 \cdot 10^9^{[25]}$

(a) *Comparaison avec la dimérisation de $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$*

La constante cinétique de dimérisation de $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^0$ (éq. 29), déterminée par absorption transitoire et photolyse LASER, est de l'ordre de $1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le cyclohexane,^{[25]-[26]} c'est-à-dire environ 10^4 fois plus importante que celles des complexes réduits de **1-MeCN** et **2-MeCN** (éq. 26).



29

Ceci est sans doute la conséquence des différences de délocalisation de la SOMO dans les complexes $[\text{Mn}^0(\text{CO})_5]$ par rapport aux complexes $[\text{Mn}^0(\text{L})(\text{CO})_3]$. En effet, comme expliqué précédemment, pour les complexes $[\text{Mn}(\text{L})(\text{CO})_3]$ la SOMO est délocalisée partiellement sur le ligand L (Figure 3-16). Par contre sur le complexe $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ l'électron célibataire est localisé exclusivement sur le métal. Celui-ci est donc plus disponible pour former une liaison métal-métal et la dimérisation est plus rapide pour $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ que pour $[\text{Mn}(\text{L})(\text{CO})_3]$.

Un autre facteur pouvant expliquer cette différence de cinétique est la réaction de décoordination du solvant (éq. 23). En effet, la cinétique de dimérisation de $[\text{Mn}(\text{CO})_5]$ a été mesurée dans un solvant non-coordinant alors que celle des complexes $[\text{Mn}(\text{L})(\text{CO})_3]$ a été étudiée dans MeCN.

(b) *Comparaison avec la dimérisation de $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3]$*

Les complexes $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3(\text{THF})]$ dimérisent, dans le THF, avec des constantes de vitesse $k_{\text{dim}} \approx 11$ et $20 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour $\text{L} = \text{L}1$ et $\text{L}2$ respectivement,^[17] c'est-à-dire 10^4 fois moins rapidement que les complexes de manganèse acétonitrile. Ceci peut s'expliquer par le fait que la

décoordination de la molécule de solvant sur le complexe mono-réduit est thermodynamiquement très défavorable dans le cas du complexe de rhénium alors qu'elle est environ 1000 fois plus favorable thermodynamiquement dans le cas du complexe de manganèse (Tableau 3-7).^e

Cette relation décoordination/formation de la liaison Re-Re a été illustrée par Fujita *et al.*^[17] Ce groupe a démontré que la décoordination thermodynamiquement défavorable du THF sur le complexe réduit [Re(L1)(CO)₃(THF)] explique en bonne partie la lenteur de la réaction de dimérisation. Celle-ci serait 10⁴ fois plus rapide si cet équilibre de décoordination était très favorable ($K > 10^4$). En suivant le même raisonnement, on peut supposer que la décoordination thermodynamiquement plus favorable de MeCN dans les complexes réduits de Mn pourrait expliquer en bonne partie cette différence de cinétique (Tableau 3-10).

c) Cas particuliers : réduction des complexes 4-Br et 4-MeCN

Du fait de l'encombrement stérique dû aux groupes méthyle en alpha des azotes sur le ligand **L4** (Figure 3-5 ; p.70) les complexes **4-MeCN** et **4-Br** possèdent des propriétés électrochimiques en réduction (Figure 3-23 et Figure 3-26 respectivement) différentes de celles décrites précédemment (Figure 3-12). La principale différence réside dans la quasi-réversibilité de la première réduction, même à faible vitesse de balayage ($v = 20$ mV/s ; Figure 3-23).

➤ Étude théorique de Dim-4

La structure de **Dim-4** ([Mn(L4)(CO)₃]₂) a été modélisée par calculs DFT. De la même manière que **Dim-2** (p. 85), **Dim-4** existe sous la forme de deux conformères, anticlinal (**Dim-4-anti**) et synclinal (**Dim-4-syn**). Le premier est plus stable de 4,1 kcal/mol et est donc très majoritaire à température ambiante (1 conformère sur 1000 environ est synclinal).

La liaison σ métal-métal (Figure 3-22) est plus longue que dans **Dim-2** (3,41 Å contre 3,22 Å pour **Dim-4-anti** et **Dim-2-anti** respectivement et 3,47 Å contre 3,26 Å pour **Dim-4-syn** et **Dim-2-syn** respectivement) et **Dim-4** est beaucoup moins stable énergétiquement^f que **Dim-2** (de 41 kcal/mol si on compare les conformères anticlinaux). Cet allongement de la liaison Mn-Mn et cette différence de stabilité sont dus à l'encombrement stérique induit par les

^e Les constantes cinétiques et de décoordination du solvant ont été déterminées avec du THF dans le cas du complexe de Re alors qu'elles l'ont été avec du MeCN pour les complexes de Mn. Les différences observées entre les complexes de Mn et de Re, de plusieurs ordres de grandeur, ne peuvent pas être imputables uniquement à cette différence de solvant.

^f À noter que les énergies de **Dim-2** et **Dim-4** peuvent être comparées directement car ces deux composés ont la même formule brute.

groupements méthyl en α des azotes sur le ligand L4 et expliquent la lenteur relative de la formation du dimère **Dim-4** comme l'indique la réversibilité de la VC.

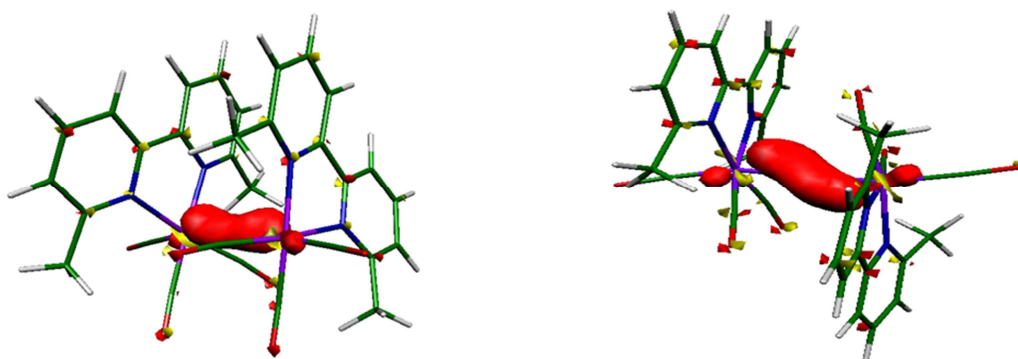


Figure 3-22 Représentations de la HOMO de **Dim-4-sym** (à gauche) et **Dim-4-disym** (à droite).

➤ Étude par (spectro)-électrochimie

À 20 mV/s (Figure 3-23) **4-MeCN** se réduit quasi-réversiblement à $1 e^-$ ($E_{pc} = -1,32 \text{ V}$; $\Delta E_p = 100 \text{ mV}$; éqs. 21 et 23). Le pic au balayage retour ($E_{pa} = -1,22 \text{ V}$; Figure 3-23-b) est large et déformé ce qui est caractéristique d'un transfert électronique lent. Une deuxième réduction, elle aussi plutôt lente, est observée à un potentiel environ 200 mV plus négatif ($E_{1/2} = -1,48 \text{ V}$; $\Delta E_p = 60 \text{ mV}$; Figure 3-23-c et d ; éq. 30).

Bien que le système rédox soit quasi réversible à l'échelle de temps de la VC la réduction exhaustive de **4-MeCN** à $E_{app} = -1,30 \text{ V}$ conduit à la formation du dimère (démonstré par suivi *in situ* de l'absorbance UV-vis durant l'électrolyse – Figure 3-24). Ce dimère étant peu soluble il précipite après quelques min d'électrolyse. L'étude par VC de la faible quantité de dimère solubilisé montre que ce dernier se réduit (éq. 18) à un potentiel plus négatif que la deuxième réduction observée sur la VC de **4-MeCN** (Figure 3-23-c) apportant la preuve indirecte que cette deuxième réduction est la réduction du complexe de Mn(0) pentacoordiné (éq. 30).

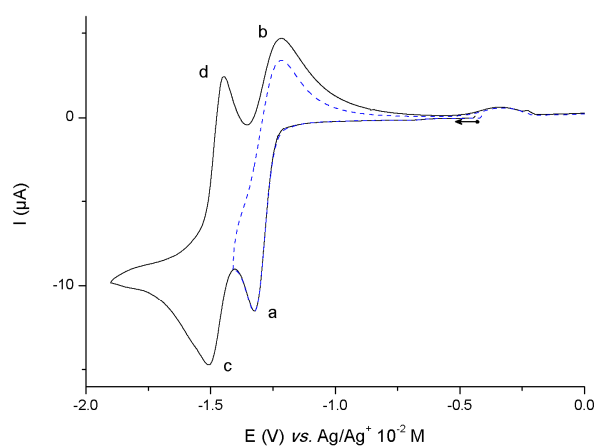
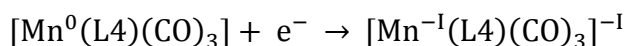


Figure 3-23 VCs de **4-MeCN** 1 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP ; $v = 20 \text{ mV/s}$; CV (diam. 3 mm).



À des vitesses de balayage plus élevées (Figure 3-25) des pics additionnels et un changement d'allure des VC, dus à des phénomènes d'adsorption du complexe de Mn(0) sur l'ET, sont observés. Cette adsorption a été confirmée par la présence d'un dépôt sur l'électrode de travail après plusieurs cycles de VC à 100 mV/s.

Plus la vitesse de balayage est élevée plus le pic d'oxydation du complexe réduit Mn(0) (Figure 3-25-A et B - b) est large et déformé. Ceci est probablement dû au complexe réduit Mn(0) qui, adsorbé sur l'ET (éq. 31), « ralentit » la réaction de transfert électronique. Pour des vitesses de balayage supérieures à 100 mV/s plusieurs pics d'oxydation sont observés, ce qui traduit la complexité de l'oxydation des espèces (Figure 3-25-B-b' ; éq. 32). Le décalage en potentiel de ce pic b' s'explique par le fait que le complexe initial Mn(I) ne s'adsorbe pas sur l'ET (cf. démonstration en annexe).

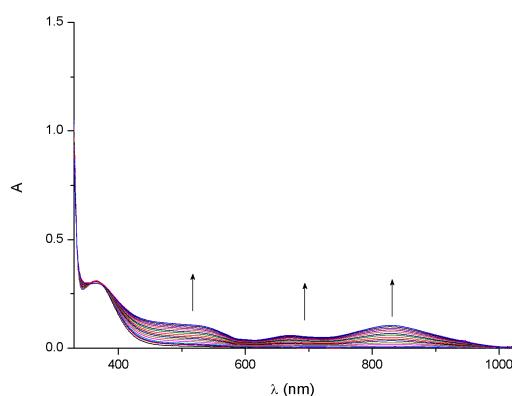


Figure 3-24 Évolution de l'absorption UV-vis d'une solution de 4-MeCN 1 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP durant une réduction exhaustive à $E_{\text{app}} = -1,30 \text{ V}$; $l = 1 \text{ mm}$ (1 spectre enregistré toutes les 30 s – 7 premières minutes de l'électrolyse avant que la précipitation du dimère soit observée).

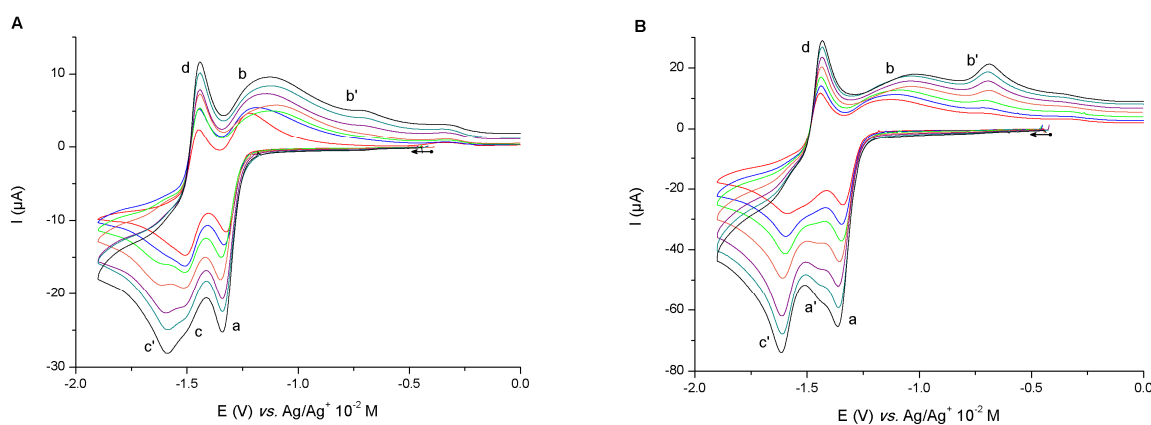
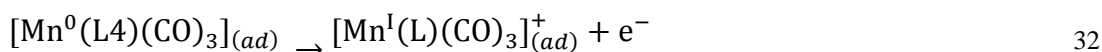
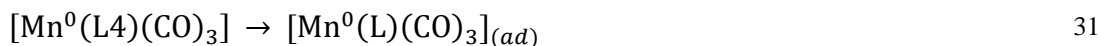
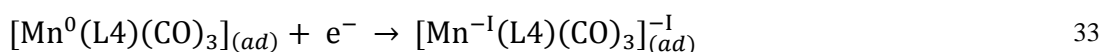


Figure 3-25 VC de 4-MeCN 1 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP ; CV (diam. 3 mm). **A** - $v = 20 - 28 - 35 - 50 - 65 - 80 - 100 \text{ mV/s}$. **B** - $v = 100 - 150 - 200 - 300 - 400 - 500 - 600 \text{ mV/s}$.



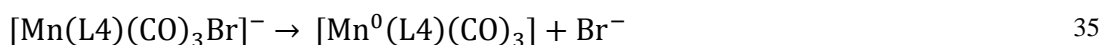
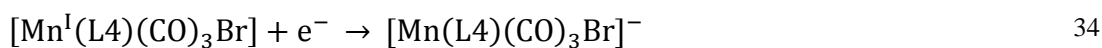
Un pic additionnel dû à l'adsorption du Mn(0) est observé en réduction ($E_{pc} = -1,62 \text{ V}$; Figure 3-25-A-c' ; éq. 33) venant jusqu'à remplacer le pic de réduction du Mn(0) en solution (Figure 3-25-B-c') aux vitesses de balayage les plus élevées.

Le pic additionnel observé pour des vitesses de balayage supérieures à 300 mV/s n'a pour l'instant pas été identifié (Figure 3-25-B-a').



Il est à noter que l'allure de ces VCs a pu être simulée en tenant compte des réactions d'adsorption et de transferts électroniques décrites ci-dessus. Ceci fournit un argument supplémentaire en faveur de cette interprétation des VCs. Toutefois la déconvolution (ou *fitting*) des courbes expérimentales, qui permet d'accéder aux paramètres cinétiques et thermodynamique (voir p.e. p.90), n'a pas été tentée. En effet les résultats obtenus n'auraient pas été viables puisque, vu le nombre de paramètres inconnus, les courbes peuvent être déconvoluées à l'aide d'un grand nombre de combinaisons différentes de paramètres différents (voir par exemple le nombre de réactions et de paramètres associés utilisés pour simuler les VCs en Figure 3-26).

Pour le complexe **4-Br** un seul pic de réduction est observé ($E_{pc} = -1,62 \text{ V}$; Figure 3-26-a''). L'intensité de ce pic correspond à une réduction à 2 e^- . Celui-ci est à un potentiel plus négatif ($\Delta E_p = 80 \text{ mV}$ à 20 mV/s) que la réduction de $[\text{Mn}^0(\text{L4})(\text{CO})_3]^0$ (Figure 3-23-c). On peut donc penser que la réduction de **4-Br** (éq. 34) est suivie d'une décoordination rapide du bromure (éq. 35) et que le complexe Mn(0) produit à l'interface de l'ET est réduit en Mn(-I) (éq. 30).



Ceci est confirmé par la présence au balayage retour de deux pics d'oxydation. Le premier ($E_{pa} = -1,48 \text{ V}$; Figure 3-26-d) correspondant à l'oxydation du Mn(-I), le second ($E_{pa} \approx -1,1 \text{ V}$; Figure 3-26-b) correspondant à l'oxydation du Mn(0). Les potentiels de ces deux pics correspondent sensiblement aux potentiels des pics équivalents observés dans le cas du complexe **4-MeCN**.

Cette interprétation est aussi confirmée par le fait qu'à des vitesses de balayage plus élevées un pic d'oxydation du Mn(0) adsorbé sur l'ET est observé (Figure 3-26-b'), de la même manière que ce qui a été observé avec le complexe **4-MeCN**. Enfin la simulation des VC's en utilisant ce mécanisme permet de reproduire l'allure des VC's expérimentales obtenues, apportant un argument supplémentaire en faveur de cette interprétation (Figure 3-26).

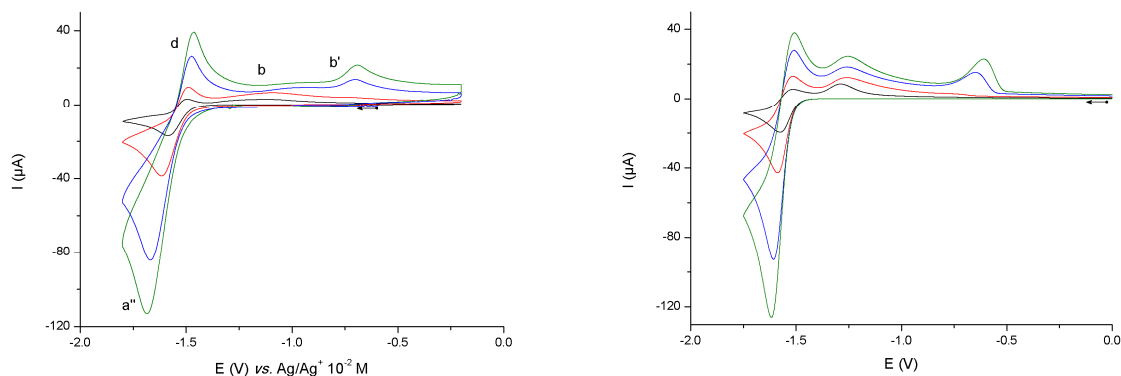


Figure 3-26 À gauche : VC's expérimentales de **4-Br** 1 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP ; CV (diam. 3 mm). $v = 20 - 100 - 500 - 1000$ mV/s.

À droite : VC's simulées de **4-Br** 1 mM sur disque diam. 3 mm. $v = 20 - 100 - 500 - 1000$ mV/s. Principaux paramètres de la simulation - TE1 : $\text{MnI-Br} + e^- = \text{Mn0-Br}$ ($E^\circ = -1,60$ V) ; TE2 : $\text{MnI-MeCN} + e^- = \text{Mn0-MeCN}$ ($E^\circ = -1,35$ V) ; TE3 : $\text{Mn0-MeCN} + e^- = \text{Mn-I}$ ($E^\circ = -1,53$ V) ; C1 : $\text{Mn0-Br} = \text{Mn0-MeCN}$ ($K = 1.10^8$, $k = 150$ s⁻¹) ; adsorption : $\text{MnI} = \text{MnI}^*$ ($K^* = 1.10^{-8}$) et $\text{Mn0} = \text{Mn0}^*$ ($K^* = 100$, $k^* = 50$, $\Gamma = 1.10^{-7}$ mol.cm⁻²).

d) *Électrosynthèse des dimères – Réduction exhaustive*

Tous les dimères (**Dim-1-7**) ont été préparés par réduction exhaustive à un électron à un potentiel imposé plus négatif que le potentiel de pic de la première réduction des complexes et toujours moins négatif que le potentiel du pied de pic de la réduction du dimère. Les réductions exhaustives ont été suivies *in situ* par spectroscopie d'absorption UV-vis (ex. **1-MeCN** Figure 3-27). Au cours de l'électrolyse les spectres d'absorption successifs montrent l'apparition des bandes caractéristiques du dimère, aucun intermédiaire n'a été observé.

➤ Propriétés d'absorption UV-vis – étude théorique

Malgré plusieurs tentatives de synthèses des dimères par réduction chimiques à l'amalgame de sodium (Na/Hg ; détails en partie expérimentale), ils n'ont pas pu être isolés. Leurs spectres d'absorption ont donc été enregistrés dans la solution en fin d'électrolyse. Ils sont complexes et possèdent plusieurs bandes d'absorption se superposant sur toute la gamme de longueurs d'onde du domaine du visible. De manière à décrire les spectres de façon satisfaisante une

déconvolution en une somme d'un minimum de gaussiennes a été faite (Figure 3-27 et Tableau 3-11 ; les détails de la déconvolution sont données en partie expérimentale).

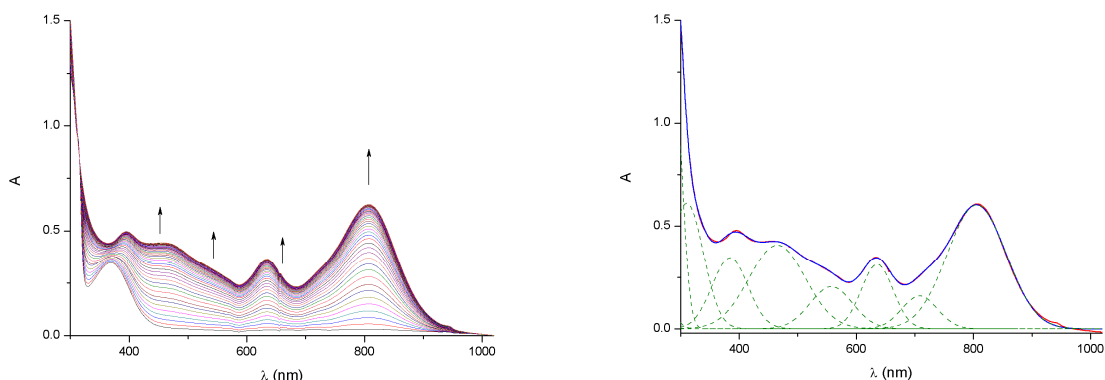


Figure 3-27 À gauche ; Évolution de l'absorption UV-vis d'une solution de 1-MeCN 1 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP durant une réduction exhaustive à $E_{app} = -1,55$ V ; $l = 1$ mm (1 spectre enregistré toutes les 30 s). À droite ; en rouge : spectre d'absorption UV-vis d'une solution de **Dim-1** 0,5 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP ; $l = 1$ mm. En bleu : spectre correspondant simulé. En pointillés verts : gaussiennes issues de la déconvolution.

Tableau 3-11 Longueur d'onde des maximums d'absorption dans le visible des dimères électrogénérés par réduction exhaustive dans MeCN + 0,1 M TBAP et données de déconvolution.

	λ_{max} (nm)	Déconvolution	
		Centre (nm) [Largeur à mi-hauteur (nm)]	
Dim-1	808, 633 520 (ép), 460 (ép), 394	803 [119], 706 [68], 635 [65] 551 [98], 458 [106], 382 [72]	
Dim-2	814, 637 537 (ép), 445 (ép), 404	811 [136], 708 [74], 640 [63] 549 [104], 460 [89], 387 [85]	
Dim-3	753, 620 474 (ép.), 390	750 [124], 674 [51], 620 [62] 563 [47], 487 [132], 385 [109]	
Dim-4	830, 670 520-400 ^a	940 [80], 829 [149], 668 [103] 530 [97], 469 [61], 439 [48], 396 [78]	
Dim-5	861, 597 400	864 [130], 767 [91], 671 [38] 590 [193], 433 [93], 386 [67]	
Dim-6	848, 666 531, 419	855 [149], 736 [185], 661 [66] 610 [38], 540 [98], 419 [140]	
Dim-7	813, 636 550-450 ^a , 398	812 [153], 697 [60], 636 [56], 498 [183], 440 [80], 383 [63]	

^a Absorption continue large formant une horizontale sans pics ou bandes distincts (« plateau »)

Les caractéristiques des différentes transitions électroniques ont été calculées par TD-DFT (*time-dependent density functional theory*) pour **Dim-2** dans ses deux conformations syn et anti (cf. C.II.3.a) ; p.85). Elles sont assez différentes, en particulier aux plus basses énergies, pour chacun des deux conformères (Tableau 3-12). Les transitions calculées pour le conformère *syn*

sont les plus proches des données expérimentales, semblant montrer que celui-ci est plus stable en solution (bien que les calculs montrent que la conformation la plus stable en phase gaz est l'*anti*). Elles correspondent à des transitions MM'LL'CT, la HOMO étant la liaison σ métal-métal et les LUMO étant centrées sur les ligands (Tableau 3-13). Des conclusions tout à fait similaires avaient été tirées par Fujita *et al.*^[17] suite aux calculs DFT et TD-DFT réalisés sur le dimère [Re(bpy)(CO)₃]₂.

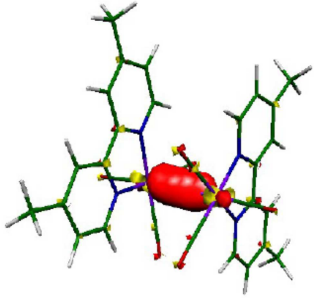
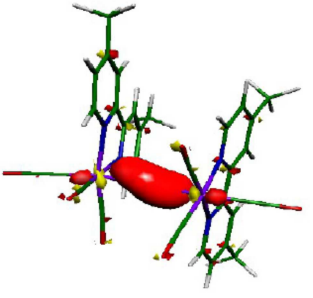
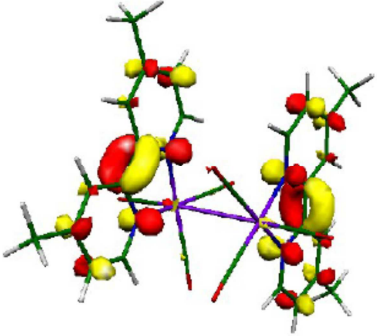
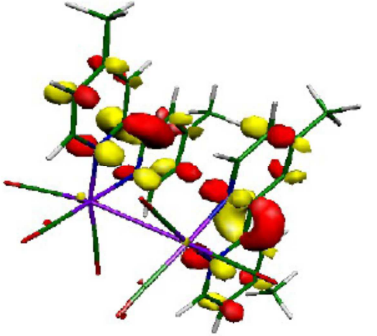
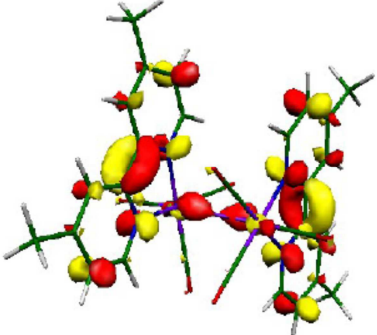
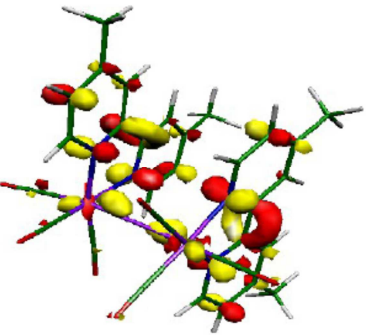
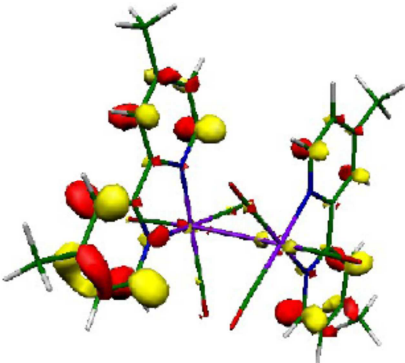
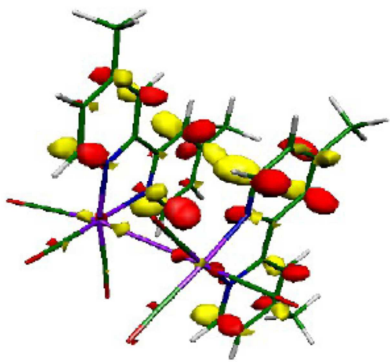
Tableau 3-12 Longueur d'onde et force de l'oscillateur (qui traduit la probabilité de la transition optique, donc est liée à l'intensité de l'absorption) calculées par TD-DFT pour les différentes conformations de **Dim-2**

Dim-2-anti (TD-DFT)		
Transition (MOs)	λ (nm)	f_{osc} (UA)
HOMO → LUMO	719.5	0.461
HOMO → LUMO+1	631.2	0.012
HOMO → LUMO+2	508.6	0.123
HOMO → LUMO+5	461.6	0.028
Dim-2-syn (TD-DFT)		
Transition (MOs)	λ (nm)	f_{osc} (UA)
HOMO → LUMO	785.6	0.183
HOMO → LUMO+1	615.2	0.118
HOMO → LUMO+2	542.8	0.145
HOMO → LUMO+4	463.9	0.043

e) Oxydation des dimères

Les dimères s'oxydent irréversiblement à un e⁻ par centre métallique pour former des monomères de formule générale [Mn(L)(CO)₃(MeCN)]⁺ (éq. 17) par rupture de la liaison Mn-Mn. Au cours de la VC la réduction du complexe acétonitrile, générés à l'interface de l'ET, est observée au balayage retour (Figure 3-28-2). Les potentiels d'oxydation des dimères (Tableau 3-14), dépendent de L : si L est substitué par un groupement électroattracteur alors la densité électronique au niveau de la liaison métal-métal est moins importante et celle-ci sera plus difficile à oxyder (potentiel d'oxydation moins négatif) et inversement. La coulommétrie de cette réaction a été vérifiée au cours de différentes oxydations exhaustives.

Tableau 3-13 Représentations des différentes orbitales moléculaires de **Dim-2-anti** et **Dim-2-syn** impliquées dans les transitions optiques de plus basses énergies ($\lambda > 400$ nm)

Dim-2-anti	Dim-2-syn
 <p data-bbox="475 640 560 669">HOMO</p>	 <p data-bbox="1098 640 1182 669">HOMO</p>
 <p data-bbox="475 1012 560 1041">LUMO</p>	 <p data-bbox="1098 1012 1182 1041">LUMO</p>
 <p data-bbox="475 1382 560 1411">LUMO+1</p>	 <p data-bbox="1098 1382 1182 1411">LUMO+1</p>
 <p data-bbox="475 1780 560 1809">LUMO+2</p>	 <p data-bbox="1098 1780 1182 1809">LUMO+2</p>

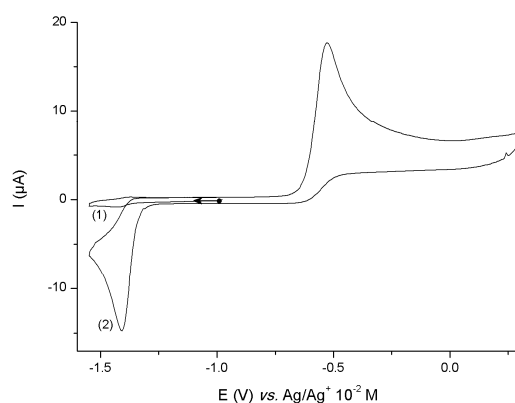
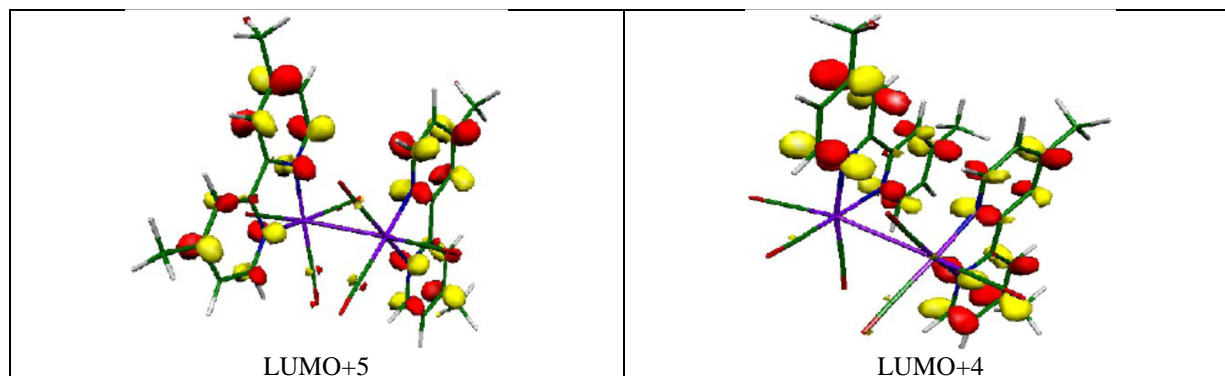


Figure 3-28 VC de **Dim-1** 0,5 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP ; $v = 100$ mV/s ; CV (diam. 3 mm). (1) et (2) : premier et deuxième balayage.

Tableau 3-14 Potentiels d'oxydation et de réduction des dimères $[\text{Mn}(\text{L})(\text{CO})_3]_2$, électrogénérés par réduction exhaustive déterminés par VC à partir de solution à 0,5 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP, sur CV 3mm à 100 mV/s vs. $\text{Ag}/\text{Ag}^+ 10^{-2}$ M.

Complexe	Oxydation - E_{pa} (V)	Réduction - E_{pc} (V)
Dim-1	-0,53	-1,75
Dim-2	-0,60	-1,89
Dim-3	-0,54 ^a	-1,92 ^a
Dim-4	- ^b	- ^b
Dim-5	-0,26	-1,41
Dim-6	-0,72	-1,90
Dim-7	-0,53	-1,84

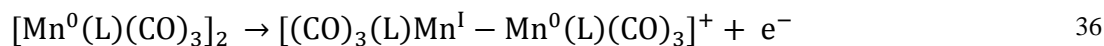
^a Dimère insoluble, E_{pa} et E_{pc} mesurés sur la CV du complexe Mn(I) de départ

^b Dimère insoluble et système de réduction des complexes **4-Br** et **4-MeCN** réversible.

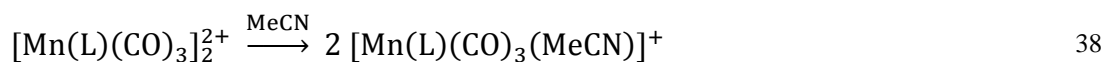
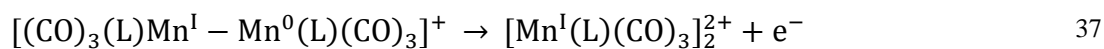
➤ Mécanisme de l'oxydation

Le mécanisme de rupture de la liaison métal-métal par oxydation, tel que proposé ci-après, a été clairement démontré pour des dimères de Fe(I) ($[\text{Fe}(\text{Cp})(\text{CO})_2]_2$)^[27] ou de Ru(I) ($[\text{Ru}(\text{Tp})(\text{CO})_2]_2$)^[28] par exemple (Cp = cyclopentadiène et Tp = hydridotris(pyrazolyl)borate).

Le processus global d'oxydation implique $2 e^-$ (éq. 17). Cependant ces $2 e^-$ ne sont pas transférés à l'ET simultanément mais en deux fois *via* la formation intermédiaire d'un dimère mono-oxydé (Dim^+ ; éq. 36). L'électron est transféré vers l'ET depuis la HOMO (*highest occupied molecular orbital*) qui est la liaison $\sigma_{\text{Mn-Mn}}$ du dimère. À noter que Dim^+ est formellement écrit « $[(\text{CO})_3(\text{L})\text{Mn}^{\text{I}}-\text{Mn}^{\text{0}}(\text{L})(\text{CO})_3]^+$ » pour des raisons de clarté et de compréhension mais rien n'indique que les degrés d'oxydation des Mn soient tel qu'écrits dans cette formule.



