

# Elaboration et études physico-chimiques de nouveaux catalyseurs moléculaires ou composites pour l'électroréduction du CO2

Aymeric Pellissier

#### ▶ To cite this version:

Aymeric Pellissier. Elaboration et études physico-chimiques de nouveaux catalyseurs moléculaires ou composites pour l'électroréduction du CO2. Catalyse. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2005. Français. NNT: . tel-00011066

### HAL Id: tel-00011066 https://theses.hal.science/tel-00011066

Submitted on 21 Nov 2005

**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.

#### UNIVERSITE JOSEPH FOURIER – GRENOBLE I

	N°	att	rıbı	ie p	ar	la b	1bl	oth	ieqi	ıe
,	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/

#### **THESE**

présentée par

#### **Aymeric PELLISSIER**

pour obtenir le grade de

# DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER GRENOBLE I

Spécialité : ELECTROCHIMIE

(arrêtés ministériels du 5 juillet et du 30 mars 1992)

# Elaboration et études physico-chimiques de nouveaux catalyseurs moléculaires ou composites pour l'électroréduction du CO<sub>2</sub>

#### Soutenue le 4 novembre 2005

#### **Composition du jury:**

Mr P. Audebert Rapporteur Mr M. Beley Rapporteur

Mme S. Chardon-Noblat Directeur de thèse

Mr A. Deronzier Co-directeur de thèse

Mr J.-P. Petit Président

Thèse préparée au Laboratoire d'Electrochimie Organique et Photochimie Rédox (UMR 5630) Institut de Chimie Moléculaire (FR CNRS 2607) - Université Joseph Fourier

### **SOMMAIRE**

INTRODUCTION GENERALE	1
PARTIE 1	
La réduction du CO <sub>2</sub> électrocatalysée par des complexes	
transition - Rappels bibliographiques	5
I. Les complexes métalliques polypyridiniques	9
1. [Re(L)(CO)₃(CI)]	9
2. $[M(L)(Cp^*)CI]^+$ (M = Ir, Rh)	13
3. [Ru(bpy) <sub>2</sub> (CO) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> et les complexes dérivés	14
4. Autres complexes polypyridiniques	17
II. Les complexes métalliques polyazamacrocycliques	21
1. Les complexes phtalocyanine	21
2. Les complexes porphyrine	24
3. Les complexes cyclam	24
4. Autres complexes polyazamacrocycliques	26
III. Autres complexes	27
1. Les complexes phosphine	27
2. Les clusters	28
3. Divers	28
Conclusion de la partie 1	31
Références bibliographiques de la partie 1	33
PARTIE 2	
Elaboration et études physico-chimiques de nouveaux ca moléculaires pour l'électroréduction du CO <sub>2</sub> -	atalyseurs
Approche « moléculaire »	41
Chapitre 1. Rappels bibliographiques	43

43

I. Les complexes hétérobimétalliques

II. Electrocatalyse de la réduction des protons par les complexes [M(L)(Cp*)X]+ (M = Ir, Rh et L = ligand diimine)	44
1. $[Ir(L)(Cp^*)X]^+$ (X = Cl ou H)	44
2. $[Rh(L)(Cp^*)X]^+$ (X = Cl ou H)	46
3. [Re(L)(CO) <sub>3</sub> CI]	48
Chapitre 2. Elaboration et études physico-chimiques de nouveaux	40
catalyseurs moléculaires	49
Synthèses des ligands et des complexes  1 Les ligands bisbipyridins	50
1. Les ligands bisbipyridine	50
2. Les complexes homobimétalliques	52
3. Les complexes hétérobimétalliques	52
II. Propriétés électrochimiques et spectroscopiques des complexes mononucléaires du type [M(L)(Cp*)Cl]+ (M = Ir, Rh) et [Re(L)(CO) <sub>3</sub> Cl]	54
1. $[Ir(L)(Cp^*)Cl](BF_4)$ (L = bpy, dmbpy) et dérivés	55
2. $[Rh(L)(Cp^*)Cl](BF_4)$ (L = bpy, dmbpy) et dérivés	63
3. [Re(L)(CO) <sub>3</sub> CI] (L = dmbpy, $L_2$ )	69
III. Propriétés électrochimiques et caractérisations des mélanges de complexes mononucléaires – Interactions intermoléculaires	73
1. [Re(dmbpy)(CO) $_3$ Cl] + [Ir(dmbpy)(Cp*)Cl] $^+$	74
2. [Re(dmbpy)(CO) <sub>3</sub> Cl] + [Rh(dmbpy)(Cp*)Cl] <sup>+</sup>	78
3. Conclusion	82
IV. Propriétés électrochimiques et caractérisations des complexes homo- et hétérobimétalliques – Interactions intramoléculaires	83
<ol> <li>Caractérisations physico-chimiques des complexes contenant les ligands «innocents »</li> </ol>	83
<ol> <li>Propriétés électrochimiques des complexes contenant les ligands «innocents »</li> </ol>	91
<ol> <li>Propriétés électrochimiques des complexes bimétalliques contenant les ligands « non-innocents »</li> </ol>	104
4. Conclusion	
	108
Chapitre 3. Application à l'électrocatalyse de la réduction du CO <sub>2</sub>	110
I. Electrocatalyse en solution homogène	110
1. Avec les complexes mononucléaires [M(dmbpy)(Cp*)Cl]+ (M = Ir, Rh)	
et [Re(dmbpy)(CO)3Cl]	110
2. Avec les complexes homobimétalliques [CI(CO)3Re(L)Re(CO)3CI]	
$(L = L_1, L_2)$	115

3. Avec les mélanges [M(dmbpy)(Cp*)Cl]+ (M = Ir, Rh) +	
[Re(dmbpy)(CO) <sub>3</sub> CI]	116
4. Avec les complexes hétérobimétalliques [CI(CO)3Re(L)M(Cp*)CI]+	
(M = Ir, Rh)	118
II. Electroactivité et application à l'électrocatalyse de la réduction du CO <sub>2</sub> de complexes hétérobimétalliques immobilisés	120
1. Introduction	120
2. Elaboration et propriétés électrochimiques des EM	122
<ol> <li>Activité catalytique des EM élaborées avec les complexes hétérobimétalliques</li> </ol>	130
III. Conclusion	132
Conclusion de la partie 2	135
Références bibliographiques de la partie 2	137
PARTIE 3	
Elaboration et études physico-chimiques de nouveaux matériaux	
composites pour l'électroréduction du CO <sub>2</sub> -	
Approche « inorganique »	141
I. Introduction	143
1. Stratégie d'élaboration des matériaux composites	143
2. $[Ru(bpy)(CO)_2(MeCN)]_{2^{2+}}$ . Rappels bibliographiques	146
II. Synthèse stéréosélective et caractérisations de complexes monomère [Ru(L)(CO) <sub>2</sub> (MeCN) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	148
1. Synthèse de $cis(MeCN)$ -[Ru(L)(CO) <sub>2</sub> (MeCN) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	149
2. Synthèse de <i>trans</i> (MeCN)-[Ru(L)(CO) <sub>2</sub> (MeCN) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	151
3. Synthèse de [Ru(L)(CO) <sub>2</sub> (MeCN) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup> <i>via</i> une oxydation chimique	
	153
4. Conclusion	<ul><li>153</li><li>153</li></ul>
4. Conclusion  III. Synthèse et caractérisations des complexes dimère $[Ru(L)(CO)_2(MeCN)]_2^{2+}$ (L = L <sub>8-14</sub> ) précurseurs de films de polypyrrole	153
4. Conclusion III. Synthèse et caractérisations des complexes dimère $[Ru(L)(CO)_2(MeCN)]_2^{2+} \ (L=L_{8-14}) \ précurseurs \ de films \ de polypyrrole cationiques$	<ul><li>153</li><li>155</li></ul>
4. Conclusion  III. Synthèse et caractérisations des complexes dimère $[Ru(L)(CO)_2(MeCN)]_2^{2+}$ (L = L <sub>8-14</sub> ) précurseurs de films de polypyrrole	<ul><li>153</li><li>155</li><li>155</li></ul>
4. Conclusion III. Synthèse et caractérisations des complexes dimère $[Ru(L)(CO)_2(MeCN)]_2^{2+} \ (L=L_{8-14}) \ précurseurs \ de films \ de polypyrrole cationiques$	<ul><li>153</li><li>155</li></ul>
4. Conclusion  III. Synthèse et caractérisations des complexes dimère [Ru(L)(CO) <sub>2</sub> (MeCN)] <sub>2</sub> <sup>2+</sup> (L = L <sub>8-14</sub> ) précurseurs de films de polypyrrole cationiques  1. Synthèse 2. Propriétés électrochimiques  IV. Synthèse et caractérisations des complexes monomère	<ul><li>153</li><li>155</li><li>155</li></ul>
4. Conclusion  III. Synthèse et caractérisations des complexes dimère [Ru(L)(CO) <sub>2</sub> (MeCN)] <sub>2</sub> <sup>2+</sup> (L = L <sub>8-14</sub> ) précurseurs de films de polypyrrole cationiques  1. Synthèse 2. Propriétés électrochimiques	<ul><li>153</li><li>155</li><li>155</li></ul>

	2. Propriétés électrochimiques	165
	opriétés électrochimiques d'électrodes modifiées avec des films de pyrrole fonctionnalisés par des complexes cationiques de ruthénium	167
	1. ppyr-[Ru(L)(CO) <sub>2</sub> (MeCN)] <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	167
	2. ppyr-[Ru(L)(CO) <sub>2</sub> (MeCN) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	170
VI.	Application à l'électrocatalyse de réduction du CO <sub>2</sub>	171
	1. Avec ppyr-[Ru(L)(CO) <sub>2</sub> ] <sub>n</sub>	171
	2. Avec des matériaux composites	173
Cond	clusion de la partie 3	175
Réféi	rences bibliographiques de la partie 3	177
cor	NCLUSION GENERALE	179
	PARTIE 4	
Part	ie expérimentale	183
Part	ie expérimentale	183
	ie expérimentale pareillages, solvants et réactifs	<b>183</b>
	pareillages, solvants et réactifs	185
	pareillages, solvants et réactifs 1. Electrochimie	185 185
I. Ap	pareillages, solvants et réactifs  1. Electrochimie  2. Spectrométrie, spectroscopie et spectroélectrochimie	185 185 186
I. Ap	pareillages, solvants et réactifs  1. Electrochimie  2. Spectrométrie, spectroscopie et spectroélectrochimie  3. Electrocatalyse de réduction du CO <sub>2</sub>	185 185 186 188
I. Ap	pareillages, solvants et réactifs  1. Electrochimie  2. Spectrométrie, spectroscopie et spectroélectrochimie  3. Electrocatalyse de réduction du CO <sub>2</sub> nthèses et caractérisations des ligands et des complexes	185 185 186 188 189
I. Ap	pareillages, solvants et réactifs  1. Electrochimie  2. Spectrométrie, spectroscopie et spectroélectrochimie  3. Electrocatalyse de réduction du CO <sub>2</sub> nthèses et caractérisations des ligands et des complexes  1. Les complexes de rhénium, d'iridium et de rhodium (Partie 2)	185 185 186 188 189
I. Ap II. Sy Réféi	pareillages, solvants et réactifs  1. Electrochimie  2. Spectrométrie, spectroscopie et spectroélectrochimie  3. Electrocatalyse de réduction du CO <sub>2</sub> nthèses et caractérisations des ligands et des complexes  1. Les complexes de rhénium, d'iridium et de rhodium (Partie 2)  2. Les complexes de ruthénium (Partie 3)  rences bibliographiques de la partie 4	185 185 186 188 189 189 204 211
I. Ap II. Sy Réféi	pareillages, solvants et réactifs  1. Electrochimie  2. Spectrométrie, spectroscopie et spectroélectrochimie  3. Electrocatalyse de réduction du CO <sub>2</sub> nthèses et caractérisations des ligands et des complexes  1. Les complexes de rhénium, d'iridium et de rhodium (Partie 2)  2. Les complexes de ruthénium (Partie 3)  rences bibliographiques de la partie 4  des abréviations	185 185 186 188 189 189 204 211
I. Ap II. Sy Réféi Liste Liste	pareillages, solvants et réactifs  1. Electrochimie  2. Spectrométrie, spectroscopie et spectroélectrochimie  3. Electrocatalyse de réduction du CO <sub>2</sub> nthèses et caractérisations des ligands et des complexes  1. Les complexes de rhénium, d'iridium et de rhodium (Partie 2)  2. Les complexes de ruthénium (Partie 3)  rences bibliographiques de la partie 4	185 185 186 188 189 189 204 211

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Electrochimie Organique et de Photochimie Rédox (LEOPR) UMR CNRS 5630 que dirige Monsieur Jean-Claude Moutet, Directeur de Recherche au CNRS. Je tiens à lui exprimer toute ma reconnaissance pour m'avoir accueilli dans son laboratoire ainsi que pour sa bonne humeur quotidienne.

Mes plus sincères remerciements à Monsieur M. Beley, Professeur à l'Université Paul Verlaine de Metz, et à Monsieur P. Audebert, Professeur à l'Ecole Normale Supérieure de Cachan, pour avoir mobilisé de leur temps pour examiner et juger ce travail, en tant que rapporteurs.

Je tiens également à remercier Monsieur J.-P. Petit, Professeur à l'Institut National Polytechnique de Grenoble, pour avoir accepté de présider ce Jury.

Mes remerciements vont également à Sylvie Chardon-Noblat, Chargée de Recherche au CNRS, qui a encadré ce travail de thèse avec la plus grande rigueur. Elle m'a fait découvrir, voire apprécier (si, si) les subtilités de l'électrochimie.

J'associe à ces remerciements Alain Deronzier, Directeur de Recherche au CNRS et Directeur de l'Institut de Chimie Moléculaire de Grenoble (FR 2607), qui a codirigé cette thèse. Il a su me faire partager son expérience et ses conseils avisés.

Je remercie aussi Monsieur W. Kaim, Professeur à l'Université de Stuttgart, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire ainsi que Biprajit Sarkar qui m'a apporté son aidée en spectroélectrochimie RPE et Monika Sieger pour ses discussions scientifiques.

Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel du LEOPR, et plus particulièrement, Bruno Galland, empereur du laboratoire pour son aide en synthèse organique, et surtout en chromatographie et sa bonne humeur (BONJOUR, Bruno), Danièle Limosin, pour la relecture attentive de ce

manuscrit, Sébastien Morin, pour son aide en informatique et Jérôme Chauvin, pour m'avoir fait découvrir la photophysique.

Je tiens aussi à adresser les plus sincères remerciements à toutes les personnes qui m'ont fait partager leur goût de la recherche et de l'enseignement au cours de mon cursus.

Je tiens aussi à remercier Yann Defontaine et Caroline Gauthier pour leur travail effectué durant leur stage.

Mais qu'auraient été ces trois années passées sans la bonne ambiance qui règne au laboratoire? Pour cela, j'adresse ma profonde gratitude à Guytou, The Little Napoléon, JC, J-Paulux Cariboux, Tiogounet, Oliv d'apéro, Krole, Danette, les Maries (Marie-Pisco, Marie-Whisky, Marie-Bière), Nouf-Nouf (non, ce n'est pas le petit cochon de la célèbre fable), Sophia La rousse, Charlito Le foulosophe, Juju le divin chauve, Greg L'irlandais, Gino Le Mafioso, Marylise Dessailly, Cheikh & la Grande Lulu (t'es pas cap de ...), et à tous ceux que je n'aurais pas le temps de connaître

Pour finir, et ce ne sont pas les moindres, je tiens à remercier Emilie, ma mère et toute ma famille pour le soutien qu'il ont su m'accorder pendant toutes ces années.

# Introduction générale

Introduction générale

Au cours de ces vingt dernières années, l'étude de nouveaux systèmes catalytiques pour l'activation électrochimique de petites molécules telles que H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, etc... s'est beaucoup développée. Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de nouveaux catalyseurs bifonctionnels pour l'électroréduction du CO<sub>2</sub> afin d'obtenir des produits de réduction à haute valeur ajoutée (alcools et/ou hydrocarbures, ...). Ainsi, le travail présenté dans cette thèse a consisté à élaborer et à étudier de nouvelles architectures associant deux catalyseurs ayant deux fonctions distinctes : un catalyseur de réduction de CO<sub>2</sub> en CO et un catalyseur de réduction des protons en H'/H<sup>-</sup>. Cette association devrait engendrer une coopération de manière à produire des composés de réduction de CO<sub>2</sub> à plus de deux électrons (hydrogénation de CO).

Dans une première partie, nous présenterons une revue bibliographique relative à la réduction du CO<sub>2</sub> électrocatalysée par les complexes de métaux de transition, montrant que très peu de catalyseurs sont capables d'avoir une telle activité réductrice.

Pour réaliser notre objectif, nous avons utilisé deux stratégies : une approche dite « moléculaire » associant, au sein d'un même édifice supramoléculaire, un centre  $\{[Re(\mathbf{L})(CO)_3Cl]\}$  ( $\mathbf{L}=$  ligand diimine) à un autre centre  $\{[M(\mathbf{L})(Cp^*)Cl]^+\}$  (M= Ir, Rh) (partie 2), et une approche dite « inorganique », associant un polymère organométallique de ruthénium  $[Ru(\mathbf{L})(CO)_2]_n$  à des nanoparticules métalliques (partie 3).

Dans la partie 2, nous présenterons une brève revue bibliographique des complexes choisis pour la conception des catalyseurs bifonctionnels de la stratégie dite « moléculaire ». Ensuite, la synthèse des ligands et des complexes, ainsi que les électrochimiques complexes propriétés des mononucléaires type  $[M(dmbpy)(Cp^*)C1]^+$  (M = Ir, Rh) et  $[Re(dmbpy)(CO)_3C1]$  pris comme complexes de référence seront décites. Puis, nous présenterons les catalyseurs bifonctionnels utilisés dans le cadre de cette approche (soit les mélanges de complexes mononucléaires, soit complexes hétérobimétalliques) dont nous présenterons les propriétés spectroscopiques et électrochimiques. Les interactions inter- ou intramoléculaires entre les centres métalliques, respectivement pour les mélanges et pour les complexes hétérobimétalliques seront discutées. Les résultats des tests de ces catalyseurs en électrocatalyse de réduction du CO<sub>2</sub> seront donnés. Enfin, ces complexes hétérobimétalliques ont été immobilisés à la surface d'électrodes par électropolymérisation à l'aide de pyrroles fonctionnalisés par ces complexes, et des électrocatalyses préparatives à l'aide ces électrode modifiées (EM) ont été réalisées.

La partie 3 traite de l'approche « inorganique ». Nous commencerons par un bref rappel bibliographique des propriétés électrochimiques du complexe dimère cationique [Ru(bpy)(CO)<sub>2</sub>(MeCN)]<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Ensuite, nous présenterons la synthèse stéréosélective de complexes monomère du type [Ru(L)(CO)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (L = bpy substituée par des groupes pyr) à partir de [Ru(CO)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>2+</sup> et la synthèse de complexes dimère [Ru(L)(CO)<sub>2</sub>(MeCN)]<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Par la suite, nous discuterons des propriétés électrochimiques des complexes dimère et monomère ainsi que de l'élaboration de films de ppyr à partir de ces complexes. Pour finir, les propriétés électrocatalytiques de ces films de ppyr fonctionnalisés par des complexes de ruthénium dans lesquels des nanoparticules métalliques ont été incorporées, seront présentées brièvement.

Finalement, nous conclurons en comparant les résultats de l'électrocatalyse de réduction du CO<sub>2</sub> obtenus avec les matériaux issus des deux stratégies.

## Partie 1

# La réduction du CO<sub>2</sub> électrocatalysée par des complexes de métaux de transition

Rappels bibliographiques

Partie 1

Il existe d'incontestables avantages à produire des molécules organiques à partir du CO<sub>2</sub>. En effet, le CO<sub>2</sub> est très abondant et bon marché. De plus, d'un point de vue environnemental, le CO<sub>2</sub> est un gaz qui participe à l'effet de serre. La diminution de sa concentration permettrait donc de minimiser le réchauffement de la planète. De plus, la manipulation de ce gaz est aisée car il n'est pas toxique. Ces différents avantages ont déjà été mis à profit afin de produire des molécules organiques. En effet, il est déjà utilisé à hauteur de 110 mégatonnes par an dans la synthèse de produits chimiques et aussi comme additif dans les réactions d'hydrogénation (*sch. 1*).<sup>1\*</sup>

HOOC COOH 15 
$$2e$$
;  $2H$ +

COOH  $2e$ ;  $2H$ +

COOH  $2e$ ;  $2H$ +

COOH  $2e$ ;  $2H$ +

 $2$ 

Schéma 1: Transformations chimiques du CO2.