La formation de cet intermédiaire Dim^+ a pu être montré à l'aide d'expériences réalisées à basse température (-30°C ; Figure 3-29). Dans ces conditions, à l'échelle de temps de la VC ($v = 100 \text{ mV/s}$), l'oxydation du dimère devient réversible (Figure 3-29-A ; $E_{1/2} = -0,63 \text{ V}$; $\Delta E_p = 60 \text{ mV}$) et mono-électronique. Un deuxième système irréversible en oxydation est observé à un potentiel moins négatif ($E_{\text{pa}} = -0,05 \text{ V}$; Figure 3-29-B). Ce dernier correspond à l'oxydation de Dim^+ généré à l'interface de l'ET et conduit à une cassure du dimère (éqs. 37 et 38). À noter que dans ces conditions, sans doute à cause de l'humidité de l'air (condensation de l'eau dans le milieu), un pic d'oxydation peu intense à $-0,5 \text{ V}$ est parfois observé. Celui-ci résulterait de l'interaction du dimère ou du dimère mono-oxydé avec l'eau.



Comme nous l'avons vu, à température ambiante Dim^+ est instable à l'échelle de temps de la VC ($v < 2 \text{ V/s}$; Figure 3-28). En effet il ne possède plus formellement qu'un électron dans l'orbitale de la liaison métal-métal. Celle-ci se rompt, ce qui mène à la formation de deux monomères, l'un Mn(I) (complexe de départ) et l'autre Mn(0) (éq. 39).

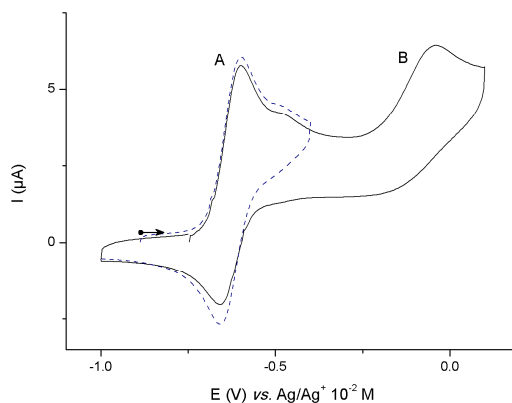


Figure 3-29 VC de **Dim-2** 0,5 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP à -30°C ; $v = 100 \text{ mV/s}$; CV (diam. 3 mm).



Comme cela a déjà été démontré auparavant (partie C.II.3) deux monomères Mn(0) réagissent ensemble pour former un dimère (éq. 24). Au potentiel appliqué ($\approx -0,5$ V) ce dernier est oxydé à un électron (éq. 36), se rompt (éq. 39) et ainsi de suite. Ainsi l'oxydation du dimère est bien, globalement, un processus à $2 e^-$. Cependant l'oxydation directe des monomères Mn(0), au potentiel E° déterminé précédemment (dans le cadre de la réduction des monomères Mn(I); Tableau 3-9) générés à l'interface de l'électrode doit aussi être prise en compte (éq. 40).

Les quatre réactions éqs. **36**, **39**, **24** et **40** constituent le mécanisme du processus d'oxydation.



➤ Cinétique du processus d'oxydation

La cinétique du processus d'oxydation de **Dim-1** et **Dim-2** a été étudiée par simulation et déconvolution de VC's à différentes vitesses de balayage (Figure 3-30) en utilisant le mécanisme décrit ci-dessus. Les simulations permettent de reproduire les VC's expérimentales, ce qui apporte une preuve supplémentaire en faveur du mécanisme proposé pour le processus d'oxydation du dimère.

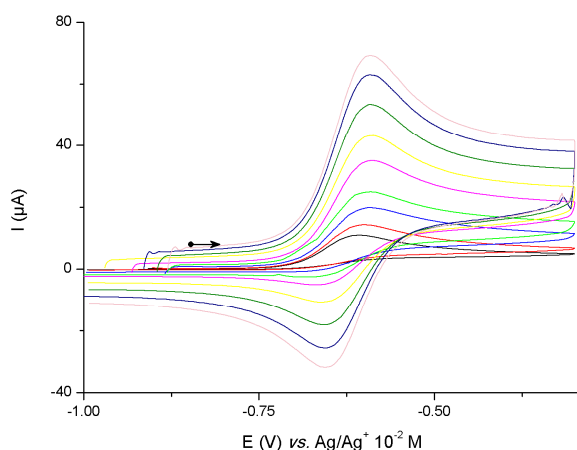


Figure 3-30 VC's de **Dim-2** 0,5 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP sous Ar à TA ; CV (diam. 3 mm) ; $v = 0,05 - 0,1 - 0,4 - 0,8 - 1,2 - 2 - 3 - 4 - 5$ V/s.

La réaction de transfert électronique (éq. 36) est plus lente dans le cas de **Dim-2** (Tableau 3-15).

Tableau 3-15 Paramètres de la réaction de transfert électronique de l'oxydation des dimères déterminés par simulation des voltammétries cycliques, dans MeCN + 0,1 M TBAP à TA sur CV 3mm

	E° (V)	k_s (cm/s)	α
Dim-1	-0,53	0,5	0,6
Dim-2	-0,63	0,06	0,5

Les paramètres de la réaction de rupture de la liaison Mn-Mn pour Dim⁺ (éq. 39) sont notés dans le Tableau 3-16. Cette rupture est plus lente dans le cas de **Dim-2⁺** que dans le cas de **Dim-1⁺** à cause de l'influence du ligand L. En effet celui-ci est fonctionnalisé par des groupements méthyles électrodonneurs. En conséquence la densité électronique est plus importante au niveau de la liaison métal-métal qui est alors stabilisée.

Tableau 3-16 Paramètres de la réaction de rupture de la liaison métal-métal déterminés par simulation des VCs, dans MeCN + 0,1 M TBAP à TA.

	K_{rupt}	k_{rupt} (s⁻¹)
Dim-1⁺	5,5.10 ⁷	14,5
Dim-2⁺	2,5.10 ⁶	2,3

Il est intéressant de noter que les paramètres K_{dim} et k_{dim} de la réaction de dimérisation du complexe réduit Mn(0) (éq. 24) déterminés par simulation et déconvolution des VCs d'oxydation du dimère sont du même ordre de grandeur que ceux déterminés directement par simulation des VCs de réduction des complexes Mn(I) de départ (Tableau 3-10). Ceci apporte un argument supplémentaire en faveur de la validité du mécanisme proposé.

4. Deuxième réduction - réduction du dimère

Les dimères se réduisent irréversiblement à 2 e⁻ pour former des monomères pentacoordinés à 18 e⁻ de formule générale [Mn⁻¹(L)(CO)₃]⁻ (éq. 18 ; Figure 3-31-a) après rupture de la liaison Mn-Mn. Au cours de la VC l'oxydation du complexe Mn(-I), généré à l'interface de l'ET, est observée au balayage retour (Figure 3-31-b ; éq. 19). Les potentiels de réduction des dimères (Tableau 3-14), dépendent de L : si L est substitué par un groupement électroattracteur alors la densité électronique au niveau de la liaison métal-métal est moins importante et celle-ci sera plus facile à réduire (potentiel de réduction moins négatif) et inversement. La coulommétrie de cette réaction a été vérifiée au cours de différentes réductions exhaustives.

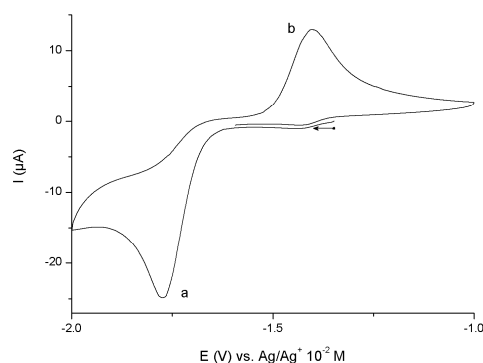
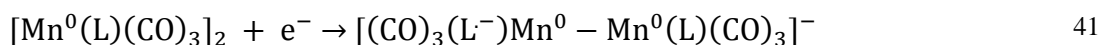


Figure 3-31 VC de **Dim-1** 0,5 mM dans MeCN + 0,1 M LiClO₄ ; $v = 100$ mV/s ; CV (diam. 3 mm).

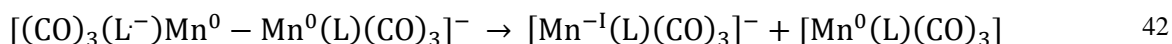
a) Mécanisme de la réduction du dimère

Des tentatives d'étude du mécanisme et de la cinétique du processus de réduction du dimère ont été faites par VC, à température ambiante et à -30°C , mais n'ont pu être menées à terme car à aucun moment une réversibilité même partielle n'a pu être observée au niveau de la réduction du dimère, mettant uniquement en évidence que la (ou les) réaction(s) couplée(s) conduisant à la formation du Mn(-I) est (sont) très rapide(s). Toutefois par analogie avec l'étude réalisée concernant l'oxydation du dimère (p.100) et avec l'étude que nous avons réalisée sur les complexes de Re équivalents, un mécanisme de réduction du dimère peut être proposé.

Tout d'abord celui-ci se réduit à un électron pour former le dimère mono-réduit formellement écrit « $[(\text{CO})_3(\text{L}^-)\text{Mn}^0-\text{Mn}^0(\text{L})(\text{CO})_3]^-$ » (noté Dim^- , écrit ainsi pour des raisons de clarté et de compréhension même si les degrés d'oxydation des Mn et des ligands L ne sont pas connus ; éq. 41).



Le dimère monoréduit Dim^- est instable et conduit, après rupture de la liaison métal-métal, à la formation de monomères Mn(-I) et Mn(0) (éq. 42). Ce dernier dimérise (éq. 24) et le dimère formé est réduit au potentiel appliqué ($\approx -1,8$ V ; éq. 41) puis se rompt (éq. 42) et ainsi de suite, conduisant à la consommation globale d'un électron par atome de Mn.



b) Électrosynthèse des complexes $[\text{Mn}^{-\text{I}}(\text{L})(\text{CO})_3]^-$

Tous les complexes Mn(-I) (**1(-I)** à **7(-I)**) ont été préparés par réduction exhaustive du dimère à un électron par centre métallique à un potentiel imposé (E_{app}) plus négatif que le potentiel de pic de la réduction des dimères. Ces réductions exhaustives ont été suivies *in situ* par spectroscopie d'absorption UV-vis (ex. **Dim-1** Figure 3-32). Au cours des électrolyses les

spectres d'absorption successifs montrent que les complexes Mn(-I) sont formés, aucun intermédiaire n'a été observé.

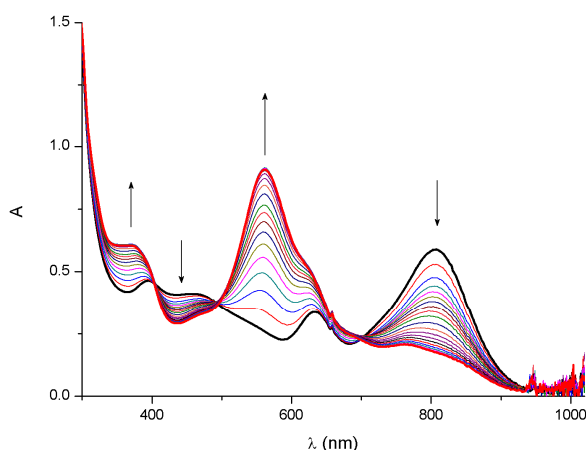


Figure 3-32 Évolution de l'absorption UV-vis d'une solution de **Dim-1** 0,5 mM dans MeCN + 0,1 M LiClO₄ durant une réduction exhaustive à E_{app} = -1,85 V ; l = 1 mm (1 spectre enregistré toutes les 2 min). Trait épais noir : spectre initial ; Trait épais rouge : spectre final.

En solution les complexes Mn(-I), de couleur pourpre, présente une bande d'absorption très intense vers 550 nm (Tableau 3-17). Par analogie avec ce qui a été démontré par calculs DFT pour [Re(bpy)(CO)₃]^{-17]}, [Mn(bpy)(CO)₃][Na(bpy)]^[29] et [Mn(tmbp)(CO)₃Na]^[14] celle-ci correspond à une transition électronique complexe d'orbitales localisées sur le métal (d_{z²} et d_{xy}) et le ligand L (Π*) vers la LUMO qui est quant à elle centrée de manière plus importante sur le ligand.

Dans MeCN + 0,1 M TBAP les complexes Mn(-I) formés sont instables et se dégradent spontanément en quelques minutes, même sous potentiel appliqué, pour former un ou plusieurs produits inconnus dont les structures n'ont pas été déterminées.

Cependant l'utilisation de LiClO₄ comme électrolyte permet de stabiliser les complexes Mn(-I) (plusieurs heures - Figure 3-33) *via* la formation de paires d'ions du type [Mn⁻¹(L)(CO)₃](Li), malheureusement souvent peu solubles. Ainsi les potentiels d'oxydation des complexes Mn(-I) ont été mesurés sur les VC en utilisant les solutions de dimères (Tableau 3-17). Toutefois la mise en évidence d'interactions de ce type entre le cation dur Li⁺ et [Mn(L)(CO)₃]⁻ apporte une preuve indirecte quant à la localisation de la charge plutôt sur le métal que sur le ligand (Li⁺ étant un cation dur il aura tendance à interagir avec une charge anionique dure, ce qui est plus en accord avec une charge localisée sur le métal que sur le ligand).

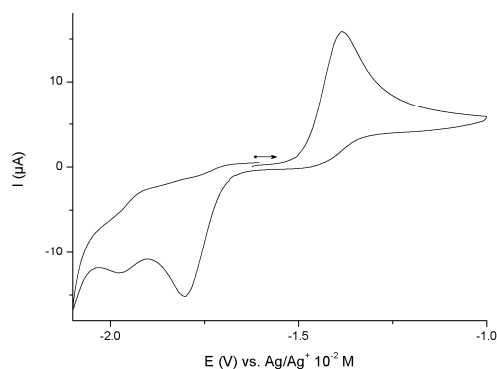
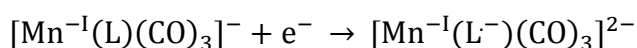


Figure 3-33 VC de **1(-I)**, obtenu suite à la réduction exhaustive à $E_{app} = -1,85$ V d'une solution de **Dim-1** à 0,5 mM, dans MeCN + 0,1 M LiClO₄ ; $v = 100$ mV/s ; CV (diam. 3 mm).

5. Troisième réduction

Les complexes présentent une troisième réduction, plus ou moins réversible. Celle-ci se situe à un potentiel ~ 200 mV plus négatif que la réduction du ligand libre en solution (Tableau 3-18). Elle correspond à la réduction du ligand L complexé dans $[Mn^{-I}(L)(CO)_3]^-$ (éq. 43). Ceci confirme la stabilité à l'échelle de temps de la VC de l'espèce Mn(-I).



43

Tableau 3-17 Potentiel d'oxydation des complexes Mn(-I) $[Mn^{-I}(L)(CO)_3]^-$ déterminés par VC à partir de solution à 0,5 mM de dimère dans MeCN + 0,1 M TBAP, sur CV 3mm à 100 mV/s vs. Ag/Ag⁺ 10⁻² M.

Complexe	E_{pa} (V)	λ_{max} (nm)
1(-I)	-1,40	620 (ép.) ; 562 ; 370
2(-I)	-1,47	568 ; 386 ^c
3(-I)	-1,45 ^a	568 ; 436 ; 378
4(-I)	- ^b	-
5(-I)	-1,13	790 ; 730 (ép.) ; 616 ; 456
6(-I)	-1,56	557 ; 390 ^c
7(-I)	-1,40	680 (ép.) ; 563 ; 376

^a Dimère insoluble, E_{pa} mesuré sur la VC en réduction du complexe de départ

^b Dimère insoluble et système de réduction des complexes **4-Br** et **4-MeCN** réversible.

^c Mn(-I) très peu stable, données d'absorption UV-vis mesurées en cours d'électrolyse en mélange avec le dimère.

Tableau 3-18 Potentiels de troisième réduction des complexes $[Mn(L)(CO)_3X]$ déterminés par VC à partir de solution à 1 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP, sur CV 3mm à 100 mV/s vs. Ag/Ag⁺ 10⁻² M.

Complexe	E_{pc} (V)
1-Br et 1-MeCN	-2,84

2-Br et 2-MeCN	-2,88
3-Br	-2,95
4-Br et 4-MeCN	-2,81
5-Br	$E_{1/2} = -2,31 \text{ V } (\Delta E_p = 80 \text{ mV })$
6-Br	-2,96
7-Br	-2,90

Chapitre 4

Complexes de Mn(I) tris-carbonyle
terpyridine

1. Synthèse et caractérisation des complexes σ^2 -terpy

Les complexes $[\text{Mn}(\sigma^2\text{-terpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$ ($\sigma^2\text{-terpy} = 2,2':6',2''\text{-terpyridine bidentate}$) et $[\text{Mn}(\sigma^2\text{-terpy})(\text{CO})_3(\text{MeCN})](\text{PF}_6)$ (**Terpy-N2-Br** Figure 4-1 et **Terpy-N2-MeCN** respectivement) ont été synthétisés exactement de la même manière que les complexes analogues de la bpy (voir partie expérimentale).

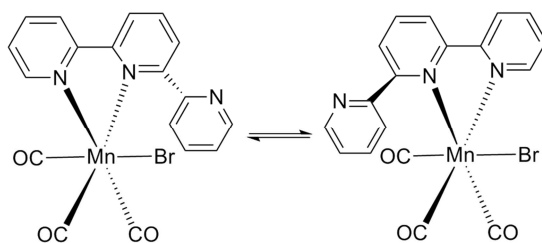


Figure 4-1 Formules des deux énantiomères du complexe **Terpy-N2-Br**.

a) Fluxionalité de la terpy bidentate

Les premiers exemples de complexes possédant une terpy bidentate ont été mis en évidence en 1992 (*fac*- $[\text{Re}(\sigma^2\text{-terpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$, *cis*- $[\text{W}(\sigma^2\text{-terpy})(\text{CO})_4]$ et *fac*- $[\text{Pt}(\sigma^2\text{-terpy})\text{ClMe}_3]$).^[30] Plusieurs études par RMN 1D et 2D, notamment des complexes de Re ^{[31]-[3, 32]}, ont suivi afin de comprendre et caractériser la fluxionalité de la terpyridine. La fluxionalité est la réaction d'échange de ligand, impliquant uniquement la terpy, entre les deux pyridines extérieures non-coordinée et coordinée (ex. **Terpy-N2-Br** Figure 4-1). Il a été proposé que cet échange procédait de manière associative *via* la formation d'un complexe hepta-coordiné.^[32] Malgré la faible labilité des ligands dans ce type de complexe, pour $[\text{Re}(\sigma^2\text{-terpy})(\text{CO})_3\text{X}]$ cet échange a lieu à TA ($k_{\text{ex}} = 1,72 \text{ s}^{-1}$).^[3]

Dans notre cas l'analyse par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C de **Terpy-N2-Br** montre sans ambiguïté que la terpy est coordonnée de manière bidentate (Figure 4-2). En effet tous les carbones sont non-équivalents magnétiquement, ce qui montre que le complexe est non-symétrique et que les pyridines ont toute un environnement différent.

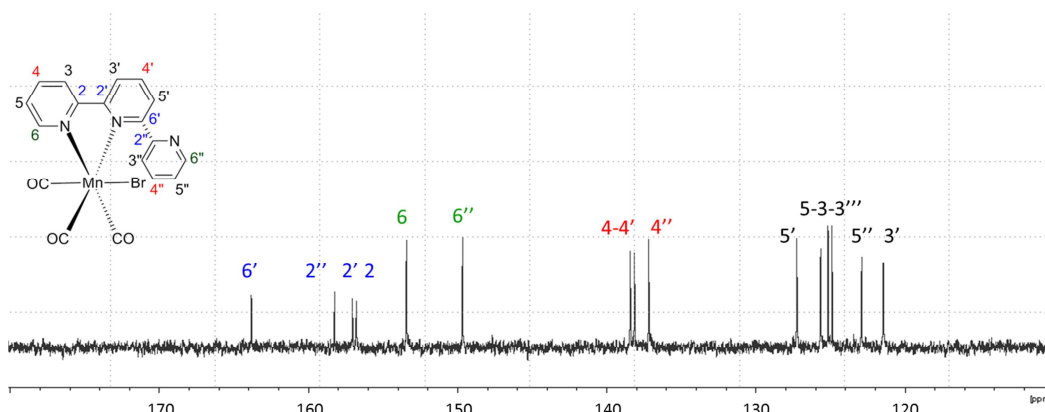


Figure 4-2 Spectre RMN ^{13}C de **Terpy-N2-Br** dans CDCl_3 présenté dans la zone des déplacements chimiques des carbones aromatiques (attributions par analogie à $[\text{Re}(\sigma^2\text{-terpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ dans DMSO-d_6 ^[33])

b) Structure cristallographique

La structure cristallographique de **Terpy-N2-Br** a été obtenue (Figure 4-3). Il est à noter que les deux énantiomères sont présents de manière alternée dans le cristal (Figure 4-3), qui de ce fait est racémique.

Cette structure cristallographique montre clairement que la terpy est distordue ; l'angle entre les plans des deux pyridines coordonnées est de $16,5^\circ$, celui entre les pyridines centrale et l'extérieure non-coordinée est de $143,2^\circ$. Cette distorsion est plus importante que celle observée pour $[\text{Re}(\sigma^2\text{-terpy})(\text{CO})_3\text{Cl}]$ ($6,9^\circ$ et 130° respectivement).^[3] De la même manière que le groupement Me dans **4-Br**, la pyridine pendante engendre une contrainte stérique sur la sphère de coordination du complexe. L'angle entre les carbonyles du plan équatorial et le métal est de $86,7^\circ$ et l'angle N-Mn-CO_(eq) est plus important du côté de la pyridine pendante que de l'autre côté ($99,0^\circ$ et $95,1^\circ$ respectivement, Figure 4-3). Une déformation similaire de la sphère de coordination a été observée pour les complexes de Re équivalents.^[3, 32]

c) Propriétés spectroscopiques

Les propriétés d'absorption UV-vis des complexes **Terpy-N2-X** (Tableau 4-1) peuvent être décrites de la même manière que celles des complexes bpy (§C.I.3 – p.73).

Tableau 4-1 Longueur d'onde des maximums d'absorption dans le visible des différents complexes de la terpy en solution dans MeCN + 0,1 M TBAP.

	λ (nm) ($\epsilon \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
Terpy-N2-Br	415 (2,4), 373 (ép.) (2,2)
Terpy-N2-MeCN	370 (2,8)
Terpy-N3-X	605, 456, 380
Dim-Terpy	880 (ép.), 793, 500 (ép.), 450
Terpy(-I)	958, 845, 580, 407

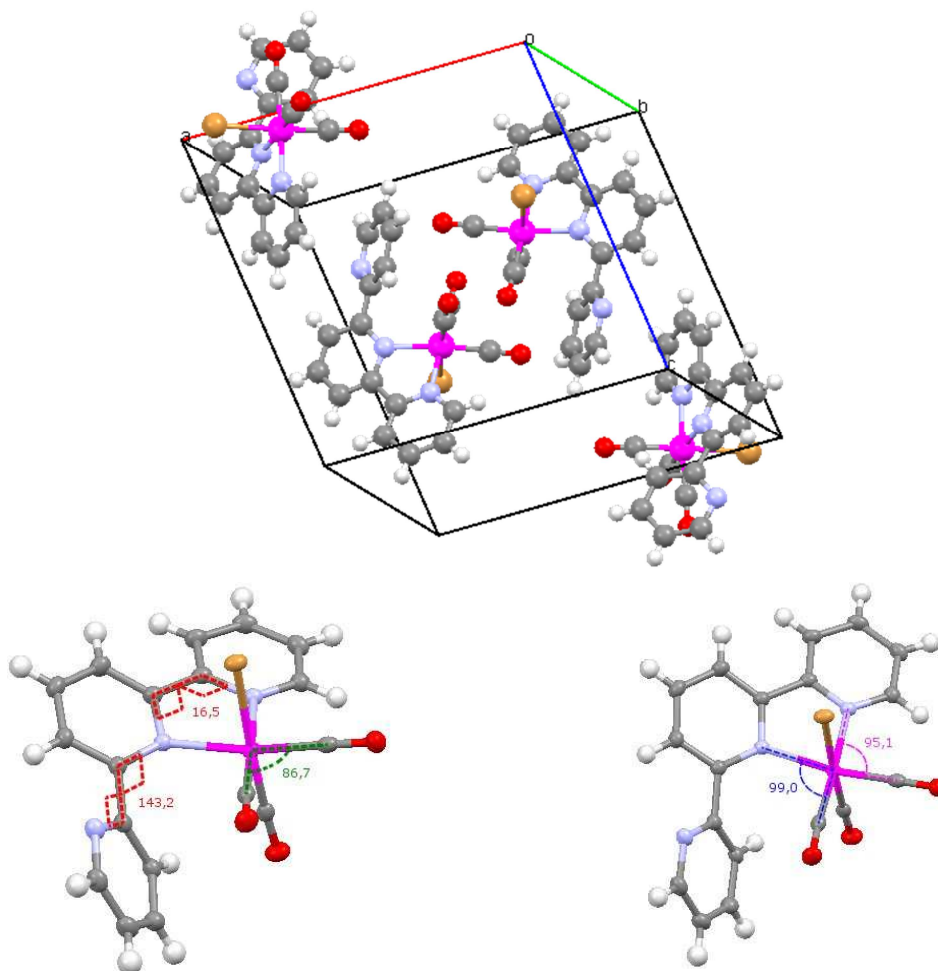


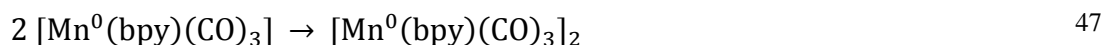
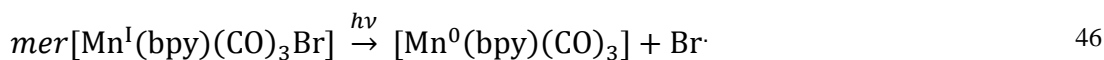
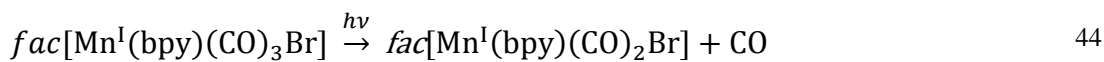
Figure 4-3 Structure cristallographique de **Terpy-N2-Br**. Ellipsoïdes représentés au seuil de probabilité de 50%. En haut : maille du cristal. En bas : Structure du complexe vue sous différents angles.

2. Propriétés photochimiques

a) Rappels bibliographiques : Photo-substitution de CO

➤ Généralités

D'une manière très générale, la photo-activation des complexes métal-carbonyle conduit à des réactions de décooordination d'une ou plusieurs molécules de CO.^[34] Plusieurs études concernent plus particulièrement la photo-substitution d'un CO dans les complexes tris-carbonyle de Re(I) ou de Mn(I). Ainsi l'irradiation dans l'UV de *fac*-[Re(bpy)(CO)₃X] (X = dérivé halogéné, solvant ou phosphine) conduit à la formation de [Re(bpy)(CO)₂XY] (Y = solvant ou une phosphine).^[35-36] Ces complexes bis-carbonyle de Re(I) sont stables et ont pu être isolés, caractérisés et utilisés par ailleurs, notamment dans des systèmes moléculaires collecteurs d'énergie lumineuse basés sur des polymères de coordination^[37] ou pour la photocatalyse de réduction du CO₂.^[38] Il a été démontré par Stor *et al.* (cf. §AII) que l'irradiation dans le visible de *fac*-[Mn(bpy)(CO)₃Br] dans le THF conduit intermédiairement à une isomérisation vers la forme *mer* via un complexe bis-carbonyle (éqs. 44 et 45) puis à la formation du dimère [Mn(bpy)(CO)₃]₂ (éqs. 46 et 47).^[12]



Enfin plus récemment, il a été démontré que l'irradiation dans l'UV de $[Mn(Cp-R)(CO)_3]$ (Cp-R = cyclopentadiène fonctionnalisé par une chaîne pendante R comportant une fonction coordinante ; Figure 4-4) conduit à la formation rapide et avec un excellent rendement quantique, du complexe bis-carbonyl $[Mn(Cp-R)(CO)_2]$.^[39] La pré-structuration du ligand, possédant un groupement coordinant proche du centre métallique prompt à se coordiner et ainsi substituer un des carbonyles, favorise cette réaction. À tel point que, même dans un solvant coordinant comme MeCN, seul le groupe complexant du ligand Cp-R se coordine directement et quasi-instantanément au Mn.

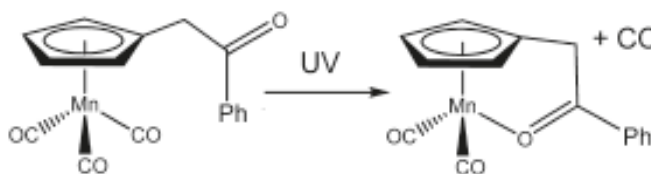


Figure 4-4 Schéma de la réaction de photo-décarbonylation de $[Mn(Cp-R)(CO)_3]$

b) Rappels bibliographiques : application médicale (PhotoCORMs)

D'un point de vue biologique et médical le monoxyde de carbone est surtout connu pour sa forte toxicité. En effet, en raison de son affinité pour le fer de l'hème il peut se substituer au dioxygène dans l'hémoglobine et la myoglobine et ainsi aller jusqu'à provoquer la mort par manque d'oxygène.

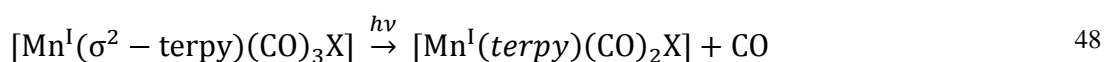
Toutefois il y a une dizaine d'années, il a été mis en évidence que l'inhalation de très faibles doses de CO a un effet préventif^[40] ainsi que thérapeutique^[41] contre les séquelles dues à l'hyperoxie dans les poumons (*i.e.* apport d'une trop grande quantité de dioxygène qui induit un stress oxydant trop fort pouvant conduire jusqu'à l'apoptose de certaines cellules) et plus généralement contre les séquelles dues au stress oxydant dans d'autres tissus (artères, cœur...)^[42] Enfin, plus récemment, des effets anti-inflammatoires ont été mis en évidence ouvrant la voie à une gamme plus large de traitements, notamment contre de nombreuses maladies auto-immunes.^[43]

Pour des raisons pratiques et de sûreté évidentes il est nécessaire de pouvoir libérer du CO directement, et de préférence sélectivement, dans les tissus et/ou les cellules devant subir le traitement. Ainsi, ces dernières années, des composés capables de libérer du CO, notés CORMs (*CO Release Molecules*) ainsi que des photo-CORMs (CORMs libérant du CO sous irradiation lumineuse), ^[44-45] ont été développés et étudiés avec un intérêt grandissant (voir par exemple les revues publiées très récemment ^[43, 45]).

De manière à ce que les composés développés dépassent le stade du laboratoire et atteignent celui des essais cliniques, ils doivent répondre à plusieurs critères : (i) être soluble ($\approx 10^{-5}$ - 10^{-6} M) et stable en milieu aqueux aérobie ; (ii) ne pas être toxique pour l'organisme ni avant ni après la libération de CO ; (iii) pouvoir libérer une quantité définie de CO de manière ciblée et contrôlée. Comme nous le verrons par la suite, les complexes **Terpy-N2-MeCN**, à base de Mn qui est un métal biocompatible et considéré comme très peu toxique pour l'homme (critère ii), [§] répondent *a priori* à ces critères : ils sont suffisamment solubles en milieux aqueux (solubilité de l'ordre de 10^{-4} M ; critère i) ; stables à l'air dans le noir et libèrent très rapidement un équivalent molaire de CO sous irradiation lumineuse (critère iii) pour conduire à un produit dont on connaît la structure et les propriétés (critère ii).

c) Photosynthèse de $[Mn(terpy)(CO)_2X]$

La photo-irradiation des complexes **Terpy-N2-Br** et **Terpy-N2-MeCN**, en solution dans MeCN (+ 0,1 M TBAP) dans la bande d'absorption MLCT (Tableau 4-1) conduit à la libération rapide d'un équivalent en mole de CO. Vu les résultats bibliographiques décrits précédemment, nous pouvons penser que l'irradiation de $[Mn(\sigma^2\text{-terpy})(CO)_3X]$ contenant une terpy bidentate fortement contrainte et pré-structurée, conduit à la formation rapide du complexe bis-carbonyle correspondant $[Mn(terpy)(CO)_2X]$ (noté **Terpy-N3-X** ; éq. 48).



La détection et l'analyse quantitative du CO_{gaz} libéré sous irradiation (lampe Xe) ont été réalisées par GC (*Gas Chromatography*) par un prélèvement moins d'une dizaine de secondes après le début de l'irradiation. Sous cette irradiation lumineuse intense la réaction de photo-

[§] Le manganèse est un nutriment nécessaire au bon fonctionnement de l'organisme, à raison de 2 à 4 mg/jour pour un adulte.[46] D. Abernethy, A. DeStefano, T. Cecil, K. Zaidi, R. Williams, U. S. P. M. I. A. Panel, *Pharmaceutical Research* **2010**, 27, 750-755. Il a été démontré que le manganèse est toxique (principalement neurotoxique) uniquement dans des cas particuliers d'exposition chronique à de fortes doses soit par inhalation[47]

J. Crossgrove, W. Zheng, *NMR in Biomedicine* **2004**, 17, 544-553., par exemple chez des personnes travaillant dans des fonderies et respirant quotidiennement des poussières de manganèse, soit chez des patients nourris par voie parentérale[48] R. N. Dickerson, *Nutrition* **2001**, 17, 689-693. (voie autre que la voie digestive).

substitution d'un CO est très rapide (< 10 s) et est suivie d'une dimérisation plus lente qui a pu être observée par suivi spectroscopique pendant quelques minutes d'irradiation pour **Terpy-N2-Br**. Cette dimérisation suit probablement un mécanisme similaire à celui décrit par Stor *et al.*^[12] pour **1-Br** (éqs. 46 et 47). Sous une irradiation lumineuse sélective dans sa bande d'absorption MLCT (en utilisant un filtre coloré laissant passer la lumière à des longueurs d'onde comprise entre 400 et 430 nm ; détails en partie expérimentale) seule la réaction rapide de photo-substitution de CO a lieu et le complexe bis-carbonyle est formé quantitativement. Il faut noter que ce dernier est stable en solution même si l'irradiation est maintenue (stabilité étudiée durant 30 min d'irradiation). L'étude s'étant focalisée sur la photosubstitution du CO et sur le complexe bis-carbonyle qui en est issu, les conditions d'irradiation, détaillées en partie expérimentale, ont été optimisées dans ce but.

Les complexes **Terpy-N3-Br** et **Terpy-N3-MeCN** ($[\text{Mn}(\text{terpy})(\text{CO})_2\text{Br}]$ et $[\text{Mn}(\text{terpy})(\text{CO})_2(\text{MeCN})]^+$ respectivement), produits par irradiation des complexes σ^2 -terpy correspondant, n'ont cependant pas pu être isolés (détails des essais de synthèse en partie expérimentale) et ont donc été caractérisés *in situ*. Ces complexes présentent des bandes d'absorption dans le visible à $\lambda_{\text{max}} = 456$ et 605 nm (Tableau 4-1).

Le suivi de l'évolution des spectres d'absorption d'une solution de **Terpy-N2-MeCN**, a été réalisé durant une exposition à la lumière ambiante. En effet dans ce cas l'irradiation lumineuse est peu intense donc la vitesse de photo-dissociation est plus lente et la réaction peut être suivie par spectroscopie UV-vis (Figure 4-5). Au cours de l'irradiation les spectres d'absorption successifs montrent que **Terpy-N3-MeCN** est formé, aucun intermédiaire n'est observé.