Cependant, ces utilisations restent limitées au regard de la quantité de CO<sub>2</sub> disponible (présent principalement dans l'atmosphère et les océans) par rapport aux quantités des sources d'énergies fossiles telles que le gaz ou le pétrole. La situation actuelle pourrait changer si des systèmes catalytiques efficaces étaient disponibles pour utiliser le CO<sub>2</sub> comme source de carbone afin de produire des hydrocarbures. Pour

\* Le nombre en exposant renvoie à la liste des références à la fin de chaque partie.

atteindre cet objectif, la réduction électrochimique du CO<sub>2</sub> apparaît comme un défi prometteur à long terme.<sup>2</sup>

Le potentiel rédox de la réduction monoélectronique du CO<sub>2</sub> en CO<sub>2</sub> est de -2,10 V vs ECS (électrode au calomel saturée).<sup>3</sup> Cette réduction conduit, après dimérisation, à l'oxalate en milieu anhydre et non-protique, ce qui rend ce processus très peu favorable. Par contre, les réductions multiélectroniques en présence de donneurs de protons sont plus favorables et la nature des produits obtenus a une forte influence sur l'accessibilité thermodynamique des réactions (éq. 1-5; pH 7 en solution aqueuse; V vs ECS).<sup>4</sup>

$$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow CO + H_2O$$
  $E^{0} = -0.76 \text{ V}$  (1)

$$CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow HCO_2H$$
  $E^{0} = -0.85 \text{ V}$  (2)

$$CO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow HCHO + H_2O$$
  $E^{0} = -0.72 \text{ V}$  (3)

$$CO_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow CH_3OH + H_2O$$
  $E^{0} = -0.62 \text{ V}$  (4)

$$CO_2 + 8H^+ + 8e^- \rightarrow CH_4 + H_2O$$
  $E^{0} = -0.48 \text{ V}$  (5)

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$
  $E^{0} = -0.65 \text{ V}$  (6)

Les réductions multiélectroniques du  $CO_2$  sont favorisées thermodynamiquement en milieux aqueux en raison de la solvatation du  $CO_2$  par l'eau. En outre, les données thermodynamiques montrent que la réduction du  $CO_2$  est favorisée par rapport à la réduction des protons ( $\acute{eq}$ . 6) dans le cas des réductions à six électrons et à huit électrons ( $\acute{eq}$ . 4-5). Un bon catalyseur de l'électroréduction du  $CO_2$  en milieu aqueux ou hydro-organique doit donc être sélectif de la réduction du  $CO_2$  par rapport à celle des protons.

L'électroréduction du CO<sub>2</sub> peut être réalisée sur des cathodes métalliques, cependant, cette technique requiert une forte surtension (< -1,5 V) et est souvent associée à des problèmes d'empoisonnement de la surface des cathodes.<sup>3,6,7</sup> Afin d'éliminer ces problèmes d'empoisonnement, il est indispensable d'ajouter un électrocatalyseur. Les complexes métalliques sont *a priori* de bons candidats pour l'électrocatalyse. Il est attendu que leur réduction s'accompagne de l'apparition d'un site de coordination vacant (dû à la décoordination d'un ligand labile, par exemple) capable de coordiner le CO<sub>2</sub> et ainsi d'activer sa réduction au sein de la sphère de coordination (catalyse de sphère interne).

Un grand nombre de complexes ont prouvé leur activité catalytique vis-à-vis de l'électroréduction du CO<sub>2</sub>.<sup>3,7</sup> Ils peuvent être classés en trois familles principales en fonction de la nature de leur ligand : les complexes avec des ligands polypyridiniques, ceux avec des ligands macrocycliques et divers autres types de complexes (complexes avec des ligands phosphine, clusters, ...). Dans la suite de cette partie, nous aborderons principalement la catalyse homogène. Nous évoquerons, cependant, quelques exemples où ces catalyseurs sont utilisés en catalyse hétérogène. En effet, malgré les inconvénients liés à la catalyse hétérogène (préparation des EM, accessibilité du centre actif vis-à-vis du substrat, etc...), il existe de multiples avantages à immobiliser le catalyseur à la surface d'une électrode ; on peut par exemple citer :

- la séparation produit/catalyseur aisée,
- la régénération de l'espèce catalytique plus facile,
- l'utilisation de faibles quantités de catalyseur,
- l'élimination des problèmes de solubilité,
- la stabilisation des catalyseurs.

#### I. Les complexes métalliques polypyridiniques

Plusieurs complexes métalliques contenant des ligands polypyridiniques ont été utilisés comme électrocatalyseurs en milieux homogènes et hétérogènes. En général, avec de tels complexes, le  $CO_2$  est réduit à deux électrons principalement en CO et/ou en HCOO. Les complexes de ruthénium du type  $[Ru(L)_2(CO)X]^{n+}$  (L = ligand diimine pour X = Cl, n = 1 et pour X = CO, n = 2), et ceux de rhénium du type  $[Re(L)(CO)_3(Cl)]$  ont été étudiés avec beaucoup d'attention en raison de leur réactivité, de leur efficacité et de leur stabilité importantes.

#### 1. [Re(L)(CO)<sub>3</sub>(Cl)]

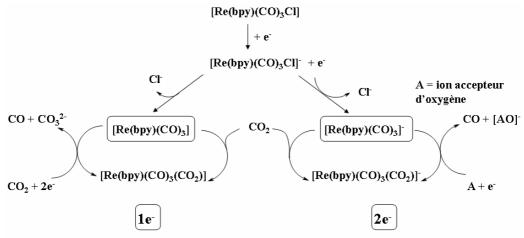
Le premier système électrocatalytique de réduction du  $CO_2$  basé sur un complexe polypyridinique est le complexe [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>(Cl)] (bpy = 2,2'-bipyridine) qui était utilisé initialement comme photosensibilisateur pour la photocatalyse de réduction du  $CO_2$ .<sup>8,9</sup> La réduction du  $CO_2$  en CO est catalysée par ce complexe à -1,50 V vs ECS dans le DMF/H<sub>2</sub>O (9/1; DMF: N,N'-diméthylformamide) avec un rendement électrique ( $\eta$ ) élevé ( $\eta$  = 98 %) et un nombre de cycles catalytiques important (quelques centaines) sans perte d'activité significative. L'ajout d'un excès

d'anions coordinants tels que les chlorures et la présence d'eau semblent être nécessaires pour optimiser l'efficacité et la sélectivité du système catalytique. Les auteurs suggèrent que le complexe  $[Re(bpy)(CO)_3(Cl)]^-$ , formé lors de la première réduction monoélectronique (éq. 7), perd un ligand CO (éq. 8) pour former un complexe pentacoordiné pouvant coordiner le  $CO_2$  et ainsi activer sa réduction.

$$[Re(bpy)(CO)_3(Cl)] + e^- \rightarrow [Re(bpy)(CO)_3(Cl)]^-$$
(7)

$$[Re(bpy)(CO)3(Cl)]^{-} \rightarrow [Re(bpy)(CO)2(Cl)]^{-} + CO$$
(8)

D'autres groupes<sup>10,11</sup> ont étudié plus en détail le mécanisme de l'électroréduction du CO<sub>2</sub> avec ce complexe dans un solvant organique anhydre tel que l'acétonitrile (MeCN). Dans ce solvant, il a été montré que le CO est produit soit à -1,50 vs ECS, soit à -1,80 vs ECS selon deux voies réactionnelles différentes, respectivement une voie mono- et une voie biélectronique (sch. 2). La voie monoélectronique (sch. 2, 1e<sup>-</sup>) fait intervenir l'espèce [Re<sup>I</sup>(bpy<sup>-</sup>)(CO)<sub>3</sub>] résultant de la réduction monoélectronique suivie de la décoordination du ligand Cl<sup>-</sup> alors que la voie biélectronique (sch. 2, 2e<sup>-</sup>) fait intervenir l'espèce [Re<sup>0</sup>(bpy<sup>-</sup>)(CO)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> résultant de la réduction biélectronique du complexe initial et de la perte du ligand chlorure.



**Schéma 2:** Mécanismes de la réduction électrocatalytique du  $CO_2$  par  $[Re(bpy)(CO)_3Cl]$ . 10,11

Ces mécanismes diffèrent de celui proposé initialement. Ici, l'espèce monoréduite pentacoordinée active [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>] résulte de la perte du ligand chlorure et non du ligand CO. Depuis ces premiers résultats, le mécanisme de l'électroréduction du CO<sub>2</sub> catalysée par [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl] a été beaucoup discutée. <sup>12-16</sup> Des études spectroélectrochimiques IR<sup>13,14</sup> (Infrarouge) ont été conduites pour étudier la

stabilité de la liaison Re-X (X = groupe partant) au sein du complexe monoréduit [Re(L)(CO)<sub>3</sub>X] (L = ligand diimine). Ces études ont permis de connaître la capacité du complexe à former l'espèce pentacoordinée [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>]. La liaison Re-X est moins forte dans le cas où L = bpy que dans le cas où le ligand est plus riche en électron, comme par exemple pour la 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine (bppz). Par ailleurs pour un même ligand diimine, il a été montré que cette liaison est plus forte dans le cas où  $X = Cl^-$  que dans celui où  $X = Br^-$ .

D'autres études spectroélectrochimiques IR<sup>17</sup> ont confirmé la réaction du CO<sub>2</sub> sur les deux formes mono- et biréduites, respectivement [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>] et [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>]. Une étude spectroélectrochimique RPE de la réduction de différents complexes du type [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>X] sous CO<sub>2</sub> dans l'acétone ou MeCN effectuée par Kaim *et al.*<sup>15</sup> a mis en évidence la formation de l'espèce radicalaire [Re(bpy·)(CO)<sub>3</sub>X]. Une autre espèce a été proposée comme intermédiaire de la réduction du CO<sub>2</sub> par le complexe [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Cl] : le complexe carboxylato [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>(COOH)] qui résulte de la réduction biélectronique du complexe initial. <sup>18,19</sup> Ce complexe hydroxycarbonyle de rhénium(I) avec le ligand 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine (dmbpy) a été synthétisé et étudié par Gibson *et al.*. <sup>18,19</sup> La réactivité de ce type de complexe en présence du CO<sub>2</sub> a permis de conclure que CO et HCOO<sup>-</sup> sont formés en parallèle et non consécutivement lors des réactions de réduction du CO<sub>2</sub>.

Hamnett *et al.*<sup>12</sup> ont étudié le mécanisme de réduction du CO<sub>2</sub> par le complexe [Re(dmbpy)(CO)<sub>3</sub>Cl]. Selon ces auteurs, ce complexe mettrait en jeu uniquement la voie monoélectronique (*sch. 3*). Ceci serait dû à la plus grande basicité du ligand dmbpy par rapport au ligand bpy.

Enfin, Wong *et al.*<sup>16</sup> ont démontré que l'ajout d'acide de Brönsted (H<sub>2</sub>O et différents alcools) favorisait le processus catalytique et augmentait la durée de vie du catalyseur et ce, proportionnellement à leur acidité. Mais, dans ces dispositifs, la réduction de l'eau entre en compétition avec celle du CO<sub>2</sub>.

Par ailleurs, plusieurs techniques d'immobilisation de ce catalyseur sur des surfaces d'électrodes ont été utilisées avec succès. <sup>20-23</sup>

Les EM étudiées par T. J. Meyer *et al.*<sup>20</sup> sont obtenues à partir du complexe [Re(vbpy)(CO)<sub>3</sub>Cl] (vbpy = 4-vinyl-4'-méthyl-2,2'-bipyridine) : après réduction des motifs vinyles, le film de polyvinyle fonctionnalisé ainsi formé se dépose sur une

électrode de Pt. Il existe une différence de réactivité entre le complexe en solution et l'EM vis-à-vis de la réduction du CO<sub>2</sub> en CO à -1,55 V vs ECS dans MeCN: le catalyseur immobilisé réalise 20 à 30 fois plus de cycles catalytiques par site catalytique, ensuite, le CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> n'est pas détecté dans le cas de la catalyse effectuée avec les EM contrairement à ce qui avait été observé avec le complexe en solution, avec lequel autant de CO que de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> était produit. L'utilisation d'EM permet de stabiliser le catalyseur et de le rendre plus actif.

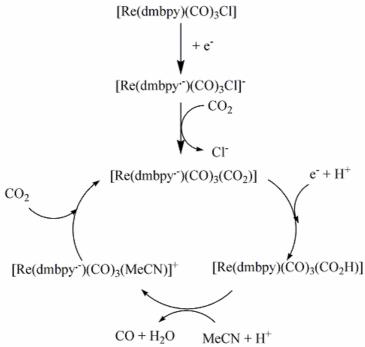


Schéma 3: Mécanisme d'électroréduction proposé par Hamnett et al. pour [Re(dmbpy)(CO)<sub>3</sub>Cl]. <sup>12</sup>

Dans notre laboratoire, d'autres type d'EM ont été obtenues à partir de complexes précurseurs du type [Re(L)(CO)<sub>3</sub>Cl] (L = bpy substituée par un ou plusieurs groupes pyrrole (pyr).<sup>21-23</sup> Lorsque ces EM sont utilisées comme catalyseur à un potentiel de -1,85 V vs Ag/Ag<sup>+</sup> dans MeCN, la réduction du CO<sub>2</sub> conduit à la production de CO et d'oxalate avec des rendements électriques respectifs de 80 % et 14 %. Il a aussi été observé la présence de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> en solution. Ce type d'EM donne des résultats 10 à 15 fois meilleurs en terme de nombre de cycles catalytiques que ceux obtenus avec le complexe en solution homogène. Afin de rendre plus facilement réductible le complexe de rhénium, d'autres EM ont été obtenues avec des ligands où la bpy est substituée par des groupes électroattracteurs (par exemple : des fonctions esters)

mais ce type d'EM est inactif vis-à-vis de la réduction du CO<sub>2</sub>, car le complexe rhénium(I) est stabilisé.

De plus, des EM où le complexe [Re(bpy)(CO)<sub>3</sub>Br] a été incorporé dans une membrane de Nafion®, apparaissent être de bons électrocatalyseurs dans des électrolytes purement aqueux.<sup>24</sup> Cependant, en plus du CO et du HCOO<sup>-</sup>, ces systèmes produisent du dihydrogène résultant de la réduction des protons du milieu électrocatalytique. Pour des potentiels supérieurs ou égaux à -1,40 V vs ECS, le rendement électrique total de la réduction du CO<sub>2</sub> est inférieur à celui de la réduction des protons. Dans ces matrices, il y a donc une perte d'efficacité et de sélectivité du catalyseur.

#### 2. $[M(L)(Cp^*)CI]^+$ (M =Ir, Rh)

Les complexes du type [M(L)(Cp\*)Cl]<sup>+</sup> (M =Ir, Rh et L = bpy) ont été étudiés et leurs propriétés catalytiques vis-à-vis de l'électroréduction du CO<sub>2</sub> ont été mises en évidence. Par exemple, avec le complexe [Rh(bpy)(Cp\*)Cl]<sup>+</sup>, l'électrocatalyse de réduction du CO<sub>2</sub> en solution homogène conduit à la formation de HCOO<sup>-</sup> et de dihydrogène avec des rendements électriques respectivement de 50 % et 16 % dans un milieu hydro-organique H<sub>2</sub>O/MeCN (2/8) à -1,40 V vs ECS.<sup>25</sup> Dans ce cas, il a été démontré que l'étape initiale de l'électrocatalyse impliquait la formation du complexe hydrure correspondant [Rh(bpy)(Cp\*)H]<sup>+</sup>. Il s'ensuit l'insertion du CO<sub>2</sub> dans la liaison Rh-H afin de former le complexe formato intermédiaire [Rh(bpy)(Cp\*)(OCOH)]<sup>0</sup> (sch. 4).

D'une manière générale, les complexes  $[Rh(bpy)(Cp^*)Cl]^+$  sont de meilleurs catalyseurs que les complexes analogues d'iridium pour la réduction du  $CO_2$ . C'est la conséquence de la plus faible stabilité donc de la plus grande réactivité de l'espèce réduite à un électron du complexe hydrure  $[Rh(bpy^-)(Cp^*)H]^0$  par rapport à  $[Ir(bpy^-)(Cp^*)H]^0$ .

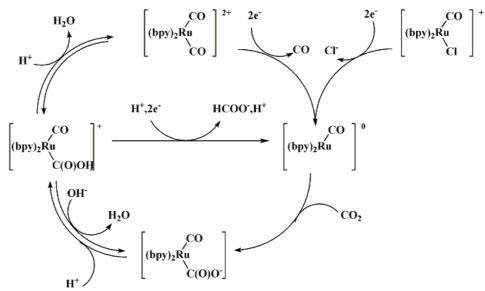
Il faut noter que les complexes chlorure et hydrure d'iridium sont des catalyseurs de la réaction du déplacement du gaz à l'eau photoassisté<sup>26</sup> et de l'oxydation photochimique des ions HCOO en CO<sub>2</sub>. Les intermédiaires postulés pour ces deux catalyses sont similaires à ceux de la réduction du CO<sub>2</sub>.

**Schéma 4:** Mécanisme réactionnel proposé pour la réduction électrocatalytique du  $CO_2$  par le complexe  $[Rh(bpy)(Cp^*)(Cl)]^{+,25}$ 

Enfin, il a été montré que les complexes hydrure d'iridium, obtenus par réduction électrochimique des complexes chlorure correspondants en présence de protons, sont aussi de bons électrocatalyseurs de la réduction des protons en dihydrogène.<sup>28</sup>

#### 3. [Ru(bpy)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> et les complexes dérivés

Des électrolyses menées à -1,50 V vs ECS dans une solution aqueuse de DMF (10/90) saturée en CO<sub>2</sub> en présence de [Ru(bpy)<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> ou de [Ru(bpy)<sub>2</sub>(CO)Cl]<sup>+</sup> conduisent à des quantités variables de CO, de HCOO<sup>-</sup> et de dihydrogène.<sup>29,30</sup> L'influence de différents facteurs expérimentaux (quantité d'eau ajoutée, pH ou solvant) joue un rôle important sur les proportions des différents produits de réduction.<sup>31,32</sup> Les auteurs ont postulé que l'espèce active est la forme réduite à deux électrons du complexe initial [Ru<sup>0</sup>(bpy)<sub>2</sub>(CO)] (sch. 5). Cette espèce pentacoordinée peut alors réagir avec le CO<sub>2</sub> pour conduire au complexe σ-CO<sub>2</sub> [Ru(bpy)<sub>2</sub>(CO)(CO<sub>2</sub>)], qui libère par la suite CO ou HCOO<sup>-</sup> en fonction du pH de la solution.



**Schéma 5 :** Mécanisme réactionnel proposé pour la réduction électrocatalytique du  $CO_2$  par les complexes du type  $[Ru(bpy)_2(CO)_2]^{2+}$ . 30

Cependant, il a été démontré au laboratoire<sup>33</sup> que l'électroréduction du  $CO_2$  par  $[Ru(bpy)_2(CO)_2]^{2+}$  dans un milieu hydro-organique  $(H_2O/MeCN)$  est principalement due à un film de polymère électroactif qui se forme au cours de la réduction du complexe initial. Ce film, fortement adhérent, est constitué d'un polymère linéaire du type  $[Ru(bpy)(CO)_2]_n$  à base de liaisons Ru-Ru (sch. 6). Cette électropolymérisation résulte de la réduction à deux électrons par mole de complexe  $[Ru(bpy)_2(CO)_2]^{2+}$ , associée à la décoordination d'un ligand bpy par mole de complexe (sch. 6 ; éq. 9).

$$\begin{array}{c} n \left[ Ru^{II}(bpy)_{2}(CO)_{2} \right]^{2+} + 2n \ e^{-} \rightarrow \\ n \left[ Ru^{0}(bpy)(CO)_{2} \right]_{n} + n \ bpy \end{array} \tag{9} \end{array}$$

Schéma 6: Représentation schématique du polymère [Ru(bpy)(CO)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>.

Avec ce polymère à liaisons Ru-Ru, le mécanisme réactionnel qui a été proposé<sup>34</sup> pour l'électroréduction du CO<sub>2</sub> consiste, d'abord, en une réduction monoélectronique, suivie du départ d'un CO, laissant ainsi un site vacant permettant la coordination du CO<sub>2</sub> en présence de protons. Ensuite, cet intermédiaire subit une déshydratation. Et finalement, une dernière réduction monoélectronique permet de régénérer le catalyseur (*sch. 7*).

**Schéma 7:** Mécanisme réactionnel proposé pour la réduction électrocatalytique du  $CO_2$  par  $[Ru(bpy)(CO)_2]_n$ .<sup>34</sup>

La formation quasi-quantitative de CO est obtenue lorsque le complexe  $[Ru(bpy)_2(CO)_2]^{2+}$  est utilisé comme électrocatalyseur dans un milieu hydro-organique  $H_2O/MeCN$  (2/8). En présence d'eau, la formation du polymère électroactif  $[Ru(bpy)(CO)_2]_n$  est en compétition avec la formation du complexe hydrure  $[Ru(bpy)_2(CO)H]^+$ , qui est un catalyseur efficace comme l'ont démontré des électrocatalyses exhaustives effectuées avec un échantillon de complexe hydrure préparé séparément. Dans ces conditions,  $HCOO^-$  et le dihydrogène sont également formés, en plus du CO.

Des électrodes de carbone modifiées par des films de polymère [Ru(bpy)(CO)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> apparaissent être des cathodes moléculaires efficaces pour la réduction sélective du CO<sub>2</sub> en CO ( $\eta > 95\%$ ) en particulier dans un électrolyte purement aqueux, et ceci à un potentiel relativement faible (-1,2 V vs Ag/AgCl).34 Ces films de polymère adhérents peuvent aussi être obtenus par électroréduction de complexes monomère ou dimère de ruthénium contenant deux groupes partants par ruthénium, que  $[Ru(bpy)(CO)_2(MeCN)_2]^{2+}$ ,  $[Ru(bpy)(CO)_2(Cl)_2],$  $[Ru(bpy)(CO)_2(Cl)]_2$ et  $[Ru(bpy)(CO)_2(MeCN)]_2^{2+36-39}$ 

Si le ligand bpy est substitué par un groupe électroattracteur, tel un groupe ester, la sélectivité de la catalyse est totalement modifiée, puisque c'est HCOO qui est obtenu avec un rendement élevé ( $\eta > 90\%$ ) à un potentiel modéré (-0,75 V vs Ag/AgCl).

Cette différence est attribuée à la nature de l'intermédiaire formé lors du processus d'électrocatalyse : le complexe hydroxycarbonyle M-C(O)OH formé dans le cas de la production de CO est remplacé par le complexe formato M-O-C(O)H dans le cas de celle de HCOO<sup>-</sup>.

En outre, l'utilisation de films préformés de ppyr fonctionnalisés par un complexe monomère de ruthénium adéquat permet d'éviter les problèmes liés à la faible stabilité de ces complexes en solution sous atmosphère oxydante (air). Une sélectivité CO/HCOO similaire à celle décrite précédemment a été obtenue en substituant le ligand bpy par un groupement pyr et par un groupement électroattracteur.<sup>40</sup>

#### 4. Autres complexes polypyridiniques

Un polymère à base d'osmium  $[Os(bpy)(CO)_2]_n$  analogue au précédent a été préparé et s'est révélé être un excellent électrocatalyseur vis-à-vis de la réduction du  $CO_2$  en solution aqueuse. <sup>41</sup> Cependant, la sélectivité  $CO/HCOO^-$  est plus faible.

Meyer *et al.*<sup>42,43</sup> ont quant à eux étudié aussi un complexe hydrure bis-bpy d'osmium [Os(bpy)<sub>2</sub>(CO)H]<sup>+</sup>. Ils ont montré que ce complexe conduisait à la formation simultanée de CO et de HCOO<sup>-</sup> avec un *ratio* fonction de la quantité d'eau présente dans le milieu électrolytique.

D'autres complexes métalliques polypyridiniques ont été proposés comme électrocatalyseurs de réduction du CO<sub>2</sub>, avec lesquels HCOO<sup>-</sup> apparaît comme étant le produit majoritaire de la réduction. Par exemple, il a été montré que les complexes [Rh(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]<sup>+</sup> et [Rh(bpy)<sub>2</sub>(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> catalysent la réduction de CO<sub>2</sub> en HCOO<sup>-</sup> dans MeCN à -1,55 V vs ECS avec un rendement électrique supérieur à 80 %. <sup>44,45</sup> Dans ces systèmes, le processus catalytique fait intervenir une espèce électrogénérée [Rh<sup>I</sup>(bpy)<sub>2</sub>]<sup>+</sup> qui ensuite est réduite successivement à deux électrons, la source de protons étant le cation de l'électrolyte support (tétrabutylammonium : Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>) via la dégradation d'Hoffmann (éq. 10).

$$Bu_4N^+ + CO_2 + 2e^- \rightarrow HCO_2^- + Bu_3N + CH_2 = CH-Et$$
 (10)

Le remplacement des ligands bpy dans ces complexes de rhodium par d'autres ligands bisdiimines tels que la 2,2'-bipyrimidine (bpm), la 2,3-bis(2-pyridyl)pyrazine (bppz), la 2,3-bis(2-pyridyl)quinoxaline (dpq) ou la 2,3-bis(2-pyridyl)benzoquinoxaline (dpb) (sch. 8) a un très faible effet sur l'activité catalytique de ces complexes qui tous

catalysent la réduction du  $CO_2$  en  $HCOO^-$ . A l'exception de  $[Rh(dpb)_2Br_2]^+$ , tous permettent d'atteindre un  $\eta > 50$  % en  $HCOO^-$ . Les complexes équivalents d'iridium ont des sélectivités moindres. Par exemple, un rendement faradique de 70 % en  $HCOO^-$  (-1,70 V vs Ag/AgCl) dans MeCN est obtenu avec le complexe  $[Rh(dpq)_2Br_2]^+$ , alors que dans les mêmes conditions, le rendement est de 30 % avec  $[Ir(dpq)_2Cl_2]^+$ .  $^{46}$ 

Schéma 8 : Représentation des ligands bisdiimines.

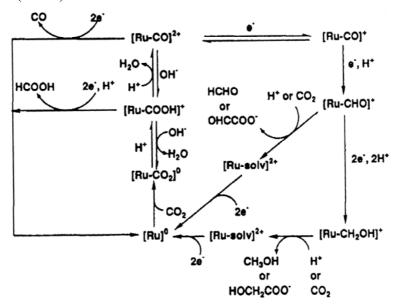
Les complexes  $[Pd(L)_2Cl_2]$  avec des ligands dérivés du pyrazole ou de la pyridine ont aussi été étudiés.<sup>47</sup> Le catalyseur donnant les meilleurs résultats est le complexe  $[Pd((4-méthyl)pyridine)_2Cl_2]$ ; les produits de réduction sont du HCOO<sup>-</sup> et du dihydrogène avec des rendements électriques respectifs de 20 % et 40 % (-1,10 V vs Ag/Ag<sup>+</sup>; MeCN/H<sub>2</sub>O (96/4)).

Des complexes du type  $[M^{II}(phen)]^{2+}$  (M = Co, Ni, Fe, Cu et phen = 1,10-phénanthroline) montrent une activité catalytique vis-à-vis de la réduction électrocatalytique du  $CO_2$  en milieu organique qui conduit à un mélange de CO et de  $HCOO^-$  ainsi qu'à des traces de méthane dues à la dégradation de l'électrolyte (perchlorate de tétrabutylammonium : TBAP).

Plusieurs autres complexes de cobalt(II), nickel(II), fer(II) ou chrome(II) avec 2,2':6',2"-terpyridine des oligopyridiniques tels que ligands 2,2':6',2'':6'',2'''-quaterpyridine (quaterpy) ont été testés en électrocatalyse de réduction du CO<sub>2</sub>. La plupart d'entre eux ont montré une activité catalytique. <sup>49-53</sup> Les EM obtenues avec les complexes dont le ligand est électropolymérisable montrent une activité plus importante que les complexes correspondants en solution. Par exemple, avec les films électropolymérisés à partir de [Co(vterpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (vterpy = 4'-vinyl-2,2':6',2''-terpy), HCOO est produit avec un rendement quasi-quantitatif dans la DMF à -1,20 V vs ECS. 49 Un fait remarquable de l'électrocatalyse avec ces matériaux polymère est que du formaldéhyde (HCOH) peut être obtenu avec un η de 40 % quand la catalyse est conduite à -1,10 V vs ECS. Ce produit résulte de la réduction à quatre électrons du CO<sub>2</sub>. Avec un film de poly-[Cr(vterpy)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>, le rendement en HCOH atteint 87 % au même potentiel.<sup>51</sup>

Comme nous venons de le voir, il n'est pas courant avec un catalyseur moléculaire de conduire à des produits de réduction du CO<sub>2</sub> résultant d'un échange de plus de deux électrons. Cependant, dans certaines conditions et avec certains complexes polypyridiniques, la formation de produits de réduction à quatre ou six électrons et de liaisons C-C est observée. Toutefois, le rendement catalytique et/ou la sélectivité vis-àvis de ces produits réduits reste généralement modeste.

Des électrolyses (-1,75 V vs Ag/Ag<sup>+</sup> à -20 °C; EtOH/H<sub>2</sub>O (8/2)) en présence de [Ru(terpy)(bpy)(CO)]<sup>2+</sup> conduisent à la formation de H(O)CCOOH et HOCH<sub>2</sub>COOH en plus de CO, HCOOH et MeOH.<sup>54,55</sup> Dans ces conditions, la réduction multiélectronique est attribuée à la stabilisation de la forme protonée et réduite [Ru(terpy)(bpy)(CHO)]<sup>+</sup>. La formation de HCHO (4 électrons) ou MeOH (6 électrons) a lieu via probablement l'intermédiaire [Ru(terpy)(bpy)(CH<sub>2</sub>OH)]<sup>+</sup>. La réaction concurrente de carboxylation de ces deux complexes conduit probablement à la formation de H(O)CCOOH et de HOCH<sub>2</sub>COOH (sch. 9).



**Schéma 9 :** Mécanisme de l'électroréduction du  $CO_2$  par  $[Ru(terpy)(bpy)(CO)]^{2+.55}$ 

Par ailleurs, Ishitani *et al.*<sup>56</sup> ont décrit la synthèse de complexes hydrure  $[Ru(terpy)(4,4'-X_2bpy)H]^+$  (X = H ou MeO). En présence de CO<sub>2</sub>, ces complexes hydrure conduisent au complexe formato  $[Ru(terpy)(bpy)(OCHO)]^+$  qui peut être un intermédiaire de la réduction du CO<sub>2</sub>.

La formation d'acétone a été observée dans le cas où la réduction électrochimique est catalysée par  $[Ru(bpy)(napy)_2(CO)_2]^{2+}$  (napy = 1,8-naphtyridine) ou  $[Ru(bpy)_2(qu)(CO)_2]^{2+}$  (qu = quinoline) dans un solvant organique en présence de Me<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub> qui n'est pas seulement un électrolyte mais aussi un agent de méthylation (éq. 11). <sup>57-60</sup> Le rendement électrique de la réaction peut atteindre 70 % à 100 °C.

$$2 \text{ CO}_2 + 4e^- + 2 \text{ Me}_4\text{N}^+ \rightarrow \text{MeC(O)Me} + \text{CO}_3^{2-} + 2 \text{ Me}_3\text{N}$$
 (11)

La formation sélective de l'acétone est attribuée à une métallacyclisation électroinduite qui supprime le clivage réducteur de la liaison Ru-CO (*sch. 10*).

$$(bpy)_2Ru C_{\geq 0}$$

**Schéma 10 :** Métallacyclisation électroinduite. <sup>59</sup>

Le même groupe a aussi montré que les complexes mono- ou binucléaires de ruthénium du type tris-bpy contenant des ligands 4,4'-bipyridine substitués par des benzimidazoles (*sch. 11*) catalysent la réduction du CO<sub>2</sub> en oxalate dans MeCN anhydre à -1,65 V et -1,55 V vs Ag/AgCl avec un rendement électrique de 70 %. En présence d'eau, HCOO est généré quasi-quantitativement.<sup>61</sup>

bpy substituées par des benzimidazoles H<sub>2</sub>bibzim

Schéma 11: Ligands benzimidazole. 61,62

Les complexes du type  $[Ru(X_2bpy)_2(H_2bibzim)]^{2+}$  (X = H, Me ou *t*-Bu et  $H_2bibzim$  = 1,1'-bibenzimidazole; *sch.* 11) ont aussi été utilisés comme électrocatalyseurs de la réduction de  $CO_2$ . L'efficacité de ces catalyseurs dépend du pH. En effet, lorsque les complexes sont utilisés sous leur forme protonée, l'électrocatalyse conduit à environ 2 % de CO et 10 % d'oxalate alors que si

l'électrocatalyse est réalisée avec la forme déprotonée [Ru(X<sub>2</sub>bpy)<sub>2</sub>(bibzim)], elle conduit à 2 % en CO et à 43 % d'oxalate.

Enfin, des électrodes de carbone modifiées avec des polymères fonctionnalisés par des complexes polypyridiniques contenant une dispersion de particules métalliques de rhodium(0) et de palladium(0) peuvent être utilisées comme électrocatalyseur de la réduction du  $CO_2$  dans MeCN. Le méthane est le produit majoritaire de la réduction ( $\eta > 18$  %). On peut noter que la répartition des produits de cette réduction rappelle celle du procédé *Fischer-Tropsch* (hydrogénation de CO) puisque des hydrocarbures avec 2, 3 et 4 carbones sont formés et ceci à température ambiante et pour des pressions en  $CO_2$  relativement faibles.

#### II. Les complexes métalliques polyazamacrocycliques

Les complexes macrocycliques les plus étudiés dans l'optique d'une application en catalyse d'électroréduction du CO<sub>2</sub> sont principalement élaborés à partir de ligands phtalocyanine, porphyrine et cyclam (*sch. 12*).<sup>65</sup>

Schéma 12: Ligands polyazamacrocycliques.

#### 1. Les complexes phtalocyanine

Plusieurs métallophtalocyanines (M-Pc) ont été décrites comme électrocatalyseurs de réduction du  $CO_2$  dans des électrolytes aqueux, surtout lorsqu'elles sont immobilisées à la surface d'une électrode<sup>65,66</sup> et ceci par différentes techniques. Co-Pc et, dans une moindre mesure, Ni-Pc apparaissent être les complexes phtalocyanine les plus actifs. Typiquement, une électrolyse à potentiel contrôlé (-1,00 V vs ECS, pH 5) avec de telles EM conduit majoritairement à la formation de CO ( $\eta$  = 60 %), l'autre produit étant du dihydrogène. Toutefois, il faut noter qu'une autre

étude<sup>68</sup> menée en parallèle et réalisée aussi en milieux aqueux indique que c'est HCOO qui est obtenu principalement.

Plus récemment, il a été montré<sup>69,70</sup> que la sélectivité de la réduction est améliorée quand Co-Pc est incorporé dans une membrane de polyvinylpyridine (ratio CO/H<sub>2</sub>  $\approx$  6 à pH 5). Cette activité catalytique a été attribuée à la nature de la membrane qui est coordinante et légèrement basique. Le microenvironnement des Co-Pc dû aux pyridines partiellement protonées semble jouer un rôle important. Le mécanisme de cette réduction semble impliquer un dérivé hydrure (sch. 13).

Des résultats intéressants ont été obtenus en utilisant les complexes métallophtalocyanine déposés sur des électrodes de carbone poreux dans des systèmes d'électrodes à diffusion de gaz. T1-75 Dans le cas de Co-Pc et Ni-Pc, CO est formé avec un rendement électrique proche de 100 %. Avec Sn-Pc, Pb-Pc et In-Pc, c'est HCOO qui est principalement formé, alors que Cu-Pc et Ti-Pc favorisent l'obtention de méthane. Les mécanismes de formation de CO et de HCOO proposés par les auteurs font intervenir deux intermédiaires distincts {CO-M-Pc} et {HCOOH-M-Pc} provenant de la réduction à deux électrons du complexe initial, respectivement pour la formation de CO et de HCOO. En ce qui concerne la formation du méthane, ils postulent que l'intermédiaire {CO-M-Pc} est de nouveau réduit à six électrons. D'autre part, des calculs théoriques montrent que cette sélectivité dépend de la nature des orbitales mises en jeu lors de la coordination du CO sur le complexe et dépend donc de la configuration électronique du métal.

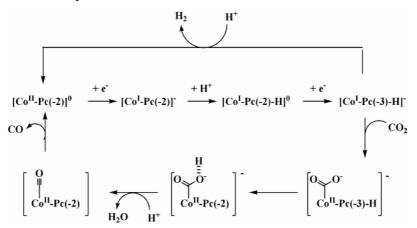


Schéma 13: Réactions électrochimiques des Co-Pc en milieu aqueux avec et sans CO<sub>2</sub>.

Plus récemment,  $^{77}$  il a été montré que la réduction simultanée de  $CO_2$  et  $NO_2$  pour donner de l'urée  $(NH_2)_2CO$  est possible, avec un rendement supérieur à 40 %, et

ceci avec un dispositif d'électrodes à diffusion de gaz avec le complexe Ni-Pc supporté comme catalyseur.

Des complexes « sandwichs » Pc et naphtalocyanine (*sch. 14*) avec des métaux non électroactifs adsorbés sur des supports de carbone activé ont montré leur efficacité comme catalyseurs de l'électroréduction du CO<sub>2</sub> dans des systèmes d'électrodes à diffusion de gaz. Par exemple, avec du lutétium (stœchiométrie métal/ligand (1/2)), la réduction conduit principalement à du CO (η = 80 %) ainsi qu'à de faibles quantités de HCOO<sup>-</sup>, MeCOOH et EtCOOH (-1,35 V *vs* ECS ; électrolyte aqueux). Le complexe naphtalocyanine avec deux équivalents de lithium donne lui aussi du CO dans les mêmes conditions et avec le même rendement électrique. Un mécanisme de catalyse a été proposé dans lequel l'étape clé est la coordination du CO<sub>2</sub> aux atomes d'azote externes du macrocycle.

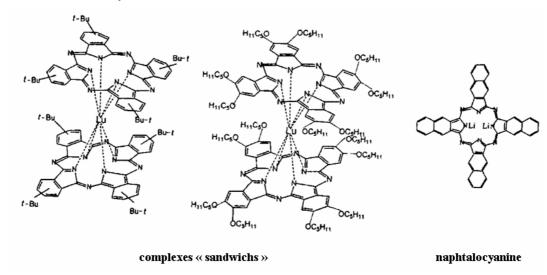


Schéma 14: Complexes « sandwichs » et naphtalocyanine. 78

Des électrodes modifiées par différents complexes tétraaminophtalocyanine avec différents métaux (M = Co, Ni, Fe) ont été utilisées comme électrocatalyseurs.<sup>79</sup> Cette étude a mis en évidence une variation de sélectivité HCOO<sup>-</sup>/HCHO en fonction du métal du complexe. En effet, pour M = Co, la réduction à -1,00 V vs Ag/AgCl conduit exclusivement à la formation de HCOO<sup>-</sup> alors que dans le cas où M = Ni, cette réduction conduit à la formation de HCOO<sup>-</sup> et de HCHO. Cette différence de réactivité semble venir du fait que dans le cas du cobalt, le centre métallique et le ligand réduit interviennent dans le mécanisme. A l'inverse, dans le cas du complexe de nickel, seul le ligand réduit intervient dans le mécanisme de réduction du CO<sub>2</sub>. Il est à noter que la

réduction, réalisée en présence du ligand seul, conduit exclusivement à la formation de dihydrogène.

#### 2. Les complexes porphyrine

Les études sur l'activité électrocatalytique des complexes métal-porphyrine (M-P) sont limitées. Parmi les quelques complexes porphyrines testés, les porphyrines de cobalt, immobilisées sur une électrode de carbone vitreux, se sont montrées efficaces vis-à-vis de la réduction du CO<sub>2</sub> en CO (η = 60% à -1,10 V vs ECS) en solution aqueuse. Le rendement électrique devient quantitatif quand la porphyrine est utilisée dans des électrodes à diffusion de gaz sous haute pression de CO<sub>2</sub>. L'espèce Co(0)-P est certainement l'espèce impliquée dans l'électrocatalyse puisque le courant catalytique apparaît au potentiel de réduction Co(I)-P/Co(0)-P. L'électrocatalyse réalisée dans un solvant non aqueux (dichlorométhane : CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) avec une porphyrine soluble de palladium(II) ou d'argent(II) produit principalement de l'oxalate mais la démétallation désactive rapidement le catalyseur. Dans ce cas, le processus catalytique dépend plus de la formation de la forme réduite du ligand macrocyclique que de la formation du palladium(I) ou d'argent(I).

Les porphyrines de fer peuvent aussi servir d'électrocatalyseurs dans la DMF *via* l'espèce électrogénérée formellement dans l'état d'oxydation Fe(0)-P. Le principal produit de l'électroréduction est le CO avec en plus du HCOO. A température ambiante, l'efficacité de la catalyse est faible et le catalyseur est rapidement détruit. Il a été montré que la diminution de la température, ou l'addition d'ion Mg<sup>2+</sup> ou d'acide faible de Brönsted entraîne l'amélioration de l'efficacité de la catalyse et la stabilité du catalyseur. <sup>86-89</sup> En effet, l'ion Mg<sup>2+</sup> permet une assistance électrophile et facilite ainsi la rupture de la liaison C-O du CO<sub>2</sub>. Les analyses cinétiques de la réduction suggèrent un mécanisme où la première étape de la catalyse par la porphyrine de Fe(0)-P est la formation d'un adduit Fe-CO<sub>2</sub> correspondant à l'addition oxydante de deux électrons convertissant le complexe Fe(0)-P en espèce Fe(II)-P-carbène.

#### 3. Les complexes cyclam

Il est connu depuis 1980 que les complexes polyazamacrocycliques de nickel(II) ou de cobalt(II) sont de bons candidats pour catalyser l'électroréduction de CO<sub>2</sub> en CO et ceci même dans un électrolyte aqueux. <sup>90</sup> La plupart des études ont été effectuées avec

le complexe [Ni(cyclam)]<sup>2+</sup>, qui est un catalyseur particulièrement efficace et sélectif pour la réduction électrochimique de CO<sub>2</sub> en CO sur des électrodes de mercure dans l'eau à -1,40 V *vs* ECS (pH 4). <sup>91-93</sup> Les principales caractéristiques de ces systèmes sont les suivantes :

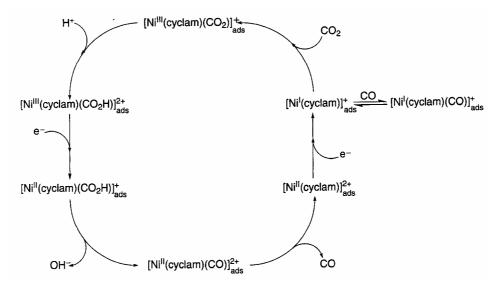
- le catalyseur est chimiquement très résistant et présente un plus grand nombre de cycles catalytiques,
- la formation du complexe carbonylé [Ni<sup>I</sup>(cyclam)(CO)]<sup>+</sup> lors de la réduction a été clairement démontrée. Elle résulte de la réduction à trois électrons de [Ni(cyclam)]<sup>2+</sup> et CO<sub>2</sub> (éq. 12),

$$[Ni^{II}(cyclam)]^{2+} + CO_2 + 3e^- + 2H^+ \rightarrow [Ni^{I}(cyclam)(CO)]^+ + H_2O$$
 (12)

- dans une solution de DMF contenant un peu d'eau, HCOO est le produit majoritaire ( $\eta = 75$  %) à la place du CO.

L'intermédiaire actif [Ni(cyclam)]<sup>+</sup>, espèce électrogénérée initialement, est adsorbé à la surface de l'électrode de mercure.<sup>93</sup> L'activité catalytique est inhibée en présence de CO qui est produit au cours de l'électrocatalyse, et ceci en raison de la formation d'un complexe insoluble [Ni<sup>0</sup>(cyclam)(CO)]<sup>0</sup> provenant de la réduction à deux électrons du complexe initial.

Une approche théorique (calculs *ab-initio*) a permis de confirmer un mécanisme pour cette catalyse (*sch. 15*). <sup>94</sup>



**Schéma 15 :** Mécanisme réactionnel proposé pour la réduction électrocatalytique du  $CO_2$  par le complexe  $[Ni(cyclam)]^{2+}$ .