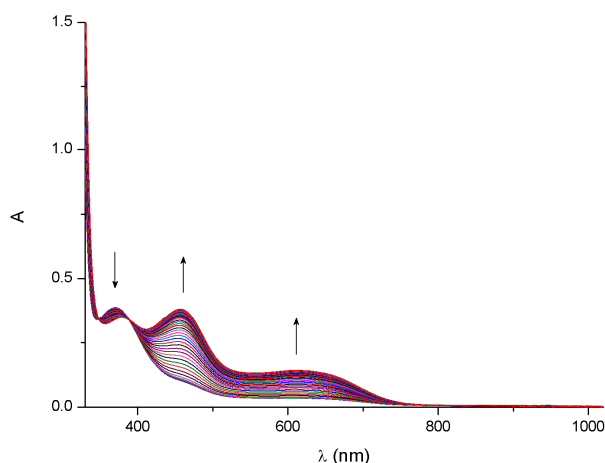


Figure 4-5 Évolution de l'absorption d'une solution de **Terpy-N2-MeCN** 1 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP durant une exposition à la lumière ambiante (après 1h45 à l'abri de la lumière) ; $l = 1$ mm (1 spectre enregistré toutes les 5 s pendant 3 min).

Le suivi de l'évolution de l'intensité des bandes d'absorption caractéristiques du complexe σ^3 -terpy dans le noir puis sous exposition à la lumière ambiante montre clairement que la

substitution de CO est photo-activée et est très rapide (Figure 4-6). Le même type de suivi réalisé dans le noir à 60°C confirme que cette réaction n'est pas activée thermiquement car dans ces conditions aucune évolution n'est observée.

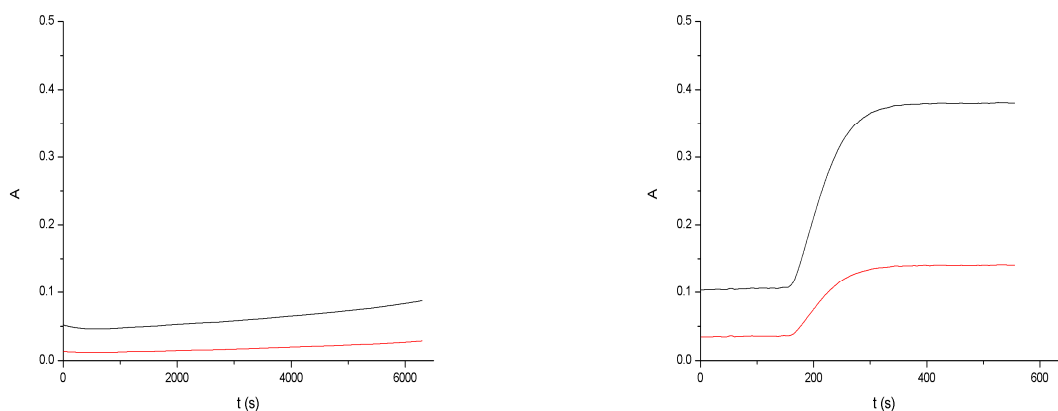


Figure 4-6 Évolution de l'absorbance à $\lambda = 456$ nm (noir) et $\lambda = 605$ nm (rouge) d'une solution de **Terpy-N2-MeCN** 1 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP ; $l = 1$ mm ; à l'abri de la lumière durant 1h45 (à gauche) et exposée à la lumière ambiante durant 6 min (à droite).

3. Propriétés électrochimiques des complexes σ^2 -terpy

Dans le domaine anodique les complexes σ^2 -terpy présentent des propriétés similaires, et pouvant être interprétées de la même manière, que les équivalents de type bpy. **Terpy-N2-Br** s'oxyde irréversiblement successivement à $E_{pa} = 0,62$ V puis à $E_{pa} = 0,84$ V et **Terpy-N2-MeCN** s'oxyde irréversiblement à $E_{pa} = 0,98$ V (Figure 4-7).

En réduction les complexes σ^2 -terpy semblent avoir un comportement similaire à celui des complexes bpy (Figure 4-7 et Figure 3-11 respectivement). Toutefois, il existe des différences importantes qui sont : (i) **Terpy-N2-Br** et **Terpy-N2-MeCN** se réduisent au même potentiel ($E_{pc} = -1,47$ V) ce qui n'est pas le cas avec les équivalents bpy ($\Delta E_{pc(Br-MeCN)} = 150$ mV) ; (ii) le dimère électrogénéré en réduction à l'interface de l'ET s'oxyde à un potentiel étonnamment négatif ($E_{pa} = -0,87$ V comparé à $-0,51$ V pour **Dim-1**) et (iii) au balayage retour un système anodique irréversible est observé à $E_{pa} = 0,26$ V (Figure 4-10). Nous reviendrons sur l'interprétation de ces VCs dans la suite de ce chapitre.

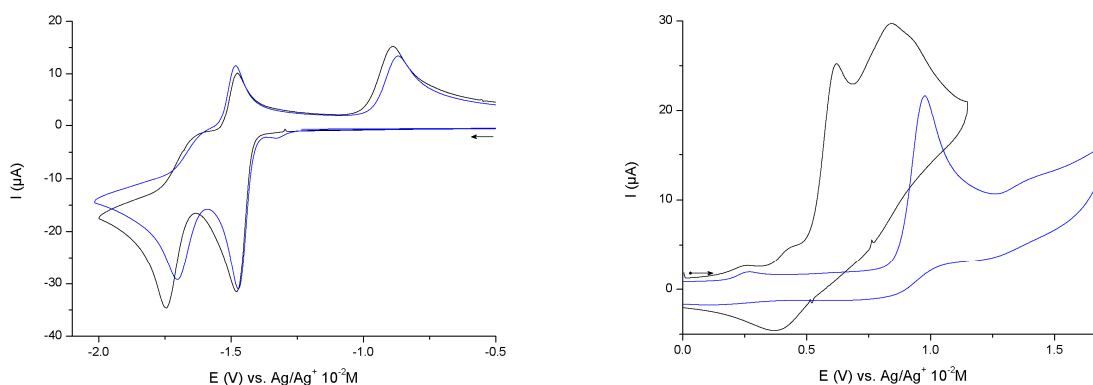


Figure 4-7 VC de **Terpy-N2-Br** (noir) et **Terpy-N2-MeCN** (bleu) 1 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP ; $\nu = 100$ mV/s ; CV (diam. 3 mm).

4. Propriétés électrochimiques des complexes σ^3 -terpy

Il est à noter que les complexes σ^3 -terpy ont été systématiquement générés *in situ* par irradiation des complexes σ^2 -terpy correspondants.

En réduction les VC des complexes **Terpy-N3-X** sont strictement identiques à celles de **Terpy-N2-X** (Figure 4-8), par contre elles sont différentes dans le domaine anodique ; les complexes σ^3 -terpy présentent une oxydation mono-électronique irréversible à $E_{pa} = 0,26$ V (Figure 4-8) suivie dans le cas de **Terpy-N3-Br** d'une deuxième oxydation irréversible ($E_{pa} = 0,85$ V).

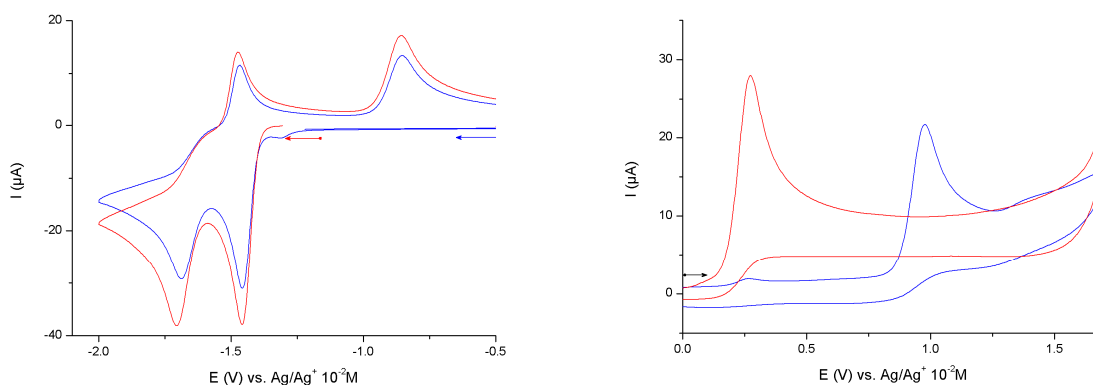
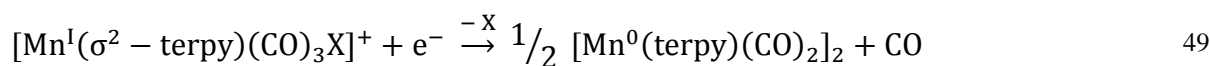


Figure 4-8 VC de **Terpy-N2-MeCN** (bleu) et **Terpy-N3-MeCN** (rouge) 1 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP ; $\nu = 100$ mV/s ; CV (diam. 3 mm).

5. Décarbonylation et dimérisation par réduction des complexes σ^2 -terpy

La réduction des complexes **Terpy-N2-X** ($X = \text{Br}, \text{MeCN}$) conduit, via une réaction intermédiaire de décarbonylation, à la formation d'un dimère du type $[\text{Mn}(\text{terpy})(\text{CO})_2]_2$ (**Dim-Terpy**) où la terpy est tridentate (éq. 49). La décooordination du CO a été confirmée par analyse en GC de la phase gazeuse en fin d'électrolyse exhaustive ($E_{app} = -1,50$ V) d'une solution de

Terpy-N2-MeCN. La libération d'un équivalent en mole de CO par rapport au composé σ^2 -terpy a été détectée.



En effet les dimères **Dim-Terpy**, qu'ils soient issus de la réduction monoélectronique de **Terpy-N2-X** ou de **Terpy-N3-X**, présentent le même potentiel d'oxydation ($E_{\text{pa}} = -0.87$ V, Figure 4-8) et le même spectre UV-vis (Figure 4-9) caractéristique des dimères à liaison Mn-Mn ($\lambda_{\text{max}} = 793$ et 880 nm – Tableau 4-1). La présence dans ce dimère de seulement quatre carbonyles au total explique le potentiel d'oxydation plus négatif que pour les dimères des complexes bpy ($E_{\text{pa}} = -0.53$ V avec 6 carbonyles au total).

Cette réaction couplée de décarbonylation permet d'interpréter les VCs des complexes **Terpy-N2-X** (C.II.3). Ainsi le système irréversible observé au balayage retour à $E_{\text{pa}} = 0.26$ V (Figure 4-10) correspond à l'oxydation du complexe σ^3 -terpy généré à l'interface de l'ET (Figure 4-8) par oxydation de **Dim-Terpy**.

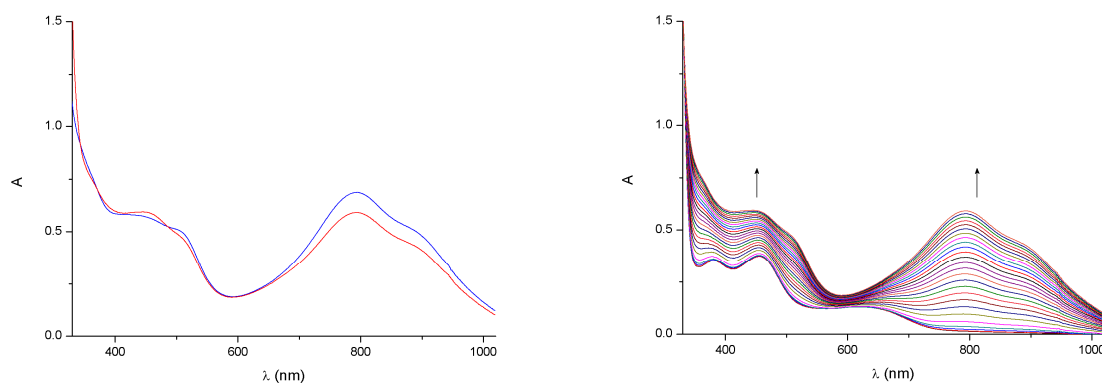


Figure 4-9 À gauche : spectre d'absorption UV-vis d'une solution de **Dim-Terpy** dans MeCN + 0,1 M TBAP ; $l = 1$ mm. En bleu : dimère obtenu suite à la réduction de **Terpy-N2-MeCN** 1 mM à l'abri de la lumière ; en rouge : dimère obtenu suite à la réduction de **Terpy-N3-MeCN** 1 mM à l'abri de la lumière.

À droite : Évolution de l'absorption UV-vis d'une solution de **Terpy-N3-MeCN** 1 mM durant une réduction exhaustive à $E_{\text{app}} = -1,50$ V dans MeCN + 0,1 M TBAP; $l = 1$ mm. (1 spectre / 30 s ; 15 min).

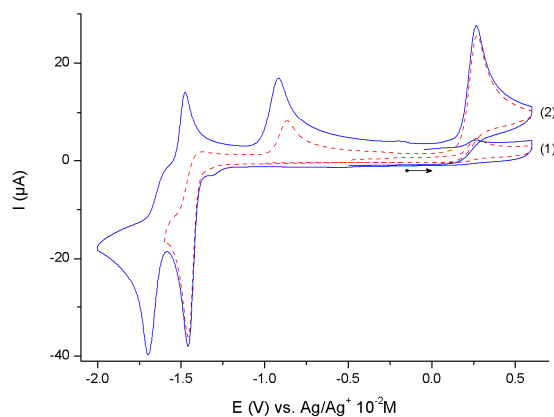


Figure 4-10 VCs de **Terpy-N2-MeCN** 1 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP ; $v = 100$ mV/s ; CV (diam. 3 mm) ; à l'abri de la lumière. (1) Premier balayage et (2) Deuxième balayage.

Compte tenu de sa faible solubilité dans MeCN **Dim-Terpy** a tendance à précipiter, plus ou moins rapidement, en cours d'électrolyse. De manière à le caractériser en solution par électrochimie et spectroscopie UV-vis, une étude a été réalisée dans PrCN + 0,1 M TBAP (Figure 4-11). Dans ces conditions les complexes ont les mêmes propriétés électrochimiques que dans MeCN + 0,1 M TBAP.

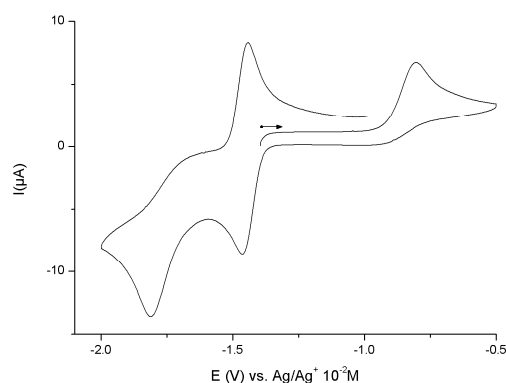
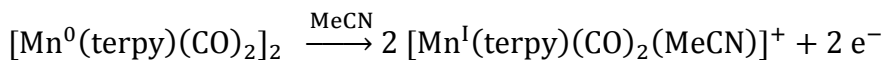


Figure 4-11 VC en oxydation dans PrCN + 0,1 M TBAP de **Dim-Terpy** 0,5 mM ; $v=100$ mV/s ; CV (diam. 3 mm).

La confirmation de la réaction de décarbonylation par réduction des complexes σ^2 -terpy a aussi été obtenue en réalisant, à l'abri de la lumière, tout d'abord la réduction exhaustive de **Terpy-N2-MeCN** en solution dans MeCN puis l'oxydation exhaustive ($E_{app} = -0,5$ V) du dimère **Dim-Terpy** électro-généré. Cette oxydation exhaustive libère un électron par atome de Mn à $E_{app} = -0,5$ V et conduit, comme démontré pour les complexes bpy (cf. 3.e), pp.98-103), à la rupture de la liaison métal-métal et à la formation du monomère Mn(I) bis-carbonyle (éq 50). La spectroscopie UV-vis et la VC (Figure 4-12) confirment ce résultat.



50

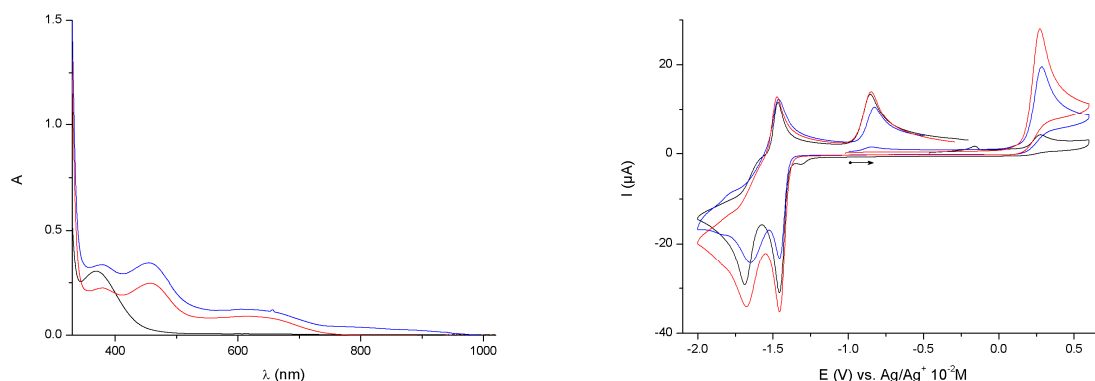
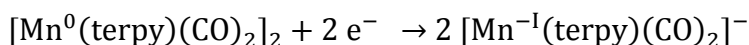


Figure 4-12 À gauche : Spectres d'absorption UV-vis, dans MeCN + 0,1 M TBAP, d'une solution de **Terpy-N2-MeCN** 1 mM (noir), **Terpy-N3-MeCN** 1 mM (rouge) et obtenu après l'oxydation exhaustive à $E_{\text{app}} = -0,5 \text{ V}$ d'une solution de **Dim-Terpy** (bleu) ; $l = 1 \text{ mm}$.

À droite : VCs dans MeCN + 0,1 M TBAP, de **Terpy-N2-MeCN** 1 mM (noir) de **Terpy-N3-MeCN** 1 mM (rouge) et de la solution obtenue après oxydation exhaustive de **Dim-Terpy** à $E_{\text{app}} = -0,5 \text{ V}$ (bleu) ; $v = 100 \text{ mV/s}$; CV (diam. 3 mm).

La réduction biélectronique du dimère conduit à la formation du complexe anionique pentacoordiné $[\text{Mn}^{-\text{I}}(\text{terpy})(\text{CO})_2]^-$ noté **Terpy-(I)** (éq. 51), caractérisé par spectroscopie UV-vis (bandes larges et intenses à 400 et 580 nm ; Figure 4-13) et VC (oxydation irréversible à $E_{\text{pa}} = -1,44 \text{ V}$; Figure 4-13).



51

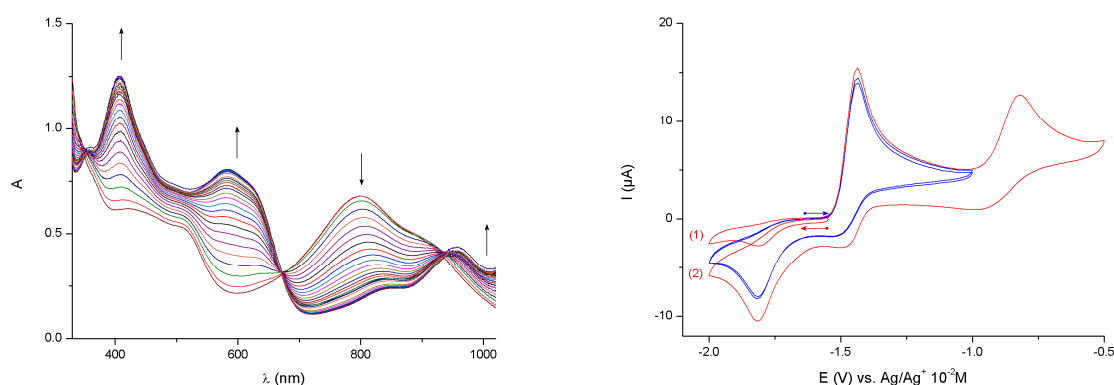
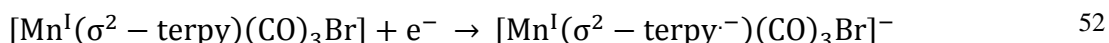


Figure 4-13 À gauche : Évolution de l'absorption UV-vis d'une solution de **Dim-Terpy** 0,5 mM dans PrCN + 0,1 M TBAP durant une réduction exhaustive à $E_{\text{app}} = -1,85 \text{ V}$; $l = 1 \text{ mm}$ (1 spectre / 1 min).

À droite : VCs dans PrCN + 0,1 M TBAP, de **Terpy-(I)** obtenue par réduction exhaustive de **Dim-Terpy** 0,5 mM à $E_{\text{app}} = -1,85 \text{ V}$; $v = 100 \text{ mV/s}$; CV (diam. 3 mm).. En bleu : balayage initiale en oxydation jusque $-1,0 \text{ V}$ (oxydation de **Terpy-(I)**) ; en rouge : balayage initiale en réduction, puis en oxydation jusque $-0,5 \text{ V}$ (oxydation de **Terpy-(I)** puis de **Dim-Terpy**).

Ainsi la réduction des complexes σ^2 -terpy conduit à la formation d'un dimère σ^3 -terpy, à liaison métal-métal, *via* une réaction de décarbonylation (éq. 49). Il est intéressant d'essayer de déterminer le mécanisme de cette dimérisation et notamment de savoir à quel moment intervient la réaction de décarbonylation. Les résultats expérimentaux présentés ci-dessus ne permettant pas de trancher seules des hypothèses de mécanisme peuvent être proposées.

Tout d'abord, et dans tous les cas, il y a transfert électronique sur le ligand terpy du complexe (éq. 52), de la même manière que pour les complexes bpy (cf. étude théorique de la réduction des complexes $[\text{Mn}(\text{L})(\text{CO})_3\text{X}]$; p.82).



Suite à cette première étape plusieurs hypothèses peuvent être émises et différentes voies réactionnelles envisagées (Figure 4-14). Les mécanismes « 1 » et « 2 » apparaissent comme étant *a priori* les plus probables. En effet, la formation d'un dimère intermédiaire σ^2 -terpy (Figure 4-14 – chemin 3) paraît peu probable du fait de l'encombrement stérique induit par la pyridine pendante, d'autant plus que le processus de dimérisation est plutôt rapide (la première réduction du complexe est complètement irréversible en VC). Le ligand bromure étant très labile dans ce type de monomère réduit $[\text{Mn}^{\text{I}}(\text{L}^-)(\text{CO})_3\text{Br}]^-$ il est raisonnable de supposer qu'il se décoordine avant le ligand carbonyle. Une étude théorique des différents intermédiaires possibles fournirait probablement des arguments pour discriminer entre ces différents chemins réactionnels.

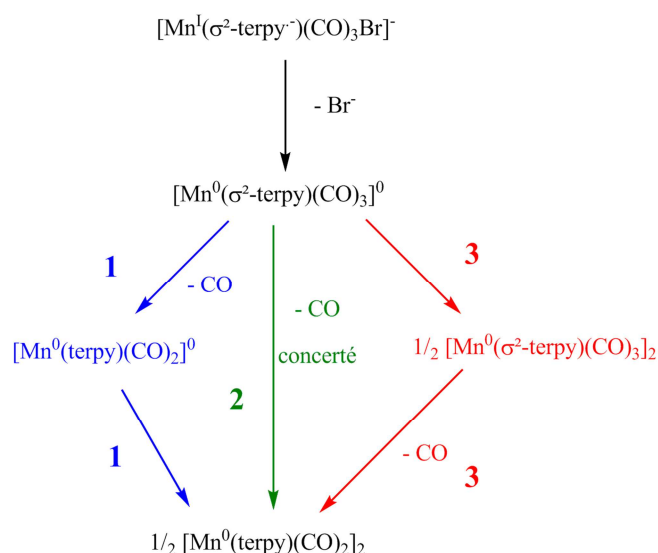


Figure 4-14 Schéma des différents mécanismes plausibles de dimérisation à partir de $[\text{Mn}^{\text{I}}(\sigma^2\text{-terpy}^-)(\text{CO})_3\text{Br}]^-$.

6. Conclusion, applications et perspectives

Du fait de leur structure contrainte par un groupement coordinant pendent, les complexes $[\text{Mn}(\sigma^2\text{-terpy})(\text{CO})_3\text{X}]$ ont la particularité de libérer un carbonyle pour former des complexes bis-carbonyle stables du type $[\text{Mn}(\text{terpy})(\text{CO})_2\text{X}]$ non seulement par voie photochimique mais aussi électrochimique. Cette propriété ouvre la voie vers des complexes originaux de Mn(I) bis-carbonyle *via* l'utilisation de ligands dérivés de la terpy ou de la 2,2'-bpy disymétriques substituées en α d'un azote par un groupement coordinant pendent (Figure 4-15).

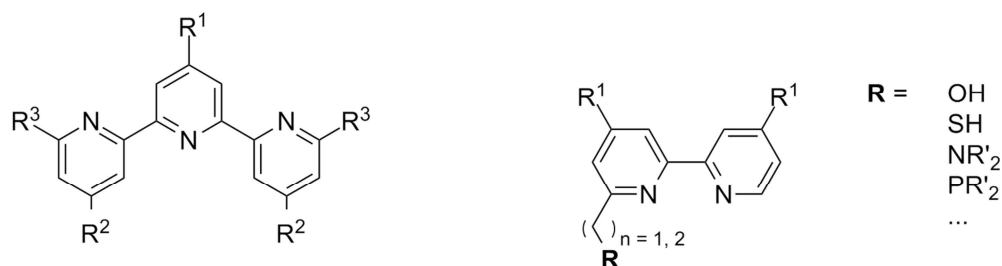


Figure 4-15 Exemples de ligands de type terpy ou bpy cibles pour obtenir des complexes bis-carbonyle de Mn(I).

Il faut de plus noter que la quaternisation de la pyridine pendante dans **Terpy-N2-X** de manière à obtenir un groupement pyridinium devrait permettre de modifier les propriétés de ces complexes en catalyse. L'étude du complexe $[\text{Mn}(\text{Terpy-Me}^+)(\text{CO})_3\text{Br}](\text{PF}_6)$ (Figure 4-16) a permis de fournir des résultats préliminaires relatifs à ce point particulier.

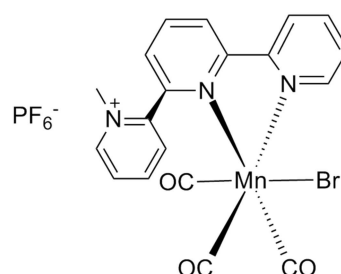


Figure 4-16 Structure du complexe « bipyridine-pyridinium » étudié.

a) Rappels bibliographiques

La nicotinamide adénine dinucléotide (NAD) est, avec l'adénosine triphosphate (ATP), l'un des cofacteurs le plus largement et le plus universellement répandu dans le monde du vivant. C'est un cofacteur d'oxydo-réduction, *i.e.* un composé permettant des réactions rédox par exemple au niveau des centres actifs des enzymes.^[49] La NAD existe sous deux formes : la forme oxydée NAD^+ (un cation pyridinium (py^+)) et la forme réduite NADH (une dihydropyridine) (Figure 4-17). Le passage de l'une à l'autre forme se fait, formellement, *via* un transfert d'hydrure (transfert couplé électron/proton).

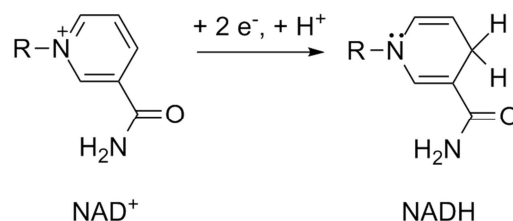


Figure 4-17 Réaction de réduction de NAD^+ (R = groupement ribose).

Depuis une quarantaine d'années, les propriétés rédox des cations N-alkylpyridinium diversement substitués ont été très étudiées, notamment par électrochimie, car ceux-ci peuvent être considérés comme des modèles de la NAD^+ . En l'absence de protons leur réduction conduit à la formation assez rapide d'un dimère (e.g. $k_f = 3,5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour la N-méthyl-nicotinamide dans le DMSO) en position 4 (Figure 4-18).^[50-51] En présence de protons les cations py^+ peuvent être réduits à deux électrons et un proton pour former une dihydropyridine (Figure 4-18).^[51-52] La proportion de dihydropyridine formée par rapport à la quantité de dimère dépend de la quantité de protons en solution et de la substitution sur le cation py^+ (encombrement stérique et effet électronique).

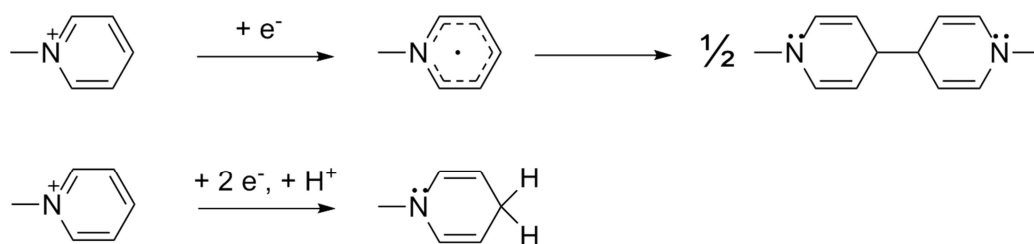


Figure 4-18 Réactions de réduction du cation méthyl- py^+ en l'absence ou en présence de protons.

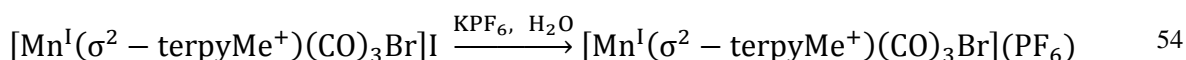
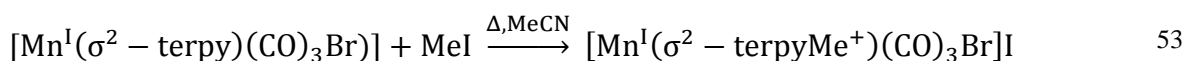
Plus récemment des complexes de Ru ou de Rh contenant un ligand fonctionnalisé par un modèle de la NAD^+/NADH ont été développés et étudiés^[53-54]. Il a été mis en évidence qu'il pouvait y avoir transfert d'hydrure du métal vers la NAD^+ , ou de la NADH vers le métal.

C'est dans ce contexte que nous avons développé et étudié un complexe « bpy-py^+ » dans le but de modifier les propriétés catalytiques des complexes de manganèse vis-à-vis de la réduction du CO_2 . En effet il est connu que la formation de complexes métal-hydrure favorise la réduction du CO_2 en acide formique (ou formiate).^[55-57]

b) Étude préliminaire de $[\text{Mn}(\sigma^2\text{-terpyMe}^+)(\text{CO})_3\text{Br}]$

Le complexe que nous avons étudié (Figure 4-16) a été synthétisé (cf. partie expérimentale), à partir de $[\text{Mn}(\sigma^2\text{-terpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$ (éqs. 53 et 54) en adaptant une méthode récemment décrite pour la synthèse de complexes équivalents de Re.^[58] Lors de cette synthèse nous avons obtenu un mélange de $[\text{Mn}(\sigma^2\text{-terpy-Me}^+)(\text{CO})_3\text{Br}](\text{PF}_6)$ (en minorité) et de $[\text{Mn}(\sigma^2\text{-terpy-}$

$\text{Me}^+(\text{CO})_3(\text{MeCN})](\text{PF}_6)_2$ (en majorité), difficiles à séparer. L'étude du mélange de ces complexes constitue une étude préliminaire ; ce travail devra être poursuivi et complété.



Les propriétés électrochimiques du mélange $[\text{Mn}(\sigma^2\text{-terpyMe}^+)(\text{CO})_3\text{X}]$ ont été étudiées dans MeCN + 0,1 M TBAP (Figure 4-19).

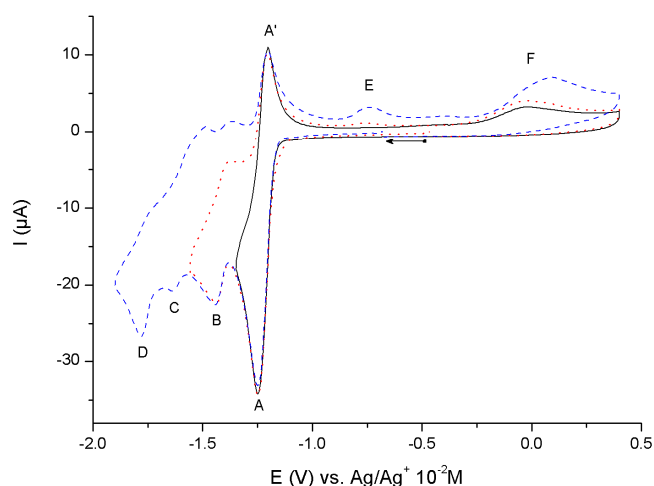


Figure 4-19 VC dans MeCN + 0,1 M TBAP, de **Terpy-N2-Me**+ 1 mM ; $v = 100$ mV/s ; CV (diam. 3 mm).

À l'échelle de temps de la VC, une première réduction mono-électronique réversible centrée sur le py^{+51} est observée ($E_{1/2} = -1,23$ V, $\Delta E = 60$ mV, Figure 4-19-A et A'). Celle-ci est suivie des réductions irréversibles du complexe en dimère ($E_{pc} = -1,45$ V, Figure 4-19-B) puis en $\text{Mn}(-\text{I})$ ($E_{pc} = -1,78$ V, Figure 4-19-D). Une deuxième réduction centrée sur le py^+ est quant à elle observée^[51] à $E_{pc} = -1,63$ V (Figure 4-19-C).

La réduction exhaustive au potentiel de première réduction du py^+ conduit à la formation d'un dimère organique tel qu'expliqué précédemment (Figure 4-18). Ce dimère présente un système électrochimiquement lent d'oxydation à $E_{pa} = 0,05$ V (visible au balayage retour en Figure 4-19-F) en accord avec ce qui a été décrit dans la littérature pour ce type de composé.^[51]

Des électrocatalyses à l'échelle préparatrice de la réduction du CO_2 ont été réalisées et les résultats obtenus appuient notre hypothèse. Ce complexe catalyse la réduction du CO_2 dans MeCN + 5% H_2O + 0,1M TBAP à $E_{app} = -1,60$ V (potentiel correspondant à la réduction du complexe en dimère à liaison Mn-Mn), avec des densités de courant supérieures à ce qui a été observé à ce potentiel pour les autres complexes de Mn étudiés. Les produits obtenus sont non seulement du CO (75 %) mais aussi du HCOO^- (15 %). Nous verrons par la suite qu'avec les

autres complexes étudiés seul le CO est détecté comme produit de réduction du CO₂. Cette différence montre qu'il y a bien un effet dû au groupement py⁺, comme espéré.

Ces résultats préliminaires sont prometteurs et laissent à penser qu'il est potentiellement possible de moduler la sélectivité de la réduction du CO₂ en modifiant les ligands. Dans cette optique la synthèse de nouveaux ligands fonctionnalisés par un groupe py⁺ ou nicotinamide devra être envisagée. Cette fonctionnalisation pourrait par exemple faire intervenir une chaîne alkyle suffisamment longue pour que le groupement py⁺ puisse être proche du centre métallique (ex. Figure 4-20).

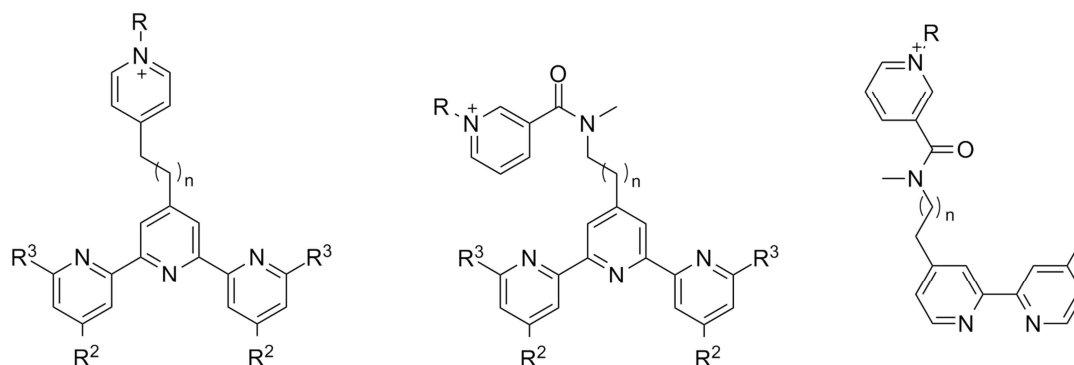


Figure 4-20 Exemples de ligands cibles fonctionnalisés par un groupement py⁺ pouvant être envisagés

Chapitre 5

Application des complexes de Mn(I) à
l'électrocatalyse

1. Étude analytique par voltammétrie cyclique

Les propriétés catalytiques des complexes vis-à-vis de la réduction du CO₂ ont été étudiées dans un premier temps par VC sous atmosphère de CO₂ en présence, ou non, d'eau dans un milieu organique (MeCN + 0,1 M TBAP). Cette technique non-destructrice permet de mettre en évidence un phénomène d'électrocatalyse et d'obtenir des informations préliminaires sur le mécanisme et la cinétique de celui-ci.

a) Complexe 1-Br

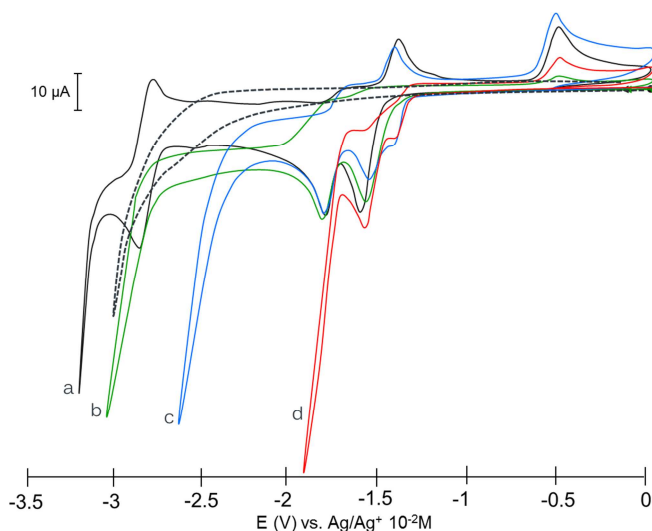


Figure 5-1 VC de **1-Br** 1 mM, $\nu = 100$ mV/s ; CV (diam. 3 mm) dans MeCN + 0,1 M TBAP. a : sous atmosphère d'Ar ; b : sous atmosphère de CO₂ ; c : sous atmosphère d'Ar + 5% H₂O ; d : sous atmosphère de CO₂ + 5% H₂O ; en pointillés noir : MeCN + 0,1 M TBAP (sans complexe en solution) sous CO₂

Sous Ar dans MeCN + 0,1 M TBAP (Figure 5-1-a), le complexe **1-Br** présente les propriétés électrochimiques décrites précédemment (partie II-1). En présence de 5% H₂O (Figure 5-1-c) un nouveau pic de réduction à un potentiel 150 mV moins négatif ($E_{pc} = -1,42$ V) que la première réduction de **1-Br** est observé, ainsi que la réduction directe sur l'ET des protons apportés par l'eau ($E \approx -2,5$ V). Le pic de réduction à -1,42 V est attribué à la réduction du complexe **1-MeCN** ou **1-H₂O** (démonstré par VC et UV-vis ; Figure 5-2). En effet la quantité d'eau présente dans le milieu ($[H_2O] \approx 2,8$ M) favorise la décoordination du ligand bromure en favorisant la solvataion dans le milieu.^[59] Ainsi l'équilibre éq. 56 est plus favorable thermodynamiquement que celui éq. 55. La décoordination du ligand bromure en présence d'eau a été observée pour chacun des complexes étudiés. Ceci mis à part, les propriétés électrochimiques du complexe en solution sous Ar ne semblent pas affectées de manière significative par la présence d'une grande quantité d'eau. En effet on observe toujours au balayage retour les pics d'oxydation de **1(-I)** et

de **Dim-1**, générés lors du balayage initial en réduction à l'interface de l'ET, ce qui démontre que ces espèces sont stables en présence d'eau à l'échelle de temps de la VC.

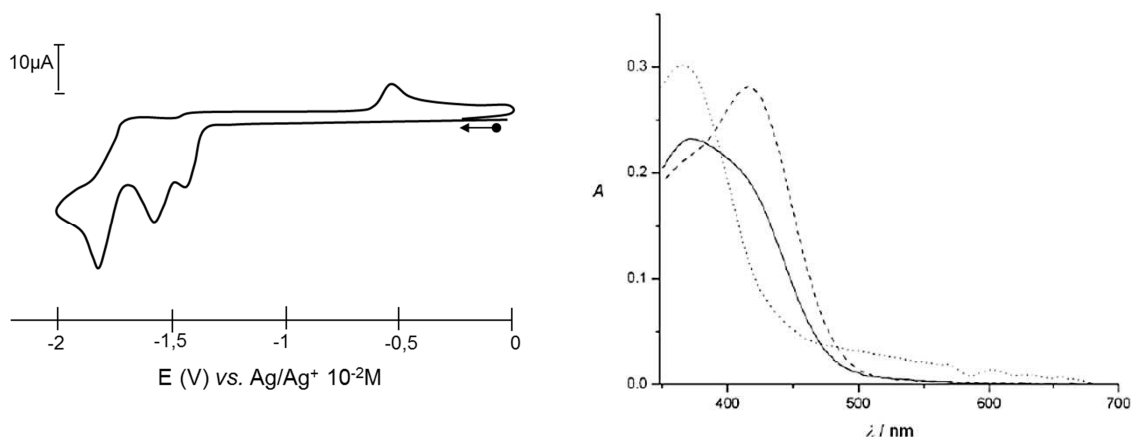
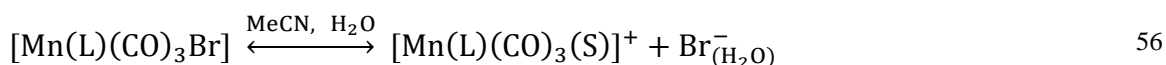
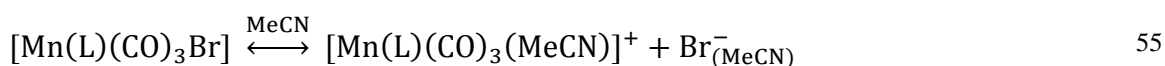


Figure 5-2 À gauche : VC de **1-Br** 1 mM ; $v = 100$ mV/s ; CV (diam. 3 mm) ; sous Ar dans MeCN + 5% H₂O (pH = 4) + 0,1 M TBAP.

À droite : Spectre d'absorption UV-vis de **1-Br** 1mM dans MeCN + 0,1 M TBAP (tirets), + 5% H₂O (pH 4) (trait plein) ; et de **1-MeCN** (pointillés) 1 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP.

Si la solution est saturée en CO₂ (*i.e.* [CO₂] = 0,27 M^[53] ; Figure 5-1-b), les propriétés électrochimiques du complexe ne sont pas affectées. De la même manière que précédemment ceci démontre que **1-(-I)** et **Dim-1** ne réagissent pas avec le CO₂ à l'échelle de temps de la VC. La réduction directe du CO₂ sur l'électrode est observée à -2,9 V environ.

En présence de 5% d'eau sous CO₂ (Figure 5-1-d) un courant catalytique de réduction du CO₂ est observé au niveau du potentiel du pic de réduction de **Dim-1**. Ceci démontre d'une part que la présence de protons accélère, ou permet, la réduction catalytique du CO₂ par le complexe. Un tel effet a déjà été décrit pour les complexes de Re équivalents.^[60] L'absence de courant catalytique à ce potentiel sous Ar en présence d'eau à pH neutre (Figure 5-1-c) ou d'eau acidifiée pour mimer l'acidité apportée par le CO₂ (Figure 5-2) démontre que le courant catalytique observé est dû à la réduction du CO₂ en présence de protons et non à la réduction des protons. Le fait que le courant catalytique soit situé au niveau du potentiel de la réduction de **Dim-1** est en faveur d'un mécanisme impliquant **1-(-I)** comme intermédiaire de catalyse.

L'effet de la quantité d'eau ajoutée en solution, sous atmosphère de CO₂, sur les propriétés rédox de **1-Br** a été étudié par VC (Figure 5-3).

Le pic de réduction intense observé à un potentiel très négatif correspond à la réduction directe, en présence de proton, du CO₂ sur l'ET comme l'ont confirmé les VCs tracées dans les mêmes conditions sans le complexe en solution.

En présence de 1% à 3% d'eau en volume (*i.e.* 0,56 M à 1,67 M) on observe l'apparition et la croissance d'un pic de réduction à $E_{pc} = -1,94$ V. Celui-ci, non observé sous Ar en présence de 5% d'eau à pH 4 (Figure 5-2), est sans doute lié à la réaction de **1-(-I)** avec le CO₂ en présence de protons. Ceci montre que **1-(-I)** réagit plus rapidement avec le CO₂ en présence de protons qu'avec les protons, ce qui pourrait expliquer la sélectivité à l'échelle préparatrice de la catalyse en faveur de la réduction du CO₂ par rapport à la réduction des protons.

On observe une diminution de l'intensité, au balayage retour, du pic d'oxydation de **Dim-1** et de **1-(-I)**. Ceci montre que ces espèces sont consommées sans être régénérées au cours du balayage de potentiels.

Enfin, à partir de 3% d'eau (> 1,7 M), l'intensité du pic de réduction de **Dim-1** augmente quasi-proportionnellement avec la quantité d'eau dans le milieu.

Pour un phénomène d'électrocatalyse l'intensité du courant mesuré par VC est directement liée à la cinétique apparente de la réaction globale de la catalyse (éq. 57, pour un système initialement réversible), en particulier dans un cas comme le nôtre où les substrats (CO₂ et H₂O) sont en large excès par rapport au catalyseur.^{[61]-[62]} Dans le cas présent les systèmes rédox étudiés sont initialement irréversibles, l'équation 57 n'est donc pas rigoureusement applicable à ces systèmes. Si on voulait déterminer les valeurs absolues des constantes cinétiques pour cette catalyse il faudrait réaliser une étude mécanistique complète afin de pouvoir simuler et *fit*ter les VCs dans différentes conditions et à différentes vitesses de balayage. Toutefois, comparer les valeurs de i_{pcat}/i_{pc} (i_{pcat} = intensité au niveau du pic de catalyse ; i_{pc} = intensité du pic diffusionnel en condition non catalytique) pour les différents complexes, ou pour un même complexe selon la quantité d'eau ajoutée, permet d'avoir des informations relatives liées à la cinétique de la catalyse.

$$\frac{i_{pcat}}{i_{pc}} = \frac{\sqrt{RT}}{0,446\sqrt{nFv}} \sqrt{k_{cat}}$$

57

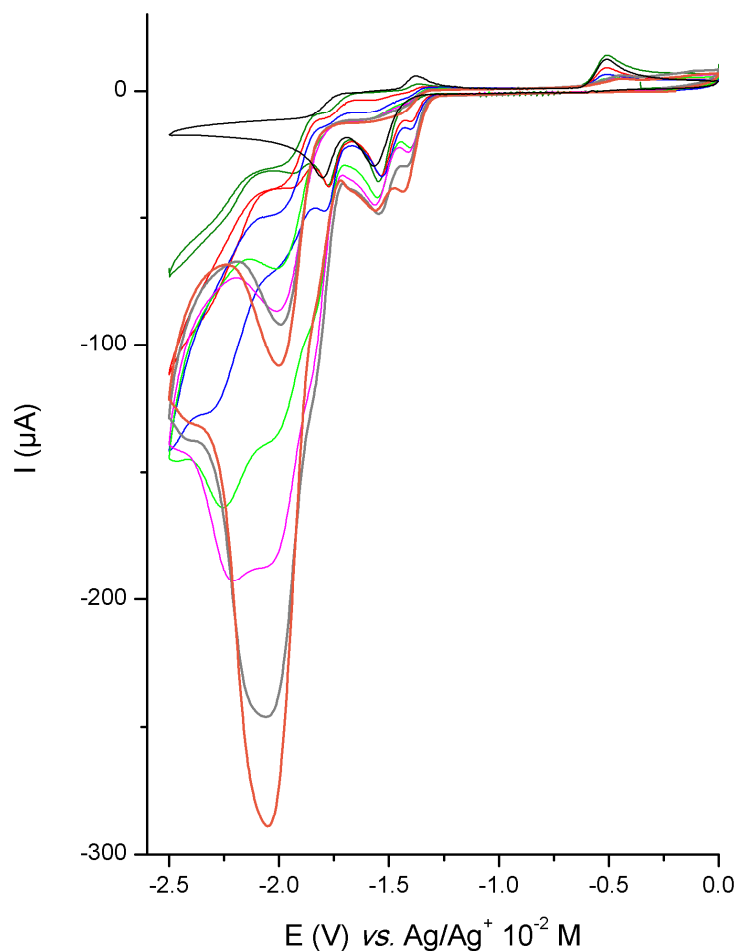


Figure 5-3 VC de 1-Br 1 mM ; $v = 100$ mV/s ; CV (diam. 3 mm) ; sous atmosphère de CO_2 dans MeCN + 0,1 M TBAP (noir) ; + 1% H_2O (vert) ; + 2% H_2O (rouge) ; + 3% H_2O (bleu) ; + 4% H_2O (vert clair) ; + 5% H_2O (rose) ; + 7% H_2O (gris) + 10% H_2O (orange).

Quel que soit la quantité d'eau ajoutée, au potentiel de la première réduction du complexe ($E = -1,55$ V, Figure 5-4-noir) l'effet catalytique est quasi-nul : le complexe mono-réduit, ou le dimère, ne sont pas actifs vis-à-vis de la réduction du CO_2 . Au niveau du potentiel de la réduction de **Dim-1** ($E = -1,8$ V, Figure 5-4-rouge) l'effet catalytique est plus important et atteint son maximum à 5% d'eau ($\approx 2,8$ M). Dans ces conditions i_{cat} est 2,3 fois plus important que i_c sous Ar. Enfin à un potentiel de -2V (Figure 5-4-bleu) l'effet catalytique apparaît comme étant beaucoup plus important mais ce résultat est en partie exagéré par le fait qu'à ce potentiel le pic catalytique est confondu avec le pic de réduction direct du CO_2 sur l'ET. Ainsi l'effet catalytique est optimal avec 5% d'eau ajoutée dans le milieu, c'est dans ces conditions qu'ont été réalisées les électrocatalyses à l'échelle préparative (cf. C.II.2; p.135).

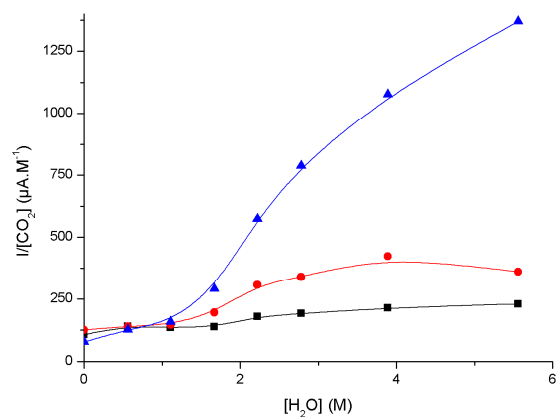


Figure 5-4 Intensité du courant de réduction obtenu lors de VC de **1-Br** 1 mM à 100 mV/s, sur CV (diam. 3 mm), sous atmosphère de CO₂ dans MeCN + 0,1 M TBAP en fonction de la concentration en H₂O dans le milieu ; mesurée à E = -1,55 V (noir-carré), -1,80 V (rouge-cercle), -2,0 V (bleu-triangle). L'intensité est corrigée en fonction de la concentration en CO₂ dans le milieu^[53].

b) Complexe 2-Br

Comme précédemment l'analyse de la Figure 5-5 permet de tirer des conclusions quant aux propriétés catalytiques de **2-Br** vis-à-vis de la réduction du CO₂ ; celui-ci est actif seulement en présence de protons dans le milieu.

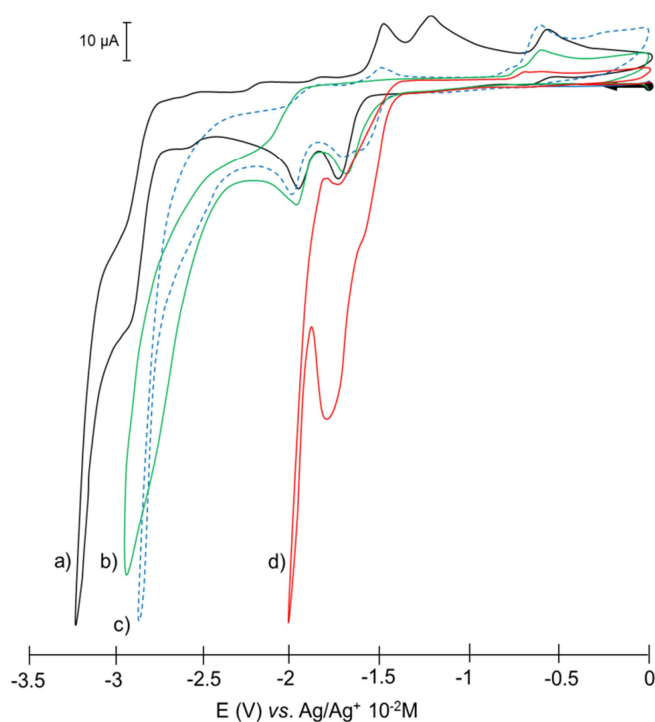


Figure 5-5 VC de **2-Br** 1 mM ; v = 100 mV/s ; CV (diam. 3 mm). a : sous atmosphère d'Ar dans MeCN + 0,1 M TBAP ; b : sous atmosphère de CO₂ dans MeCN + 0,1 M TBAP ; c : sous atmosphère d'Ar dans MeCN/H₂O – 95/5 + 0,1 M TBAP ; d : sous atmosphère de CO₂ dans MeCN/H₂O – 95/5 + 0,1 M TBAP.

De nettes différences de comportement de **2-Br** par rapport à l'effet catalytique de **1-Br** (Figure 5-1) sont constatées. La principale différence est que celui-ci a lieu non seulement au potentiel de la deuxième réduction (réduction de **Dim-2**) mais également déjà au potentiel de la première réduction. Ainsi dans le cas des complexes **2-Br** et **2-(S)** non seulement l'espèce monoréduite **2'** (éqs. 22 et 23) ou le dimère **Dim-2** (éq. 24), mais aussi le complexe **2-(-I)** (éq. 18), sont actifs vis-à-vis de la réduction du CO₂.

L'autre différence est que l'espèce **2-(-I)** réagit avec le CO₂, en l'absence d'eau, à l'échelle de temps de la VC. En effet sous atmosphère de CO₂ l'oxydation de **2-(-I)** généré à l'interface de l'ET n'est pas visible lorsque le retour est réalisé à -2,5 V, c'est-à-dire avant la réduction directe du CO₂ sur l'ET (non montré en Figure 5-5), alors que celle-ci est observable sous Ar en présence d'eau (Figure 5-5-pointillés bleus) ainsi que dans le cas du complexe **1-Br** sous CO₂ (Figure 5-3-b).

L'effet de la quantité d'eau ajoutée, sous atmosphère de CO₂, sur les propriétés électrochimiques du complexe en solution a été étudié par VC (Figure 5-6, Figure 5-7 et Figure 5-8).

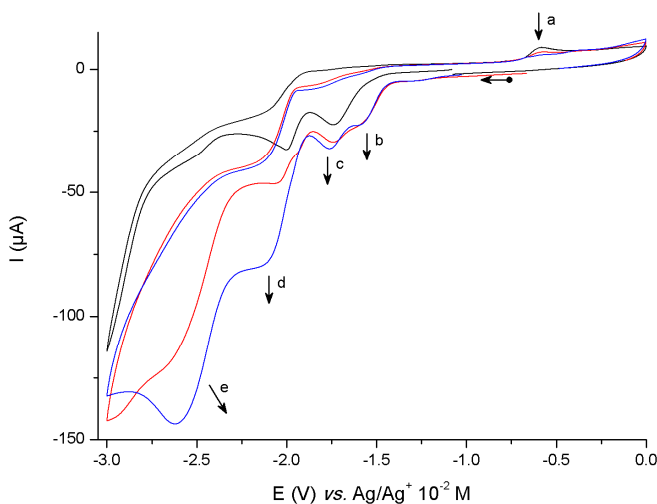


Figure 5-6 VC de **2-Br** 1 mM ; $v = 100$ mV/s ; CV (diam. 3 mm) ; sous atmosphère de CO₂ dans MeCN + 0,1 M TBAP (noir) ; MeCN + 1% H₂O + 0,1 M TBAP (rouge) ; MeCN + 2% H₂O + 0,1 M TBAP (bleu).

En présence de quantités croissantes d'eau on observe l'apparition du système de réduction de **2-(S)** (Figure 5-6-b) ainsi que la réduction directe sur l'ET du CO₂ en présence de protons (Figure 5-6-e).

L'effet catalytique au niveau du potentiel de réduction de **Dim-2** est observé dès l'ajout de faibles quantités d'eau dans le milieu (Figure 5-6-d). Il s'accroît avec la quantité d'eau (Figure 5-7-d) jusqu'à se confondre avec le pic de réduction directe du CO₂ sur l'ET en présence de 5% d'eau (Figure 5-8). Pour **1-Br** cet effet catalytique n'avait été observé qu'à partir de 3% d'eau. Ceci montre que le complexe **2-(-I)** est plus actif vis-à-vis de la catalyse de réduction du CO₂ que **1-(-I)**. Enfin l'effet catalytique au niveau de la première réduction de **2-Br** est visible à

partir de 2% d'eau dans le milieu (Figure 5-6-c) et s'accroît en présence de plus grande quantité d'eau (Figure 5-7-c et Figure 5-8).

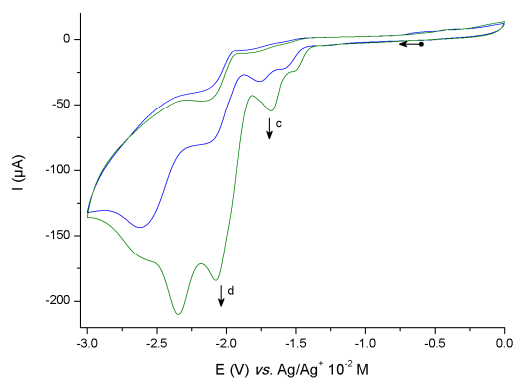


Figure 5-7 VC de **2-Br** 1 mM ; $v = 100$ mV/s ; CV (diam. 3 mm) ; sous atmosphère de CO_2 dans MeCN + 2% H_2O + 0,1 M TBAP (bleu) ; MeCN + 3% H_2O + 0,1 M TBAP (vert).

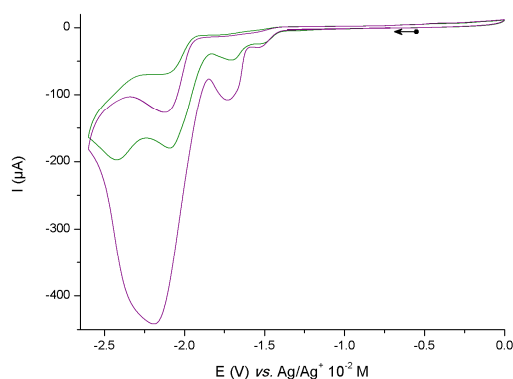


Figure 5-8 VC de **2-Br** 1 mM ; $v = 100$ mV/s ; CV (diam. 3 mm) ; sous atmosphère de CO_2 dans MeCN + 3% H_2O + 0,1 M TBAP (vert) ; MeCN + 5% H_2O + 0,1 M TBAP (pourpre).

Il a été vérifié que l'effet catalytique observé est similaire (accroissement de l'intensité au niveau du premier pic de réduction) si on utilise **2-MeCN** (Figure 5-9). Le ligand bromo semble donc ne jouer aucun rôle dans la catalyse.

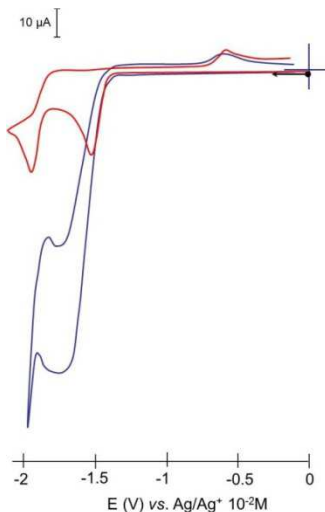


Figure 5-9 VC de **2-MeCN** 1 mM ; $v = 100$ mV/s ; CV (diam. 3 mm) ; dans MeCN + 0,1 M TBAP sous atmosphère d'Ar (en rouge) ; + 5% H_2O sous atmosphère de CO_2 (en bleu).

L'effet catalytique de **2-Br** et celui du complexe équivalent de Re, $[\text{Re}(\text{dmbpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$, peuvent être comparés dans des conditions strictement équivalentes (Figure 5-10). On constate que, à l'échelle de temps de la VC, le complexe de Mn présente une surtension d'activation pour la réduction du CO_2 environ 200 mV moins importante que celui de Re.

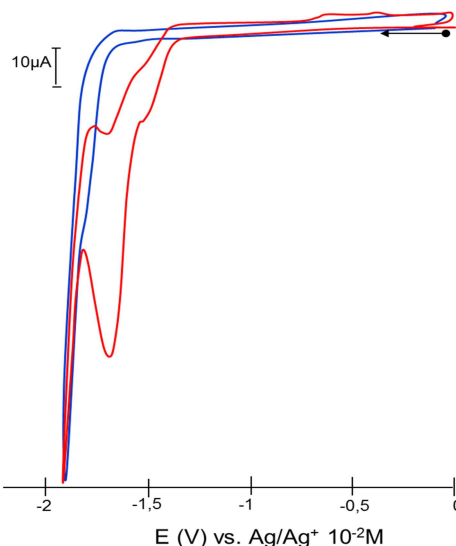


Figure 5-10 VCs de **2-Br** 1 mM (en rouge) et de $[\text{Re}(\text{dmbpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$ 1 mM (en bleu) ; $v = 100$ mV/s ; CV (diam. 3 mm) ; sous atmosphère de CO_2 dans MeCN + 5% H_2O + 0,1 M TBAP.

2. Électrocatalyses à l'échelle préparative

Les électrocatalyses à l'échelle préparatrice ont été réalisées dans une cellule électrochimique close et étanche, sous atmosphère de CO_2 , à 1 mM en complexe dans MeCN + 0,1 M TBAP + 5% H_2O . Les gaz présents dans l'atmosphère de la cellule sont quantifiés par chromatographie en phase gaz (GC) *via* prélèvement d'un échantillon.

Globalement les complexes étudiés présentent une bonne sélectivité vis-à-vis de la réduction du CO_2 en CO (η_{CO} presque toujours supérieur à 80%) ainsi que pour la réduction du CO_2 par rapport à la réduction des protons (η_{H_2} presque toujours inférieur à 10%) et donnent des résultats tout à fait comparables à ceux obtenus avec $[\text{Re}(\text{L}2)(\text{CO})_3\text{Br}]$ dans les mêmes conditions (Tableau 5-1).

Le complexe le plus sélectif et le plus stable pour l'électrocatalyse parmi cette famille de composés est **2-Br**, qui conduit à la formation quantitative de CO si le potentiel appliqué est limité à la première réduction du complexe.

Le problème le plus récurrent est que, dans les conditions utilisées, il y a formation d'un précipité en cours d'électrocatalyse et/ou passivation de l'électrode de travail qui conduisent à une diminution de l'efficacité de l'électrocatalyse après quelques heures.

Tableau 5-1 Récapitulatif et résumé des résultats des électrocatalyses à l'échelle préparative. 1 mM en complexe dans MeCN + 0,1 M TBAP + 5% H₂O sous atmosphère de CO₂.

Complexe	E _{app} (V)	Densité de courant (μA/cm ²) ^a		η _{CO} - η _{H₂} ^b	Remarques
		Initiale	En cours		
(1-Br)	-1,7 ^c	250	190 (3h) 190 (5h)	95% - 5% (3h) 92% - 8% (5h)	-
	-1,8 ^c	440	280 (3h) 230 (5h)	96% - 3% (3h) 93% - 7% (5h)	-
Mn(CO) ₅ Br + L1	-1,8	120	120 (8h)	90% - 10% (3h) 80% - 17% (8h)	-
(2-Br)	-1,7	380	190	100% - 0% (3h)	
	-1,9	690	500 (3h) 380 (6h)	95% - qq% (3h) 85% - 15% (5h)	
Mn(CO) ₅ Br + L2	-1,8	250	190	100% - 0% (3h) 100% - 0% (5h)	
(3-Br)	-1,7	190	< 60	85% - 0% (3h)	Précipité et passivation
(4-Br)	-1,6	7 mA ^d	3 mA ^d (3h)	≈ 70% (3h)	Dimère précipite en cours d'électrocatal.
	-1,7	190	< 60	100%	
(5-Br)	-1,5 ^c	360	190 (3h)	≈ 25%	Pas de H ₂ ; pas ou peu de HCOO ⁻
(6-Br)	-1,7 puis -1,8	< 90	< 90	≈ 75%	
(7-Br)	-1,6	190	90	80% (3h) 77% (15h)	
	-1,7	440	280	70% - 5% (3h) 61% - 10% (5h)	
Terpy-N2-Br	-1,7	- ^e	< 60	60% - 0% (4h)	Précipité et passivation très rapidement
Terpy-Me ^{+ f}	-1,6	190	130 (4h)	70% - 0% (4h)	15% HCOO ⁻
[Re(L2)(CO) ₃ Br]	-1,7	7 mA ^d	2,5 mA ^d	95% - 0% (4h)	

^a Sauf mention contraire, l'ET est une plaque de carbone vitreux de surface géométrique de 16cm²

^b $\eta_{CO} = \frac{n_{CO\text{ produit}}}{Q/2F}$ avec Q la coulommétrie de la catalyse (en coulomb) et F = 96500 C.mol⁻¹ (même principe pour η_{H₂})

^c Électrocatalyse au niveau de la deuxième réduction du complexe (réduction du dimère), les électrocatalyses non-marquées ont été faites à un potentiel limité à la première réduction du complexe de départ.

^d Électrode de travail : feutre de carbone vitreux.

^e Le courant chute très rapidement à cause de la formation rapide d'un précipité et de la passivation de l'ET

^f Complexe [Mn(Terpy-Me⁺)(CO)₃Br](PF₆) ; cf. C.II.6.b) p.123

Il faut noter que des électrocatalyses réalisées sur des mélanges de complexe précurseur [Mn(CO)₅Br] avec le ligand L (L1 ou L2) donne des résultats similaires à ceux obtenus en utilisant le complexe [Mn(L)(CO)₃Br] correspondant. Ceci, d'un point de vue applicatif, est très intéressant puisqu'on peut alors s'affranchir de l'étape de synthèse des catalyseurs.

3. Mécanisme de la catalyse

Comme expliqué ci-dessus les complexes catalysent la réduction du CO₂ en CO selon deux mécanismes différents : l'un suite à deux réductions initiales à un électron par Mn chacune (réduction du complexe puis réduction du dimère électrogénéré), l'autre suite à une réduction initiale à un électron. Le mécanisme de la catalyse à deux réductions initiales, *i.e.* au niveau de la réduction du dimère, est plus « classique » et peut être rattaché à ce qui a été décrit dans la littérature concernant les complexes de Re équivalents. L'autre mécanisme est quant à lui complètement différent notamment puisqu'il met en jeu un intermédiaire Mn(II) bas spin, étudié et mis en évidence par RPE pulsée.

a) Catalyse sur le deuxième système de réduction

➤ Description du cycle catalytique proposé

Le cycle catalytique proposé est donné en Figure 5-11.

Lors de la phase d'initiation de l'électrocatalyse, le complexe de départ est d'abord réduit au potentiel appliqué pour former le dimère. Celui-ci est à son tour réduit pour former le complexe Mn(-I) qui est l'espèce active de la catalyse.

Cette dernière réagit avec le CO₂ en présence de protons *via* une addition oxydante pour former un complexe formellement Mn(I) [Mn^I(L)(CO)₃(COOH)], qui est réduit en présence de protons au potentiel appliqué pour former, *via* la perte d'une molécule d'eau, un complexe tétracarbonyl [Mn⁰(L)(CO)₄]. Celui-ci libère, après réduction, une molécule de CO pour redonner [Mn^{-I}(L)(CO)₃]⁻.

Une voie de réaction parallèle est la formation de dihydrogène, via un complexe hydrure à partir du complexe Mn(-I). L'insertion du CO₂ dans la liaison métal-hydrure n'est pas proposée puisque ce type de réaction conduit exclusivement à la formation d'un complexe formato du type M-(OCHO) et donc à la production de formiates.^{[55],[57]}

➤ Argumentaire

Les principaux arguments bibliographiques en faveur de ce mécanisme sont tirés d'études relatives à la photo- ou l'électro-catalyse de la réduction du CO₂ avec des complexes du type [Re(L)(CO)₃X] et, plus indirectement, de l'étude de Savéant *et al.*^[62] qui concerne l'électrocatalyse par des porphyrines de fer. En effet, ce que nous proposons est similaire à certains cycles catalytiques figurant parmi la pléthore de mécanismes proposés depuis 30 ans pour expliquer la catalyse de la réduction du CO₂ avec les complexes tricarbonyles de Re(I). Ceux-ci ont d'abord été simplement proposés sur la base de peu de preuves expérimentales.^[60, 63]

Plus récemment ils ont été validés par des études théoriques^[17, 57, 64-66] et des intermédiaires et des réactions clés ont été mis en évidence expérimentalement^[18, 23, 67-68]

Dans notre cas, l'analyse des VC concernant l'effet catalytique au niveau de la deuxième réduction des complexes permet d'affirmer que le complexe Mn(-I) est l'espèce active de la catalyse et qu'il réagit préférentiellement avec une molécule de CO₂ et un proton plutôt qu'avec les protons uniquement (formation d'un complexe hydruure). Ceci a été mis en évidence très récemment pour les complexes de Re par Kubiak *et al.* qui ont synthétisé et caractérisé, notamment par DRX, le complexe pentacoordiné [Re(L1)(CO)₃]⁻^[68] et étudié la cinétique et les produits de réaction de [Re(L7)(CO)₃]⁻ avec le CO₂ et/ou des acide de Brønsted^[18]. Il a ainsi pu être démontré que [Re(L7)(CO)₃]⁻ réagit beaucoup plus rapidement avec le CO₂ qu'avec les protons et que le produit de réaction avec le CO₂ est stabilisé par des acides (de Brønsted ou de Lewis).