Des modifications de la structure du ligand cyclam peuvent fondamentalement modifier l'efficacité de la catalyse en modifiant soit la capacité du métal à interagir avec le CO<sub>2</sub>, soit les propriétés d'adsorption du complexe. Par exemple, il a été montré que la substitution par des méthyles sur les azotes des cyclams augmentait l'adsorption du complexe de nickel(II) sur les électrodes de mercure et diminuait la stabilité de la forme réduite nickel(I). <sup>101</sup>

Des EM contenant des complexes de dérivés cyclam ont été préparées. L'approche utilisant un film de Nafion® sur une électrode de carbone montre que l'efficacité du système est beaucoup plus faible que celle observée quand le catalyseur est adsorbé sur mercure. Si les électrodes sont préparées suivant la technique de Langmuir-Blodgett à partir de complexes N-substitués par de longues chaînes alkyle à seize carbones, seuls les matériaux d'électrode pour lesquels il existe une orientation de la monocouche du catalyseur afin que celui-ci pointe son fragment actif [Ni(cyclam)]<sup>2+</sup> vers le substrat (CO<sub>2</sub> dissous) sont électrocatalytiquement actifs.<sup>102</sup>

#### 4. Autres complexes polyazamacrocycliques

D'autres complexes azamacrocycliques, tels que les bases de Schiff (*sch. 16*) ou les dérivés tétraazaannulène (*sch. 16*), ont été utilisés avec succès pour la réduction électrocatalytique sélective du CO<sub>2</sub> dans un solvant organique en présence d'une source de protons. <sup>103,104</sup> Le produit unique de cette réduction est l'oxalate.

Des complexes hexaazamacrocycle (*sch. 16*) avec différents métaux (M(II) = Ni, Co et Cu) ont été étudiés.<sup>105</sup> La réduction du CO<sub>2</sub> par ces complexes se fait *via* le métal M(I) mais la présence du ligand réduit est également nécessaire. La réduction du CO<sub>2</sub> avec le complexe de cobalt conduit principalement à la formation de CO (-1,4 V *vs* Ag/AgCl en milieu hydro-organique) avec un nombre de cycles catalytiques important (2000/h).

Le complexe trinucléaire de nickel(II) du ligand trismacrocyclique (*sch. 16*) a été étudié et l'espèce réduite nickel(I) correspondante montre une activité catalytique vis-à-vis de l'électroréduction du CO<sub>2</sub>. CO est produit quasi-quantitativement (MeCN/H<sub>2</sub>O (9/1); -1,60 V *vs* ECS. Cependant, l'activité catalytique est plus faible que celle obtenue avec l'analogue monométallique.

$$R_{2} = Me, H$$

$$R_{2} = H, CO2Et, COMe$$

$$R_{2} = H, CO2Et, COMe$$

$$R_{3} = Me + Go, Ni, Cu$$

$$R_{4} = Me, H$$

$$R_{5} = H, CO2Et, COMe$$

$$R_{6} = R_{1} = R_{1} + R_{2} = R_{1} + R_{2} = R_{2} + R_{3} = R_{4} + R_{5} = R_{5} +$$

**Schéma 16**: Les complexes avec des ligands hexaazamacrocycle.

#### III. Autres complexes

#### 1. Les complexes phosphine

Bien que de nombreux complexes avec des ligands phosphine soient très utilisés en catalyse organique homogène (e.g. hydrogénation, hydroformylation d'alcènes, ...), peu de complexes phosphine de métaux de transition ont été utilisés comme catalyseurs de l'électroréduction du CO<sub>2</sub>. Les complexes les plus étudiés sont du type [Pd<sup>II</sup>(triphosphine)(solvant)]<sup>2+</sup>. L'électroréduction catalytique du CO<sub>2</sub> en CO est généralement observée dans MeCN ou DMF en présence d'acide, <sup>107-114</sup> avec une grande sélectivité et un rendement élevé à une faible surtension (-1,10 V *vs* ECS). Cependant, le nombre de cycles catalytiques est assez faible, ceci en raison de la décomposition du catalyseur. Il a été suggéré que le mécanisme implique d'abord la réduction monoélectronique du complexe en [Pd<sup>I</sup>(triphosphine)(solvant)]<sup>+</sup> qui réagit avec CO<sub>2</sub>. Les deux étapes suivantes sont une protonation et un second transfert électronique. L'utilisation d'analogues de ce complexe solubles dans l'eau permet au processus électrocatalytique d'être réalisé dans des solutions aqueuses tamponnées. <sup>115</sup>

D'autres types de complexes avec des ligands phosphine et d'autres métaux de transition (rhodium, iridium, nickel, cuivre et cobalt) ont été utilisés pour l'électrocatalyse de la réduction du CO<sub>2</sub> en CO et/ou HCOO dans des conditions anhydres. 116-118

Simón-Manso *et al.*<sup>119</sup> ont montré qu'un complexe dinucléaire de nickel avec un ligand bis(diphényle)phosphine)amine produit principalement du CO dans un milieu organique. La faible quantité de HCOO détectée est due à la présence d'eau résiduelle dans le milieu. Ce complexe se transforme au cours de l'électroréduction en complexe carbonyle inactif vis-à-vis de l'électroréduction du CO<sub>2</sub>.

#### 2. Les clusters

Quelques clusters soufrés du fer ont été utilisés dans des solvants organiques anhydres et conduisent principalement à la formation de HCOO<sup>-</sup>. 120-122

Des résultats semblables ont été obtenus pour des clusters soufrés de rhodium, d'iridium et de cobalt, excepté quand  $LiBF_4$  est utilisé comme électrolyte ; dans ce cas la formation d'oxalate est observée.  $^{123,124}$ 

Un cluster µ<sub>3</sub>-oxoRu<sub>3</sub> construit sur un ligand tripode triazacyclononane (*sch. 17*) a été décrit récemment.<sup>125</sup> Il a été démontré que dans ce système complexé par le zinc, il existe un effet coopératif entre le complexe Zn-macrocycle et les clusters qui conduit à une activité catalytique vis-à-vis de l'électroréduction du CO<sub>2</sub>. Les études pour déterminer la nature et la quantité des produits formés sont en cours.

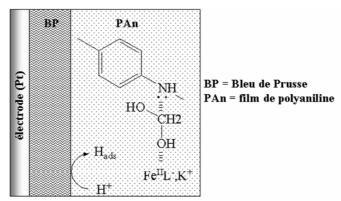
$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} \mathbf{R} & \mathbf{R} & \mathbf{R} \\ \mathbf{R} & \mathbf{R} \\ \mathbf{R} & \mathbf{R} \end{bmatrix}$$

Schéma 17 : Cluster  $\mu_3$ -oxoR $\mu_3$ .

#### 3. Divers

Des systèmes basés sur des EM avec une bicouche contenant un conducteur inorganique (film de bleu de Prusse: KFe<sub>2</sub>(CN)<sub>6</sub>) et un polymère conducteur (polyaniline) dopé ou non avec un complexe métallique (par exemple: 1,8-dihydroxynaphtalène-3,6-disulfonatoferrate) ont été décrits. Les électrolyses réalisées à -0,8 V vs ECS conduisent avec un rendement électrique de 30 % à un mélange d'alcools (MeOH et EtOH) et d'acides organiques (HCOOH, MeCOOH et MeCH(OH)COOH). Les auteurs pensent que le rôle du film de polyaniline et du

complexe métallique est d'activer le CO<sub>2</sub> par une interaction chimique avec le groupe amine de la polyaniline et le métal du complexe, alors que le bleu de Prusse permet de générer des atomes d'hydrogène adsorbés très réactifs (*sch. 18*). Le CO<sub>2</sub> activé est alors hydrogéné et converti en alcools et en acides organiques.



**Schéma 18:** Schéma simplifié du principe réactionnel d'une EM avec du bleu de Prusse et de la polyaniline. <sup>127</sup>

# Conclusion de la partie 1

A partir de cette revue bibliographique, quelques conclusions générales peuvent être énoncées :

La majorité des électrocatalyses conduisent principalement à des produits de réduction à deux électrons, CO et HCOO<sup>-</sup>. Pour être efficace, le catalyseur moléculaire utilisé doit être capable de posséder un site vacant afin de coordiner le CO<sub>2</sub> durant le cycle catalytique. Dans la plupart des cas, ce site vacant est obtenu par le départ d'un ligand induit par la réduction du catalyseur (catalyse de sphère interne). La réduction monoélectronique du CO<sub>2</sub> (catalyse de sphère externe) conduisant à l'oxalate n'est observée, généralement, qu'en milieu anhydre.

En milieu hydro-organique ou aqueux, la réduction des protons entre en concurrence avec la réduction du CO<sub>2</sub>. Cependant, la présence de protons est nécessaire pour former des liaisons C-H et ainsi obtenir des hydrocarbures, produits de réduction à plus de deux électrons. Ces deux processus sont difficiles à concilier, ce qui explique la difficulté de réaliser la réduction du CO<sub>2</sub> à plus de deux électrons en milieu hydro-organique ou aqueux.

Les produits de la réduction du CO<sub>2</sub> résultants d'une réduction supérieure à deux électrons ne sont obtenus que dans quelques cas. Pour le complexe [Ru(terpy)(bpy)CO]<sup>2+</sup>, les bas degrés d'oxydation de ce complexe sont stabilisés en raison des propriétés « réservoirs d'électrons » des ligands bpy et terpy.

Par ailleurs, il a été montré que l'immobilisation des catalyseurs à la surface des électrodes permet d'améliorer l'efficacité et la stabilité du catalyseur.

Compte tenu de ces conclusions et de l'objectif fixé de réduire le CO<sub>2</sub> à plus de deux électrons, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et aux études physicochimiques de catalyseurs bifonctionnels, en associant dans une même structure un catalyseur de réduction des protons à un catalyseur de réduction du CO<sub>2</sub>. Nous avons exploré deux stratégies différentes :

- une approche dite « moléculaire » (*Cf. partie 2*) qui consiste à associer au sein d'une même molécule superstructurée un complexe de rhénium du type  $[Re(\mathbf{L})(CO)_3Cl]$  ( $\mathbf{L} = ligands$  bisdiimine) et un complexe d'iridium ou de rhodium du type  $[M(\mathbf{L})(Cp^*)Cl]^+$  (M = Ir, Rh).

- une approche dite « inorganique » (*Cf. partie 3*) qui consiste à associer au sein d'un film de ppyr un complexe de ruthénium monomère du type  $[Ru(\mathbf{L})(CO)_2(MeCN)_2]^{2+}$  ou un dimère du type  $[Ru(\mathbf{L})(CO)_2(MeCN)]_2^{2+}$  ( $\mathbf{L}$  = ligands bpy et bpy substituées par des chaînes alkyl-pyr) à des nanoparticules métalliques (Rh, Cu, Ni, Ru).

#### Références bibliographiques de la partie 1

- [1] Arawaka, H.; Aresta, M.; Armor, J. N.; Barteau, M. A.; Beckmn, E. J.; Bell, A. T.; Bercaw, J. E.; Creutz, C.; Dinjus, E.; Dixon, D. A.; Domen, K.; Du Bors, D. L.; Eckert, J.; Fujita, E.; Gibson, D. H.; Goddard, W. A.; Goodman, D. W.; Keller, J.; Kbas, G. J.; Kung, H. H.; Lyons, J. E.; Manzer, I. E.; Marks, T. J.; Morokumar, K.; Nicholas, K. M.; Periana, R.; Que, L.; Rostrup-Nielson, J.; Sachtler, W. M. H.; Schmidt, L. D.; Sen, A.; Somorjai, G. A.; Stair, P. C.; Stults, B. R. Chem. Rev. 2001, 101, 953.
- [2] Olah, G. A. Angew. Chem., Int. Ed. 2005, 44, 2636.
- [3] Deronzier, A.; Moutet, J.-C. *Electrochemical reactions catalyzed by transition metal complexes* dans *Comprehensive Coordination Chemistry II*; Ed.: Ward, M. D.; Elsevier Amsterdam, **2004**, *9*, 471.
- [4] Abe, T.; Kaneko, M. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1441.
- [5] Jessop, P. G.; Joó, F.; Tai, C.-C. Coord. Chem. Rev. 2004, 248, 2425.
- [6] Augustynski, J.; Kedzierzawski, P.; Jermann, B. Advances in Chemical Conversions for Mitigating Carbon Dioxide dans Studies in Surface Science and Catalysis; Ed.: Inui, T.; Anpo, M.; Izui, K.; Yanagida, S.; Yamaguchi, T.; Elsevier Amsterdam, 1998, 114, 107.
- [7] Collin, J.-P.; Sauvage, J.-P. Coord. Chem. Rev. 1989, 93, 245.
- [8] Hawecker, J.; Lehn, J.-M.; Ziessel, R. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1984, 328.
- [9] Hawecker, J.; Lehn, J.-M.; Ziessel, R. Helv. Chim. Acta. 1986, 69, 1990.
- [10] Sullivan, B. P.; Bolinger, C. M.; Conrad, D.; Vining, W. J.; Meyer, T. J. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1985, 1414.
- [11] Calzaferri, G.; Hädener, K.; Li, J. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1992, 64, 259.
- [12] Christensen, P.; Hamnett, A.; Muir, A. V. G.; Timney, J. A. *J. Chem. Soc.*, *Dalton Trans.* 1992, 1455.

- [13] Stor, G. J.; Hartl, F.; van Outersterp, J. W. M.; Stufkens, D. J. *Organometallics* 1995, *14*, 1115.
- [14] Lee, Y. F.; Kirchhoff, J. R.; Berger, R. M.; Gosztola, D. J. Chem. Soc., Dalton *Trans.* 1995, 3677.
- [15] Scheiring, T.; Klein, A.; Kaim, W. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1997, 2, 2569.
- [16] Wong, K.-Y.; Chung, W.-H.; Lau, C.-P. J. Electroanal. Chem. 1998, 453, 161.
- [17] Johnson, F. P. A.; George, M. W.; Hartl, F.; James, J. J. *Organometallics* 1996, 15, 3374.
- [18] Gibson, D. H.; Yin, X. J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 11200.
- [19] Gibson, D. H.; Yin, X.; He, H.; Mashuta, M. S. Organometallics 2003, 22, 337.
- [20] O'Toole, T. R.; Margerum, L. D.; Westmoreland, T. D.; Vining, W. J.; Murray, R. W.; Meyer, T. J. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1985, 1416.
- [21] Cosnier, S.; Deronzier, A.; Moutet, J.-C. J. Electroanal. Chem. 1986, 207, 315.
- [22] Cosnier, S.; Deronzier, A.; Moutet, J.-C. J. Mol. Catal. 1988, 45, 381.
- [23] Cosnier, S.; Deronzier, A.; Moutet, J.-C. New J. Chem. 1990, 14, 831.
- [24] Yoshida, T.; Tsutsumida, K.; Teratani, S.; Yasufuku, K.; Kaneko, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1993, 631.
- [25] Caix, C.; Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A. J. Electroanal. Chem. 1997, 434, 163.
- [26] Ziessel, R. J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 118.
- [27] Watson, K. J.; Ziessel, R. *Inorg. Chim. Acta.* 1992, 197, 125.
- [28] Caix, C.; Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A.; Ziessel, R. *J. Electroanal. Chem.* 1993, *362*, 301.
- [29] Ishida, H.; Tanaka, K.; Tanaka, T. Chem. Lett. 1985, 405.
- [30] Ishida, H.; Tanaka, K.; Tanaka, T. Organometallics 1987, 6, 181.
- [31] Ishida, H.; Tanaka, H.; Tanaka, K.; Tanaka, T. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1987, 131.

- [32] Ishida, H.; Fujiki, K.; Ohba, T.; Ohkuba, K.; Tanaka, K.; Terada, T.; Tanaka, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1990, 2155.
- [33] Chardon-Noblat, S.; Collomb-Dunand-Sauthier, M.-N.; Deronzier, A.; Ziessel, R.; Zsoldos, D. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 4410.
- [34] Collomb-Dunand-Sauthier, M.-N.; Deronzier, A.; Ziessel, R. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994, 189.
- [35] Pugh, J. R.; Bruce, M. R.; Sullivan, B. P.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* 1991, 30, 86.
- [36] Collomb-Dunand-Sauthier, M.-N.; Deronzier, A.; Ziessel, R. *Inorg. Chem.* 1994, 33, 2961.
- [37] Chardon-Noblat, S.; Cripps, G. H.; Deronzier, A.; Field, J. S.; Gouws, S.; Haines, R. J.; Southway, F. *Organometallics* **2001**, *20*, 1668.
- [38] Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A.; Zsoldos, D.; Ziessel, R.; Haukka, M.; Pakkanen, T.; Venäläinen, T. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* 1996, 2581.
- [39] Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A.; Ziessel, R. Collect. Czech. Chem. Commun. 2001, 66, 207.
- [40] Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A.; Ziessel, R.; Zsoldos, D. J. Electroanal. Chem. 1998, 444, 253.
- [41] Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A.; Hartl, F.; van Slageren, J.; Mahabiersing, T. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2001, 66, 613.
- [42] Bruce, M. R. M.; Megehee, E.; Sullivan, B. P.; Thorp, H. H.; O'Toole, T. R.; Downard, A.; Meyer, T. J. *Organometallics* 1988, 7, 238.
- [43] Bruce, M. R. M.; Megehee, E.; Sullivan, B. P.; Thorp, H. H.; O'Toole, T. R.; Downard, A.; Pugh, J. R.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* 1992, *31*, 4864.
- [44] Bolinger, C. M.; Sullivan, B. P.; Conrad, D.; Gilbert, J. A.; Story, N.; Meyer, T. J. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1985, 796.
- [45] Bolinger, C. M.; Story, N.; Sullivan, B. P.; Meyer, T. J. *Inorg. Chem.* 1988, 27, 796.
- [46] Rasmussen, S. C.; Richter, M. M.; Yi, E.; Place, H.; Brewer, K. J. *Inorg. Chem.*1990, 29, 3926.

- [47] Mostafa Hossain, A. G. M.; Nagaoka, T.; Ogura, K. *Electrochim. Acta* 1990, 41, 2773.
- [48] Comeau Simpson, T.; Durand, R. R. Jr. Electrochim. Acta 1988, 33, 581.
- [49] Arana, C.; Yan, S.; Keshavarz-K, M.; Potts, K. T.; Abruña, H. D. *Inorg. Chem.* 1992, *31*, 3680.
- [50] Hurrell, H. C.; Mogstad, A.-L.; Usifer, D. A.; Potts, K. T.; Abruña, H. D. *Inorg. Chem.* 1989, 28, 1080.
- [51] Ramos Sende, J. A.; Arana, C.; Hernandez, L.; Potts, K. T.; Keshavarz-K, M.; Abruña, H. D. *Inorg. Chem.* 1995, *34*, 3339.
- [52] Paul, P.; Tyagi, B.; Bilakhiya, A. K.; Bhadbhade, M. M.; Suresh, E.; Ramachandraiah, G. *Inorg. Chem.* 1998, *37*, 5733.
- [53] Lam, K.-M.; Wong, K.-Y.; Yang, S.-M.; Che, C.-M. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1995, 1103.
- [54] Nagao, H.; Mizuwaka, T.; Tanaka, K. Chem. Lett. 1993, 955.
- [55] Nagao, H.; Mizuwaka, T.; Tanaka, K. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3415.
- [56] Konno, H.; Kobayashi, A.; Sakamoto, K.; Fagalde, F.; Katz, N. E.; Saitoh, H.; Ishitani, O. K. *Inorg. Chim. Acta* 2000, 299, 155.
- [57] Nakajima, H.; Mizuwaka, T.; Nagao, H.; Tanaka, K. Chem. Lett. 1995, 251.
- [58] Nakajima, H.; Kushi, Y.; Nagao, H.; Tanaka, K. *Organometallics* 1995, 14, 5093.
- [59] Mizuwaka, T.; Tsuge, K.; Nakajima, H.; Tanaka, K. Angew. Chem., Int. Ed. 1999, 38, 362.
- [60] Tanaka, K.; Mizuwaka, T. Appl. Organomet. Chem. 2000, 14, 863.
- [61] Ali, Md. M.; Sato, H.; Mizuwaka, T.; Tsuge, K.; Haga, M.-A.; Tanaka, K. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1998, 249.
- [62] Rau, S.; Ruben, M.; Büttner, T.; Temme, C.; Dautz, S.; Görls, H.; Rudolph, M.; Walther, D.; Brodkorb, A.; Duati, M.; O'Connor, C.; Vos, J. G. *J. Chem. Soc.*, *Dalton Trans.* 2000, 3649.
- [63] O'Toole, T. R.; Meyer, T. J.; Sullivan, B. P. Chem. Mater. 1989, 1, 574.