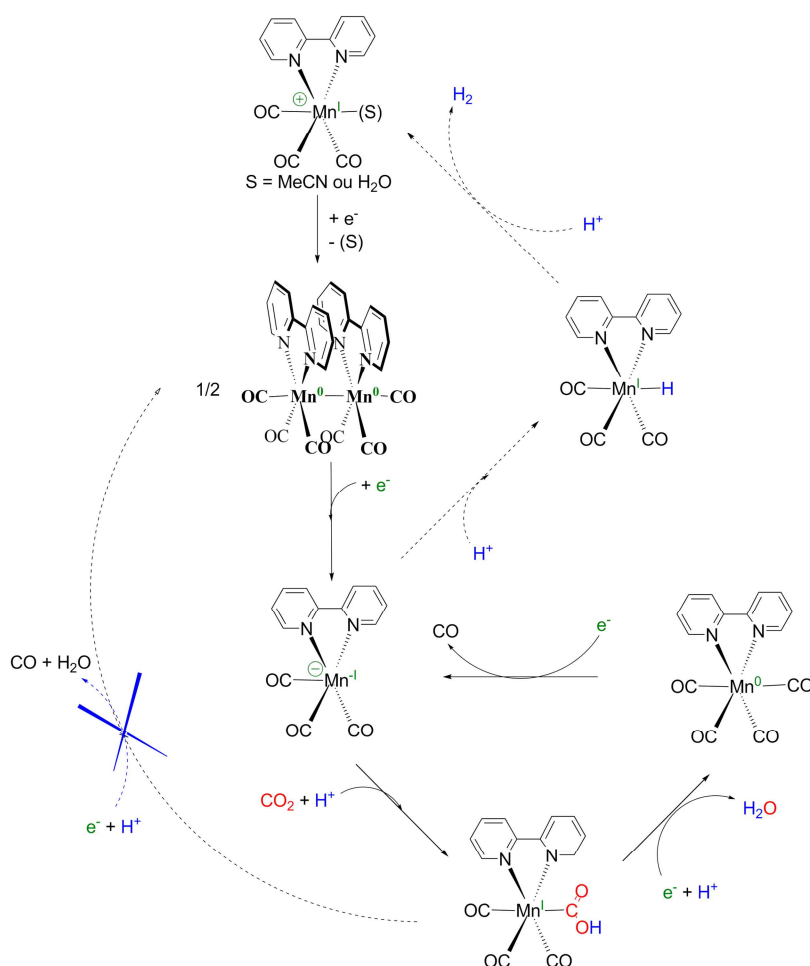


Figure 5-11 Proposition de cycle catalytique opérant sur la deuxième réduction des complexes. En pointillés, voie expliquant la formation de dihydrogène.

Le suivi de l'évolution de l'absorption UV-vis de la solution en cours d'électrocatalyse (Figure 5-12) permet d'affirmer que le dimère n'est pas régénéré (du moins pas préférentiellement ou suffisamment rapidement) au cours de celle-ci mais produit principalement au cours de la phase d'initiation. En effet on observe dans un premier temps la croissance des bandes caractéristiques

du dimère. Puis, au fur et à mesure de l'électrocatalyse et alors même que le courant d'électrolyse est relativement stable, on observe la décroissance de ces mêmes bandes ce qui montre que le dimère est alors consommé sans que cette consommation soit compensée par l'électrolyse. À noter que dans le cas des complexes de Re, la formation du dimère, lente et peu favorable, est plutôt considérée comme une voie de terminaison de l'électrocatalyse.^[18] Le passage par un complexe tétra-carbonyle, qui ne possède donc pas de ligand labile, permet d'expliquer la non-régénération du dimère. En effet la formation du dimère à partir de $[\text{Mn}^0(\text{L})(\text{CO})_4]^0$, bien qu'envisageable, est sans doute très lente. Le complexe **1-(-I)** n'a pas été observé ce qui n'est pas étonnant puisqu'il est extrêmement réactif.

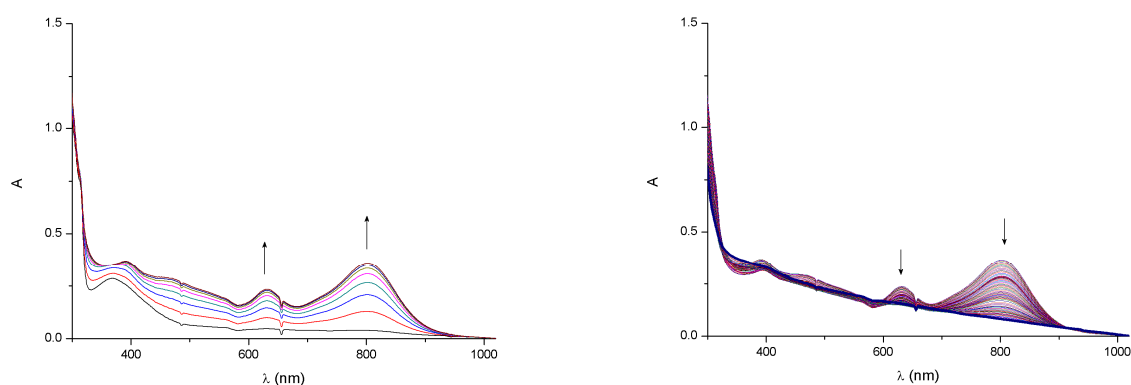


Figure 5-12 Évolution de l'absorption UV-vis d'une solution de **1-Br** 1 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP + 5% H₂O sous atmosphère de CO₂ durant une électrocatalyse à $E_{app} = -1,80$ V sur feutre de carbone ; $l = 1$ mm. À gauche : 15 premières minutes d'électrolyse (1 spectre / 2 min) ; à droite : de 15 min à 5 h (1 spectre / 2 min puis 1 spectre / 5min, spectre final en bleu gras – le décalage de la ligne de base est dû aux poussières de l'électrode de travail en feutre de carbone)

L'intermédiaire $[\text{Mn}(\text{L})(\text{CO})_3(\text{COOH})]$ est proposé par analogie avec ce qui a été présenté suite à l'étude théorique du cycle catalytique par DFT par Fujita *et al.*^[66], ainsi que par analogie avec l'intermédiaire dont la structure a été modélisée par DFT par Kubiak *et al.*,^[68] pour les complexes de Re équivalents. Savéant *et al.* avaient émis l'hypothèse d'un intermédiaire du même type avec les porphyrines de fer^[62] et de nombreux exemples de composés organométalliques de ce type sont rapportés dans la littérature (voir par exemple la revue de Gibson^[69]).

Enfin l'hypothèse de l'intermédiaire tétracarbone a été reprise par analogie avec ce qui a été proposé par Wong *et al.*^[60] et modélisé par Fujita *et al.*^[66] pour les complexes de Re et par Savéant *et al.*^[62] pour les porphyrines de fer.

Afin de confirmer expérimentalement le cycle catalytique que nous proposons il serait intéressant, de la même manière que Kubiak *et al.*^[18, 68] pour le Re, de synthétiser, d'isoler, de caractériser et d'étudier la réactivité de $[\text{Mn}(\text{bpy})(\text{CO})_3]^-$ (par exemple en utilisant du ¹³CO₂

pour caractériser l'intermédiaire – s'il est suffisamment stable pour cela – par RMN). L'étude, en particuliers des propriétés électrochimiques, du complexe $[\text{Mn}^{\text{I}}(\text{bpy})(\text{CO})_4]$, synthétisé par ailleurs^[70], permettrait d'avoir plus d'information sur l'intermédiaire tétracarbonyl postulé.

b) Catalyse sur le premier système de réduction

➤ Description du cycle catalytique proposé

Le cycle catalytique proposé est donné en Figure 5-13.

Lors de la phase d'initiation de l'électrocatalyse, le complexe de départ est d'abord réduit au potentiel appliqué pour former le complexe réduit $\text{Mn}(0)$ pentacoordinné puis le dimère qui est l'espèce active de la catalyse, quel que soit l'espèce de départ (bromo ou acétonitrile).

Ce dernier réagit avec le CO_2 en présence de protons *via* une addition oxydante pour former un complexe formellement $\text{Mn}(\text{II})$ $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})(\text{CO})_3(\text{COOH})]$ qui, au potentiel appliqué lors de l'électrocatalyse, est réduit une première puis une deuxième fois en présence de protons pour redonner, *via* la perte d'une molécule d'eau et d'une molécule de CO , le dimère.

Ce cycle catalytique possède plusieurs particularités comparé au cycle proposé précédemment (Figure 5-11) et comparé à ce qui est décrit dans la littérature pour les complexes de Re équivalents.

Tout d'abord le dimère est considéré ici comme étant l'espèce active alors qu'il est considéré comme le produit d'une voie de désactivation dans le cas de la catalyse avec les complexes de Re. De plus l'intermédiaire-clé de ce cycle est un complexe tris-carbonyl de $\text{Mn}(\text{II})$, c'est-à-dire un intermédiaire où le métal est à un degré d'oxydation plus haut que dans le complexe de départ. Enfin il n'y a pas de passage par un complexe tétracarbonyl, ni décarbonylation d'un des intermédiaires.

➤ Argumentaire

La quasi-totalité de ce cycle catalytique a été mise en évidence expérimentalement (spectroscopie UV-vis, chromatographie GC-MS) et la caractérisation d'un intermédiaire-clé a été réalisée par différentes méthodes de spectroscopie RPE.

(a) *Le dimère comme intermédiaire*

Afin de démontrer que le dimère est à la fois généré et consommé au cours de l'électrocatalyse, cette dernière a été suivie *in situ* par spectroscopie UV-vis sur une gamme de longueurs d'onde allant de 220 à 1020 nm (spectres complets). On observe la croissance lente des bandes d'absorption caractéristiques de **Dim-2**. L'intensité de ces dernières se stabilise après quelque

temps alors que l'électrocatalyse suit son cours. Suivre l'évolution de l'intensité de ces bandes d'absorption, en particulier celle très intense à 815 nm (longueur d'onde à laquelle aucun autre composé observé n'absorbe) revient à suivre la concentration du dimère en solution au cours de l'électrocatalyse (Figure 5-14).

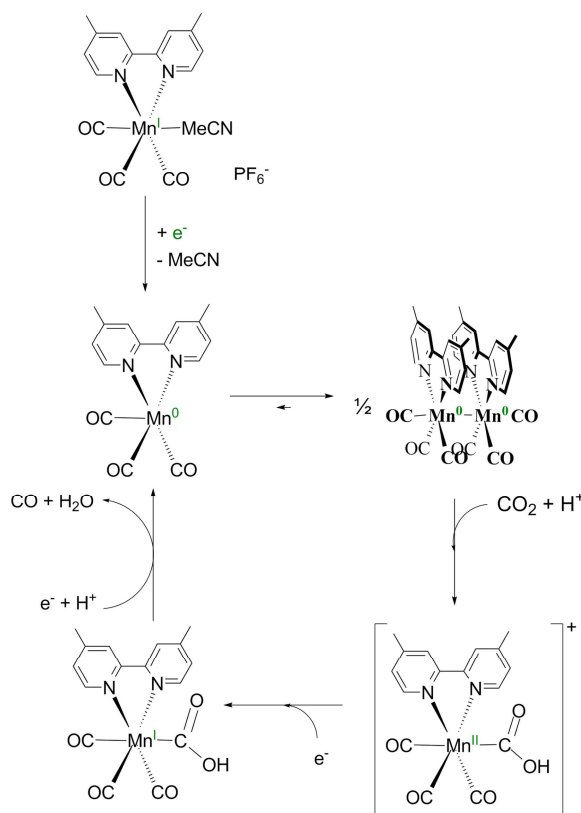


Figure 5-13 Proposition de cycle catalytique au niveau de la deuxième réduction des complexes.

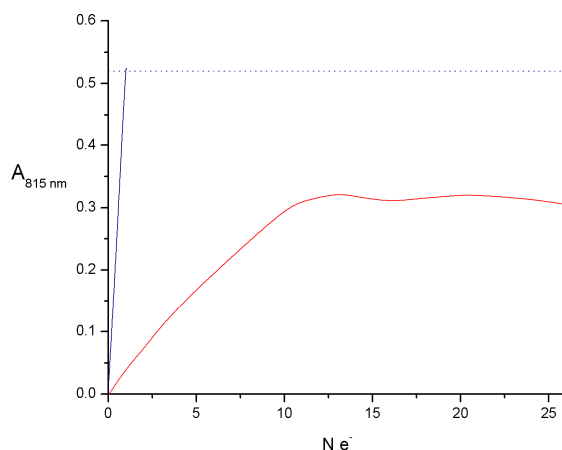


Figure 5-14 Évolution de l'absorbance à 815 nm en cours d'électrocatalyse (sous $\text{CO}_2 + 5\% \text{H}_2\text{O}$; en rouge), ou de réduction exhaustive sous Ar (en bleu), en fonction du nombre d'électrons consommés (*i.e.* $n(e^-) / n(\text{complexe})$) à $E_{\text{app}} = -1,70 \text{ V}$ d'une solution de **2-Br** à 1mM dans MeCN + 0,1 M TBAP.

On observe d'abord une période d'induction, durant laquelle la concentration en dimère augmente signifiant que la production de dimère, par réduction, est plus rapide que sa

consommation, par réaction avec le CO₂ et les protons provenant de l'eau. S'ensuit un état stationnaire durant lequel la concentration en dimère atteint un maximum et est stable car sa production compense exactement sa consommation. La concentration de dimère en solution dans ces conditions est moindre par rapport à celle pouvant être obtenue par réduction exhaustive à 1 e⁻ sous Ar de **2-Br** (Figure 5-14 en bleu). Ceci qui confirme que, durant l'électrocatalyse, le dimère est en permanence consommé par réaction avec le CO₂ dans le milieu. Le dimère est donc une espèce active de l'électrocatalyse.

(b) Décarbonylation du complexe ?

Dans les mécanismes décrits dans la littérature concernant la photo- ou l'électro-catalyse de la réduction du CO₂ en CO sélectivement des réaction de décarbonylation d'un intermédiaire sont souvent proposées.

De manière à déterminer si le CO produit lors de l'électrocatalyse provient uniquement de la réduction du CO₂ ou aussi de la décarbonylation du complexe ou d'un intermédiaire (*via* un échange de ligand par exemple), une électrocatalyse a été réalisée sous atmosphère de CO₂ marqué au carbone-13 (¹³CO₂). Les produits de réduction ont été détectés et analysés par GC-MS (chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur de type spectromètre de masse). Les électrocatalyses à l'échelle préparatrice sont réalisées sous atmosphère de CO₂ avec des solutions électrolytiques saturées en CO₂ dans une cellule électrochimique fermée et étanche. La détection et la quantification des gaz contenus dans la cellule sont effectuées, en cours d'électrocatalyse, suite à des prélèvements d'échantillons. Par comparaison avec un mélange de gaz étalons, les produits gazeux présents dans l'atmosphère de la cellule sont caractérisés et quantifiés à l'aide d'un catharomètre (aussi appelé TCD pour *thermal conductivity detector*) ou d'un spectromètre de masse pris comme détecteur.

Dans le cas particulier du CO la quantification se fait uniquement via le catharomètre. En effet en spectre de masse le CO ne peut être distingué des traces de N₂ présents dans la cellule (M_{CO} = M_{N₂} = 28 g/mol). Le ¹³CO (29 g/mol) pouvant être quantifié spécifiquement par MS, il est possible en réalisant l'électrocatalyse sous atmosphère de ¹³CO₂ de comparer l'évolution de la quantité de ¹³CO produite (détecteur MS) par rapport à la quantité de CO totale (¹²CO + ¹³CO, détecteur TCD). Si les deux évolutions sont parallèles alors il n'y a ni décarbonylation du complexe ni passage par un intermédiaire tétracarbonyl, et inversement.^h

^h Sous atmosphère de ¹³CO₂ un hypothétique complexe tétracarbonyl intermédiaire s'écrirait initialement (i.e. lors du premier cycle catalytique) *fac*-[Mn(L)(¹²CO)₃(¹³CO)] (avec le ¹³CO en axial s'il y a conservation de la géométrie). En considérant que les CO en axial sont plus labiles que ceux en trans du ligand L, et puisqu'il n'y a aucune raison pour que le ¹³CO soit significativement plus labile que le ¹²CO, alors suite à l'élimination d'un CO on

Sur le graphe Figure 5-15 sont montrés d'une part l'évolution de la quantité totale de CO (^{12}CO + ^{13}CO) produite et d'autre part l'évolution de la quantité de ^{13}CO produite en fonction de la coulommétrie lors de l'électrocatalyse. Les deux évolutions sont exactement parallèles. Ceci montre que le CO produit provient uniquement de la réduction du CO_2 , qu'il n'y a donc pas de réaction de décarbonylation ni passage par un complexe tétra-carbonyle.

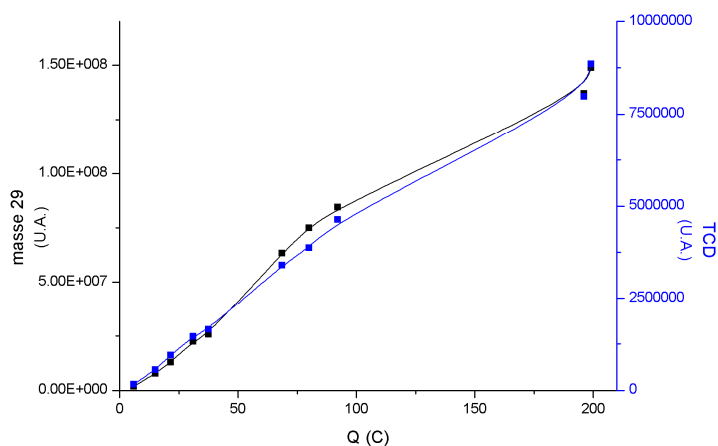


Figure 5-15 Suivi de la production de CO par MS à masse 29 – ^{13}CO – (en noir) et par TCD – ^{12}CO + ^{13}CO – (en bleu) en fonction de la coulommétrie de l'électrocatalyse à $E_{\text{app}} = -1,70 \text{ V}$ d'une solution de **2-Br** à 1 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP + 5% H_2O sous atmosphère de $^{13}\text{CO}_2$. À noter que la consommation d'un électron par complexe correspond à une coulommétrie de 2,4 C.

(c) Caractérisation de l'intermédiaire Mn(II)

La réactivité du dimère **Dim-2** avec le CO_2 a été étudiée, notamment par suivi *in situ* de l'absorption UV-vis, en l'absence d'un potentiel appliqué. Pour cela **Dim-2** a été électrogénéré par réduction exhaustive à un électron de **2-MeCN** sous Ar dans MeCN + 0,1 M TBAP. Puis cette solution a été saturée en CO_2 en présence ou en l'absence d'eau. Il faut noter qu'afin de vérifier que les changements observés sont dus au CO_2 et non pas aux traces d'oxygène ou d'eau, l'évolution de l'absorbance UV-vis de solutions de **Dim-2** a été contrôlée *in situ*, en utilisant exactement le même dispositif expérimental, sous Ar en présence ou en l'absence d'eauⁱ. Il faut

aurait 50% de « $[\text{Mn}(\text{L})(^{12}\text{CO})_3]$ » et 50% de « $[\text{Mn}(\text{L})(^{12}\text{CO})_2(^{13}\text{CO})]$ » (et on aurait produit 50% de ^{12}CO et 50% de ^{13}CO). Suite à un deuxième cycle catalytique, en appliquant le même raisonnement, on aurait 25% de « $[\text{Mn}(\text{L})(^{12}\text{CO})_3]$ », 75% de « $[\text{Mn}(\text{L})(^{12}\text{CO})_2(^{13}\text{CO})]$ » (et on aurait produit au total 37,5% de ^{12}CO et 62,5% de ^{13}CO). En appliquant ce raisonnement sur plusieurs cycles catalytiques consécutifs on voit que l'évolution de la quantité de ^{13}CO produit suit une sigmoïde tendant après une dizaine de cycles à suivre une évolution parallèle à la quantité produite de CO totale. Au contraire si l'évolution de la quantité de ^{13}CO produit est parallèle à celle de CO produit total (c'est-à-dire une évolution linéaire ou quasi-linéaire) alors il n'y a pas de décarbonylation.

ⁱ Dans ce cas l'évolution correspond à une très lente dégradation du dimère – de l'ordre de 10-20% de dimère dégradé en 1h.

noter que l'intermédiaire ainsi produit n'a pas pu être isolé et a donc toujours été produit de cette manière, puis caractérisé dans la solution d'électrolyte.

Après réaction de **Dim-2** avec le CO₂, la solution est orange et présente une bande d'absorption UV-vis à 370 nm ainsi qu'une bande large et peu intense centrée vers 500 nm (Figure 5-16). L'ajout préalable, ou simultané, d'eau dans le milieu ne modifie pas l'allure du spectre UV-vis obtenu en fin de réaction, mais modifie significativement la cinétique de la réaction (celle-ci dure entre 30 et 45 min sans ajout d'eau et de l'ordre de 2 min en présence de 5% d'eau). Cette observation est en accord avec le fait qu'un ajout d'eau est nécessaire pour observer un effet catalytique sur la VC.

Les propriétés électrochimiques de la solution en fin de réaction ont été étudiées par VC et confirment que l'intermédiaire obtenu est réduit au potentiel appliqué durant l'électrocatalyse ($E_{pc1} = -1,47$ V et $E_{pc2} = -1,70$ V ; Figure 5-16).

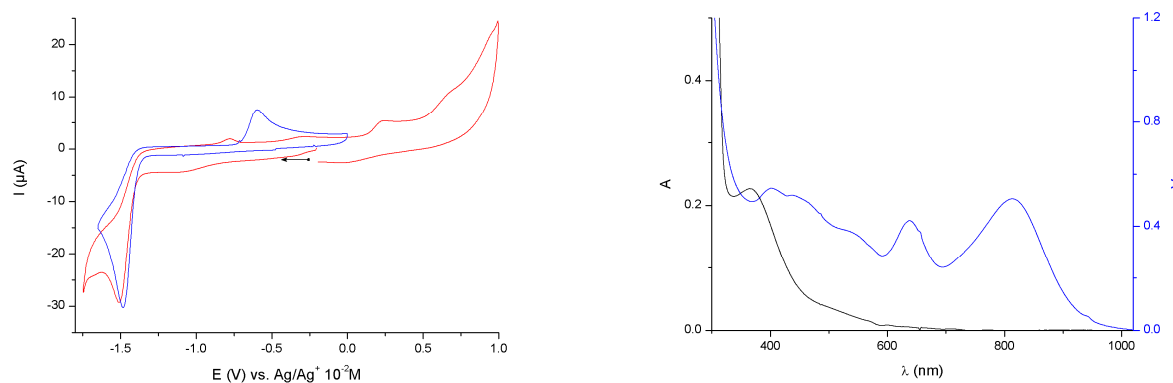


Figure 5-16 À gauche : VC de la solution obtenue suite à la réaction de **Dim-2** 0,5 mM avec le CO₂ sous atmosphère de CO₂ dans MeCN + 0,1 M TBAP + 5% H₂O (en rouge) ; et de 2-MeCN 1 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP sous Ar. CV (3 mm), $v = 100$ mV/s.

À droite : Noir : spectre d'absorption UV-vis de la solution obtenue suite à la réaction de **Dim-2** 0,5 mM avec le CO₂ sous atmosphère de CO₂ ; bleu : spectre d'absorption UV-vis de **Dim-2** 0,5 mM. Dans MeCN + 0,1 M TBAP ; $l = 1$ mm.

Cependant, ces analyses par VC et spectroscopie UV-vis ne permettent pas d'obtenir des informations suffisantes sur la structure de l'intermédiaire. Par contre la spectroscopie RPE est une méthode de choix pour caractériser l'environnement et la structure d'un centre paramagnétique (et permettrait donc de caractériser l'intermédiaire Mn(II) proposé qui est paramagnétique). Elle peut être utilisée en chimie organique pour étudier des mécanismes radicalaires ou des radicaux organiques stables, en biochimie pour caractériser les centres actifs des enzymes ou pour imager des tissus par exemple, en chimie inorganique pour analyser des complexes ou des matériaux comportant des métaux de transition paramagnétiques ou encore en catalyse pour étudier des intermédiaires.^[71]

En spectroscopie RPE l'espèce paramagnétique est soumise à un champ magnétique. Ce dernier provoque un éclatement des niveaux d'énergie de spin (notés α et β), dégénérés en l'absence de champ magnétique, c'est l'effet Zeeman. L'importance de l'éclatement des niveaux d'énergie α et β est proportionnelle à l'intensité (notée B_0) du champ magnétique.^[72]

Lors d'une expérience RPE en onde continue l'échantillon est en permanence irradié par une micro-onde polarisée d'énergie fixe^j, tout en étant soumis à un champ magnétique d'intensité variable. Lorsque la différence d'énergie entre les états α et β coïncide avec l'énergie de la micro-onde cette dernière est absorbée par l'espèce paramagnétique. La dérivée de l'absorption de la micro-onde en fonction de l'intensité du champ magnétique \vec{B}_0 constitue le spectre RPE en onde continue.^[73]

Il faut noter que tous les enregistrements des spectres RPE ont été réalisés sur des échantillons congelés et conservés dans l'azote liquide juste après prélèvement et qui n'évoluent donc plus entre le moment de la préparation de l'échantillon et celui de la réalisation du spectre. En Figure 5-17 est montré le spectre RPE en bande X (micro-onde de 9,8 GHz) à 70 K de l'intermédiaire en présence de 5% d'eau (des spectres très similaires sont obtenus en l'absence d'eau ajoutée). Ce spectre présente une seule raie de transition RPE, l'intermédiaire a donc un spin électronique $\frac{1}{2}$ (un électron célibataire). Cette transition a une anisotropie élevée, de 1000 G environ (visible à la largeur de la raie sur le spectre), ce qui est caractéristique d'une espèce où l'électron célibataire est plutôt centré sur le métal. L'intensité du signal montre que l'espèce analysée est présente en assez grande quantité et n'est donc pas une impureté ou un produit de réaction minoritaire. De l'allure de ce spectre nous pouvons simplement déduire que l'intermédiaire est un complexe Mn(II) bas spin (cet état de spin étant stabilisé par l'effet de champ fort des ligands carbonyles). Les informations concernant l'environnement de l'électron célibataire sont « cachées » dans l'anisotropie de la raie. Celle-ci est en effet un reflet de l'inhomogénéité des transitions RPE dues notamment aux interactions de l'électron célibataire avec les noyaux environnants (*i.e.* ce qu'on appelle la structure hyperfine).

Il est possible d'accéder à ces informations « cachées » en utilisant des techniques de RPE pulsées. Par opposition à la RPE en onde continue, où l'échantillon est irradié en permanence par une micro-onde sous un champ magnétique d'intensité variable, en RPE pulsée l'échantillon subit des pulses intenses de micro-onde ordonnés selon des séquences définies et sous un champ magnétique \vec{B}_0 (par convention orienté selon \vec{z}) d'intensité fixée. Ce qui est mesuré en RPE pulsée n'est pas l'absorption de la micro-onde mais, généralement, la décroissance en fonction

^j La micro-onde est polarisée de manière à ce que son champ magnétique, noté \vec{B}_1 , soit perpendiculaire au champ magnétique imposé lors de l'expérience, noté \vec{B}_0 .

du temps de l'intensité de l'aimantation selon \vec{y} de l'échantillon (ou FID pour *Free Induction Decay*).

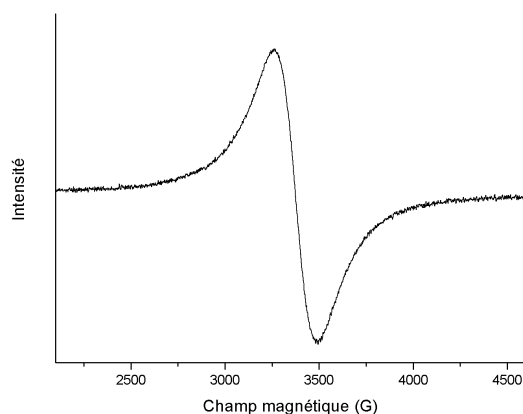


Figure 5-17 Spectre RPE en bande X à 70 K d'une solution obtenue après réaction de **Dim-2** avec du CO_2 dans MeCN + 0,1 M TBAP.

Le but d'effectuer des séquences de pulses de micro-onde est de provoquer un écho de spin (ou écho de Hahn). Lorsqu'un composé paramagnétique est soumis à un champ magnétique \vec{B}_0 , le spin de l'électron célibataire s'aligne dans la même direction que \vec{B}_0 (*i.e.* dans la direction de l'axe \vec{z}). Lors d'une expérience de RPE pulsée, l'échantillon subit un pulse de micro-ondes polarisées qui va provoquer une rotation des spins électroniques de $\frac{\pi}{2}$ par rapport à \vec{z} (on parle alors de pulse $\frac{\pi}{2}$). Suite à ce pulse les spins électroniques vont alors relaxer pour revenir à leur état initial. Cette relaxation va se faire d'une part, lentement, selon \vec{z} (relaxation longitudinale) et d'autre part, rapidement, dans le plan xy (relaxation transverse). À cause de transferts d'informations avec l'environnement (p.e. couplage hyperfin avec les noyaux) tous les paquets de spin ne vont pas relaxer à la même vitesse et vont perdre leur cohérence (Figure 5-18 a et b). Après un temps τ l'échantillon subit un pulse π qui va retourner tous les paquets de spin ; ceux qui étaient en avance vont être en retard, et inversement (Figure 5-18 c). Les paquets de spin continuent alors leur relaxation transverse (Figure 5-18 d et e) jusqu'à retrouver leur cohérence (Figure 5-18 f). C'est ce qu'on appelle l'écho de spin ; *i.e.* une aimantation globale selon \vec{y} dont l'intensité, et particulièrement sa décroissance en fonction du temps (FID), peuvent être mesurées. De manière simplifiée, la transformé de Fourier de cette FID permet d'obtenir les informations liées à l'interaction de l'électron célibataire avec son environnement.^[74]

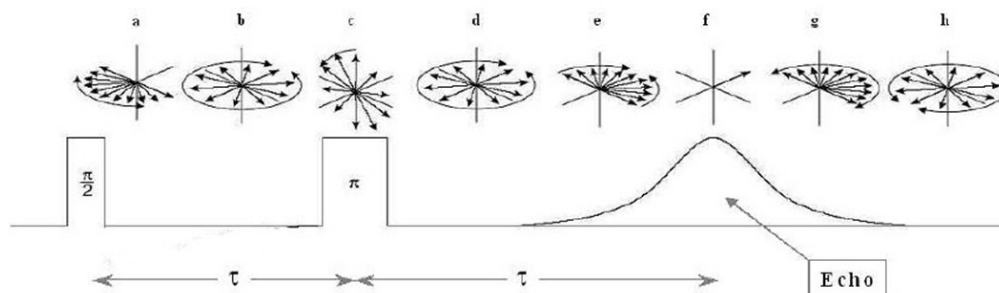


Figure 5-18 Schéma d'une expérience provoquant un écho de spin.

Il faut noter que les solutions d'intermédiaire utilisées pour les études par RPE pulsée ont été réalisées avec ou sans ajout de 5% d'eau, ainsi qu'en utilisant du CO_2 ou du $^{13}\text{CO}_2$. Le $^{13}\text{CO}_2$ a été utilisé car le ^{13}C (abondance isotopique naturelle de 1,1%) possède un spin nucléaire $I = \frac{1}{2}$ (alors que le ^{12}C a un spin nucléaire nul), ce qui permet de mettre en évidence l'interaction hyperfine entre le carbone du $^{13}\text{CO}_2$ et l'électron célibataire de l'intermédiaire. Ainsi il est non seulement possible de démontrer expérimentalement sans ambiguïté que la molécule de CO_2 est bien coordonné au métal, mais aussi d'avoir des informations expérimentales sur son état rédox et la façon dont il est coordonné. La discussion sera focalisée uniquement sur les résultats obtenus pour les échantillons d'intermédiaires produits en utilisant du $^{13}\text{CO}_2$ et avec 5% d'eau ajoutée, les résultats pour les échantillons sans eau ajoutée ne s'étant avérés que partiellement reproductibles.

Les expériences de RPE pulsées ont été réalisées au LASIR (Laboratoire de Spectroscopie Infra-rouge et Raman) à Lille en collaboration avec Hervé Vezin et Maylis Orio.

En Figure 5-19 est présenté le spectre *echo field sweep* (EFS) de l'intermédiaire. L'EFS est une expérience de RPE pulsée préliminaire consistant à mesurer l'intensité de l'écho obtenu suite à une séquence simple de pulse $\frac{\pi}{2} - \tau - \pi$ en fonction de l'intensité du champ magnétique appliqué et qui permet de définir l'intensité optimale du champ magnétique à appliquer par la suite.

Les conditions optimales ayant été ainsi déterminées suite à l'EFS, les expériences pulsée permettant d'accéder aux informations concernant l'environnement de l'électron célibataire peuvent être menées à bien. En Figure 5-20 est présenté le spectre ESEEM (*Electron Spin Echo Enveloppe Modulation*) à trois pulses (ou écho stimulé) de l'intermédiaire obtenu avec le $^{13}\text{CO}_2$. Des signaux^k correspondant au ^{14}N ($I = 1$, $\nu_{\text{N}} \approx 1$ MHz), au ^{13}C ($I = \frac{1}{2}$, $\nu_{\text{C}} \approx 4$ MHz) et au ^1H ($I = \frac{1}{2}$, $\nu_{\text{H}} \approx 14$ MHz) sont observés. Ces résultats montrent que dans l'intermédiaire la SOMO est couplée avec le ^{13}C du CO_2 (qui est donc coordonné au complexe) ainsi qu'avec les azotes du ligand L et avec un ou plusieurs protons.

^k Chaque signal est attribué en fonction de la fréquence de résonance (ou fréquence de Larmor) du noyau dans les conditions de l'expérience (c'est-à-dire sous un champ de 3330 G en bande X).

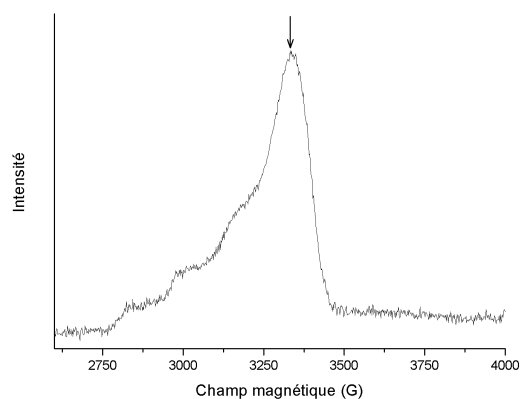


Figure 5-19 Spectre EchoFS (*Echo Field Sweep*) de l'intermédiaire (**Dim-2** + $^{13}\text{CO}_2$) en solution dans MeCN + 5% H_2O + 0,1 M TBAP. Conditions expérimentales : $t_{\pi/2} = 16$ ns, $t_{\pi} = 32$ ns, $\tau = 136$ ns ; $T = 6\text{K}$. La flèche indique la position d'observation pour les expériences ESEEM et HYSCORE.

En utilisant uniquement l'analyse du spectre ESEEM il n'est pas possible de proposer une structure plus précise pour l'intermédiaire. Des informations structurales supplémentaires peuvent par contre être obtenues en réalisant un spectre HYSCORE (*Hyperfine Sublevel CORrElation*), ou 2D ESEEM, qui permet d'obtenir – entre autre – les constantes de couplage hyperfins des différents noyaux en interaction avec la SOMO. Un spectre HYSCORE est divisé en différents quadrants : le quadrant supérieur droit (noté quadrant +, +) est la zone des couplages faibles (de manière simplifiée la SOMO n'est pas située au niveau des différents noyaux mais est un peu éloignée) ; et le quadrant supérieur gauche (noté quadrant -, +) est la zone des couplages forts (de manière simplifiée la SOMO est située directement au niveau des différents noyaux). Les quadrants inférieurs sont obtenus par symétrie centrale des quadrants supérieurs. Cette technique, couplée à des modélisations de structures et à des simulations de constantes de couplages hyperfins, permet d'obtenir des informations sur la structure de l'espèce.

En Figure 5-21 est présenté le spectre HYSCORE de l'intermédiaire, obtenu en utilisant du $^{13}\text{CO}_2$ avec 5% d'eau. Dans le quadrant +,+ (zone des couplages faibles) une tache de corrélation correspondant à une population de ^{13}C (signal centré à 4 MHz dans la diagonale) ainsi qu'une tache de corrélation correspondant à une population de ^1H (signal centré à 14 MHz dans la diagonale) sont observées. Dans le quadrant -,+ (zone des couplages forts) aucune tache de corrélation n'est observée (la tache visible est un artefact causé par le traitement du signal). On observe un éclatement hors-diagonal de la tache de corrélation du ^1H . Ceci est caractéristique d'un couplage direct du noyau avec la densité de spin. L'éclatement sur le spectre permet de lire le terme de contact isotrope ou terme de contact de Fermi ($|A_{\text{expérimental}}| = 6,5$ MHz) qui peut être comparé aux valeurs issues des calculs DFT ($A_{\text{calculé}} = -6,04$ MHz – Tableau 5-2). La tache de corrélation du ^{13}C est large et située dans la diagonale. Ceci est

caractéristique d'un couplage anisotrope du noyau avec la densité de spin, ce qui montre que l'atome de carbone du CO₂ est assez proche du centre métallique.

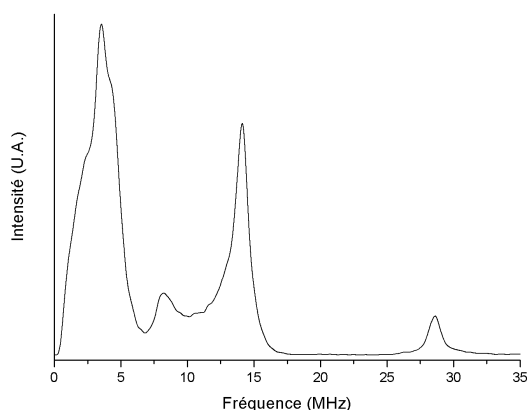


Figure 5-20 Spectre ESEEM à trois pulses de l'intermédiaire (**Dim-2** + ¹³CO₂) en solution dans MeCN + 5% H₂O + 0,1 M TBAP ; spectre pris à 3330 G (position de la flèche en Figure 5-19) ; à 6 K. Schéma de pulses : $\pi/2 - \tau - \pi/2 - T - \pi/2 - \tau - \text{écho}$ (on fait varier T, $\tau = 136$ ns et « $\pi/2$ » = 16 ns)

Ces informations permettent de proposer pour l'intermédiaire une structure du type [Mn(L)(CO)₃(COOH)]⁺ avec un spin 1/2 (Figure 5-22), qui peut être confirmée par modélisation et calculs théoriques de type DFT. Cette structure a été modélisée avec L = L1 (bpy) pour économiser du temps de calcul et sous les formes *fac* et *mer*. En effet, l'intermédiaire est un Mn(II) triscarbonyle et ce type de composé a été décrit comme ayant tendance à s'isomériser de la forme *fac* vers la forme *mer* (cf. C.II.1 – p.75). Les calculs d'énergies (incluant l'énergie électronique et les termes de solvation par CH₂Cl₂) montrent que la forme *fac* est légèrement plus stable de 3,8 kcal/mol.

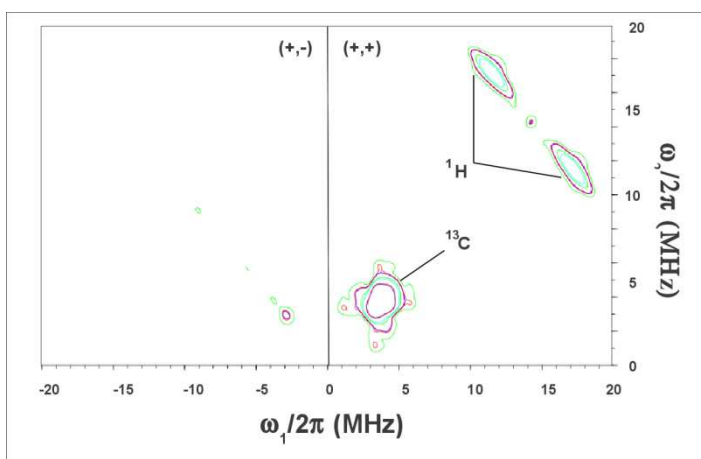


Figure 5-21 Spectre HSCORE de l'intermédiaire (**Dim-2** + ¹³CO₂) en solution dans MeCN + 5% H₂O + 0,1 M TBAP ; spectres pris à 3330 G (position de la flèche en Figure 5-19) ; à 6 K. Schéma de pulses : $\pi/2 - \tau - \pi/2 - t_1 - \pi - t_2 - \pi/2 - \tau - \text{écho}$ (on fait varier t_1 et t_2 , $\tau = 136$ ns et « $\pi/2$ » = 16 ns).

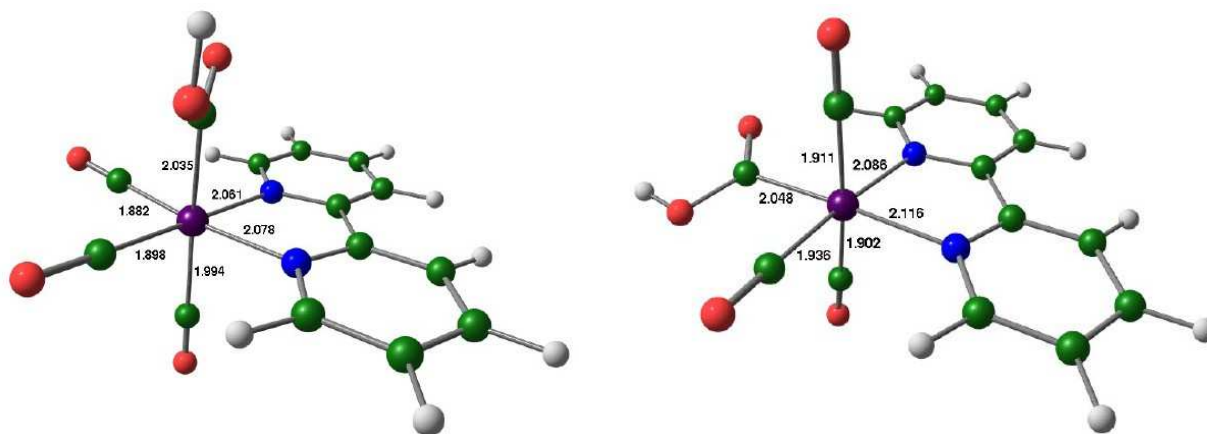


Figure 5-22 Structures modélisées de l'intermédiaire $[\text{Mn}(\text{bpy})(\text{CO})_3(\text{COOH})]^+$ - spin $\frac{1}{2}$ - sous forme d'isomère *fac* (à gauche) ou d'isomère *mer* (à droite).

L'analyse des populations de spin de Mulliken montre que, pour les deux isomères, la population de spin est très principalement localisée sur le Mn. Ceci confirme que l'intermédiaire est un Mn(II). La modélisation effectuée suivant une analyse NBO (*Natural Bond Orbital*)¹ démontre de plus que c'est un Mn(II) est bas-spin, en accord avec l'expérience.

Les valeurs des tenseurs hyperfins du couplage entre l'électron célibataire et les noyaux de ^1H ou ^{13}C calculés à partir de ces structures modélisées sont en bon accord avec l'expérience (Tableau 5-2). L'écart relatif entre les valeurs calculées et expérimentales est de l'ordre de 8% pour ^1H , sans grande différence entre les valeurs modélisées pour les isomères *mer* ou *fac*. L'écart relatif entre les valeurs calculées et la valeur expérimentale est plus important pour le tenseur hyperfin de ^{13}C à cause de la faible valeur de celui-ci. Dans ce cas la différence entre les valeurs calculées pour les deux isomères est plus importante, celle de l'isomère *mer* étant la plus proche de la valeur expérimentale. Ainsi l'analyse des valeurs de tenseurs hyperfins confirme la structure proposée pour l'intermédiaire et montre que celui-ci serait plutôt sous la forme *mer*.

Tableau 5-2 Valeurs expérimentales et calculées (en phase aqueuse) des tenseurs de couplages hyperfins pour les noyaux ^1H et ^{13}C du groupement « COOH » de l'intermédiaire $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{L})(\text{CO})_3(\text{COOH})]^+$. Les cellules en bords gras comprennent les tenseurs modélisés, ayant les valeurs plus élevées (en valeurs absolues), qui doivent être comparés aux valeurs expérimentales.

	$ \mathbf{A}_{\text{Expérimental}} $ (MHz)	Isomère	\mathbf{A}_1 (MHz)	\mathbf{A}_2 (MHz)	\mathbf{A}_3 (MHz)	\mathbf{A}_{iso} (MHz)
^1H	6,5	mer	-1,49	-5,72	-6,04	-4,42
		fac	-0,80	-5,19	-5,98	-3,99
^{13}C	0,8	mer	0,07	-0,35	-0,56	-0,28
		fac	-0,76	-1,41	-2,74	-1,63

¹ L'analyse NBO permet de calculer une répartition électronique *localisée* pouvant être rapprochée d'une représentation plus *intuitive* du type structure de Lewis.

La modélisation de la SOMO de l'intermédiaire montre que celle-ci est localisée principalement dans l'orbitale d_{xy} et d_{xz} du Mn, pour les forme *mer* et *fac* respectivement (Figure 5-23). Cette dernière est dissymétrique et pointe légèrement vers le CO du ligand « COOH ».

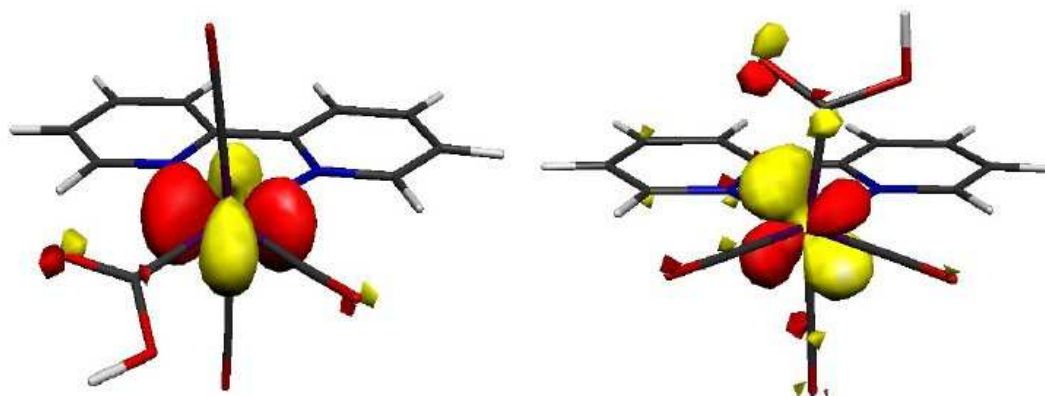


Figure 5-23 Représentation de la SOMO de l'intermédiaire $mer-[Mn^{II}(L2)(CO)_3(COOH)]^+$

L'analyse de la décomposition naturelle des charges dans l'intermédiaire confirme que le CO_2 coordonné est sous une forme plus réactive que sous sa forme non-coordiné. En effet il y a une forte dissymétrie des charges entre les deux atomes d'oxygène, l'oxygène protoné étant chargé plus négativement que le non-protoné (Tableau 5-3). Ceci implique une dissymétrie entre les deux liaisons carbone-oxygène, qui implique une plus grande réactivité.

Tableau 5-3 Décomposition naturelle des charges calculées pour $[Mn(bpy)(CO)_3(COOH)]^+$, représentée pour les atomes de carbone et d'oxygène du ligand « COOH » ainsi que pour le Mn.

	Mn	O _{CO}	C	O _{COH}
<i>mer</i>	0,08	-0,59	0,59	-0,68
<i>fac</i>	0,03	-0,54	0,62	-0,68

➤ Étude cinétique relative de la catalyse sur le premier système de réduction

Comme cela a été montré précédemment il existe des différences significatives concernant les propriétés électro-catalytiques des complexes en fonction du ligand L. Ces différences ont été mises en évidence, en particulier sur le premier système en réduction, pour l'ensemble des complexes étudiés (Tableau 5-4). Pour rappel le rapport $i_{\text{pcat}} / i_{\text{pc}}$ est directement lié à la cinétique de la réaction globale de catalyse. Comparer ce rapport entre les différents complexes permet d'obtenir des informations relatives quant à la cinétique de l'électrocatalyse par les différents complexes (cf. explications plus détaillées en fin de partie C.II.1.a) ; p. 128-132).

Une tendance globale nette se dégage à partir des données du tableau. L'effet catalytique est plus important si le ligand L est fonctionnalisé par un groupement électrodonneur (complexes **2-Br**, **3-Br**, **6-Br** et **7-Br**). Il est inhibé, sur le premier comme sur le deuxième système en

réduction, si L est fonctionnalisé par un groupement électroattracteur (**5-Br**). Enfin si le ligand X est plus labile alors la cinétique initiale globale de la catalyse est plus rapide (**2-Br** et **2-MeCN**).

L'effet du groupement en 4,4' sur la bipyridine (Tableau 5-4, complexes **1-Br**, **2-Br**, **5-Br**, **6-Br** et **7-Br**) peut s'expliquer par la formation d'un dimère plus réactif (densité électronique plus importante au niveau de la liaison Mn-Mn) si le groupement est électrodonneur ou *a contrario* moins réactif si celui-ci est électroattracteur. En effet si la liaison Mn-Mn est plus riche en électron celle-ci est plus nucléophile et donc plus à même de réagir avec le carbone électrophile du CO₂. Ainsi l'effet catalytique est plus important si le ligand L est substitué par des groupements électrodonneurs. L'effet du groupement méthyl, électrodonneur, est légèrement moindre dans le cas du complexe **3-Br** où le ligand L est fonctionnalisé en 5,5' car l'effet électronique des groupements méthyl est dans ce cas moins important.

Tableau 5-4 Potentiels de première réduction E_{pc}, potentiels du pic catalytique E_{pcat} correspondant et valeurs de i_{pcat}/i_{pc} déterminés par VC à partir de solution à 1 mM sur CV 3mm à 100 mV/s vs. Ag/Ag⁺ 10⁻² M, sous Ar dans MeCN + 0,1 M TBAP (i_{pc} et E_{pc}) et sous CO₂ dans MeCN + 5% H₂O + 0,1 M TBAP (i_{pcat} et E_{pcat}).

Complexes	i_{pcat}/i_{pc}	E _{pcat} (V)	E _{pc} (V)
1-Br	≈ 1	-	-1,56
2-Br	3,0	-1,68	-1,64
2-MeCN	3,9	-1,68	-1,50
3-Br	2,9	-1,70	-1,63
4-Br	1,7 ^a	-1,64	-1,61
5-Br	1	-	-1,23
6-Br	2,8	-1,8	-1,70
7-Br	3,3	-1,74	-1,68
Terpy-N2-Br	≈ 1,2	-1,48	-1,48

^a S'accompagne d'une perte de la pseudo-réversibilité.

L'effet du ligand labile X (Tableau 5-4, complexes **2-Br** et **2-MeCN**) s'explique par la vitesse à laquelle va se former, après réduction, l'espèce réduite intermédiaire réactive vis-à-vis du CO₂ (le dimère **Dim-2**). Si le ligand X est plus labile alors la formation de l'espèce réactive vis-à-vis du CO₂ est plus rapide et l'effet catalytique apparaît comme plus important sur la VC. Cet effet du ligand X n'intervient que sur la cinétique de formation des intermédiaires de la catalyse

puisque au final ce sont les mêmes espèces qui sont en jeu dans le cycle catalytique (la phase d'initiation de la catalyse est plus rapide ; cf. Figure 5-13).

L'effet de l'encombrement stérique (Tableau 5-4, complexe **4-Br**) s'explique si on considère que le dimère réduit **4(-I)** est dans ce cas l'espèce active (mécanisme sur la deuxième réduction ; partie C.II.3.a) p.137). En effet comme cela a été démontré et expliqué précédemment (cf. □ p.93), à l'échelle de temps de la VC, la réduction de **4-Br** ne conduit pas à la formation de **Dim-4** mais à la formation de **4(-I)**, et l'effet catalytique observé sur la VC est donc dû à cette espèce. Bien que **Terpy-N2-Br** puisse être rapproché de **1-Br** au niveau des propriétés électroniques, un effet catalytique faible est observé sur la première réduction de **Terpy-N2-Br** alors qu'il n'y en a pas pour **1-Br**. Ceci peut s'expliquer par le fait que la réduction de **Terpy-N2-Br** conduit à la formation de $[\text{Mn}(\text{terpy})(\text{CO})_2]_2$ (cf. 0 p.108) *i.e.* un dimère tétracarbone différent de $[\text{Mn}(\text{bpy})(\text{CO})_3]$ qui est hexacarbone.

Cette étude cinétique préliminaire mériterait d'être approfondie notamment en utilisant la méthode très récemment développée par Savéant *et al.* (*J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 11235-11242).

Références relatives aux chapitres 3 à 5

- [1] L. H. Staal, A. Oskam, K. Vrieze, *Journal of Organometallic Chemistry* **1979**, *170*, 235-245.
- [2] L. I. Elding, O. Groning, *Inorganic Chemistry* **1978**, *17*, 1872-1880.
- [3] E. R. Civitello, P. S. Dragovich, T. B. Karpishin, S. G. Novick, G. Bierach, J. F. O'Connell, T. D. Westmoreland, *Inorganic Chemistry* **1993**, *32*, 237-241.
- [4] E. Horn, M. R. Snow, E. R. T. Tiekink, *Acta Crystallographica Section C-Crystal Structure Communications* **1987**, *43*, 792-794.
- [5] G. J. Stor, D. J. Stufkens, P. Vernooijs, E. J. Baerends, J. Fraanje, K. Goubitz, *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, 1588-1594.
- [6] N. Anton, M. Arroyo, P. Gomez-Iglesias, D. Miguel, F. Villafane, *Journal of Organometallic Chemistry* **2008**, *693*, 3074-3080.
- [7] J. P. Bullock, E. Carter, R. Johnson, A. T. Kennedy, S. E. Key, B. J. Kraft, D. Saxon, P. Underwood, *Inorganic Chemistry* **2008**, *47*, 7880-7887.
- [8] A. M. Bond, R. Colton, M. J. McCormick, *Inorganic Chemistry* **1977**, *16*, 155-159.
- [9] A. M. Bond, B. S. Grabaric, Z. Grabaric, *Inorganic Chemistry* **1978**, *17*, 1013-1018.
- [10] R. M. Carlos, I. A. Carlos, B. S. L. Neto, M. G. Neumann, *Inorganica Chimica Acta* **2000**, *299*, 231-237.
- [11] C. Pereira, H. G. Ferreira, M. S. Schultz, J. Milanez, M. Izidoro, P. C. Leme, R. H. A. Santos, M. T. P. Gambardella, E. E. Castellano, B. S. Lima-Neto, R. M. Carlos, *Inorganica Chimica Acta* **2005**, *358*, 3735-3744.
- [12] G. J. Stor, S. L. Morrison, D. J. Stufkens, A. Oskam, *Organometallics* **1994**, *13*, 2641-2650.
- [13] F. Hartl, B. D. Rossenaar, G. J. Stor, D. J. Stufkens, *Recueil Des Travaux Chimiques Des Pays-Bas-Journal of the Royal Netherlands Chemical Society* **1995**, *114*, 565-&.
- [14] F. Hartl, T. Mahabiersing, *Inorganic Chemistry* **2003**, *42*, 4442-4455.
- [15] W. Kaim, S. Kohlmann, *Chemical Physics Letters* **1987**, *139*, 365-369.
- [16] T. Scheiring, A. Klein, W. Kaim, *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2* **1997**, 2569-2571.
- [17] E. Fujita, J. T. Muckerman, *Inorganic Chemistry* **2004**, *43*, 7636-7647.
- [18] E. E. Benson, C. P. Kubiak, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 7374-7376.
- [19] M. Rudolph, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2003**, *543*, 23-39.
- [20] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wileys and Sons, **2001**.
- [21] R. S. Nicholson, I. Shain, *Analytical Chemistry* **1964**, *36*, 706-723.
- [22] M. Tsushima, K. Tokuda, T. Ohsaka, *Analytical Chemistry* **1994**, *66*, 4551-4556.
- [23] J. M. Smieja, C. P. Kubiak, *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 9283-9289.
- [24] T. Gennett, D. F. Milner, M. J. Weaver, *The Journal of Physical Chemistry* **1985**, *89*, 2787-2794.
- [25] T. J. Meyer, J. V. Caspar, *Chemical Reviews* **1985**, *85*, 187-218.
- [26] H. Yesaka, T. Kobayashi, K. Yasufuku, S. Nagakura, *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 6249-6252.
- [27] J. P. Bullock, M. C. Palazotto, K. R. Mann, *Inorganic Chemistry* **1991**, *30*, 1284-1293.
- [28] M. Sorlie, M. Tilset, *Inorganic Chemistry* **1995**, *34*, 5199-5204.
- [29] F. Hartl, P. Rosa, L. Ricard, P. Le Floch, S. Zalis, *Coordination Chemistry Reviews* **2007**, *251*, 557-576.
- [30] E. W. Abel, N. J. Long, K. G. Orrell, A. G. Osborne, H. M. Pain, V. Sik, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1992**, 303-304.

- [31] E. W. Abel, V. S. Dimitrov, N. J. Long, K. G. Orrell, A. G. Osborne, H. M. Pain, V. Sik, M. B. Hursthouse, M. A. Mazid, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1993**, 597-603.
- [32] A. Gelling, K. G. Orrell, A. G. Osborne, V. Sik, *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1998**, 937-945.
- [33] A. Freyer, C. DiMeglio, A. Freyer, *Journal of Chemical Education* **2006**, *83*, 788.
- [34] E. J. Baerends, A. Rosa, *Coordination Chemistry Reviews* **1998**, *177*, 97-125.
- [35] K. Koike, J. Tanabe, S. Toyama, H. Tsubaki, K. Sakamoto, J. R. Westwell, F. P. A. Johnson, H. Hori, H. Saitoh, O. Ishitani, *Inorganic Chemistry* **2000**, *39*, 2777-2783.
- [36] S. Sato, A. Sekine, Y. Ohashi, O. Ishitani, A. M. Blanco-Rodríguez, A. Vlček, T. Unno, K. Koike, *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 3531-3540.
- [37] Y. Yamamoto, Y. Tamaki, T. Yui, K. Koike, O. Ishitani, *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 11743-11752.
- [38] H. Tsubaki, A. Sugawara, H. Takeda, B. Gholamkhash, K. Koike, O. Ishitani, *Research on Chemical Intermediates* **2007**, *33*, 37-48.
- [39] E. J. Heilweil, J. O. Johnson, K. L. Mosley, P. P. Lubet, C. E. Webster, T. J. Burkey, *Organometallics* **2011**, *30*, 5611-5619.
- [40] L. E. Otterbein, L. L. Mantell, A. M. K. Choi, *American Journal of Physiology-Lung Cellular and Molecular Physiology* **1999**, *276*, L688-L694.
- [41] B. S. Zuckerbraun, B. Y. Chin, B. Wegiel, T. R. Billiar, E. Czimadia, J. Rao, L. Shimoda, E. Ifedigbo, S. Kanno, L. E. Otterbein, *The Journal of Experimental Medicine* **2006**, *203*, 2109-2119.
- [42] A. Kobayashi, K. Ishikawa, H. Matsumoto, S. Kimura, Y. Kamiyama, Y. Maruyama, *Hypertension* **2007**, *50*, 1040-1048.
- [43] C. C. Romao, W. A. Blattler, J. D. Seixas, G. J. L. Bernardes, *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 3571-3583.
- [44] H.-M. Berends, P. Kurz, *Inorganica Chimica Acta* **2012**, *380*, 141-147.
- [45] U. Schatzschneider, *Inorganica Chimica Acta* **2011**, *374*, 19-23.
- [46] D. Abernethy, A. DeStefano, T. Cecil, K. Zaidi, R. Williams, U. S. P. M. I. A. Panel, *Pharmaceutical Research* **2010**, *27*, 750-755.
- [47] J. Crossgrove, W. Zheng, *NMR in Biomedicine* **2004**, *17*, 544-553.
- [48] R. N. Dickerson, *Nutrition* **2001**, *17*, 689-693.
- [49] N. Pollak, C. Dolle, M. Ziegler, *Biochemical Journal* **2007**, *402*, 205-218.
- [50] K. Akiyama, A. Kaneko, S. Tero-Kubota, Y. Ikegami, *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 3297-3301.
- [51] K. S. V. Santhanam, P. J. Elving, *Journal of the American Chemical Society* **1973**, *95*, 5482-5490.
- [52] J. G. Gaudiello, D. Larkin, J. D. Rawn, J. J. Sosnowski, E. E. Bancroft, H. N. Blount, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1982**, *131*, 203-214.
- [53] Y. Tomita, S. Teruya, O. Koga, Y. Hori, *Journal of The Electrochemical Society* **2000**, *147*, 4164-4167.
- [54] A. McSkimming, M. Bhadbhade, S. B. Colbran, *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 10581-10584.
- [55] B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Organometallics* **1986**, *5*, 1500-1502.
- [56] C. Creutz, M. H. Chou, H. Hou, J. T. Muckerman, *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 9809-9822.
- [57] J. Agarwal, R. P. Johnson, G. Li, *The Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *115*, 2877-2881.
- [58] A. J. Amoroso, A. Banu, M. P. Coogan, P. G. Edwards, G. Hossain, K. M. A. Malik, *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 6993-7003.
- [59] R. Ayala, J. M. Martínez, R. R. Pappalardo, E. Sánchez Marcos, *The Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*, 2799-2807.

- [60] K.-Y. Wong, W.-H. Chung, C.-P. Lau, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, *453*, 161-169.
- [61] J.-M. Savéant, *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 2348-2378.
- [62] M. Hammouche, D. Lexa, M. Momenteau, J. M. Saveant, *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 8455-8466.
- [63] B. P. Sullivan, C. M. Bolinger, D. Conrad, W. J. Vining, T. J. Meyer, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1985**, 1414-1416.
- [64] J. Agarwal, E. Fujita, H. F. Schaefer, J. T. Muckerman, *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 5180-5186.
- [65] J. Schneider, H. Jia, J. T. Muckerman, E. Fujita, *Chemical Society Reviews* **2012**, *41*, 2036-2051.
- [66] J. Agarwal, B. C. Sanders, E. Fujita, H. F. Schaefer Iii, T. C. Harrop, J. T. Muckerman, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 6797-6799.
- [67] B. Kumar, M. Llorente, J. Froehlich, T. Dang, A. Sathrum, C. P. Kubiak, *Annual Review of Physical Chemistry* **2012**, *63*, 541-569.
- [68] J. M. Smieja, E. E. Benson, B. Kumar, K. A. Grice, C. S. Seu, A. J. M. Miller, J. M. Mayer, C. P. Kubiak, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2012**.
- [69] D. H. Gibson, *Chemical Reviews* **1996**, *96*, 2063-2096.
- [70] T. Scheiring, W. Kaim, J. Fiedler, *Journal of Organometallic Chemistry* **2000**, *598*, 136-141.
- [71] M. Brustolon, in *Electron Paramagnetic Resonance*, John Wiley & Sons, Inc., **2008**, pp. 83-108.
- [72] C. Corvaja, in *Electron Paramagnetic Resonance*, John Wiley & Sons, Inc., **2008**, pp. 1-36.
- [73] P. Höfer, in *Electron Paramagnetic Resonance*, John Wiley & Sons, Inc., **2008**, pp. 37-82.
- [74] M. K. Bowman, in *Electron Paramagnetic Resonance*, John Wiley & Sons, Inc., **2008**, pp. 159-194.

Conclusions générales et perspectives

Dans un premier temps nous avons étudié en détails les propriétés rédox de complexes de rhénium(I) $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3\text{X}]$ (L = phénanthroline ou dmbpy). Ceci nous a permis d'une part de mieux comprendre le mécanisme de la réduction du CO_2 par ces complexes et d'autre part de contrôler la structuration d'un métallocavité basé sur un calix[4]arène fonctionnalisé par ces complexes de Re.

Nous avons ensuite et principalement développé une famille d'électrocatalyseurs moléculaires de la réduction du CO_2 en CO basés sur un métal de transition très abondant, le manganèse. Ceux-ci se sont révélés efficaces (rendements faradiques quantitatifs ou quasi-quantitatifs) et extrêmement sélectifs pour la réduction du CO_2 par rapport à la réduction des protons. De plus leur stabilité et la surtension d'activation nécessaire pour l'électrocatalyse sont du même ordre de grandeur, voire meilleures (gain de potentiel de l'ordre de 200-300 mV par rapport aux équivalents de Re), que celles obtenues avec les électrocatalyseurs moléculaire analogues et très étudiés basés sur le rhénium, un métal de transition très rare.

Par ailleurs, les mécanismes des différents processus rédox dans le domaine cathodique ont été résolus, et les cinétiques des réactions chimiques impliquées ont été déterminées.

De même les mécanismes engagés dans l'électrocatalyse ont été étudiés. Il a été démontré que ces complexes catalysent la réduction du CO_2 via deux chemins réactionnels différents : l'un impliquant une espèce Mn(-I), l'autre impliquant un dimère de Mn(0). Un intermédiaire-clé de Mn(II), issu de la réaction du dimère avec le CO_2 dans le cas où la bipyridine est fonctionnalisée par des groupements donneurs, a ainsi pu être mis en évidence et sa structure précisée par RPE et RPE pulsée.

Enfin le relargage rapide photo-induit ou électro-induit de CO sur les complexes $[\text{Mn}(\sigma^2\text{-terpy})(\text{CO})_3\text{X}]$ a été mis en évidence et caractérisé. Ceci ouvre la voie à des applications médicales du type photo-CORM.

Le développement d'un catalyseur, basé sur un métal de transition très abondant, capable de réduire le CO_2 très sélectivement en CO, et qui plus est relativement stable et efficace en regard des catalyseurs développés auparavant, constitue une avancée importante. Toutefois plusieurs verrous doivent encore être levés de manière à ce qu'une application pratique à grande échelle puisse être concrètement envisagée.

Ainsi d'un point de vue tant économique qu'environnemental le procédé doit pouvoir fonctionner en milieu électrolytique aqueux, alors qu'il fonctionne actuellement en milieu électrolytique hydro-organique. La structure de ces catalyseurs doit par conséquent être

modifiée de manière à ce qu'ils soient solubles en milieu aqueux tout au long du processus catalytique (la fonctionnalisation du ligand bipyridine par des groupements sulfonates ou polyéthylène glycol pouvant être une solution). Une autre solution à laquelle nous pouvons songer est la fonctionnalisation de surface d'électrode de travail par ces complexes de manganèse, *via* par exemple l'utilisation de groupements électropolymérisables (type pyrrole ou thiophène). Cette fonctionnalisation de surface présente des avantages du point de vue applicatif et industriel, facilitant notamment le recyclage des solvants.

Un autre aspect à améliorer est la stabilité du catalyseur à l'échelle préparatrice. Même si sur ce point nous n'avons pas à rougir face à la plupart des autres systèmes développés par ailleurs, celle-ci doit être améliorée pour viser l'application. La cause principale de ce problème semble être la tendance des différents intermédiaires à précipiter durant l'électrocatalyse. Là encore le développement d'électrodes modifiées, comme expliqué ci-dessus, apporterait une solution. D'autres aspects pouvant être explorés de manière plus immédiates sont : (i) l'influence de l'électrolyte support, nous avons démontré par exemple que les intermédiaires sont bien moins solubles dans MeCN + 0,1 M LiClO₄ que dans MeCN + 0,1 M TBAP (sans doute à cause de la formation de paires d'ions entre les intermédiaires et Li⁺) ; (ii) l'influence du pH de la solution. Enfin une autre faiblesse qu'il serait bon de corriger est la faible cinétique de la catalyse. Le mécanisme étant - du moins en partie - compris, il est intéressant d'exploiter ce point de manière à modifier rationnellement le système. Par exemple, comme il a été démontré que le dimère à liaison métal-métal [Mn(L)(CO)₃]₂ est une espèce active vis-à-vis du CO₂, modifier la structure du catalyseur afin de rendre le dimère associé plus réactif est un aspect pouvant être exploité. Pour cela nous pouvons par exemple envisager d'encombrer la structure afin de fragiliser le dimère (ce qui a été fait avec le complexe **4-Br** ou d'autres complexes synthétisés comme [Mn(2,9-diméthyl-phen)(CO)₃Br] et [Mn(2,9-diphényl-phen)(CO)₃Br] ; voir en partie expérimentale).

Experimental part

I. Material and techniques

1. Elemental analysis

Elemental analyses (C, H, N) were carried out on a Perkin–Elmer 240 at the DCM micro-analysis facility.

2. Cristallography

Single crystal X-Ray diffraction experiments were done at the Département de Chimie Moléculaire.

Data were collected at 200K on a Bruker AXS Enraf-Nonius Kappa CCD diffractometer using the Mo-K α graphite-monochromated radiation. Intensity data were collected for Lorentz-polarization effects and absorption with the TeXan package. Structures solutions and refinements were performed with the SIR-92 software by direct methods (something using Patterson algorithms when necessary). All non-hydrogen atoms were refined by full-matrix least-squares with anisotropic thermal parameters. Hydrogen atoms were introduced at calculated positions as riding atoms with isotropic thermal parameters before the last refinement. Crystallographic structures were drawn with the Mercury 2.4 software.

Unless otherwise stated, crystals were obtained by slow vapor diffusion of Et₂O in a CHCl₃ solution of the compound.

3. Spectrometry and spectroscopy

➤ *Nuclear Magnetic Resonance*

¹H and ¹³C NMR measurements were done on Bruker AM 300 or Bruker AC 250 spectrometers. ¹H and ¹³C chemical shifts were referenced to residual solvent peaks.^[2]

➤ *Infra-Red spectroscopy*

FT-IR spectra were collected on a Perkin-Elmer GS 2000 spectrometer using solid pellets made of CsI with 1% by mass of the compound. Abbreviations used : broad (br), strong (str), medium (m), small (sm)

➤ *UV-vis spectroscopy*

UV-vis spectra were recorded on a Varian Cary 100 or on a MCS 500 UV-NIR Zeiss spectrophotometer using conventional quartz cells or all-quartz immersion probes (Hellma Inc.). UV-vis/NIR spectra were recorded on a Perkin Elmer lambda 9 spectrometer.

Spectra fitting were made using fityk 0.8.9 software. As few Gaussian curves as possible were used to fit the experimental spectra.

4. Electrochemistry

➤ *Cyclic voltammetry*

Cyclic voltammetry (CV) was recorded using a SP300 Biologic controlled by an EC-Lab® software or an EG & Princeton Applied Research Model 173 potentiostat/galvanostat equipped with a digital coulometer and a Sefram TGM 164 X-Y recorder. The analytical studies were conducted under an argon atmosphere (glove box or argon stream) in a standard one-compartment, three-electrodes electrochemical cell. Tetra-*n*-butylammonium perchlorate was used as supporting electrolytes (0.1 M). An automatic ohmic drop compensation procedure was almost systematically performed when using cyclic voltammetry. Vitreous carbon ($\varnothing = 3$ mm) working electrodes were cleaned by polishing with 2 μm diamond paste (diamantmittel Mecaprex (Presi)). Ag/AgNO₃ (10^{-2} M + TBAP 10^{-1} M in CH₃CN) was used as a reference electrode. Counter-electrode was a platinum plate either immersed directly in the solution (when ohmic drop compensation procedure was performed) or isolated from the solution through a ionic bridge.