- [64] Bakir, M.; Sullivan, B. P.; MacKay, S. G.; Linton, R. W.; Meyer, T. J. *Chem. Mater.* 1996, 8, 2461.
- [65] Costamagna, J.; Ferraudi, G.; Canales, J.; Vargas, J. Coord. Chem. Rev. 1996, 148, 221.
- [66] Vasudevan, P.; Phougat, N.; Shukla, A. K. Appl. Organomet. Chem. 1996, 10, 591.
- [67] Lieber, C. M.; Lewis, N. S. J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 5033.
- [68] Kapusta, S.; Hackerman, N. J. Electrochem. Soc. 1984, 131, 1511.
- [69] Yoshida, T.; Kamato, K.; Tsukamoto, M.; IIdia, T.; Schlettwein, D.; Wöhrle, D.; Kaneko, M. *J. Electroanal. Chem.* 1995, 385, 209.
- [70] Abe, T.; Yoshida, T.; Tokita, S.; Taguchi, F.; Imayadia, H.; D.; Kaneko, M. *J. Electroanal. Chem.* 1996, 412, 125.
- [71] Mahmood, M. N.; Masheder, D.; Harty, C. J. J. Appl. Electrochem. 1987, 17, 1223.
- [72] Masheder, D.; Williams, K. P. J. J. Raman Spectrosc. 1987, 18, 391.
- [73] Christensen, P. A.; Hamnett, A.; Muir, A. V. G. *J. Electroanal. Chem.* **1988**, 241, 361.
- [74] Savinova, E. R.; Yashnik, S. A.; Savinov, E. N.; Parmon, V. N. React. Kinet. *Catal. Lett.* 1992, 46, 249.
- [75] Furuya, N.; Matsui, K. J. Electroanal. Chem. 1989, 271, 181.
- [76] Furuya, N.; Koide, S. *Electrochim. Acta* **1991**, *36*, 1309.
- [77] Shibata, M.; Furuya, N. J. Electroanal. Chem. 2001, 507, 177.
- [78] Magdesieva, T. V.; Butin, K. P.; Yamamoto, T.; Tryk, D. A.; Fujishima, A. J. Electrochem. Soc. 2003, 150, E608.
- [79] Isaacs, M.; Armijo, F.; Ramirez, G.; Trollund, E.; Biaggio, S. R.; Costamagna, J.; Aguirre, M. J. J. Mol. Catal. A: Chem. 2005, 229, 249.
- [80] Atoguchi, T.; Aramata, A.; Kazusaka, A.; Enyo, M. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1991, 156.
- [81] Tanaka, H.; Aramata, A. J. Electroanal. Chem. 1997, 437, 29.

- [82] Aga, H.; Aramata, A.; Hisaeda, Y. J. Electroanal. Chem. 1997, 437, 111.
- [83] Sonoyama, N.; Kirii, M.; Sakata, T. Electrochem. Commun. 1999, 1, 213.
- [84] Behar, D.; Dhanasekaran, T.; Neta, P.; Hosten, C. M.; Ejeh, D.; Hambright, P.; Fujita, E. *J. Phys. Chem. A* 1998, *102*, 2870.
- [85] Becker, J. Y.; Vainas, B.; Eger-Levin, R.; Kaufman-Orenstein, L. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1985, 1471.
- [86] Hammouche, M.; Lexa, D.; Momenteau, M.; Savéant, J.-M. J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 8455.
- [87] Bughun, I.; Lexa, D.; Savéant, J.-M. J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 5015.
- [88] Bughun, I.; Lexa, D.; Savéant, J.-M. J. Am. Chem. Soc. 1996, 118, 1769.
- [89] Bughun, I.; Lexa, D.; Savéant, J.-M. J. Phys. Chem. 1996, 100, 19981.
- [90] Fisher, B.; Eisenberg, R. J. Am. Chem. Soc. 1980, 102, 7361.
- [91] Collin, J.-P.; Jouaiti, A.; Sauvage, J.-P. *Inorg. Chem.* 1988, 27, 1986.
- [92] Beley, M.; Collin, J.-P.; Ruppert, R.; Sauvage, J.-P. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984, 1315.
- [93] Beley, M.; Collin, J.-P.; Ruppert, R.; Sauvage, J.-P. *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 7461.
- [94] Sakaki, S. J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 2055.
- [95] Shionoya, M.; Kimura, E.; Iltaka, Y. J. Am. Chem. Soc. 1990, 112, 9237.
- [96] Smith, C. I.; Crayston, J. A.; Hay, R. W. J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1993, 3267.
- [97] Abbà, F.; De Santis, G.; Fabrizzi, L.; Licchelli, M.; Manotti Lanfredi, A. M.; Pallavicini, P.; Poggi, A.; Ugozzoli, F. *Inorg. Chem.* 1994, *33*, 1366.
- [98] Fujita, E.; Haff, J.; Sanzenbacher, R.; Elias, H. *Inorg. Chem.* 1994, 33, 4627.
- [99] Hay, R. W.; Kinsman, B.; Smith, C. I. *Polyhedron* 1995, 14, 1245.
- [100] Hay, R. W.; Crayston, J. A.; Cromie, T. J.; Lightfoot, P.; de Alwis, D. C. L. *Polyhedron* 1997, 16, 3557.

- [101] Bujno, K.; Bilewicz, R.; Siegfried, L.; Kaden, T. A. *J. Electroanal. Chem.* 1998, 445, 47.
- [102] Jarzębińska, A.; Rowiński, P.; Zawisza, I.; Bilewicz, R.; Siegfried, L.; Kaden, T. A. Anal. Chim. Acta 1999, 396, 1.
- [103] Rudolph, M.; Dautz, S.; Jäger, E.-G. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 10821.
- [104] de Alwis, C.; Crayston, J. A.; Cromie, T.; Eisenblätter, T.; Hay, R. W.; Lampeka, Y. D.; Tsymbal, L. V. *Electrochim. Acta* 2000, 45, 2061.
- [105] Isaacs, M.; Canales, J. C.; Aguirre, M. J.; Estiú, G.; Caruso, F.; Ferraudi, G.; Costamagna, J. *Inorg. Chim. Acta* 2002, *339*, 224.
- [106] Lee, E. Y.; Hong, D.; Park, H. W.; Suh, M. P. Eur. J. Inorg. Chem. 2003, 3242.
- [107] DuBois, D. L.; Miedener, A. J. Am. Chem. Soc. 1987, 109, 3242.
- [108] DuBois, D. L.; Miedener, A.; Haltiwanger, R. C. J. Am. Chem. Soc. 1991, 113, 8753.
- [109] Miedener, A.; Curtis, C. J.; Barkley, R. M.; DuBois, D. L. *Inorg. Chem.* 1994, 33, 5482.
- [110] Bernatis, P. R.; Miedener, A.; Haltiwanger, R. C.; DuBois, D. L. Organometallics 1994, 13, 4835.
- [111] Steffey, B. D.; Miedener, A.; Maciejewski-Farmer, M. L.; Bernatis, P. R.; Herring, A. M.; Allured, V. S.; Carperos, V.; DuBois, D. L. *Organometallics* 1994, 13, 4844.
- [112] Steffey, B. D.; Curtis, C. J.; DuBois, D. L. Organometallics 1995, 14, 4937.
- [113] Wander, S. A.; Miedener, A.; Noll, B. C.; Barkley, R. M.; DuBois, D. L. *Organometallics* 1996, *15*, 3360.
- [114] Miedener, A.; Noll, B. C.; Barkley, R. M.; DuBois, D. L. *Organometallics* 1997, *16*, 5779.
- [115] Herring, A. M.; Steffey, B. D.; Miedener, A.; Wander, S. A.; DuBois, D. L. *Inorg. Chem.* 1995, 34, 1100.
- [116] Slater, S.; Wagenknecht, J. H. J. Am. Chem. Soc. 1984, 106, 5367.
- [117] Haines, R. J.; Wittrig, R. E.; Kubiak, C. P. *Inorg. Chem.* 1994, 33, 4723.

- [118] Mostafa Hossain, A. G. M.; Nagaoka, T.; Ogura, K. *Electrochim. Acta* 1997, 42, 2577.
- [119] Simón-Manso, E.; Kubiak, C. P. Organometallics 2005, 24, 96.
- [120] Tezuka, M.; Yajima, T.; Tsuchiya, A.; Matsumoto, Y.; Uchida, Y.; Hidai, M., *J. Am. Chem. Soc.* 1982, *104*, 6834.
- [121] Nakazawa, M.; Mizobe, Y.; Matsumoto, Y.; Uchida, Y.; Tezuka, M.; Hidai, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn* 1986, 59, 809.
- [122] Tomohiro, T.; Uoto, K.; Okuno, H. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1990, 194.
- [123] Kushi, Y.; Nagao, H.; Nishioka, T.; Isobe, K.; Tanaka, K. *Chem. Lett.* 1994, 2175.
- [124] Kushi, Y.; Nagao, H.; Nishioka, T.; Isobe, K.; Tanaka, K. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1995, 1223.
- [125] Breedlove, B, K.; Takayama, D.; Ito, T., Chem. Lett. 2004, 33, 1624.
- [126] Ogura, K.; Nakayama, M.; Kusumoto, C. J. Electrochem. Soc. 1996, 143, 3606.
- [127] Ogura, K.; Endo, N.; Nakayama, M. J. Electrochem. Soc. 1998, 145, 3801.
- [128] Ogura, K.; Endo, N. J. Electrochem. Soc. 1999, 146, 3736.
- [129] Amatore, C.; Savéant, J.-M. J. Am. Chem. Soc. 1981, 103, 5021.

# Partie 2

Elaboration et études physicochimiques de nouveaux catalyseurs moléculaires pour l'électroréduction du CO<sub>2</sub>

Approche « moléculaire »

Nous avons vu précédemment dans la partie 1, que la production d'alcools et d'hydrocarbures à partir du  $CO_2$  nécessitait un catalyseur capable de transférer plus de deux électrons. *A priori*, des systèmes contenant deux fonctions catalytiques seraient intéressants pour réaliser ce type de transformation. Dans ce cadre, nous nous sommes intéressés à des catalyseurs moléculaires possédant deux sites catalytiques distincts (complexes hétérobimétalliques) : un site capable de réduire électrochimiquement ou chimiquement le  $CO_2$  en CO tel que  $[Re(L)(CO)_3Cl]$  (L = ligand diimine) et un site capable de réduire les protons et/ou de transférer des hydrures tel que  $[M(L)(Cp^*)Cl]^+$  (M = Ir, Rh). C'est pourquoi, notre objectif est de développer de nouveaux complexes hétérobimétalliques du type  $[Cl(CO)_3Re(L)M(Cp^*)Cl]^+$  (M = Ir, Rh; L = ligand bisdiimine).

Dans cette partie, après quelques rappels bibliographiques, nous décrirons la synthèse, les propriétés électrochimiques et physico-chimiques de nouveaux complexes hétérobimétalliques ainsi que les complexes monométalliques et homobimétalliques correspondants. Nous discuterons aussi des interactions intermoléculaires des complexes mononucléaires dans de simples mélanges ainsi que des interactions intramoléculaires entre les centres métalliques au sein des complexes homo- et hétérobimétalliques.

Par la suite, nous présenterons l'activité électrocatalytique de ces complexes visà-vis de la réduction du CO<sub>2</sub>. Nous verrons finalement que l'immobilisation de ces complexes à la surface d'une électrode conductrice (EM) est possible par électropolymérisation de pyr fonctionnalisé par ces complexes, et que ces EM sont actives vis-à-vis de la réduction électrocatalytique du CO<sub>2</sub>.

# Chapitre 1. Rappels bibliographiques

## I. Les complexes hétérobimétalliques

De nombreuses recherches sont réalisées afin de développer des catalyseurs plus efficaces et plus sélectifs, en particulier dans le domaine de la chimie de synthèse. Parmi les systèmes étudiés, les enzymes sont sans doute les catalyseurs les plus sélectifs. L'amélioration des techniques spectroscopiques a permis d'élucider les structures des sites actifs de beaucoup d'enzymes qui comprennent souvent deux centres

métalliques agissant en synergie. Historiquement, ce terme « synergie » (association de plusieurs organes pour l'accomplissement d'une fonction) a été employé l'une des premières fois par Dombek en 1985.<sup>2</sup> Dans cette publication, il a été montré que l'ajout du complexe [Rh(CO)<sub>2</sub>I<sub>2</sub>]<sup>-</sup> à un complexe [Ru(CO)<sub>4</sub>I<sub>2</sub>], connu pour ses propriétés d'hydrogénation de CO en MeOH, éthylène glycol, éthanol, etc... permet d'orienter l'hydrogénation de CO vers la formation d'éthylène glycol. Cette réactivité résulte d'une coopération intermoléculaire.

Mais ce type d'effet synergique a été plus étudié dans le cas où les catalyseurs se trouvent dans le même édifice supermoléculaire (coopération intramoléculaire), soit sous forme de complexes homobimétalliques, soit sous forme de complexes hétérobimétalliques. Par exemple, les propriétés catalytiques de ces complexes hétérobimétalliques ont été évaluées pour différentes applications : la réaction de Michael, la catalyse d'hydroformylation, l'hydrogénation d'oléfines, l'hydrogénation du diphénylacétylène, l'oxydation de type Oppenauer ... Dans tous les cas, ces complexes montrent une meilleure activité catalytique que les complexes monométalliques correspondants pris séparément, et ceci, en raison de la coopération des deux activités catalytiques spécifiques de chaque centre métallique.

# II. Electrocatalyse de la réduction des protons par les complexes $[M(L)(Cp^*)X]^+$ (M = Ir, Rh; L = ligand diimine)

1. 
$$[Ir(L)(Cp^*)X]^+(X = CI ou H)$$

Les premiers complexes du type  $[Ir(\mathbf{L})(Cp^*)Cl]^+$  ( $\mathbf{L} = bpy$ , phen) ont été synthétisés et caractérisés par Ziessel *et al.*. <sup>10</sup> La réduction chimique de  $[Ir(\mathbf{L})(Cp^*)Cl]^+$  par le cyanoborohydrure de sodium conduit au complexe hydrure <sup>11</sup> correspondant  $[Ir(\mathbf{L})(Cp^*)H]^+$  qui peut aussi être synthétisé quantitativement par réduction électrochimique en présence de protons (*éq. 1-3*). <sup>12,13</sup>

$$[Ir^{III}(\mathbf{L})(Cp^*)Cl]^+ + 2e^- \rightarrow [Ir^I(\mathbf{L})(Cp^*)Cl]^-$$
 (1)

$$[\operatorname{Ir}^{I}(\mathbf{L})(\operatorname{Cp*})\operatorname{Cl}]^{-} \to [\operatorname{Ir}^{I}(\mathbf{L})(\operatorname{Cp*})]^{0} + \operatorname{Cl}^{-}$$
(2)

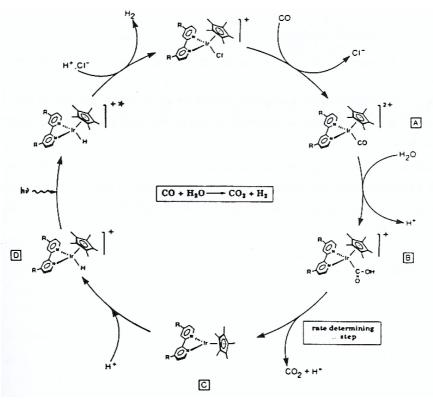
$$[Ir^{I}(L)(Cp^{*})]^{0} + H^{+} \rightarrow [Ir^{III}(L)(Cp^{*})H]^{+}$$
 (3)

La première application de ces complexes chlorure et hydrure d'iridium a été relative à la réaction de déplacement du gaz à l'eau photoassistée (WGS, Water Gas

Shift;  $\acute{eq}$ . 4)<sup>14-16</sup> en milieu homogène et dans des conditions douces (25 °C, 1 atm. CO, lumière visible, pH 7).

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 \tag{4}$$

Le pH joue un rôle important pour cette activation de CO car la formation du CO<sub>2</sub> est accélérée en milieu basique alors que celle du dihydrogène est favorisée en milieu acide (*sch. 1*).



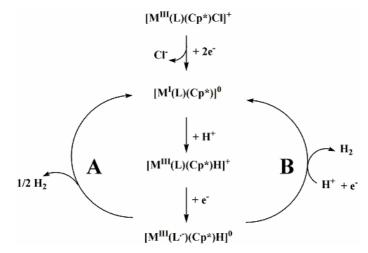
**Schéma 1 :** Mécanisme réactionnel proposé pour WGS photoassistée par les complexes d'iridium(III). <sup>16</sup>

Ces complexes ont aussi une activité catalytique vis-à-vis de l'oxydation photochimique de  $HCOO^{-}$  (éq. 5). Dans ce cas, l'intermédiaire réactionnel postulé est un complexe formato du type  $[Ir(L)(Cp^*)(OCOH)]^+$ .

$$HCOOH \rightarrow CO_2 + H_2$$
 (5)

Enfin, ces complexes ont été décrits comme des espèces catalytiques pour la réduction des protons ( $sch.\ 2$ ). <sup>18-20</sup> Dans ces systèmes, le complexe hydrure monoréduit, obtenu par réduction du complexe chlorure (éq. 1-3), peut évoluer soit spontanément vers le complexe décoordiné  $[Ir^I(L)(Cp^*)]^0$  (sch.2A), soit conduire au même complexe

décoordiné par oxydation et protonation (*sch.2B*). Les deux voies conduisent à la production de dihydrogène.



**Schéma 2:** Cycle catalytique de l'électroréduction des protons par  $[M(L)(Cp^*)Cl]^+$ (M = Ir, Rh; L = ligand diimine).

#### 2. $[Rh(L)(Cp^*)X]^+(X = Cl ou H)$

La synthèse des complexes  $[Rh(L)(Cp^*)Cl]^+$  (L = bpy, phen) a été publiée par Kölle *et al.*<sup>21</sup> et la structure par diffraction des rayons X du complexe  $[Rh(phen)(Cp^*)(Cl)]^+$  a été résolue.<sup>10</sup>

Les premières études des propriétés électrochimiques de  $[Rh(L)(Cp^*)X]^{n^+}$  ( $X = Cl^-(n = 0)$ ;  $OH^-(n = 1)$  et  $H_2O(n = 2)$ ) réalisées par Kölle *et al.*<sup>22</sup> en milieu organique aprotique et en milieux aqueux alcalin ( $KH_2PO_4$ ) ont permis de montrer que la réduction biélectronique du complexe était irréversible et associée à une réaction chimique de décoordination des ligands chlorure. Les différentes études ont par ailleurs montré que les complexes réduits par voie électrochimique pouvaient conduire à la formation des complexes hydrure correspondants  $[Rh(L)(Cp^*)H]^+$ .

Ces complexes de rhodium(III) ont été utilisés pour régénérer du NAD(P)H par réduction de NAD(P)<sup>+</sup>,<sup>23,24</sup> co-enzyme qui est impliqué dans de nombreuses catalyses enzymatiques. Cette régénération indirecte présente de nombreux avantages, en particulier elle ne dépend pas de la concentration en NAD(P)<sup>+</sup>, et surtout NAD(P)<sup>+</sup> n'est pas dénaturée.

L'étude cinétique de cette réaction de régénération du NAD(P)H a permis aux auteurs de proposer un mécanisme de formation du complexe hydrure.<sup>25</sup> Le mécanisme suggéré (éq. 6-8) implique, durant l'étape initiale, la formation d'un complexe formato

(éq. 6), l'étape suivante étant la formation du complexe hydrure de rhodium(III) par libération de CO<sub>2</sub> (éq. 7). L'espèce hydrure formée réagit alors rapidement avec le coenzyme, régénérant le complexe de rhodium(III) de départ (éq. 8).

$$[Rh^{III}(bpy)(Cp^*)(H_2O)]^{2+} + HCO_2^- \leftrightarrows$$
  
 $[Rh^{III}(bpy)(Cp^*)(OCHO)]^+ + H_2O \quad (6)$ 

$$[Rh^{III}(bpy)(Cp*)(OCHO)]^{+} \rightarrow [Rh^{III}(bpy)(Cp*)H]^{+} + CO_{2}$$
 (7)

$$[Rh^{III}(bpy)(Cp^*)H]^+ + NAD(P)^+ + H_2O \rightarrow$$

$$[Rh^{III}(bpy)(Cp^*)(H_2O)]^{2+} + NAD(P)H$$
(8)

[Rh(bpy)(Cp\*)Cl]<sup>+</sup> a aussi été utilisé comme catalyseur associé à une porphyrine de manganèse pour l'activation du dioxygène appliquée à l'époxydation d'oléfines en milieu biphasique (éq. 9).<sup>26</sup>

$$+2H^{+}+2e^{-}+O_{2} \longrightarrow 0$$

$$+2H^{+}+2e^{-}+O_{2} \longrightarrow 0$$
(9)

L'application de [Rh(bpy)(Cp\*)Cl]<sup>+</sup> comme catalyseur de la réduction des protons a souvent été mentionnée. Tout d'abord par Kölle *et al.*<sup>22,23</sup> qui ont, soit déposé ces complexes sur un colloïde de TiO<sub>2</sub> pour la photoréduction des protons (TiO<sub>2</sub> étant un donneur d'électrons dans son état excité), soit réalisé des électrolyses exhaustives en solution homogène aqueuse à différents pH sur cathode de mercure. Ces électrolyses conduisent à la formation de dihydrogène (*éq. 10-12*).

$$[Rh^{III}(bpy)(Cp^*)(H_2O)]^{2+} + 2 e^- \rightarrow [Rh^I(bpy)(Cp^*)]^0 + H_2O$$
 (10)

$$[Rh^{I}(bpy)(Cp^{*})]^{0} + H^{+} \rightarrow [Rh^{III}(bpy)(Cp^{*})H]^{+}$$
 (11)

$$[Rh^{III}(bpy)(Cp^*)H]^+ + H^+ + H_2O \rightarrow$$

$$[Rh^{III}(bpy)(Cp^*)(H_2O)]^{2+} + H_2 \qquad (12)$$

Le complexe [Rh(L)(Cp\*)Cl]<sup>+</sup> présente un comportement électrochimique similaire à celui du complexe d'iridium correspondant. <sup>18,19,23,24,27,28</sup> Cependant, le complexe hydrure de rhodium(III) est moins stable et n'a donc pu être isolé et caractérisé par spectroscopie. Deronzier *et al.*<sup>29</sup> ont étudié les propriétés rédox de [Rh(bpy)(Cp\*)Cl]<sup>+</sup> en solution dans MeCN et immobilisé à la surface d'une électrode *via* la N-substitution du complexe par un groupe pyr électropolymérisable. L'électrocatalyse réalisée à -0,55 V *vs* ECS avec ce film ppyr-[Rh(L)(Cp\*)Cl]<sup>+</sup> (L = bpy substituée par des groupes pyr) produit de façon quantitative du dihydrogène à pH 1

en solution aqueuse. La poursuite de ce travail, en utilisant une série de nouveaux complexes de rhodium, a montré que la réduction biélectronique (éq. 13) dans MeCN conduisait à un mélange de deux complexes en équilibre (éq. 14).<sup>27</sup>

$$[Rh(L)(Cp^*)Cl]^+ + 2e^- \rightarrow [Rh(L)(Cp^*)Cl]^-$$
 (13)

$$[Rh(L)(Cp^*)Cl]^{-} \leftrightarrows [Rh(L)(Cp^*)]^{0} + Cl^{-}$$
(14)

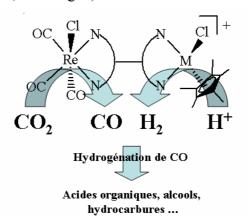
#### 3. [Re(L)(CO)<sub>3</sub>CI]

Les propriétés électrocatalytiques du complexe  $[Re(L)(CO)_3Cl]$  vis-à-vis de la réduction du  $CO_2$  ont déjà été reportées dans la partie 1.