➤ *Electrolysis*

Bulk electrolysis were conducted at ambient temperature using a sheet of reticulated VC 45 ppi (Electrosynthesis Co.) as working electrode and a large platinum plate as a counter-electrode isolated from the electrolytic solution through an ionic bridge. Ag/AgNO₃ (10^{-2} M + TBAP 10^{-1} M in CH₃CN) was used as a reference electrode. Progress of electrolysis is followed by the change in UV-vis spectra by spectroelectrochemical measurements at RT with a SP300 potentiostat/galvanostat controlled by EC-Lab® software coupled with an MCS 501 UV-NIR (Carl Zeiss) spectrophotometer equipped with an automatic shutter. The light sources are halogen (CLH 500 20 W) and deuterium lamps (CLD 500) with optic fibers (041.002-UV SN 012105) using an additional 1 mm quartz immersion probe (Hellma) or a classical cuvette (1 mm) in a sample holder.

➤ *Electrocatalysis*

Electrocatalysis experiments were run at RT under CO₂ atmosphere (CO₂ bubbling with stirring for 20 min before starting) in a closed conventional three-electrode cell made airtight with vacuum grease (M. Apiezon). The total volume of the gas in this cell is about 146 mL. The working electrode is a 28 x 28 x 2 mm VC plate (Goodfellow). During the electrolysis headspace gas was sampled directly from the electrochemical cell to the GC with an automatic

injection loop at different times or by using classical syringe injection (100 μL per sample). Light gases (CO , H_2 , CO_2 ...) were analyzed on a Perkin Elmer 500 gas chromatograph equipped with a PDID detector and a 30 m Carboplot 1010 column (Antelia). The concentration of detected gases was calculated by using an standard gas mixture (Air liquide). Helium was used as the carrier gas. All experiments were stopped after a known coulometry.

➤ *CV simulations and fitting*

The experimental CVs were made by the same way described before except that a platinum wire immersed directly into the solution was used as a counter-electrode to minimize the ohmic drop. CVs were recorded at different scan rates, typically between 30 and 35 different scan-rates were used in a range from 20 mV/s to 9000 mV/s (for a typical experiments scan-rates are : 0,02 ; 0,035 ; 0,05 ; 0,08 ; 0,1 ; 0,12 ; 0,150 ; 0,200 ; 0,250 ; 0,300 ; 0,350 ; 0,400 ; 0,450 ; 0,500 ; 0,600 ; 0,700 ; 0,800 ; 0,900 ; 1 ; 1,2 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 ; 3 ; 3,5 ; 4 ; 4,5 ; 5 ; 5,5 ; 6 ; 7 ; 8 ; 9 V/s). All CVs curves were then fitted using DigiElch 6.F. Known experimental parameters (concentration, diffusion constant, electrode surface and shape...) were entered in. The mechanism described in the main text was entered in the software (with a view to run simulation and fitting). Then CVs were simulated by the software (using a 2D semi-infinite diffusion) and the different kinetic and thermodynamic constants could be made vary in order to the simulated curves fit with the experimental ones.

5. EPR techniques

All EPR samples were kept in liquid nitrogen from the moment of their preparation to the moment of the EPR measurement.

➤ *Continuous wave EPR*

The X-band EPR were recorded on a Bruker EMX, equipped with the ER-4192 ST Bruker cavity and an ER-4131 VT at 100 K at the DCM.

➤ *Pulsed EPR*

Pulsed-EPR experiments were carried out at X-band (9.64 GHz) with a Brüker ELEXSYS E580 FT spectrometer in the LASIR (Laboratoire de Spectroscopie Infra-rouge et Raman) at the University of Lille in collaboration with Hervé Vezin and Maylis Orio. The spectrometer is equipped with an Oxford Helium flow cryostat for measurements between 4 K and room temperature. A spin echo is generated by a series of $\pi/2$ and π microwave pulses ($\pi/2$ and π represent the rotation angles of electron magnetization), with controlled time delays between pulses. By variation of these time delays, the echo intensity exhibits modulations at the

frequencies of the hyperfine interactions. We used the pulse sequence $\pi/2-\tau-\pi/2-t_1-\pi-t_2-\pi/2-\tau$ -echo (HYperfine Sublevel CORrelation Spectroscopy, HYSORE), whereby an echo is generated at time τ after the last $\pi/2$ pulse, with τ representing the delay between the first two $\pi/2$ pulses. The echo intensity was measured at each t_1 and t_2 value, which were varied stepwise at constant τ . This two-dimensional set of echoes gave, after Fourier transformation along t_1 and t_2 , a two-dimensional HYSORE spectrum. The lengths of the $\pi/2$ and π pulses were 16 and 32 ns, respectively, and a delay of $\tau = 128$ ns between the first two $\pi/2$ pulses gave the best sensitivity and resolution for the detection of ^1H , ^{14}N , and ^{19}F peaks, with no blind-spot effect. HYSORE spectra were recorded with 256×256 data points for both t_1 and t_2 time domains. Prior to Fourier transformation of the HYSORE data, the background decay was removed using a polynomial fit and apodized with a Hamming function.

6. Computational details

All theoretical calculations were performed in collaboration with Maylis Orio with the ORCA program package. Full geometry optimizations were carried out for all complexes using the GGA functional BP86 in combination with the TZV/P basis set for all atoms and by taking advantage of the resolution of the identity (RI) approximation in the Split-RI-J variant with the appropriate Coulomb fitting sets. Increased integration grids (Grid4 in ORCA convention) and tight SCF convergence criteria were used. Solvent effects were accounted for according to the experimental conditions. For that purpose, we used the water ($\epsilon = 80.0$) solvent within the framework of the conductor like screening (COSMO) dielectric continuum approach. The free energies were obtained from single-point calculations using the B3LYP functional together with the TZV/P basis set. They were computed from the gas-phase optimized structures as a sum of electronic energy, thermal corrections to free energy, and free energy of solvation. Zero point vibrational energy (ZPVE) corrections were evaluated from the calculated harmonic frequencies and are included in the relative energies. The counterpoise (CP) procedure was used to correct the total energy for the basis set superposition error (BSSE). Optical properties were also obtained from single-point calculations using the hybrid functional B3LYP and the TZV/P basis set. Electronic transition energies and dipole moments for all models were calculated using time-dependent DFT (TD-DFT) within the Tamm-Dancoff approximation. To increase computational efficiency, the RI approximation was used in calculating the Coulomb term and at least 30 excited states were calculated in each case.

g-tensors and hyperfine coupling constants were obtained from single-point calculations employing the hybrid functional B3LYP1. The triply polarized core property basis set CP(PPP) was applied for the metal while the EPR-II basis set was used for all remaining atoms. Special care was also taken to ensure accurate results by increasing the size of the integration grid to 7

(ORCA convention) for the metal center. The g-tensors were calculated as a second derivative property of the energy with respect to the external magnetic field and the electron magnetic moment. For that purpose, the coupled-perturbed Kohn-Sham equations were employed in conjunction with a parametrized one-electron spin-orbit operator. Hyperfine coupling constants were calculated directly from Fermi contact terms and dipolar contributions as the expectation values of the appropriate operator over the spin density. The spin-orbit contribution (SOC) of the hyperfine interaction was also calculated and its isotropic part was added to the Fermi contact term whereas its anisotropic part was added to the dipolar contribution.

7. Photochemistry

Photo-irradiation experiments were made first by using a Xe lamp without any filter, and then with a Hamamatsu Lightnincure LC8 lamp equipped with a filter centred at 414 nm (Figure 1) for all following experiments. Solutions of complexes were prepared in a glovebox and kept under argon atmosphere within a tight-closed quartz cell.

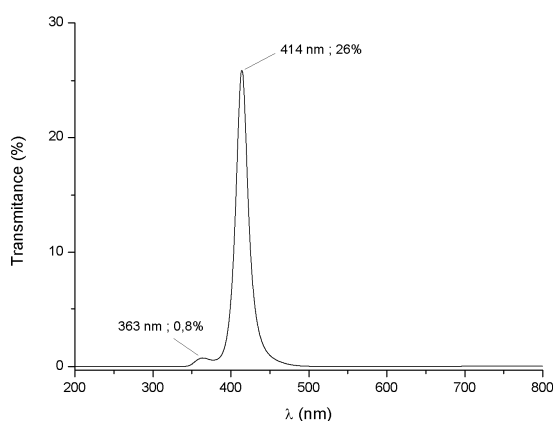


Figure 1 Transmittance spectrum of the filter used for photoirradiation experiments.

II. Preparation and characterisation of compounds

Fac-[Mn(L)(CO)₃Br] were prepared according published procedure relative to Mn(bpy)(CO)₃Br.^[3] All ligands, [Mn(CO)₅Br] and AgPF₆ from commercial source were used as received without further purification.

Rhenium complexes [Re₄] (metallocavitand) and [Re(phen)(CO)₃Br] were synthesized by team of Javier de Mendoza (Institute of Chemical Research of Catalonia (ICIQ) – Tarragona – Spain), according to a modified procedure from previously synthesized metallocavitand.^[4]

1. General procedure for *fac*-Mn(L)(CO)₃Br

Unless otherwise stated this general procedure was used for all compounds.

Ligand L and [Mn(CO)₅Br] (1:1) were dissolved in a minimum of diethyl ether (about 30 mL for 150 mg of starting complexe). Resulting solution was protected from light, stirred and refluxed for several hours until the product precipitated. Mixture was cooled down at -10°C (15 min) and filtered off. The powder is washed several times with cold diethyl ether in order to eliminate traces of starting material.

These syntheses were made, many times, on scales ranging from 100 mg to 2 g of product. Yield varies 70% and 96% depending on the ligand.

➤ 1-Br - [Mn(L1)(CO)₃Br]

Yield : 90 %

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ/ppm 9.24 (d, *J* = 4.8 Hz, 2H, 6,6'), 8.35 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, 3,3'), 8.12 (td, *J* = 7.9, 1.2 Hz, 2H, 4,4'), 7.68 – 7.53 (m, 2H, 5,5').

¹³C NMR (75 MHz, CD₃CN) δ/ppm 156.58 (2,2'), 154.54 (6,6'), 140.00 (4,4'), 127.50 (3,3'), 123.96 (5,5').

Anal. Calculated for C₁₃H₈BrMnN₂O₃ : C, 41,64 ; H, 2,15 ; N, 7,74. Found : C, 41,33 ; H, 2,24 ; N, 7,40.

FT-IR (CO stretching region, cm⁻¹) : 2025 (str), 1932 (br)

➤ 2-Br - [Mn(L2)(CO)₃Br]

Yield : 96%

¹H NMR (300 MHz, CD₃CN) δ/ppm 9.02 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H, 6,6'), 8.18 (s, 2H, 3,3'), 7.43 (d, *J* = 5.5 Hz, 2H, 5,5'), 2.54 (s, 2H, H-Me).

¹³C NMR (75 MHz, CD₃CN) δ/ppm 156.28 (2,2'), 153.80 (6,6'), 152.40 (4,4'), 128.29 (3,3'), 124.63 (5,5'), 21.28 (C-Me).

Anal. Calculated for C₁₅H₁₂BrMnN₂O₃ : C, 44,69 ; H, 3,01 ; N, 6,95. Found : C, 44,54 ; H, 2,83 ; N, 7,16.

FT-IR (CO stretching region, cm⁻¹) : 2018 (str), 1951 (m), 1927 (m), 1896 (str)

➤ **3-Br - [Mn(L3)(CO)₃Br]**

Yield : 92 %

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ/ppm 8.94 (s, 2H, 6,6'), 7.90 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H, 3,3'), 7.71 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H, 4,4'), 2.41 (s, 6H, H-Me).

¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ/ppm 153.92 (2,2'), 153.45 (6,6'), 139.28 (4,4'), 137.07 (5,5'), 121.68 (3,3'), 18.70 (C-Me).

Anal. Calculated for C₁₅H₁₂BrMnN₂O₃ : C, 44,69 ; H, 3,01 ; N, 6,95. Found : C, 44,51 ; H, 3,00 ; N, 7,21.

FT-IR (CO stretching region, cm⁻¹) : 2021 (str), 1941 (m), 1919 (str)

➤ **4-Br - [Mn(6,6'-Me₂-bpy)(CO)₃Br]**

The solvent used for the synthesis was diisopropyl ether.

Yield : 86 %

¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) δ 8.09 (s, 2H, 3,3'), 7.93 (s, 2H, 4,4'), 7.49 (s, 2H, 5,5'), 3.10 (s, 6H, H-Me).

¹³C NMR (101 MHz, CD₃CN) δ 164.08 (6,6'), 159.30 (2,2'), 139.76 (4,4'), 127.25 (3,3'), 121.31 (5,5'), 28.95 (C-Me).

FT-IR (CO stretching region, cm⁻¹) : 2017, 1930, 1913, 1904

➤ **5-Br - [Mn(4,4'-(COO-*i*Pr)₂-bpy)(CO)₃Br]**

Yield : 68 %

¹H NMR (300 MHz, CD₂Cl₂) δ 9.40 (s, 2H, 6,6'), 8.81 (s, 2H, 3,3'), 8.09 (s, 2H, 5,5'), 5.35 (s, 2H, O-CH-(Me)₂) 2.18 (s, 12H, H-Me).

¹³C NMR (75 MHz, CD₂Cl₂) δ 163.21 (C(O)O), 156.44 (4,4'), 154.67 (2,2'), 141.04 (6,6'), 125.71 (3,3'), 122.29 (5,5'), 71.41 (O-CH(Me)₂), 21.89 (C-Me).

Anal. Calculated for C₂₁H₂₀BrMnN₂O₇ : C, 46,09 ; H, 3,68 ; N, 5,12. Found : C, 45,16 ; H, 3,80 ; N, 5,37.

FT-IR (CO stretching region, cm⁻¹) : 2032, 1956, 1923, 1890

➤ **6-Br - [Mn(4,4'-MeO₂-bpy)(CO)₃Br]**

Yield : 93 %

^1H NMR (400 MHz, Acetone) δ 9.01 (s, 2H, 6,6'), 8.11 (s, 2H, 3,3'), 7.30 (s, 2H, 5,5'), 4.11 (s, 6H, H-Me).

^{13}C NMR (101 MHz, Acetone) δ 168.86 (2,2'), 158.09 (6,6'), 155.15 (4,4'), 113.58 (3,3'), 110.49 (5,5'), 57.08 (C-Me).

Anal. Calculated for $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{BrMnN}_2\text{O}_5$: C, 41,41 ; H, 2,78 ; N, 6,44. Found : C, 40,85 ; H, 2,72 ; N, 6,47.

FT-IR (CO stretching region, cm^{-1}) : 2028, 1917 (br)

➤ **7-Br - [Mn(4,4'-tBu₂-bpy)(CO)₃Br]**

Yield : 67 %

^1H NMR (400 MHz, Acetone) δ 9.15 (d, $J = 5.7$ Hz, 2H, 6,6'), 8.62 (s, 2H, 3,3'), 7.75 (d, $J = 5.0$ Hz, 2H, 5,5'), 1.46 (s, 18H, H-Me).

^{13}C NMR (101 MHz, Acetone) δ 164.29 (2,2'), 156.52 (6,6'), 153.97 (4,4'), 124.52 (3,3'), 120.96 (5,5'), 36.05 (C-tBu), 30.52 (C-Me).

Anal. Calculated for $\text{C}_{21}\text{H}_{24}\text{BrMnN}_2\text{O}_3$: C, 51,77 ; H, 4,97 ; N, 5,75. Found : C, 51,42 ; H, 4,84 ; N, 5,64.

FT-IR (CO stretching region, cm^{-1}) : 2026, 1918, 1901

➤ **Terpy-Br - [Mn(σ^2 -terpy)(CO)₃Br]**

Yield : 87 %

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 8.67 (d, $J = 5.2$ Hz, 1H), 8.57 (d, $J = 5.1$ Hz, 1H), 8.43 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.35 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.28 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 8.20 (d, $J = 8.1$ Hz, 2H), 7.97 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H), 7.88 – 7.80 (m, 1H), 7.44 – 7.33 (m, 1H), 7.30 – 7.22 (m, 1H).

^{13}C NMR (101 MHz, CD_3CN) δ 163.79 158.21 157.01 156.75 153.39 149.63 138.39 138.10 137.16 127.21 125.62 125.12 124.86 122.86 121.42 ; Attributions in the plain text.

Anal. Calculated for $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{BrMnN}_3\text{O}_3$: C, 47,5 ; H, 3,11 ; N, 9,24. Found : C, 47,68 ; H, 2,58 ; N, 9,08.

FT-IR (CO stretching region, cm^{-1}) : 2028, 1945, 1932, 1904, 1896

➤ **[Mn(2,9-dimethyl[1,10]phenanthroline)(CO)₃Br]**

(It was synthesised in refluxing diethyl ether overnight)

Yield : 97 %

^1H NMR (400 MHz, CD_3CN) δ 8.45 (d, $J = 6.2$ Hz, 2H, 4,7), 7.94 (s, 2H, 5,6), 7.79 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H, 3,8), 3.32 (s, 6H, H-Me).

FT-IR (CO stretching region, cm^{-1}) : 2014, 1949, 1916, 1898

➤ ***[Mn(2,9-diphenyl[1,10]phenanthroline)(CO)₃Br]***

(It was synthesised in refluxing diethyl ether overnight)

Yield : 79 %

¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) δ 8.48 (s, 4H, 4,7 and H_m-Ph), 8.28 (d, *J* = 6.5 Hz, 2H, 5,6), 7.92 (s, 2H, 3,8), 7.62 (s, 3H, H_o-Ph), 7.55 (d, *J* = 5.6 Hz, 2H, H_p-Ph).

FT-IR (CO stretching region, cm⁻¹) : 2026, 1946, 1917

2. General procedure for *fac*-[Mn(R₂bpy)(CO)₃(MeCN)](PF₆)

AgPF₆ and a slight excess of *Fac*-[Mn(L)(CO)₃Br] were mixed in acetonitrile in a round flask. Solution was protected from light, stirred and heated at 40°C for 30 min. Mixture is filtered on celite in order to eliminate AgBr. Filtrate is evaporated under vacuum. Resulting paste is dried and washed using diethyl ether until a powder is obtained. Syntheses were made on 150 mg scale, yields are about 70-75 %.

➤ ***1-MeCN - [Mn(bpy)(CO)₃(MeCN)](PF₆)***

¹H NMR (400 MHz, Acetone) δ 9.33 (d, *J* = 36.6 Hz, 2H, 6,6'), 8.67 (s, 2H, 3,3'), 8.37 (s, 2H, 4,4'), 7.87 (s, 2H, 5,5').

¹³C NMR (101 MHz, Acetone) δ 156.85 (2,2'), 155.39 (6,6'), 141.53 (4,4'), 128.85 (3,3'), 124.73 (5,5').

Anal. Calculated for C₁₅H₁₁F₆MnN₃O₃P : C, 37,45 ; H, 2,31 ; N, 8,74. Found : C, 37,15 ; H, 2,53 ; N, 8,58.

FT-IR (CO stretching region, cm⁻¹) : 2055 (str), 2021 (sm), 1953 (br), 1942 (sm)

➤ ***2-MeCN - [Mn(4,4'-Me₂-bpy)(CO)₃(MeCN)](PF₆)***

¹H NMR (400 MHz, Acetone) δ 9.11 (d, *J* = 5.2 Hz, 2H, 6,6'), 8.58 (s, 2H, 3,3'), 7.73 (d, *J* = 4.4 Hz, 2H, 5,5'), 2.65 (s, 6H, H-Me).

¹³C NMR (101 MHz, Acetone) δ 156.61 (2,2'), 154.57 (6,6'), 154.03 (4,4'), 129.51 (3,3'), 125.43 (5,5'), 21.37 (C-Me).

Anal. Calculated for C₁₇H₁₅F₆MnN₃O₃P : C, 40,10 ; H, 2,97 ; N, 8,26. Found : C, 40,21 ; H, 3,01 ; N, 8,19.

FT-IR (CO stretching region, cm⁻¹) : 2048 (str), 2019 (sm), 1952 (m) 1943 (str)

➤ ***4-MeCN - [Mn(6,6'-Me₂-bpy)(CO)₃(MeCN)](PF₆)***

¹H NMR (400 MHz, CD₃CN) δ 8.16 (s, 2H, 3,3'), 8.03 (s, 2H, 4,4'), 7.52 (d, *J* = 43.9 Hz, 2H, 5,5'), 3.06 (s, 6H, H-Me).

^{13}C NMR (101 MHz, CD_3CN) δ 165.16 (6,6'), 158.27 (2,2'), 140.75 (4,4'), 128.61 (3,3'), 121.99 (5,5'), 28.99 (C-Me).

FT-IR (CO stretching region, cm^{-1}) : 2044, 1977, 1928, 1917, 1906

3. Quaternisation of pyridine in Terpy-N2-Br

Quaternisations of pendant pyridine in σ^2 -terpy manganese compounds were made from an adapted procedure published for equivalent rhenium complexes.^[5] $[\text{Mn}(\sigma^2\text{-terpy})(\text{CO})_3\text{Br}]$ and a large excess of CH_3I (between 10 and 20-fold excess) were dissolved in MeCN, and protected from light. Solution was refluxed during 24h. About 30 mL of aqueous saturated KPF_6 solution was then added to the acetonitrile solution. Resulting solution was then stirred for 30 min. Acetonitrile was evaporated under vacuum. The mixture of products $[\text{Mn}(\sigma^2\text{-terpy-Me}^+)(\text{CO})_3\text{Br}](\text{PF}_6)$ and $[\text{Mn}(\sigma^2\text{-terpy-Me}^+)(\text{CO})_3(\text{MeCN})](\text{PF}_6)_2$ which precipitated as a red-orange powder, was filtered off and washed several times with cold distilled water. Global yield 70-80%.

Attempts to purify by column chromatography were failures due to the lack of stability of the products on silica.

4. Attempts of synthesis and isolation of Terpy-N3-MeCN

Several attempts were made with a view to synthesize and isolate the **Terpy-N3-Br** and **Terpy-N3-MeCN** compounds.

For a typical experiment 100 mg of the starting compound (**Terpy-N2-MeCN**) were dissolved in 100 mL MeCN in a round flask. The resulting solution was degassed by bubbling Ar for 30 min. Solution was stirred and irradiated using a Hamamatsu Lightnincure LC8 lamp at 100% power equipped with the filter described Figure 1. The reaction progress was monitored by GC to detect the quantitative CO decoordination. Solvent was then evaporated under reduced pressure. Unfortunately all samples of product were not stable during evaporation. All attempts to precipitate the product with Et_2O or toluene were not successful.

5. Synthesis of Mn dimers $[\text{Mn}(\text{L})(\text{CO})_3]_2$ (L = L1, L2)

➤ From $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$

L2 and $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ (2:1) were mixed in toluene under argon atmosphere (in a glovebox) and refluxed, 2-3 or one night. The resulting raw mixture consisted of a pink toluene solution ($[\text{Mn}_2(\text{dmbpy})(\text{CO})_8]$ in solution) and a small amount of a dark-green powder ($[\text{Mn}(\text{dmbpy})(\text{CO})_3]_2$). As the starting manganese decacarbonyl complex is very unstable, the global yield of raw product was very low.

➤ *Na/Hg reduction*

A THF mixture of complex **1-Br** or **2-Br** and a slight excess of 5% in weight of sodium amalgam (1,1 to 1,2 equivalents) was stirred for 2h under argon atmosphere (inside a glovebox). Resulting mixture, which consisted in green solution, NaBr precipitate and mercury is allowed to decant for 30 min and then carefully filtered off on celite. Filtrate was slowly evaporated off and resulting green powder washed several times with acetonitrile (to remove unreacted starting material) and dried under vacuum. The fragile resulting product seemed to be, according to NMR analysis, a mixture of dimer and of a small amount of $[\text{Mn}(\text{L})(\text{CO})_3]^-$. Unfortunately, due to some oxygen inlet, these products were eventually lost.

6. Synthesis of rhenium dimers

Despite several attempts of synthesis of rhenium dimers $[\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3]_2$ using the method described by Meyer *et al.*^[6] the only product obtained was the pink complex $[(\text{CO})_5\text{Re}-\text{Re}(\text{L})(\text{CO})_3]$.

Dimer $[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]_2$ was successfully synthesized in harsh condition. A large excess of phenanthroline (about six equivalents) and $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$ were mixed in sealed tube under argon atmosphere (in a glovebox), without any solvent. This solid mixture is then heated at 250°C for 4 hours, allowed to cool and washed several times using a large amount of diethyl ether (with a view to remove the excess of phenanthroline and some pink $[(\text{CO})_5\text{Re}-\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]$). The very dark green solid is then solved in THF, and filtered off. The black powder is washed several times with THF with a view to retrieve as much dimer as possible. Dark-green filtrate THF solution is evaporated off.

Synthesis of $[\text{Re}(\text{dmbpy})(\text{CO})_3]_2$ and $[\text{Re}(\text{bpy})(\text{CO})_3]_2$ were attempted using the same method. These dimers were obtained as mixtures because their purifications were not successful.

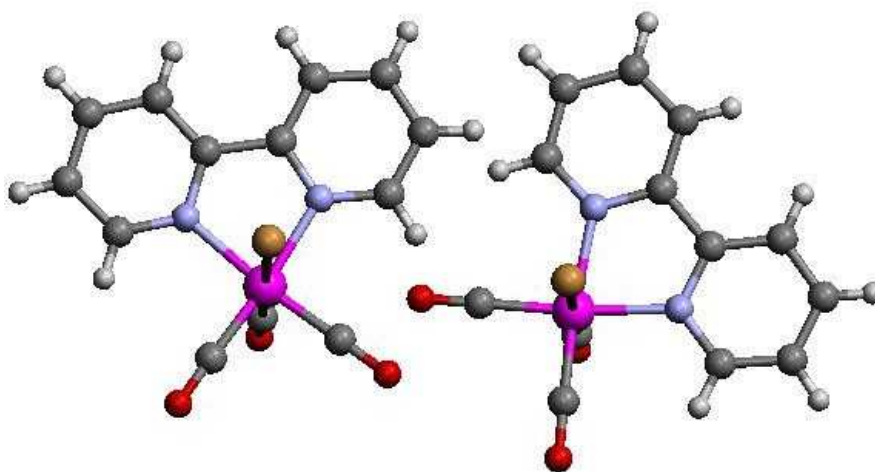
➤ *$[\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]_2$*

Due to the very poor solubility, even in DMSO, of this compound and due to its lack of stability in air, the NMR analysis is not really relevant.

Anal. Calculated for $\text{C}_{30}\text{H}_{16}\text{Re}_2\text{N}_4\text{O}_6$: C, 40,0 ; H, 1,8 ; N, 6,2. Found : C, 40,41 ; H, 2,14 ; N, 5,94.

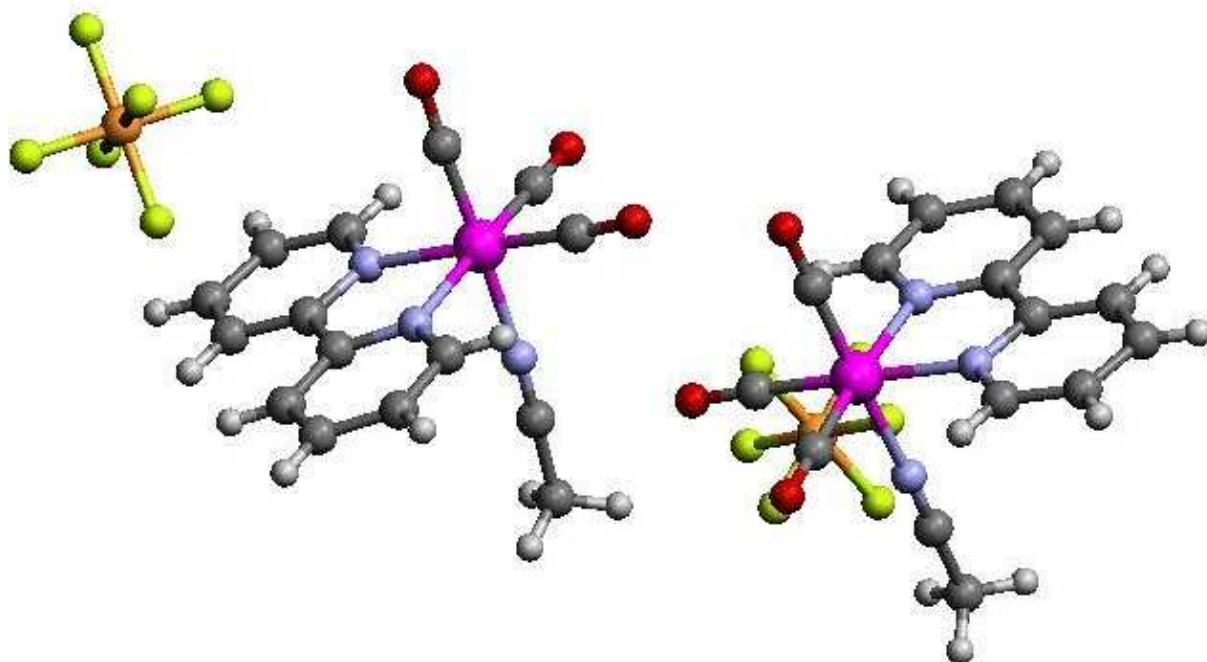
FT-IR (CO stretching region, cm^{-1}) : 2017 (m), 1978 (m), 1940 (br) 1889 (br)

III. Crystallographic structures



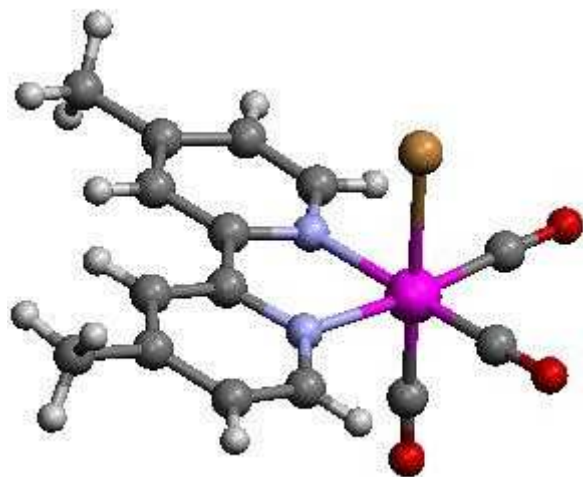
1-Br

Compound	[Mn(bpy)(CO) ₃ Br]
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
Cell length (Å)	a 10.9768(7) b 11.0120(9) c 11.5861(6)
Cell angles (°)	a 85.631(5) b 85.524(5) g 77.249(5)
Cell volume (Å ³)	1359.28
R-Factor (%)	4.25



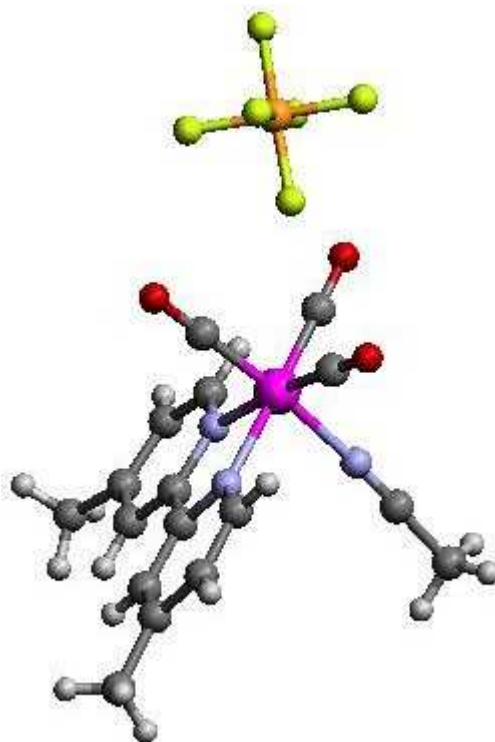
1-MeCN

Compound	[Mn(bpy)(CO) ₃ (MeCN)](PF ₆)
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
Cell length (Å)	a 8.2574(11) b 14.3335(12) c 16.9480(13)
Cell angles (°)	a 77.240(6) b 82.395(10) g 75.424(9)
Cell volume (Å ³)	1887.15
R-Factor (%)	5.39



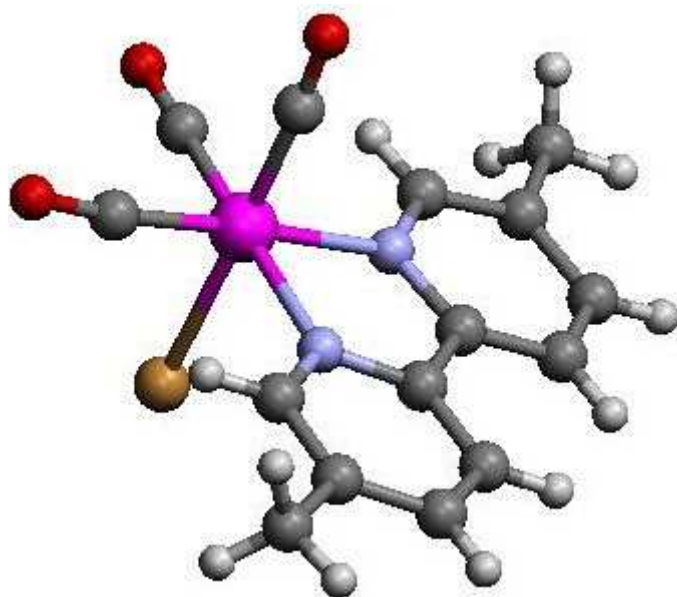
2-Br

Compound	[Mn(dmbpy)(CO) ₃ Br]
Crystal system	monoclinic
Space group	P 2 ₁ /c
Cell length (Å)	a 15.2765(10) b 13.1725(10) c 7.607(3)
Cell angles (°)	a 90.00 b 95.425(12) g 90.00
Cell volume (Å ³)	1523.9
R-Factor (%)	4.3



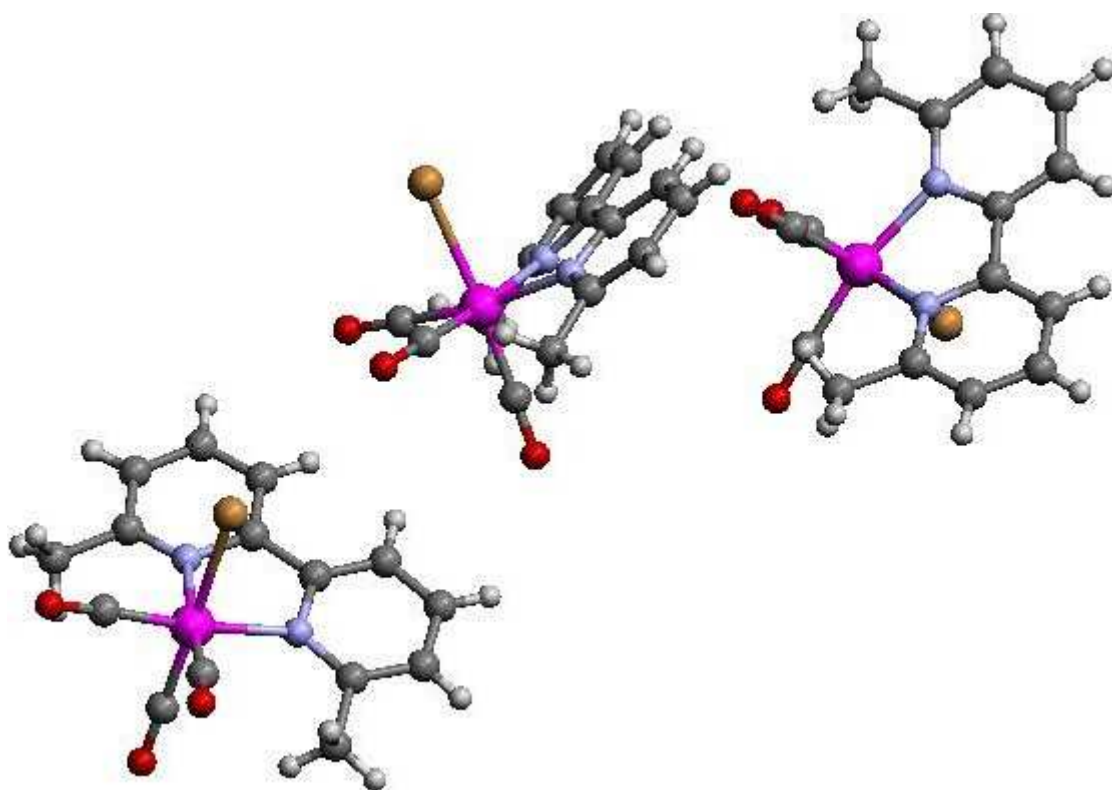
2-MeCN

Compound	[Mn(dmbpy)(CO) ₃ (MeCN)](PF ₆)
Crystal system	orthorhombic
Space group	P n a 2 ₁
Cell length (Å)	a 11.3975(13) b 13.4398(11) c 13.7880(15)
Cell angles (°)	a 90.00 b 90.00 g 90.00
Cell volume (Å ³)	2112.05
R-Factor (%)	3.91