# Chapitre 2. Elaboration et études physicochimiques de nouveaux catalyseurs moléculaires

Nous avons réalisé la synthèse de ces complexes superstructurés contenant deux centres métalliques dans un environnement moléculaire proche, en utilisant des ligands bisdiimine. Avec ce type de molécule, il est attendu une forte coopération entre les produits formés lors de la catalyse sur chaque centre métallique (CO et H<sup>\*</sup>/H<sup>-</sup> issus respectivement de la réduction du CO<sub>2</sub> et des protons) et ainsi une production de composés tels que, par exemple, des alcools et des hydrocarbures. Ce procédé original pourrait constituer un procédé de type *Fischer-Tropsch* (hydrogénation de CO) électrochimique (*sch. 3*).

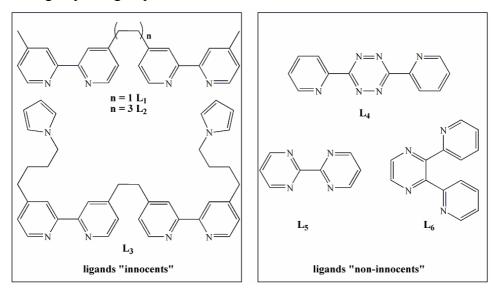
Le seul exemple de la littérature utilisant ce type d'approche avec un complexe hétérobimétallique  $[Cl(CO)_3Re(L)M(Cp^*)Cl]^+$  a été décrit en 2001 par le groupe du Pr Kaim (Université de Stuttgart, Allemagne).<sup>30</sup>



**Schéma 3**: Représentation schématique de l'effet synergique attendu au sein du complexe hétérobimétallique du type  $[Cl(CO)_3Re(L)M(Cp^*)Cl]^+$  (M = Ir, Rh; L = ligand bisdiimine).

Dans le cadre d'une collaboration (programme scientifique CNRS-DFG) avec précisément cette équipe allemande, deux types de complexes hétérobimétalliques ont été étudiés, ceux qui comportent :

- des ligands flexibles et non conjugués, appelés ligands « innocents » (sch. 4), qui devraient permettre à chaque centre métallique de garder ses propriétés physico-chimiques ; les complexes ont été synthétisés à Grenoble.
- des ligands rigides et conjugués, appelés ligands « non-innocents » (*sch. 4*), qui engendrent une forte interaction entre les centres métalliques, synthétisés à Stuttgart par le groupe du Pr Kaim. <sup>30,31</sup>



**Schéma 4:** Ligands bisdiimine utilisés pour préparer les complexes hétérobimétalliques.

### I. Synthèses des ligands et des complexes

Le détail des synthèses des ligands et des complexes ainsi que leurs caractérisations sont décrites dans la partie expérimentale (*Cf. partie 4*).

#### 1. Les ligands bisbipyridine

Pour synthétiser les ligands bis-bpy ( $\mathbf{L_1}$ - $\mathbf{L_3}$ ; sch. 4), nous avons utilisé des procédures adaptées de la littérature. La première étape consiste à former le monoanion de la dmbpy. Ensuite, soit le monoanion est mis en présence d'un oxydant (le diiode  $I_2$ ) pour obtenir le ligand  $\mathbf{L_1}$ , soit en présence d'un électrophile, le 1,4-diiodobutane, pour obtenir le ligand  $\mathbf{L_2}$  (sch. 5).

La synthèse du ligand  $L_3$  consiste à coupler deux bpy substituées par des pyr ( $L_8$ ; *sch.* 6).<sup>34</sup> Le ligand  $L_8$  est obtenu avec un rendement de 55 % et l'étape finale consiste à réaliser un couplage du monoanion correspondant (rendement = 24 %).

$$LDA \downarrow THF$$

$$LDA \downarrow THF$$

$$I_{2} \downarrow Rendement = Rendement = 24 \%$$

$$L_{1} \downarrow L_{2}$$

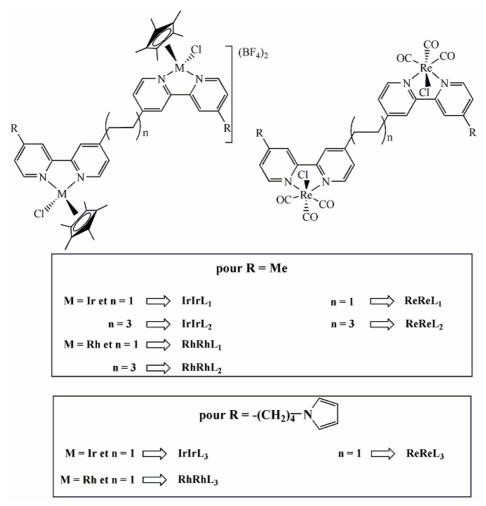
$$L_{1} \downarrow L_{2}$$

Schéma 5: Synthèse des ligands  $L_1$  et  $L_2$ .

**Schéma 6:** Synthèse du ligand  $L_3$ .

#### 2. Les complexes homobimétalliques

Quel que soit le ligand utilisé ( $L_1$ - $L_3$ ), la synthèse des complexes homobimétalliques correspondants (sch. 7) a été effectuée en utilisant une procédure adaptée des synthèses décrites pour les complexes  $[Ir(bpy)(Cp*)Cl]^{+,10}$   $[Rh(bpy)(Cp*)Cl]^{+22}$  et  $[Re(bpy)(CO)_3Cl]$ .



**Schéma** 7 : Les complexes homobimétalliques synthétisés avec les ligands bis-bpy et les abréviations correspondantes.

#### 3. Les complexes hétérobimétalliques

Pour cette étude, l'ensemble des complexes hétérobimétalliques  $\left[ \text{Cl(CO)}_3\text{Re}(\textbf{L})\text{M}(\text{Cp*})\text{Cl} \right]^+ (\textbf{ReML} \; ; \; M = \text{Ir}, \; \text{Rh} \; ; \; \textbf{L} = \textbf{L}_1 \text{-} \textbf{L}_6) \; \text{présentés } \textit{schéma 8} \; \text{ont}$  été synthétisés.

La synthèse des complexes bisdiimine nécessite, tout d'abord, de préparer les complexes précurseurs monométalliques de rhénium (sch. 9) en adaptant la procédure

de la littérature.<sup>35</sup> En effet, il est plus facile d'isoler les complexes monométalliques et bimétalliques de rhénium produits lors de cette réaction que les complexes monométalliques et bimétalliques d'iridium ou de rhodium correspondants.<sup>36</sup> Dans une deuxième étape, le centre métallique  $\{M(L)(Cp^*)Cl\}^+$  est coordiné à la partie bpy libre du ligand en adaptant les synthèses décrites pour les complexes  $[M(bpy)(Cp^*)Cl]^+$   $(M = Ir, ^{10} Rh^{22})$ .

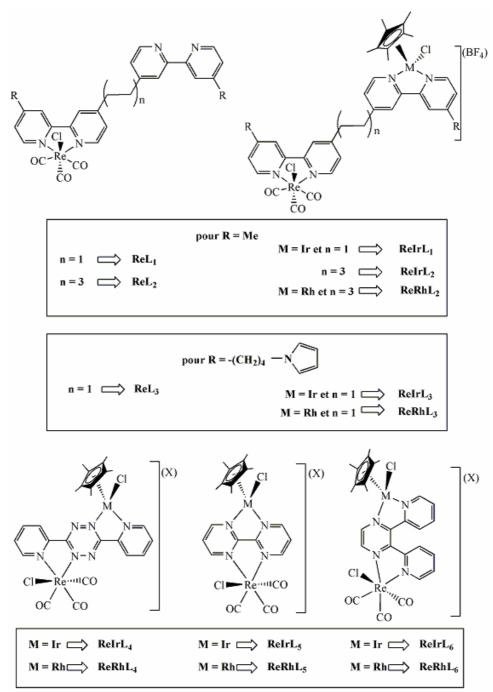


Schéma 8 : Les complexes mono- et hétérobimétalliques avec les ligands bisdiimine.

Les synthèses des complexes hétérobimétalliques avec les ligands  $L_4^{36}$  et  $L_5^{37}$  ont été décrites durant ce travail par Kaim *et al.* et celle du complexe mononucléaire [Re( $L_6$ )(CO)<sub>3</sub>Cl] par Cambron *et al.*.<sup>38</sup> Il est à noter que, pour synthétiser ces complexes avec les ligands  $L_4$ - $L_6$ , il est nécessaire d'activer le centre métallique {M<sup>III</sup>(Cp\*)Cl}<sup>+</sup>. Pour cela, le dimère précurseur [M<sup>III</sup>(Cp\*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> est transformé en {M<sup>III</sup>(Cp\*)Cl(S)<sub>2</sub>} (S = acétone). Cette activation nécessaire du centre métallique d'iridium ou de rhodium montre la faible affinité du centre métallique à se coordiner sur ce type de ligand. L'instabilité de la coordination de l'entité {M(Cp\*)Cl} avec ces ligands « non-innocents » sera discutée plus loin dans ce chapitre (*Cf. paragraphe IV.3.*).

Schéma 9 : Synthèse d'un complexe hétérobimétallique :  $ReML_2$  (M = Ir, Rh).

# II. Propriétés électrochimiques et spectroscopiques des complexes mononucléaires du type [M(L)(Cp\*)Cl]+ (M = Ir, Rh; L = bpy, dmbpy) et [Re(L)(CO)<sub>3</sub>Cl] (L = dmbpy, L<sub>2</sub>)

Nous décrirons dans ce chapitre les propriétés électrochimiques\* et spectroscopiques des complexes du type  $[Ir(dmbpy)(Cp^*)Cl]^+$  (**Irdmbpy**) et  $[Rh(dmbpy)(Cp^*)Cl]^+$  (**Rhdmbpy**), ainsi que les propriétés du mélange de chacun de ces complexes avec le complexe  $[Re(dmbpy)(CO)_3Cl]$  (**Redmbpy**) en stœchiométrie 1/1 afin de pouvoir les comparer à celles des complexes hétérobimétalliques **ReML** (M = Ir, Rh;  $L = L_1-L_3$ ). Nous avons étudié les complexes mononucléaires de la dmbpy

<sup>\*</sup> Les complexes (1 mM) ont été étudiés en solution dans MeCN + 0,1 M TBAP. Les potentiels donnés sont référencés par rapport à une électrode de référence Ag/AgNO<sub>3</sub> 10 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP.

plutôt que ceux de la bpy, en raison de l'effet électro-donneur des groupements méthyle qui reflète mieux l'effet électro-donneur des substituants alkyle des complexes hétérobimétalliques avec  $L_1$ - $L_3$ . Les complexes d'iridium et de rhodium avec le ligand bpy ont déjà été décrits dans la littérature, <sup>19</sup> ce qui n'était pas le cas des complexes avec la dmbpy.

#### 1. [lr(L)(Cp\*)Cl]+ (L = bpy, dmbpy) et dérivés

#### a. Propriétés électrochimiques de [Ir(L)(Cp\*)Cl]+

Dans le domaine anodique, nous observons sur les courbes de voltammétrie cyclique (VC) un pic d'oxydation ( $E_{p,a}^{\dagger} = 1,38 \text{ V}$ ; fig. 1a) attribué à l'oxydation irréversible et monoélectronique conduisant à l'espèce transitoire décrite dans l'équation 15.

$$[Ir(dmbpy)(Cp^*)Cl]^+ \rightarrow [Ir(dmbpy)(Cp^*)Cl]^{2+} + e^-$$
(15)

Comme pour le complexe de la bpy,  $^{13,27}$  cette oxydation est irréversible et conduit, après décoordination du ligand chloro, à la formation de  $[Ir(dmbpy)(Cp^*)(MeCN)]^{2+}$ . Le potentiel est à rapprocher de la valeur de 1,40 V qui a été obtenue pour  $[Ir(bpy)(Cp^*)Cl]^+$ . La différence de potentiel entre les deux complexes, très faible ( $\Delta E_p = 0,02$  V), montre que la substitution de la bpy en positions 4, 4' par des groupements méthyle, a très peu d'influence sur le potentiel de cette oxydation.

Dans le domaine cathodique, le premier système rédox est irréversible ( $E_{p,c} = -1,47 \text{ V}$ ;  $E_{p,a} = -1,00 \text{ V}$ ;  $I_{p,a}/I_{p,c} = 0,16$ ; fig. 1b). En effet, la réduction biélectronique (éq. 16) s'accompagne de la décoordination du ligand chloro (éq. 17). Cette décoordination est la conséquence de l'instabilité du complexe réduit  $[Ir(dmbpy)(Cp^*)Cl]^-$  qui possède 20 électrons dans sa sphère de coordination.

$$[Ir^{III}(dmbpy)(Cp^*)Cl]^+ + 2e^- \rightarrow [Ir^I(dmbpy)(Cp^*)Cl]^-$$
(16)

$$[Ir^{I}(dmbpy)(Cp^{*})Cl]^{-} \rightarrow [Ir^{I}(dmbpy)(Cp^{*})]^{0} + Cl^{-}$$
(17)

Au balayage retour, le pic anodique à -1,00 V correspond à l'oxydation biélectronique du complexe résultant (éq. 18). Durant cette oxydation, les ligands chloro présents à l'interface de l'électrode sont partiellement recoordinés (éq. 19).

\_

 $<sup>^{\</sup>dagger}$   $E_{\text{p,a}}$  : potentiel de pic anodique et  $E_{\text{p,c}}$  : potentiel de pic cathodique

$$[Ir^{I}(dmbpy)(Cp^{*})]^{0} \rightarrow [Ir^{III}(dmbpy)(Cp^{*})]^{2+} + 2e^{-}$$
 (18)

$$[Ir^{III}(dmbpy)(Cp^*)]^{2+} + Cl^{-} \rightarrow [Ir^{III}(dmbpy)(Cp^*)Cl]^{+}$$
(19)

En effet, lors d'un deuxième balayage de potentiel (*non-montré ici*), en plus du pic cathodique correspondant au complexe initial ( $E_{p,c} = -1,47 \text{ V}$ ), un nouveau pic ( $E_{p,c} = -1,18 \text{ V}$ ) correspondant à la réduction biélectronique du complexe décoordiné (éq. 20) apparaît :

$$[Ir^{III}(dmbpy)(Cp^*)]^{2+} + 2e^{-} \rightarrow [Ir^{I}(dmbpy)(Cp^*)]^{0}$$
 (20)

La présence concomitante de ces deux pics cathodiques montre que les cinétiques de décoordination (éq. 17) et de recoordination (éq. 19) du ligand chloro sont différentes. La décoordination est plus rapide que la recoordination qui dépend de plusieurs paramètres, comme par exemple la présence d'ions chlorure à proximité du complexe décoordiné. Cette différence de cinétique a également été observée avec le complexe [Ir(bpy)(Cp\*)Cl]<sup>+</sup>. 13,27

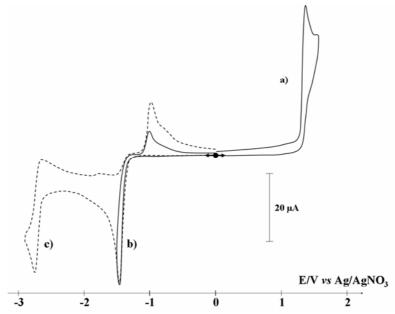
Par ailleurs, lors du balayage retour, un pic anodique large ( $E_{p,a}$  = - 0,84 V; fig. 1b), absent dans le cas des complexes de la bpy, est observé et disparaît à faible vitesse de balayage. Ce signal pourrait correspondre à l'oxydation du complexe décoordiné réduit adsorbé.

Il faut noter la présence d'un système rédox très peu intense  $(E_{1/2} = -1,80 \text{ V}; fig. 1c)$  attribué au complexe hydrure qui se forme en présence des protons de l'eau résiduelle dans l'électrolyte (éq. 21).

$$[Ir^{I}(dmbpy)(Cp^{*})]^{0} + H^{+} \rightarrow [Ir^{III}(dmbpy)(Cp^{*})H]^{+}$$
(21)

Ce système rédox est suivi de la réduction monoélectronique réversible du ligand ( $E_{1/2} = -2,75 \text{ V}$ ; fig. 1c).

Les potentiels relatifs à la réduction des complexes avec la dmbpy sont plus négatifs que ceux des complexes correspondants avec la bpy (tab. 1) reflètant ainsi l'effet électro-donneur des groupements méthyle de la dmbpy et montrant que les réductions ont lieu via la réduction des ligands diimine. Par contre, l'oxydation du complexe [Ir(dmbpy)(Cp\*)]<sup>0</sup> est peu affectée par le changement de ligand, tout comme l'oxydation de **Irdmbpy** (éq. 15). Ces systèmes rédox sont certainement centrés sur le métal.



**Figure 1 :** Courbes de VC (CV;  $\emptyset = 3$  mm; v = 100 mV/s) d'une solution de **Irdmbpy** (1,2 mM) dans MeCN + 0,1 M TBAP. a) de 0 à 1,55 V; b) de 0 à -1,50 V et c) de 0 à -2,90 V.

**Tableau 1:** Propriétés électrochimiques de  $[Ir(L)(Cp^*)Cl]^+$  obtenues par VC (CV;  $\emptyset = 3 \text{ mm}$ ; v = 100 mV/s) dans MeCN + 0.1 M TBAP.

L	[Ir(L)(Cp*)Cl] <sup>+/-</sup>	$\left[ Ir(L)(Cp^*) \right]^{2+/0}$	
	$E_{p,c}(V)$	$E_{p,c}(V)$	$E_{p,a}\left(V\right)$
$\mathbf{bpy}^{13}$	-1,36	-1,06	-0,97
dmbpy	-1,47	-1,18	-1,00
ΔEp <sup>(a)</sup>	0,11	0,12	0,03

 $<sup>\</sup>Delta E_p = E_{p,x \, (dmbpy)} - E_{p,x (bpy)} \label{eq:delta_E}$ 

#### b. Propriétés spectroscopiques de [lr(L)(Cp\*)Cl]+

Le complexe **Irdmbpy**, en solution dans MeCN, présente deux bandes d'absorption intenses dans l'UV ( $\lambda_{max} = 290$  et 310 nm) ( $tab.\ 2$ ) correspondant à des transitions électroniques  $\pi$ - $\pi^*$  ainsi qu'une bande moins énergétique à 345 nm attribuée à des transferts de charges des orbitales d du métal vers les orbitales  $\pi^*$  du ligand diimine (TCML).<sup>13</sup>

Les caractéristiques UV-visible des complexes d'iridium avec la bpy et la dmbpy (*tab.* 2) sont similaires. La substitution de la bpy par des méthyles a donc peu d'influence sur les différentes transitions.

**Tableau 2:** Propriétés spectroscopiques d'absorption UV-visible des complexes  $[Ir(L)(Cp^*)Cl]^+$  dans MeCN + 0, IMTBAP.

L	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm} \ (\epsilon^{\ddagger} \ \text{x} 10^{-3} \ \text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1})$	
<b>bpy</b> <sup>13</sup>	291 (17,5); 311 (ép <sup>§</sup> ); 347 (4,2)	
dmbpy	290 (17,9); 310 (ép); 345 (3,4)	

#### c. Propriétés électrochimiques de [lr(L)(Cp\*)]<sup>0</sup>

Afin de préparer le complexe d'iridium(I), une solution de Irdmbpy a été réduite de façon exhaustive à -1,60 V. Cette électrolyse consomme deux électrons par mole de complexe initial et conduit à un mélange 60/40 du complexe décoordiné  $[Ir^{I}(dmbpy)(Cp^{*})]^{0}$  (éq. 16-17) et du complexe hydrure  $[Ir^{III}(dmbpy)(Cp^{*})H]^{+}$  (éq. 21; fig. 2a). Il faut noter que l'électrolyse du complexe d'iridium avec la bpy conduisait à un mélange 90/10 en complexe décoordiné et en complexe hydrure respectivement.<sup>20</sup> Cette différence de proportions est due à la présence du substituant électro-donneur qui accentue le caractère réducteur du complexe décoordiné vis-à-vis de la réduction des protons et favorise ainsi la formation du complexe hydrure. Après électrolyse, dans le domaine anodique, la courbe de VC de la solution montre un système rédox irréversible  $(E_{p,a} = -1,00 \text{ V}; E_{p,c} -1,46 \text{ V}; fig. 2a)$  correspondant respectivement à l'oxydation du complexe [Ir(dmbpy)(Cp\*)]<sup>0</sup> électrogénéré et à la réduction de **Irdmbpy** qui résulte de recoordination ligands chloro présents (éq. 19). Par ailleurs, un pic irréversible ( $E_{p,a} = 0.80 \text{ V}$ ) attribué à l'oxydation des ions chlorure libérés en solution lors de la réduction exhaustive est observé. La concentration en ions chlorure, déterminée approximativement par VC, n'est pas égale à la concentration initiale en Irdmbpy, ce qui montre qu'il existe probablement un équilibre entre les espèces [Ir(dmbpy)(Cp\*)Cl] et [Ir(dmbpy)(Cp\*)] (éq. 22), fortement déplacé dans le sens de la formation de  $[Ir(dmbpy)(Cp^*)]^0$ .

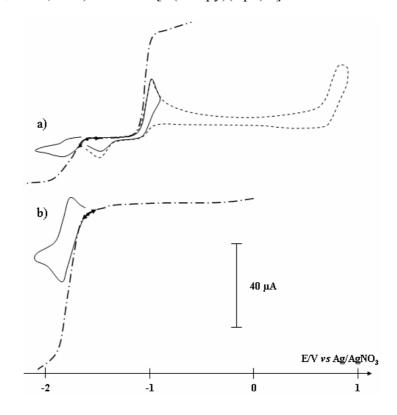
$$[\operatorname{Ir}^{I}(\operatorname{dmbpy})(\operatorname{Cp*})]^{0} + \operatorname{Cl}^{-} \to [\operatorname{Ir}^{I}(\operatorname{dmbpy})(\operatorname{Cp*})\operatorname{Cl}]^{-}$$
 (22)

-

<sup>&</sup>lt;sup>‡</sup> ε : cœfficient d'extinction molaire

<sup>§</sup> ép : épaulement

Dans le domaine cathodique (fig. 2), on note la présence du système rédox réversible ( $E_{1/2} = -1,80 \text{ V}$ ) attribué à  $[\text{Ir}(\text{dmbpy})(\text{Cp*})\text{H}]^+$ .



**Figure 2 :** Courbes de voltammétrie (-- ; CV ;  $\emptyset = 3$  mm ; v = 10 mV/s ;  $\omega = 600$  tr/min) et VC (—; CV ;  $\emptyset = 3$  mm ; v = 100 mV/s) dans MeCN + 0,1 M TBAP. a) d'une solution de **Irdmbpy** (1,3 mM) électrolysée à -1,60 V ; b) après ajout de deux équivalents d'acide formique.

#### d. Propriétés spectroscopiques de [lr(L)(Cp\*)]<sup>0</sup>

Au cours de l'électrolyse décrite ci-dessus, la couleur jaune pâle de la solution initiale évolue vers le violet foncé. Le spectre d'absorption UV-visible de la solution électrolysée met en évidence l'apparition des bandes d'absorption caractéristiques de [Irl(dmbpy)(Cp\*)]<sup>0</sup> (tab. 3). Ces cinq bandes d'absorption sont dues à des bandes TCML. La configuration pseudo-plane de [Ir(dmbpy)(Cp\*)]<sup>0</sup>, 12 due au bas degré d'oxydation du métal, entraîne de meilleurs recouvrements d'orbitales que dans le cas du complexe chlorure initial, ce qui engendre des interactions plus fortes et favorise les transferts électroniques. L'apparition de la bande la plus intense à 495 nm avait été mise en évidence par Kaim et al.. 18 Quant à la bande à 677 nm, elle pourrait être due à l'espèce [Ir(dmbpy)(Cp\*)Cl] (éq. 22). 27

Il est à noter que la bande à 414 nm, caractéristique du complexe hydrure, n'est pas visible sur le spectre d'absorption UV-visible en raison de sa faible intensité par rapport à celle des bandes du complexe décoordiné. Les propriétés spectroscopiques de  $[Ir(L)(Cp^*)]^0$  avec les ligands bpy et dmbpy sont proches.

**Tableau 3 :** Propriétés spectroscopiques d'absorption UV-visible des complexes  $[Ir^{III}(L)(Cp^*)]^0$  dans MeCN + 0,1 M TBAP.

L	$\lambda_{max}$ (nm)	
<b>bpy</b> <sup>13</sup>	491; 531(ép); 617; 666; 729(ép)	
dmbpy	495; 530(ép); 633; 677; 737(ép)	

Remarque : Les coefficients d'extinction molaire n'ont pas été calculés car la concentration en complexe décoordiné n'est pas connue avec exactitude.

#### e. Propriétés électrochimiques et spectroscopiques de [Ir(dmbpy)(Cp\*)H]+

Il existe deux méthodes pour obtenir [Ir(dmbpy)(Cp\*)H]<sup>+</sup>. La première consiste à additionner deux équivalents d'acide formique à une solution de [Ir(dmbpy)(Cp\*)]<sup>0</sup> (*Voie 1 ; éq. 21*) et la deuxième consiste à réduire le complexe chlorure **Irdmbpy** en présence de deux équivalents d'acide formique (*Voie 2*).

#### Voie 1

L'ajout de deux équivalents d'acide formique au mélange contenant le complexe décoordiné  $[Ir(dmbpy)(Cp^*)]^0$  et le complexe hydrure électrogénéré induit une modification des courbes de VC (*fig. 2b*). Dans le domaine cathodique, l'intensité du système rédox réversible à  $E_{1/2} = -1,80$  V augmente, alors qu'au balayage retour, le pic anodique à -1,00 V disparaît, ce qui indique que la formation du complexe hydrure (éq. 21) est quantitative.

Le suivi de cette transformation par spectroscopie d'absorption UV-visible met en évidence la disparition des bandes d'absorption caractéristiques du complexe décoordiné et l'apparition d'une bande à 414 nm. La longueur d'onde de cette bande est supérieure à celle observée dans le cas de **Irdmbpy**. Ce déplacement traduit le fait que dans le cas du complexe hydrure, le recouvrement des orbitales d et  $\pi^*$  est plus important que dans le cas du complexe chlorure correspondant, ceci étant la

conséquence du caractère  $\sigma$ -donneur plus prononcé du ligand hydrure par rapport à celui du ligand chloro.

#### • Voie 2

Il avait été montré que l'électrolyse en présence de deux équivalents d'acide formique d'une solution de complexe  $[Ir(bpy)(Cp^*)Cl]^+$  dans MeCN conduisait à la formation quantitative du complexe hydrure correspondant. Nous avons repris ces conditions expérimentales. Les courbes de voltampérométrie et de VC d'une solution de **Irdmbpy** contenant deux équivalents d'acide formique (*fig. 3b*) montrent, dans le domaine cathodique, la présence d'un système rédox réversible à  $E_{1/2} = -1,80$  V en plus du pic irréversible à  $E_{p,c} = -1,47$  V. Ces deux systèmes rédox correspondent respectivement aux réductions de  $[Ir(dmbpy(Cp^*)H]^+$  et de **Irdmbpy**. On note aussi la disparition du pic anodique à -1,00 V lors du balayage retour.

Le mécanisme de formation du complexe hydrure consiste, d'abord, en la formation du complexe décoordiné (éq. 16-17) suivie de la réduction des protons par ce complexe (éq. 21).

L'électrolyse à -1,60 V de cette solution consomme deux électrons par mole de complexe initial. Les courbes de la solution électrolysée montrent uniquement le système réversible à  $E_{1/2} = -1,80$  V (fig.~3c), caractéristique du système rédox monoélectronique et réversible du complexe hydrure (éq.~23).

$$[Ir^{III}(dmbpy)(Cp^*)H]^+ + e^- \rightarrow [Ir^{III}(dmbpy^-)(Cp^*)H]^0$$
(23)

Le radical anion de la bpy ainsi formé avait été caractérisé par RPE dans la cas du complexe avec la bpy. <sup>18</sup> Le complexe hydrure se réduit à un potentiel plus négatif que le complexe chlorure correspondant, ce qui traduit la plus forte basicité du ligand hydrure par rapport à celle du ligand chloro. Le rendement de conversion du complexe chloro en complexe hydrure est quantitatif.

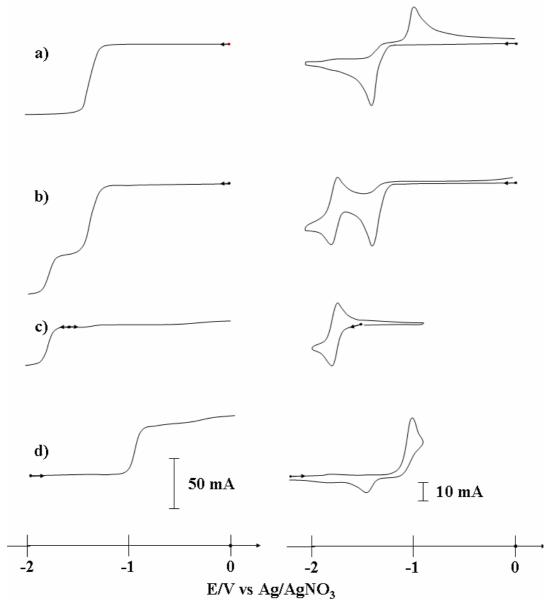


Figure 3: Courbes de voltammétrie (à gauche) (CV;  $\emptyset = 3$  mm; v = 10 mV/s;  $\omega = 600$  tr/mn) et de VC (à droite) (CV;  $\emptyset = 3$  mm; v = 100 mV/s) d'une solution de Irdmbpy (1,2 mM) dans MeCN + 0,1 TBAP; a) solution initiale; b) après ajout de deux équivalents d'acide formique; c) après électrolyse à -1,60 V et d) après électrolyse à -2,20 V.

Dans le tableau 4, on peut constater que le complexe hydrure de la dmbpy se réduit à un potentiel plus négatif que le complexe hydrure équivalent de la bpy. Cette variation des potentiels ( $\Delta E_{1/2} = 0.10 \text{ V}$ ) reflète le pouvoir électro-donneur des groupes méthyle et confirme donc que la réduction est localisée sur le ligand diimine.

**Tableau 4 :** Propriétés électrochimiques des complexes  $[Ir(L)(Cp^*)H]^+$  dans  $MeCN + 0.1 M TBAP (CV ; <math>\emptyset = 3mm ; v = 100 mV/s)$ .

L	$E_{p,c}(V)$	$E_{p,a}\left(V\right)$	$E_{1/2}(V)$	$\Delta E_{p}\left(V\right)$	$I_{p,a}/I_{p,c}$
$bpy^2$	-1,75	-1,67	-1,70	0,08	1,0
dmbpy	-1,84	-1,76	-1,80	0,08	1,0

Bien que ce système rédox soit réversible à l'échelle de temps de la VC, une électrolyse exhaustive de la solution du complexe hydrure à -2,20 V conduit quantitativement, après consommation d'un électron par mole de complexe hydrure, au complexe décoordiné (éq. 23-25).

$$[\operatorname{Ir}^{\operatorname{III}}(\operatorname{dmbpy}^{-})(\operatorname{Cp}^{*})\operatorname{H}]^{0} \leftrightarrow [\operatorname{Ir}^{\operatorname{I}}(\operatorname{dmbpy})(\operatorname{Cp}^{*})(\operatorname{H}^{\cdot})]^{0}$$
(24)

$$[Ir^{I}(dmbpy)(Cp^{*})(H^{\cdot})]^{0} \rightarrow [Ir^{I}(dmbpy)(Cp^{*})]^{0} + \frac{1}{2} H_{2}$$
 (25)

Le spectre d'absorption UV-visible de la solution ainsi obtenue montre une bande d'absorption intense à 493 nm caractéristique de la transition  $d-\pi^*$  dans  $[Ir^I(dmbpy)(Cp^*)]^0$ .

#### f. Bilan

Cette étude du complexe **Irdmbpy** a permis de déterminer les conditions expérimentales nécessaires à la formation du complexe  $[Ir(dmbpy)(Cp^*)H]^+$ , de caractériser cette espèce ainsi qu'à montrer, par analogie avec  $[Ir(bpy)(Cp^*)H]^+$ , la capacité de ce complexe hydrure à générer du dihydrogène.

Il a aussi été montré que le complexe hydrure se forme plus facilement avec L = dmbpy qu'avec L = bpy en raison de l'effet électro-donneur des groupements méthyle.

#### 2. [Rh(L)(Cp\*)Cl]+ (L = bpy, dmbpy) et dérivés

#### a. Propriétés électrochimiques de [Rh(L)(Cp\*)Cl]+

Dans le domaine anodique, la VC de **Rhdmbpy** (fig. 4) est semblable à celle de **Irdmbpy** ( $E_{p,a} = 1,57 \text{ V}$ ; fig. Ia). Le pic observé est caractéristique de l'oxydation irréversible ( $\acute{e}q$ . 26).

$$[Rh(dmbpy)(Cp^*)Cl]^+ \rightarrow [Rh(dmbpy)(Cp^*)Cl]^{2+} + e^{-}$$
 (26)

Dans le domaine cathodique, le système rédox quasi-réversible ( $E_{p,c}$  = -1,24 V ;  $E_{p,a}$  = -1,08 V ;  $I_{p,a}/I_{p,c}$  = 0,94 ; fig. 4b) correspond à la réduction biélectronique du métal (éq. 27).

$$[Rh^{III}(dmbpy)(Cp^*)Cl]^+ + 2e^- \rightarrow [Rh^{I}(dmbpy)(Cp^*)Cl]^-$$
 (27)

La différence de potentiel observée entre les systèmes rédox des complexes bpy et dmbpy de rhodium(III) ( $tab.\ 5$ ) est plus faible que celle observée dans le cas des complexes d'iridium(III) ( $tab.\ 1$ ). Cela est principalement dû au fait que l'oxydation du complexe décoordiné d'iridium ou de rhodium a lieu approximativement au même potentiel. En outre, le complexe de rhodium se réduit à un potentiel moins négatif que le complexe d'iridium ( $\Delta E_{p,c} = 0,23\ V$ ). Cela traduit une plus grande réversibilité de l'équation 16.

Sur le balayage retour (*fig. 4b*), on observe, comme dans le cas de **Irdmbpy**, le pic anodique large à - 0,84 V. Ce pic anodique supplémentaire correspond à l'oxydation du complexe réduit adsorbé. Il faut noter que lors du deuxième balayage de potentiel en réduction, nous n'avons pas observé de pic cathodique correspondant au complexe décoordiné et ceci quelle que soit la vitesse de balayage. Ceci est en accord avec une meilleure stabilité du complexe réduit (*éq. 27*).

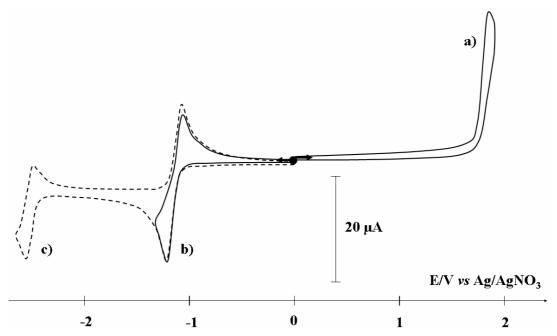


Figure 4: Courbes de VC (CV;  $\emptyset = 3mm$ ; v = 100mV/s) d'une solution Rhdmbpy (1,3 mM) dans MeCN + 0,1 M TBAP. a) de 0 à 1,60 V; b) de 0 à -1,35 V et c) de 0 à -2,70 V.

De plus, sur la courbe de VC, nous observons le système rédox réversible de très faible intensité à  $E_{1/2} = -1,74$  V caractéristique de la réduction du complexe hydrure et celui beaucoup plus négatif ( $E_{1/2} = -2,55$  V) dû à la réduction du ligand dmbpy.

**Tableau 5:** Propriétés électrochimiques des complexes  $[Rh(L)(Cp^*)Cl]^+$  obtenues par  $VC(CV; \emptyset = 3 \text{ mm}; v = 100 \text{ mV/s})$  dans MeCN + 0.1 M TBAP.

L	[Rh(L)(Cp*)Cl] <sup>+/-</sup>		
	$E_{p,c}(V)$	$E_{p,a}\left(V\right)$	
$\mathbf{bpy}^{19}$	-1,23	-1,03	
dmbpy	-1,24	-1,08	
$\Delta E p^{(a)}(V)$	0,01	0,05	

<sup>(</sup>a)  $\Delta E_p = E_{p,x \text{ (dmbpy)}} - E_{p,x \text{(bpy)}}$ 

### b. Propriétés spectroscopiques de [Rh(L)(Cp\*)Cl]+

**Rhdmbpy** présente, tout comme son analogue de la bpy, deux bandes d'absorption dans la région du proche UV ( $\lambda_{max} = 300$  et 308 nm) correspondant à des transitions électroniques  $\pi$ - $\pi$ \* ainsi qu'une bande à 372 nm attribuée aux TCML moins énergétiques que ceux du complexe d'iridium ( $\lambda_{max} = 345$  nm; *tab*. 6). Les complexes de rhodium sont réduits plus facilement que leurs analogues d'iridium, ce qui est cohérent avec les données spectroscopiques, et présentent des caractéristiques spectroscopiques similaires quel que soit le ligand (bpy, dmbpy; *tab*. 6).

**Tableau 6 :** Propriétés spectroscopiques d'absorption UV-visible des complexes  $[Rh(L)(Cp^*)Cl]^+$  dans MeCN.

L	$\lambda_{\text{max}}/\text{nm} \ (\epsilon \ \text{x} 10^{-3} \ \text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1})$		
$\mathbf{bpy}^{19}$	302 (15,5); 311 (16,2); 370 (2,6)		
dmbpy	300 (11,8); 308 (ép); 372 (3,4)		

### c. Propriétés électrochimiques de [Rh(L)(Cp\*)]<sup>0</sup>

L'électrolyse exhaustive à -1,50 V d'une solution de **Rhdmbpy** consomme deux électrons par mole de complexe et conduit à un mélange de 30 % de

 $[Rh(dmbpy)(Cp^*)]^0$  (éq. 27-28) et de 70 % de  $[Rh(dmbpy)(Cp^*)H]^+$  (éq. 27-29; fig. 5a).

$$[Rh^{I}(dmbpy)(Cp^{*})Cl]^{-} \rightarrow [Rh^{I}(dmbpy)(Cp^{*})]^{0} + Cl^{-}$$
(28)

$$[Rh^{I}(dmbpy)(Cp^{*})]^{0} + H^{+} \rightarrow [Rh^{III}(dmbpy)(Cp^{*})H]^{+}$$
 (29)

Dans des conditions d'électrolyse similaires, le complexe hydrure de rhodium se forme en plus forte proportion (70 %) que le complexe d'iridium équivalent (40 %). Cette réactivité de **Rhdmbpy** vis-à-vis de la formation du complexe hydrure est probablement due à la stabilité du complexe réduit qui est un meilleur réducteur des protons que [Rh(dmbpy)(Cp\*)]<sup>0</sup>.

# d. Propriétés spectroscopiques de [Rh(L)(Cp\*)]<sup>0</sup>

Le spectre d'absorption UV-visible de la solution électrolysée met en évidence des bandes d'absorption (tab. 7) caractéristiques du complexe décoordiné  $[Rh(dmbpy)(Cp^*)]^0$  mais aussi de l'espèce réduite  $[Rh(dmbpy)(Cp^*)Cl]^{-27}$  La comparaison des intensités relatives des bandes d'absorption de ces deux complexes donne un  $tatio([Rh(L)(Cp^*)Cl]^{-1}/[Rh(L)(Cp^*)]^0)$  de 0,3 dans le cas où table L = bpy et de 0,5 dans le cas où table

**Tableau 7 :** Propriétés spectroscopiques d'absorption UV-visible des complexes de rhodium électrogénérés par réduction de  $[Rh(\mathbf{L})(Cp^*)Cl]^+$  dans MeCN + 0.1 MTBAP.

L	$\lambda_{\max} (nm)^{(a)}$		
<b>bpy</b> <sup>19</sup>	516 ; 679 ; 738		
dmbpy	517 ; 696 ;749		

Remarque : Les coefficients d'extinction molaire n'ont pas été calculés car la concentration en complexe décoordiné n'est pas connue avec exactitude.

Malgré la concentration importante du complexe hydrure dans le mélange après électrolyse, la bande caractéristique à environ 330 nm n'est pas observée en raison de son faible coefficient d'extinction molaire par rapport aux bandes d'absorption du complexe décoordiné.

## e. Propriétés électrochimiques et spectroscopiques de [Rh(L)(Cp\*)H]+

### Voie 1

L'ajout de deux équivalents d'acide formique à la solution résultant de l'électrolyse décrite précédemment conduit, comme dans le cas du complexe d'iridium, à la formation du complexe hydrure et ceci de façon quantitative. Cette transformation a pu être suivie *in situ* par spectroscopie d'absorption UV-visible, car les bandes caractéristiques du complexe décoordiné ( $\lambda_{max} = 517$ ; 696 et 749 nm) disparaissent au profit d'une bande caractéristique du complexe hydrure à 341 nm.

### • Voie 2

Les courbes (fig. 5b) d'une solution de **Rhdmbpy** en présence de deux équivalents d'acide formique montrent l'apparition du système rédox caractéristique de  $[Rh(dmbpy)(Cp^*)(H)]^+$  (tab. 8). Différemment de ce qui avait été observé pour le complexe équivalent d'iridium dans les mêmes conditions expérimentales, le complexe hydrure électrogénéré au cours du balayage de potentiel présente un système rédox peu réversible (fig. 5b). Nous notons par ailleurs, au balayage retour, que le pic d'oxydation du complexe décoordiné à  $E_{p,a} = -1,08$  V persiste. L'observation de ces deux phénomènes et ceci quelle que soit la quantité d'acide formique ajoutée, montre que le complexe hydrure réduit est peu stable et qu'il se transforme, à l'échelle de temps de la VC, en complexe décoordiné réduit  $[Rh(dmbpy)(Cp^*)]^0$  ( $\acute{eq}. 30-31$ ). Ce point sera discuté plus en détail par la suite.

$$[Rh^{III}(dmbpy^{-})(Cp^{*})H]^{0} \leftrightarrow [Rh^{I}(dmbpy)(Cp^{*})(H^{-})]^{0}$$
(30)

$$[Rh^{I}(dmbpy)(Cp^{*})(H^{\cdot})]^{0} \rightarrow [Rh^{I}(dmbpy)(Cp^{*})]^{0} + \frac{1}{2} H_{2}$$
 (31)

**Tableau 8 :** Propriétés électrochimiques des complexes  $[Rh(L)(Cp^*)H]^+$  obtenues par  $VC(CV; \emptyset = 3 \text{ mm}; v = 100 \text{ mV/s})$  dans MeCN + 0.1 M TBAP.