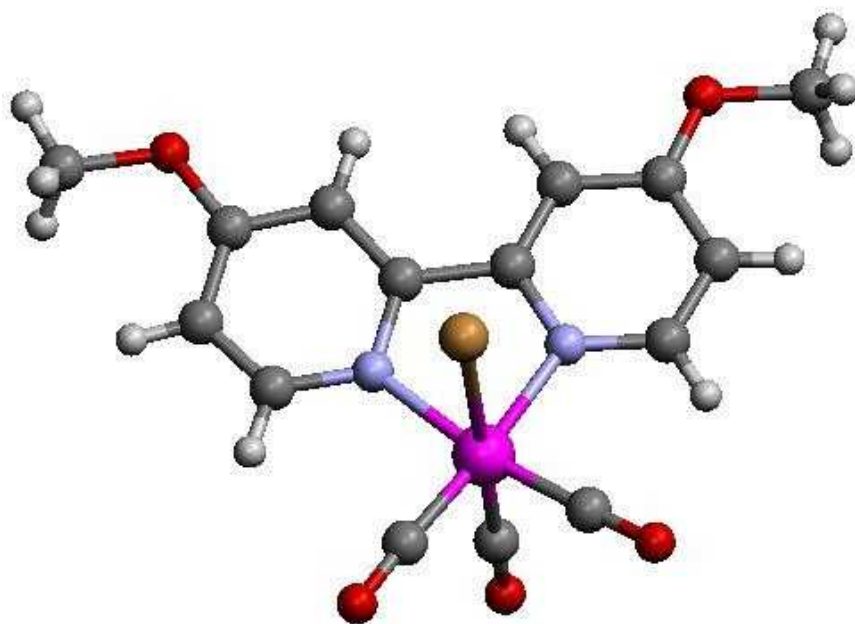
3-Br

Compound	[Mn(5,5'-dmbpy)(CO) ₃ Br]
Crystal system	monoclinic
Space group	P 2 ₁ /a
Cell length (Å)	a 9.315(1) b 11.472(1) c 14.887(2)
Cell angles (°)	a 90.000(7) b 106.622(7) g 90.000(7)
Cell volume (Å ³)	1524.37
R-Factor (%)	4.83



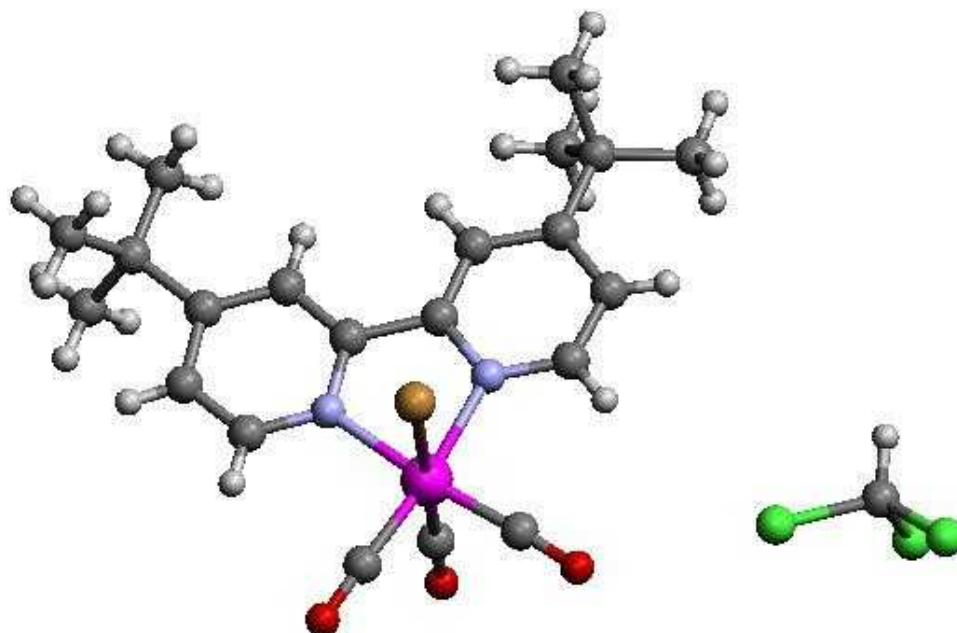
4-Br

Compound	[Mn(6,6'-dmbpy)(CO) ₃ Br]
Crystal system	triclinic
Space group	P -1
Cell length (Å)	a 7.8853(16) b 17.206(3) c 17.983(4)
Cell angles (°)	a 73.33(3) b 89.64(3) g 79.04(3)
Cell volume (Å ³)	2291.64
R-Factor (%)	2.92



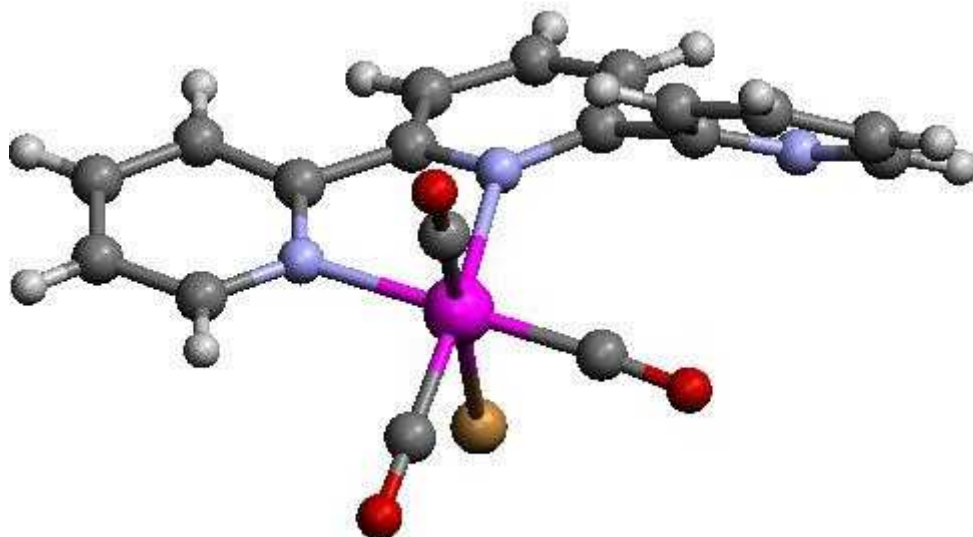
6-Br

Compound	[Mn(4,4'-(MeO) ₂ bpy)(CO) ₃ Br]
Crystal system	monoclinic
Space group	P 2 ₁ /c
Cell length (Å)	a 8.9428(18) b 13.808(3) c 13.756(3)
Cell angles (°)	a 90.00 b 101.36(3) g 90.00
Cell volume (Å ³)	1665.34
R-Factor (%)	7.67



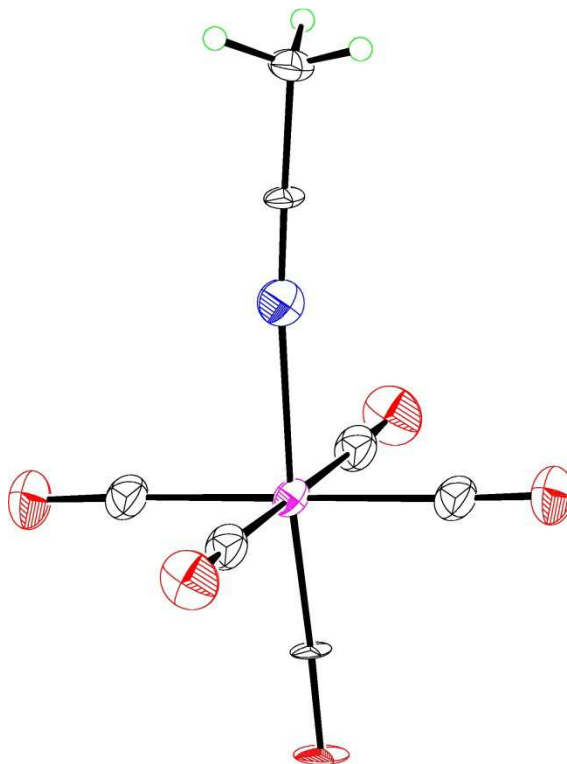
7-Br

Compound	[Mn(4,4'-(tBu) ₂ bpy)(CO) ₃ Br]
Crystal system	orthorhombic
Space group	P 2 ₁ /n
Cell length (Å)	a 13.362(3) b 12.648(3) c 15.988(3)
Cell angles (°)	a 90.00 b 90.31(3) g 90.00
Cell volume (Å ³)	2701.97
R-Factor (%)	7.09

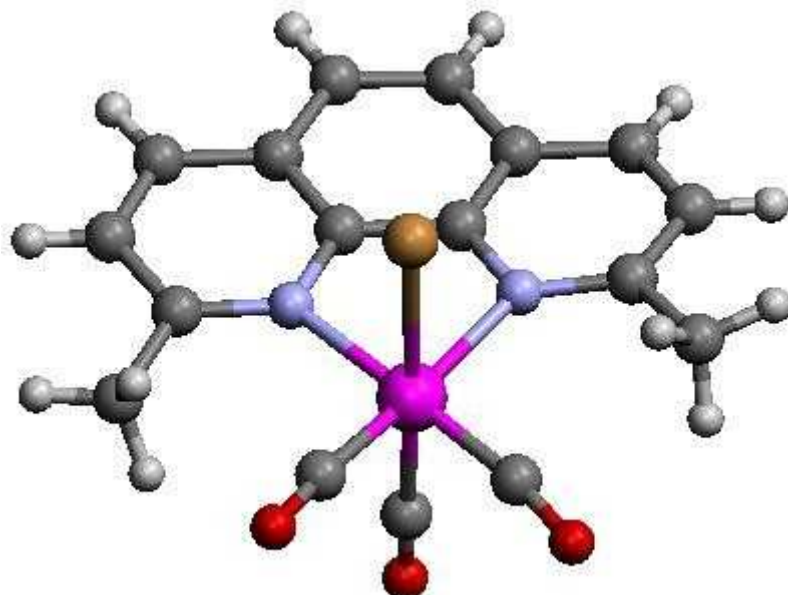


Terpy-N2-Br

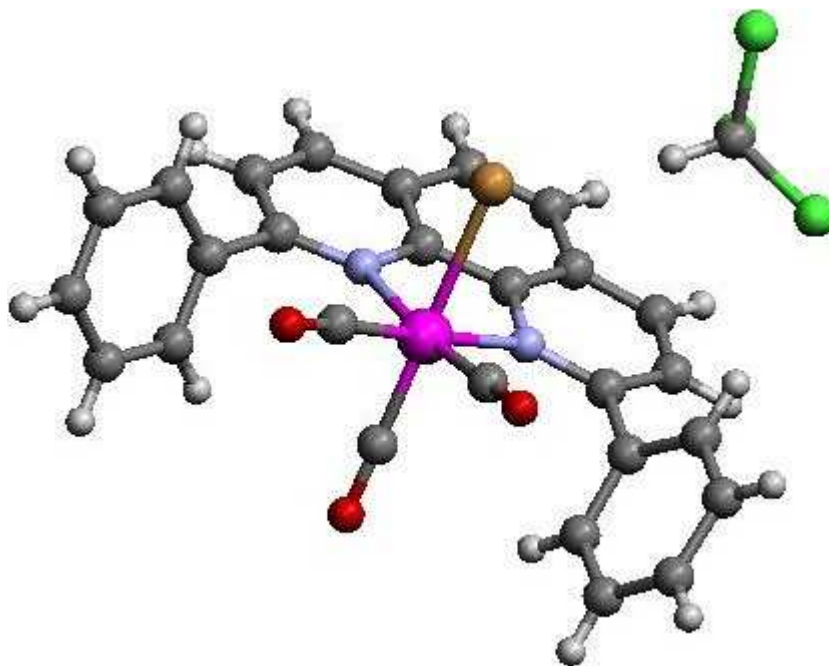
Compound	[Mn(σ^2 -terpy)(CO) ₃ Br]
Crystal system	monoclinic
Space group	P 2 ₁ /c
Cell length (Å)	a 15.8469(3) b 6.99830(10) c 16.9166(3)
Cell angles (°)	a 90.00 b 115.8320(10) g 90.00
Cell volume (Å ³)	1688.61
R-Factor (%)	2.58



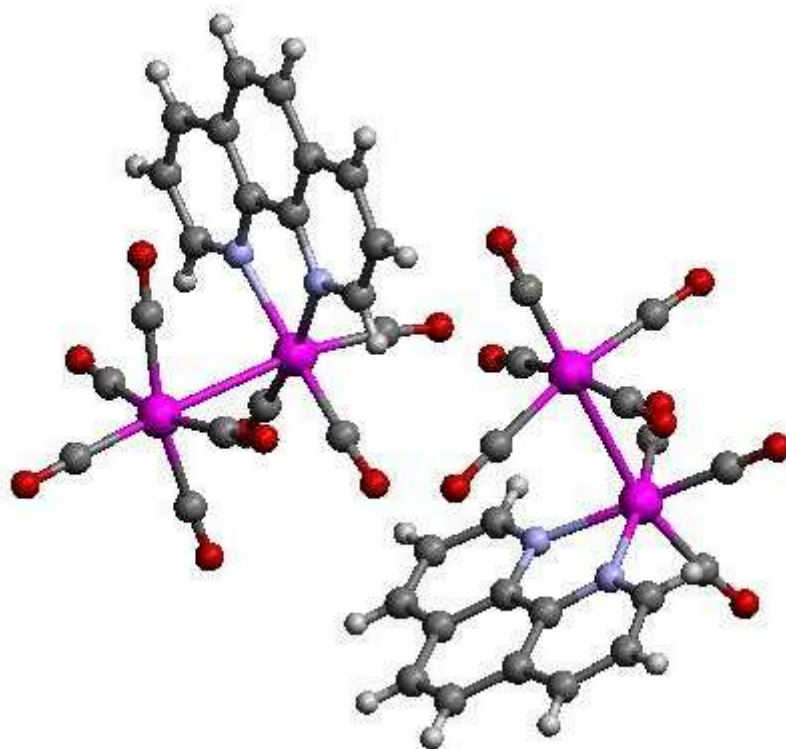
Compound	[Mn(CO) ₅ (MeCN)](PF ₆)
Crystal system	monoclinic
Space group	C 2/m
Cell length (Å)	a 12.087(4) b 7.670(3) c 16.872(9)
Cell angles (°)	a 90.00 b 92.86(4) g 90.00
Cell volume (Å ³)	1562.21
R-Factor (%)	3.36



Compound	[Mn(2,9-dimethylphen)(CO) ₃ Br]
Crystal system	monoclinic
Space group	P 2 ₁ /c
Cell length (Å)	a 7.7739(16) b 21.662(4) c 9.797(2)
Cell angles (°)	a 90.00 b 106.08(3) g 90.00
Cell volume (Å ³)	1585.25
R-Factor (%)	4.87



Compound	[Mn(2,9-diphenylphen)(CO) ₃ Br]
Crystal system	triclinic
Space group	P -1
Cell length (Å)	a 9.0598(18) b 11.719(2) c 12.919(3)
Cell angles (°)	a 94.15(3) b 97.80(3) g 98.18(3)
Cell volume (Å ³)	1339.23
R-Factor (%)	3.52



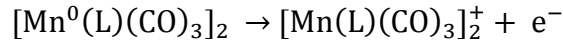
Compound	$[(\text{CO})_5\text{Re}-\text{Re}(\text{phen})(\text{CO})_3]$
Crystal system	triclinic
Space group	P -1
Cell length (\AA)	a 9.800(2) b 11.265(2) c 18.783(5)
Cell angles ($^\circ$)	a 89.29(2) b 85.07(2) g 74.71(2)
Cell volume (\AA^3)	1992.68
R-Factor (%)	5.72

- [1] C. Friebe, M. D. Hager, A. Winter, U. S. Schubert, *Advanced Materials* **2012**, *24*, 332-345.
- [2] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [3] L. H. Staal, A. Oskam, K. Vrieze, *Journal of Organometallic Chemistry* **1979**, *170*, 235-245.
- [4] E. Botana, E. Da Silva, J. Benet-Buchholz, P. Ballester, J. de Mendoza, *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, *46*, 198-201.
- [5] A. J. Amoroso, A. Banu, M. P. Coogan, P. G. Edwards, G. Hossain, K. M. A. Malik, *Dalton Transactions* **2010**, *39*, 6993-7003.
- [6] B. P. Sullivan, C. M. Bolinger, D. Conrad, W. J. Vining, T. J. Meyer, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1985**, 1414-1416.

Annexes

I. Annexe 1

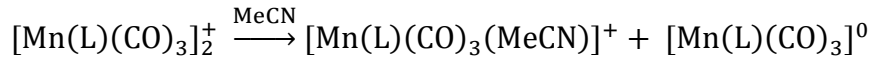
Transfert électronique, oxydation du dimère (**E°1**) :



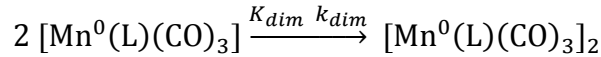
Transfert électronique, oxydation du Mn(0) (**E°2**) :



Réaction de cassure du dimère mono-oxydé (**Krupt**) :



Dimérisation du Mn(0) (**Kdim**) :



Pour chacun de ces équilibres on peut écrire (toutes les concentrations sont prises à l'équilibre) :

$$E^{\circ 1} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{dim}^+]}{[\text{dim}]} ; E^{\circ 2} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Mn}^I]}{[\text{Mn}^0]}$$

$$K_{rupt} = \frac{[\text{Mn}^I][\text{Mn}^0]}{[\text{dim}^+]} ; K_{dim} = \frac{[\text{Dim}]}{[\text{Mn}^0]^2}$$

$$\text{De } K_{dim} \text{ on tire : } [\text{Mn}^0] = \sqrt{\frac{[\text{dim}]}{K_{dim}}}$$

$$\text{Donc } K_{rupt} = \frac{[\text{Mn}^I] \sqrt{\frac{[\text{dim}]}{K_{dim}}}}{[\text{dim}^+]} \text{ et } E^{\circ 2} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Mn}^I]}{\sqrt{\frac{[\text{dim}]}{K_{dim}}}}$$

$$\text{D'où on tire } e^{\frac{-E^{\circ 2}F}{RT}} = \frac{[\text{Mn}^I]}{\sqrt{\frac{[\text{dim}]}{K_{dim}}}} \Rightarrow [\text{Mn}^I] = \sqrt{\frac{[\text{dim}]}{K_{dim}}} e^{\frac{-E^{\circ 2}F}{RT}}$$

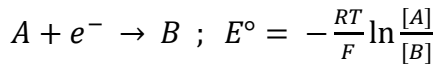
$$\text{Donc } K_{rupt} = \frac{[\text{dim}] e^{\frac{-E^{\circ 2}F}{RT}}}{K_{dim} [\text{dim}^+]}$$

$$E^{\circ 1} = -\frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{dim}^+]}{[\text{dim}]} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{dim}]}{[\text{dim}^+]} \Rightarrow \frac{[\text{dim}]}{[\text{dim}^+]} = e^{\frac{E^{\circ 1}F}{RT}}$$

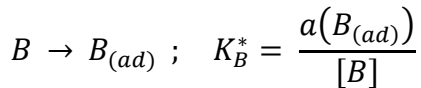
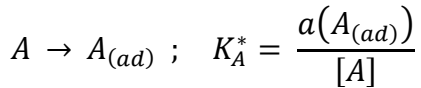
$$\text{Alors } K_{rupt} = \frac{1}{K_{dim}} e^{(E^{\circ 1} - E^{\circ 2}) \frac{F}{RT}}$$

II. Annexe 2

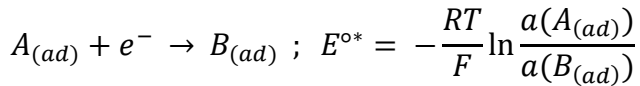
Soit un transfert électronique simple, caractérisé par son potentiel standard E° (les concentrations sont prises à l'équilibre) :



À ce transfert électronique sont liées des réactions d'adsorption à l'électrode de travail, caractérisées chacune par leur constante d'équilibre :



Les espèces adsorbées à l'électrode peuvent aussi subir un transfert électronique, caractérisé par un potentiel standard $E^{\circ*}$:



L'activité à l'équilibre des espèces adsorbées à l'électrode peut s'écrire :

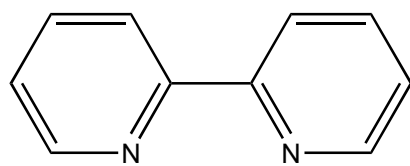
$$a(A_{(ad)}) = K_A^* \times [A] \text{ et } a(B_{(ad)}) = K_B^* \times [B]$$

Alors,

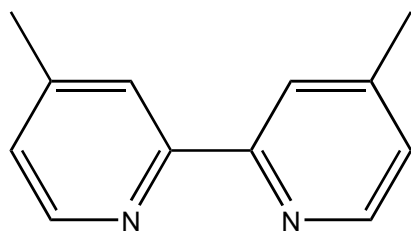
$$E^{\circ*} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{K_A^* \times [A]}{K_B^* \times [B]} = -\frac{RT}{F} \ln \frac{K_A^*}{K_B^*} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[A]}{[B]} = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln \frac{K_A^*}{K_B^*}$$

Abréviations

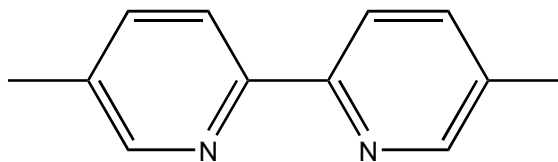
ATP : adénosine triphosphate
bpy : 2,2'-bipyridine
CV : carbone vitreux
Cp : cyclopentadiényle
dmbpy : 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine
DMF : *N,N*-diméthylformamide
DMSO : diméthylsulfoxyde
 ε : coefficient d'extinction molaire
 E_{app} : potentiel appliqué
 $E_{1/2}$: potentiel de demi-vague $((E_{pa} + E_{pc})/2)$
 E_{pa} : potentiel de pic anodique
 E_{pc} : potentiel de pic cathodique
 ΔE_p : différence entre le potentiel de pic anodique et le potentiel de pic cathodique
($\Delta E_p = |E_{pa} - E_{pc}|$)
e.g. : *exempli gratia* (par exemple)
GC : gas chromatography
HOMO : highest occupied molecular orbital
i.e. : *id est* (c'est-à-dire)
IR : infra rouge
 K_{dim} : constante de dimérisation (constante d'équilibre)
 k_{dim} : constante cinétique de dimérisation
LUMO : lowest unoccupied molecular orbital
 λ : longueur d'onde
 v : vitesse de balayage
p.e. : par exemple
phen : 1,10-phenanthroline
py : pyridine
RPE : résonance paramagnétique électronique
RX : rayons X
RMN : résonance magnétique nucléaire
SM : spectrométrie de masse
SOMO : single occupied molecular orbital
TBAP : perchlorate de tétra-*n*-butylammonium
terpy : 2,2':6',2''-terpyridine
TFA : acide trifluoroacétique
THF : tétrahydrofurane
TPPH : 5,10,15,20-tétraphénylporphyrine
VC : voltammétrie cyclique
Vis : visible
UV : ultraviolet.



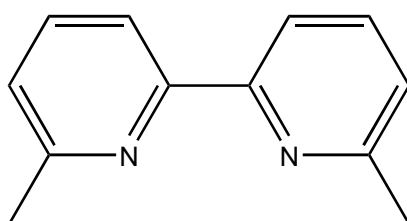
L1



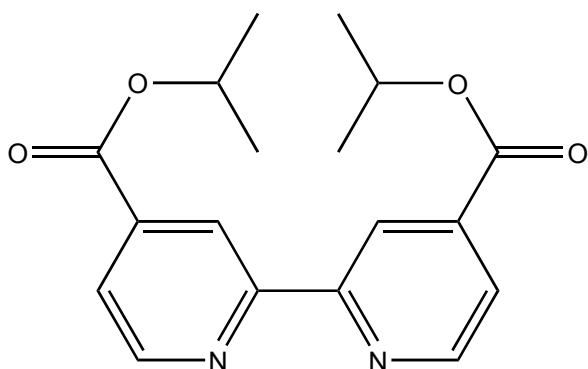
L2



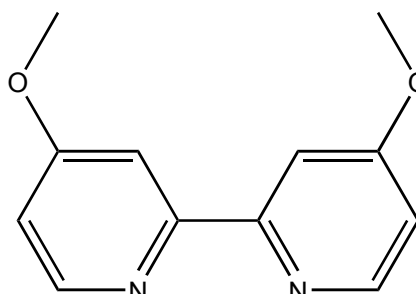
L3



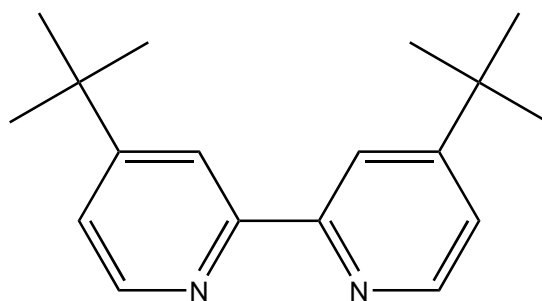
L4



L5

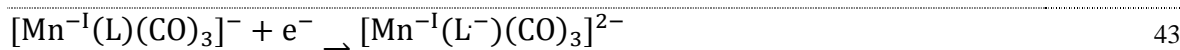
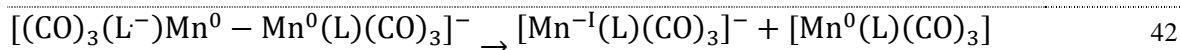
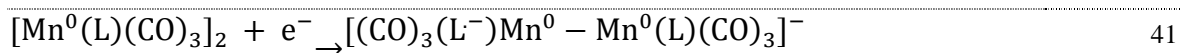
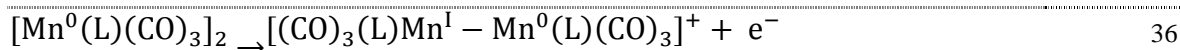
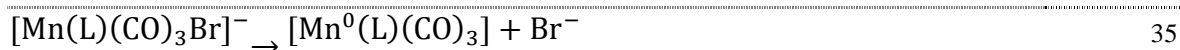
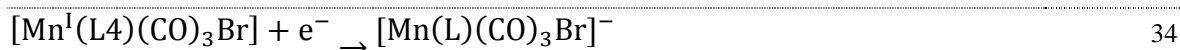
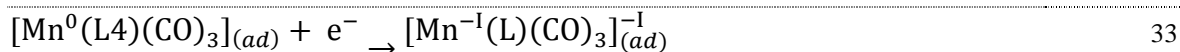
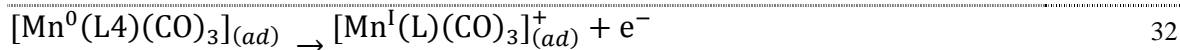
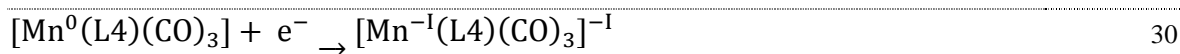
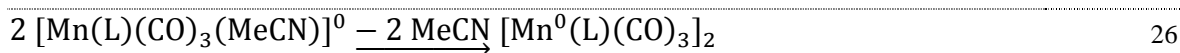
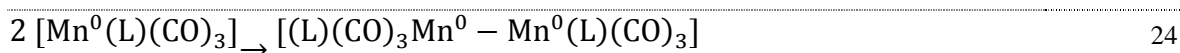
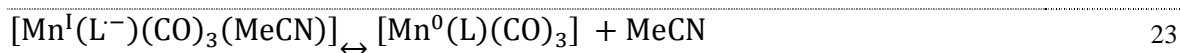
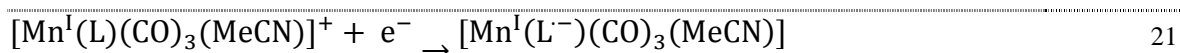
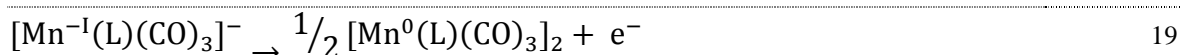
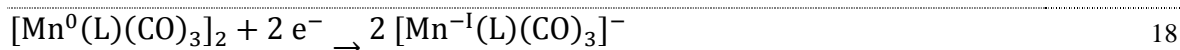
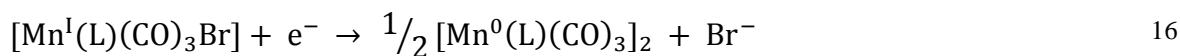
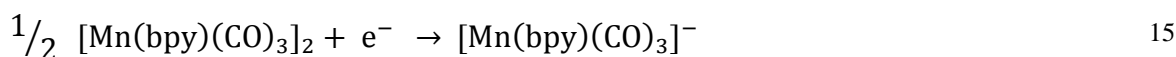
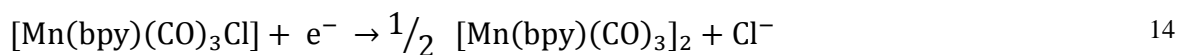


L6



L7

Récapitulatif des équations du chapitre 3



Résumé

Ce travail de thèse s'inscrit dans le contexte général des solutions envisageables pour répondre aux problèmes du réchauffement climatique global et de la diminution des ressources fossiles. Il a été en majeure partie consacré à l'étude et au développement d'électrocatalyseurs moléculaires pour la réduction du dioxyde de carbone. Un tel procédé pourrait permettre de transformer et valoriser le CO₂ en l'exploitant comme une matière première carbonée disponible en quantité non limitée, bon marché et peu toxique.

Dans une première partie, un metallocavitand, dont la structure est basée sur un calix[4]arène fonctionnalisé par quatre complexes phénanthroline tris-carbonyl de rhénium(I), a été étudié en solution et sur déposé sur surface transparente conductrice. Le but de cette étude était de contrôler par un stimulus électrochimique la fermeture et l'ouverture du bord large du cavitant. La complexité des processus rédox de ces métallo-macrocycles nous a conduits à étudier en détails les propriétés électrochimiques de complexes de rhénium(I) modèles. Ces propriétés avaient précédemment été rapportées dans la littérature mais étaient sujettes à désaccords entre les différents auteurs. Finalement l'ensemble de cette étude nous a conduits à préciser et à mieux comprendre le mécanisme de la catalyse de réduction du CO₂ par ce type de complexes.

Dans une deuxième partie, qui représente la partie la plus conséquente de cette thèse, la synthèse, la caractérisation physico-chimique et l'étude spectro-électrochimique de complexes bipyridine tris-carbonyl de manganèse, analogues des complexes de rhénium évoqués ci-dessus, ont été entreprises. Le but était de développer un catalyseur innovant pour la réduction électrochimique du dioxyde de carbone, du type complexe métallique, en substituant les métaux rares par un métal non-noble et abondant : le manganèse.

Les propriétés électrochimiques des nouveaux complexes de Mn synthétisés ont été caractérisées en détail. La simulation des voltammétries cycliques, associée à des études mécanistiques par spectro-électrochimie UV-vis, a permis d'accéder aux données cinétiques et thermodynamiques des différentes réactions chimiques associées aux réactions de transferts d'électron. Ces complexes de manganèse se sont révélés être des électrocatalyseurs de la réduction du CO₂ au moins aussi efficaces que les complexes analogues de rhénium, décrits jusque-là comme étant les meilleurs systèmes pour cette application. Les complexes de Mn ainsi préparés montrent une excellente sélectivité (rendements faradiques élevés et peu ou pas de H₂) et une bonne efficacité pour l'électro-réduction du CO₂ en CO en milieu hydro-organique. Les catalyses à l'échelle préparatrice fonctionnent avec des surtensions modérées. Les mécanismes mis en jeu lors de la catalyse ont été étudiés par spectro-électrochimie UV-vis et RPE (en onde continue et pulsée) associées à des calculs théoriques DFT. Un intermédiaire-clé a ainsi pu être mis en évidence et caractérisé.

Enfin, l'étude des réactions de décarbonylation photo-induites dans certains de ces complexes est rapportée.

Abstract

This PhD takes place in the general context of possible solutions to global warming and peak oil issues. It mostly deals with the study and development of molecular electrocatalysts for carbon dioxide reduction. This process may open the way to the use and valorization of CO₂ as a raw material.

In the first part, a metallocavitand, which structure is based on a calix[4]arene modified by four phenanthroline tris-carbonyl rhenium(I) complexes, was studied in solution and deposited on a conductive transparent surface. The aim of this study was to control through an electrochemical stimulus the closing and opening of the wide rim of the cavitant. Complexity of the redox properties of the metallocavitand led us to investigate in detail the electrochemical properties of simpler examples of these rhenium(I) complexes. These properties were previously described in the literature ; however, there was disagreement in the interpretation of the results. Finally this study led us to a more precise and better understanding of the mechanism of the reduction of CO₂ by a complex of this kind.

In the second part, which is the main part of this PhD, synthesis, physico-chemical characterization and spectro-electrochemical study of bipyridine tris-carbonyl manganese complexes, analogues of the rhenium complexes mentioned above, were undertaken. The aim was to develop an innovative catalyst for the electrochemical reduction of carbon dioxide, based on a metallic complex, by substituting rare and noble metals currently used by a non-noble and abundant metal: manganese.

Electrochemical properties of newly synthesized manganese complexes were investigated in detail. Simulations of cyclic voltammetry, associated with mechanism studies by UV-vis spectro-electrochemistry, allowed us to determine kinetic and thermodynamic properties of the different chemical reactions coupled with the electron transfers. These manganese complexes proved to electrocatalyse the reduction of carbon dioxide at least as efficiently as the analog rhenium complexes which were, until now, the best system for this application. These manganese electrocatalysts exhibit a very good selectivity (high faradic yields and no or very little H₂) and a good efficiency for reduction of CO₂ to CO in aqueous-organic media. Preparative scale electrolysis operates at low overpotential. Mechanisms of the different catalytic pathways were studied using UV-vis and EPR (continuous wave or pulsed) spectro-electrochemistry associated with DFT calculations. A key-intermediate was evinced and investigated.

Finally the study of photo-induced decarbonylation reactions of some of these complexes is also described.