L	$\mathbf{E}_{\mathbf{p,c}}\left(\mathbf{V}\right)$	$\mathbf{E}_{p,a}\left(V\right)$	$\mathbf{E}_{1/2}\left(\mathbf{V}\right)$	$\Delta E_p$	$I_{p,a}/I_{p,c}$
dmbpy	-1,76	-1,66	-1,74	0,10	0,62
<b>bpy</b> <sup>19</sup>	-1,70	-1,61	-1,66	0,09	0,60

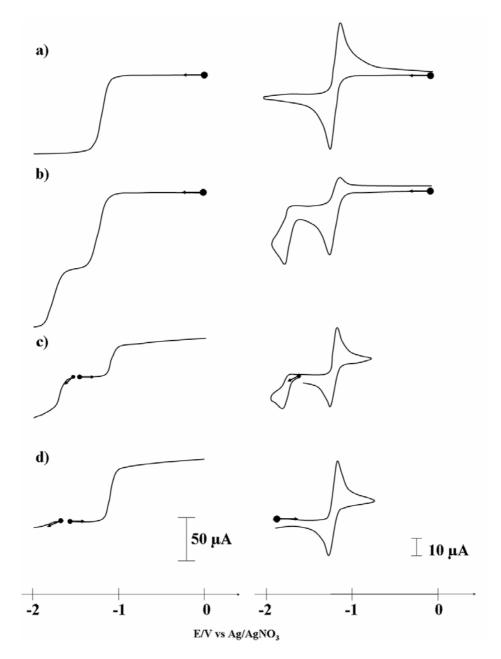


Figure 5 : Courbes de voltammétrie (à gauche) (CV ;  $\emptyset = 3$  mm ; v = 10 mV/s;  $\omega = 600$  tr/mn) et de VC (à droite) (CV ;  $\emptyset = 3$  mm ; v = 100 mV/s) d'une solution Rhdmbpy (1,4 mM) dans MeCN + 0,1 TBAP. a) solution initiale ; b) après ajout de deux équivalents d'acide formique ; c) après électrolyse à -1,50 V et d) après électrolyse à -1,95 V.

L'électrolyse à -1,50 V de la solution de **Rhdmbpy** en présence de deux équivalents d'acide formique, consomme deux électrons par mole de complexe initial et conduit à la formation d'un mélange de 30 % du complexe décoordiné (*éq. 27-28*) et de 70 % du complexe hydrure [Rh(dmbpy)(Cp\*)H]<sup>+</sup> (*éq. 27-29*; *fig. 5c*).

Le mécanisme proposé pour la formation du complexe hydrure à partir du complexe  $[Rh(dmbpy)(Cp^*)]^0$  est le même que celui proposé pour les complexes d'iridium (éq. 27-29), mais en plus dans ce cas, la réduction des protons peut être réalisée par le complexe chloro réduit  $[Rh(dmbpy)(Cp^*)C1]^-$  (éq. 27,32).

$$[Rh^{I}(dmbpy)(Cp^{*})Cl]^{-} + H^{+} \rightarrow [Rh^{III}(dmbpy)(Cp^{*})H]^{+} + Cl^{-}$$
(32)

Finalement, nous nous sommes intéressés à la réversibilité du système rédox du complexe hydrure. Pour cela, une électrolyse exhaustive à -1,95 V de la solution d'hydrure a été réalisée. Cette électrolyse conduit, après le passage d'une mole d'électron par mole de complexe hydrure, à la formation du complexe décoordiné avec un rendement de 80 % (éq. 30-31, fig. 5d). Le complexe hydrure réduit reste en solution à hauteur de 20 % car le complexe décoordiné généré à partir du complexe hydrure réduit peut redonner du complexe hydrure en réduisant les protons présents en excès en solution (éq. 31). En conclusion, le complexe hydrure évolue en complexe décoordiné réduit par élimination de dihydrogène.

### f. Bilan

Cette étude montre que le complexe hydrure de rhodium est beaucoup moins stable que celui d'iridium, ce qui est en accord avec une bonne réactivité vis-à-vis de la réduction des protons. *A priori*, ce complexe de rhodium devrait avoir une meilleure aptitude au transfert d'hydrure que son équivalent d'iridium et que les complexes correspondants de la bpy.

# 3. $[Re(L)(CO)_3CI](L = dmbpy, L_2)$

### a. Propriétés électrochimiques et spectroscopiques de [Re(dmbpy)(CO)3CI]

Les résultats que nous avons obtenus lors de cette étude sont différents de ceux qui avaient été obtenus initialement.<sup>39,40</sup> En effet, le produit majoritaire de la réduction monoélectronique de **Redmbpy** que nous avons caractérisé n'est pas le complexe dimère [Re<sup>0</sup>(dmbpy)(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub> mais le complexe réduit [Re<sup>I</sup>(dmbpy<sup>-</sup>)(CO)<sub>3</sub>(MeCN)]. Cependant, nos résultats sont en accord avec ceux que Fujita *et al.*<sup>41,42</sup> ont obtenu récemment. Dans ces études, ils ont montré que la formation du complexe dimère était très lente, ce qui favorise donc la stabilisation de [Re<sup>I</sup>(dmbpy<sup>-</sup>)(CO)<sub>3</sub>(MeCN)]. Compte tenu de ce qui précède, nous décrirons le détail de notre étude.

Dans le domaine anodique, la courbe de VC de **Redmbpy** présente un pic anodique irréversible à 1,04 V suivi d'un système rédox réversible à  $E_{1/2} = 1,46$  V (*fig. 6a*). Le premier système correspond à l'oxydation monoélectronique du métal suivie par l'élimination réductrice du ligand chloro et par la coordination d'une molécule de solvant (*éq. 33-35*). Le système rédox monoélectronique réversible à  $E_{1/2} = 1,46$  V est attribué à l'oxydation du centre métallique du complexe MeCN obtenu précédemment (*éq. 36*).  $^{40}$ 

$$[Re^{I}(dmbpy)(CO)_{3}CI] \rightarrow [Re^{II}(dmbpy)(CO)_{3}CI]^{+} + e^{-}$$
(33)

$$[Re^{II}(dmbpy)(CO)_3CI]^+ \rightarrow [Re^{I}(dmbpy)(CO)_3]^+ + CI^-$$
(34)

$$[Re^{I}(dmbpy)(CO)_{3}]^{+} + MeCN \rightarrow [Re^{I}(dmbpy)(CO)_{3}(MeCN)]^{+}$$
 (35)

$$[Re^{I}(dmbpy)(CO)_{3}(MeCN)]^{+} \rightarrow$$

$$[Re^{II}(dmbpy)(CO)_{3}(MeCN)]^{2+} + e^{-} \qquad (36)$$

Dans le domaine cathodique, la courbe de VC présente un premier système rédox réversible à  $E_{1/2} = -1,75$  V ( $I_{p,a}/I_{p,c} = 1,0$ ; fig.~6b) attribué à la réduction monoélectronique du complexe (éq. 37). Le deuxième pic peu réversible ( $E_{p,c} = -2,10$  V; fig.~6c) est dû à la deuxième réduction mono-électronique (éq. 38) qui est associée à la décoordination rapide du ligand chloro (éq. 39) et conduit au complexe biréduit [ $Re^0$ (dmbpy-)(CO)<sub>3</sub>].  $^{39,40}$ 

$$[Re^{I}(dmbpy)(CO)_{3}CI] + e^{-} \rightarrow [Re^{I}(dmbpy^{-})(CO)_{3}CI]^{-}$$
(37)

$$[Re^{I}(dmbpy^{-})(CO)_{3}CI]^{-} + e^{-} \rightarrow [Re^{0}(dmbpy^{-})(CO)_{3}CI]^{2-}$$
 (38)

$$[Re^{0}(dmbpy^{-})(CO)_{3}CI]^{2-} \rightarrow [Re^{0}(dmbpy^{-})(CO)_{3}]^{-} + CI^{-}$$
 (39)

Le balayage retour associé fait apparaître plusieurs pics anodiques  $(E_{p,a} = -1,88 \text{ V}; -1,62 \text{ V}; -0,48 \text{ V} \text{ et -0,28 V}) \text{ qui sont attribués à l'oxydation du dimère } [\text{Re}^0(\text{dmbpy})(\text{CO})_3]_2 \text{ électrogénéré au cours du balayage de potentiel (éq. 40-42).}^{39}$ 

$$[Re^{I}(dmbpy^{-})(CO)_{3}CI]^{-} \rightarrow [Re^{I}(dmbpy^{-})(CO)_{3}] + CI^{-}$$
(40)

$$[Re^{I}(dmbpy^{-})(CO)_{3}] \leftrightarrow [Re^{0}(dmbpy)(CO)_{3}]$$
 (41)

$$[Re0(dmbpy)(CO)3] \rightarrow 1/2 [Re0(dmbpy)(CO)3]2$$
 (42)

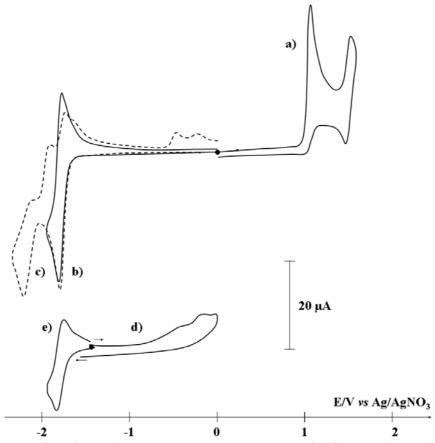
Une électrolyse exhaustive réalisée à -1,80 V dans la solution de **Redmbpy** conduit après consommation d'une mole d'électron par mole de complexe avec un

rendement de 55 %, à la formation du complexe [Re<sup>I</sup>(dmbpy<sup>-</sup>)(CO)<sub>3</sub>(MeCN)] (éq. 43) dont les caractéristiques rédox sont présentées sur la *figure 6e* ( $E_{1/2} = -1,80~V$ ;  $\Delta E_p = 0,10~V$ ;  $I_{p,a}/I_{p,c} = 0,85$ ).

$$[Re^{I}(dmbpy)(CO)_{3}CI] + MeCN + e^{-} \rightarrow$$

$$[Re^{I}(dmbpy^{-})(CO)_{3}(MeCN)] + CI^{-}$$
(43)

Le complexe [Re<sup>I</sup>(dmbpy<sup>-</sup>)(CO)<sub>3</sub>(MeCN)] a été caractérisé par spectroscopie d'absorption UV-visible ( $\lambda_{max} = 348$ ; 370; 460; 500 et 580 nm). Les bandes d'absorption sont caractéristiques du radical anion dmbpy<sup>-</sup>.<sup>43</sup>



**Figure 6 :** Courbes de VC (CV;  $\emptyset = 3 \text{ mm}$ ; v = 100 mV/s) d'une solution de **Redmbpy** (1,3 mM) dans MeCN + 0,1 M TBAP; a) de 0 à 1,55 V; b) de 0 à -1,90 V; c) de 0 à -2,30 V; après électrolyse à -1,80 V d) de -1,40 à 0; e) de-1,40 à -1,90 V.

Il est important de noter que l'électrolyse ne conduit pas au complexe dimère  $(E_{1/2} = -1.93 \text{ V et } \lambda_{max} = 435 \text{ ; } 600 \text{ et } 775 \text{ nm}), ^{41} \text{ et ce même en laissant la solution évoluer pendant 1,5 h. Cela est dû au fait que la dimérisation du complexe monoréduit (éq. 40-42) est beaucoup plus lente que la coordination du solvant (éq. 43). <math>^{41,42}$ 

L'électrolyse exhaustive de cette solution à -1,90 V conduit, après passage d'un électron, au complexe biréduit [Re<sup>0</sup>(dmbpy<sup>-</sup>)(CO)<sub>3</sub>(MeCN)]<sup>-</sup> (éq. 44)

$$[Re^{I}(dmbpy^{-})(CO)_{3}(MeCN)] + e^{-} \rightarrow$$

$$[Re^{0}(dmbpy^{-})(CO)_{3}(MeCN)]^{-}$$
(44)

Lors de cette réduction, la formation du complexe MeCN est plus rapide que la dimérisation, et ceci probablement à cause du fait que le transfert d'électron du ligand au métal pour former l'espèce {Re<sup>0</sup>} précuseur du dimère est très lente, ce qui permet le coordination du ligand MeCN avant le transfert d'électron.

Afin de caractériser l'espèce monoréduite contenant le radical anion dmbpy (éq. 43), des études spectroélectrochimiques RPE ont été mises en œuvre. En utilisant une cellule adaptée, (*Cf. partie expérimentale*), 44,45 nous avons suivi la réduction de **Redmbpy** dans la DMF, à température ambiante et sous atmosphère d'argon. Cette réduction, réalisée par un balayage lent de potentiel, conduit à l'apparition d'un signal RPE à « deux raies » (g<sub>iso</sub> = 1,9985, *fig.* 7) caractéristique du complexe [Re<sup>I</sup>(dmbpy -)(CO)<sub>3</sub>CI] - 45 Si le balayage de potentiel est poursuivi, ce signal disparaît. Cette évolution du spectre est en accord avec la formation de l'espèce diamagnétique [Re<sup>0</sup>(dmbpy -)(CO)<sub>3</sub>(DMF)] (éq. 38).

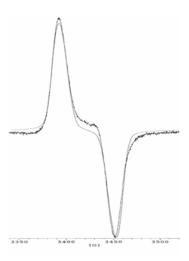


Figure 7: Spectres RPE (simulé et expérimental) de [Re<sup>I</sup>(dmbpy<sup>-</sup>)(CO)<sub>3</sub>Cl]<sup>-</sup> électrogénéré par réduction dans DMF + 0,1 TBAP.

# b. Propriétés électrochimiques et spectroscopiques de [Re(L2)(CO)3CI]

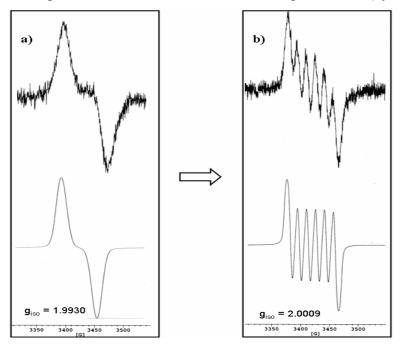
 $ReL_2$  présente un comportement électrochimique identique à celui de Redmbpy. Les courbes de VC sont superposables. Il faut noter que l'espèce ([ $Re^I(L_2\dot{-})(CO)_3(MeCN)$ ]) issue de la première réduction monoélectronique (éq. 45) est aussi obtenue avec un rendement faible (60 %).

$$[Re^{I}(\mathbf{L}_{2})(CO)_{3}CI] + e^{-} + MeCN \rightarrow [Re^{I}(\mathbf{L}_{2}^{--})(CO)_{3}(MeCN)] + CI^{-} (45)$$

L'électrolyse exhaustive de cette solution à -1,90 V conduit, après passage d'un électron. à un mélange du complexe dimère de rhénium réduit  $[(CO)_3(\mathbf{L_2}^{-})Re^0-Re^0(\mathbf{L_2}^{-})(CO)_3]$ (Cf.éq. 42) du complexe et biréduit [Re<sup>0</sup>(L<sub>2</sub>-)(CO)<sub>3</sub>(MeCN)] (éq. 46). Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu avec ReReL<sub>2</sub> que nous discuterons dans suite de ce chapitre.

$$[Re^{I}(L_{2}^{-})(CO)_{3}(MeCN)] + e^{-} \rightarrow [Re^{0}(L_{2}^{-})(CO)_{3}(MeCN)]$$
(46)

Le suivi par spectro-électrochimie RPE de la réduction de  $ReL_2$  a permis de caractériser  $[Re^I(L_2^-)(CO)_3CI]^-$  par son signal à deux raies  $(g_{iso}=1,9930,fig.~8a)$ . Il faut noter que, lors de cette étude, nous avons pu observer l'évolution du signal à « deux raies » vers un signal à « six raies »  $(g_{iso}=2,0009,fig.~9b)$  caractéristique de la décoordination du ligand chloro et de la formation du complexe DMF  $(Cf.~\acute{eq}.~45)$ .



**Figure 8 :** Evolution des spectres RPE (simulés et expérimentaux) au cours du temps du complexe a)  $[Re(\mathbf{L}_{2}^{-})(CO)_{3}Cl]^{-}$  en b)  $[Re(\mathbf{L}_{2}^{-})(CO)_{3}(DMF)]$  électrogénéré par réduction dans DMF + 0,1 M TBAP.

# III. Propriétés électrochimiques et caractérisations des mélanges de complexes mononucléaires – Interactions intermoléculaires

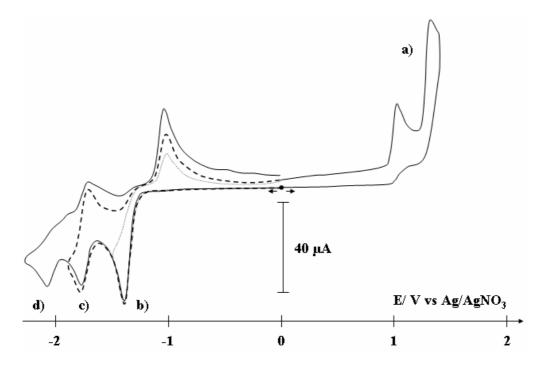
Nous avons étudié les mélanges en stœchiométrie 1/1 des complexes **Redmbpy** avec **Mdmbpy** (M = Ir, Rh). Cette étude a permis de mieux appréhender les effets que

peuvent avoir les centres métalliques les uns sur les autres (interactions intermoléculaires), et aussi de comparer les propriétés des mélanges à celles des complexes mononucléaires et hétérobimétalliques avec L<sub>1</sub>-L<sub>3</sub> (*Cf. paragraphe IV*). L'électrochimie paraît être une technique de choix pour étudier ces interactions entre les centres métalliques.<sup>46</sup>

# 1. $[Re(dmbpy)(CO)_3CI] + [Ir(dmbpy)(Cp^*)CI]^+$

### a. En solution dans MeCN

L'allure des courbes de VC et de voltammétrie obtenues à partir d'une solution équimolaire des complexes **Redmbpy** et **Irdmbpy** (*fig. 9*) correspond à la superposition des courbes obtenues pour chaque complexe pris séparément (*Cf. paragraphe II*). Il n'y a donc pas d'interaction à l'état fondamental entre **Redmbpy** et **Irdmbpy** dans le mélange.



**Figure 9 :** Courbes de VC (CV;  $\emptyset = 3$  mm; v = 100 mV/s) d'une solution équimolaire (1,0 mM) **Redmbpy** + **Irdmbpy** dans MeCN + 0,1M TBAP. a) de 0 à 1,45 V; b) de 0 à -1,48 V; c) de 0 à -1,90 V et d) de 0 à -2,28 V.

Dans le domaine anodique (fig. 9a), nous observons les oxydations successives de **Redmbpy** ( $E_{p,a} = 1,06 \text{ V}$ ;  $E_{1/2} = 1,50 \text{ V}$ ; non-montré ici) et de **Irdmbpy** ( $E_{p,a} = 1,38 \text{ V}$ ). Dans le domaine cathodique (fig. 9b), le système rédox caractéristique de la

réduction biélectronique de **Irdmbpy** ( $E_{p,c} = -1,40 \text{ V}$ ;  $E_{p,a} = -1,01 \text{ V}$ ) est observé. Pour ce qui est du complexe **Redmbpy**, nous notons la présence des deux systèmes rédox caractéristiques en réduction ( $E_{1/2} = -1,76 \text{ V}$  et  $E_{p,c} = -2,09 \text{ V}$  associées à des pics anodiques au balayage retour à  $E_{p,a} = -2,00$ ; -1,87; -0,48 et -0,23 V; *fig. 9cd*). Le spectre d'absorption UV-visible du mélange montre une large bande d'absorption à 354 nm qui résulte de la superposition des bandes d'absorption à 363 et à 345 nm, respectivement de **Redmbpy** et de **Irdmbpy**.

Une électrolyse exhaustive à -1,60 V du mélange conduit, après consommation de deux moles d'électrons par mole de **Irdmbpy**, au mélange du complexe hydrure  $[Ir(dmbpy)(Cp^*)H]^+$  et de  $[Ir(dmbpy)(Cp^*)]^0$  avec des rendements d'environ 80 et 20 % respectivement (solution violette). Dans ces conditions d'électrolyse, **Redmbpy** n'est pas affecté. Immédiatement après l'électrolyse, le système rédox de l'oxydation du complexe décoordiné ( $E_{p,a} = -1,02$  V) apparaît. Son intensité diminue au cours du temps au profit d'un système rédox à  $E_{1/2} = -1,75$  V, correspondant à la superposition des systèmes rédox de **Redmbpy** et du complexe hydrure  $[Ir(dmbpy)(Cp^*)H]^+$ . L'intensité de ce système rédox est maximale après 10 min (*fig. 10b*). Il faut toutefois noter que le complexe d'iridium(I) n'est pas complètement transformé en complexe hydrure. Cette évolution a été confirmée par spectroscopie d'absorption UV-visible. En effet, l'intensité de la bande à 495 nm, caractéristique du complexe décoordiné diminue après l'arrêt de l'électrolyse sans totalement disparaître. En oxydation, l'espèce décoordinée  $[Ir(dmbpy)(Cp^*)]^0$  semble s'adsorber sur l'électrode (*fig. 10b*).

Il faut signaler, par ailleurs, la présence du pic d'oxydation des ions chlorure libérés ( $E_{p,a}=0.86~V$ ) lors de la réduction. L'intensité de ce signal correspond à une concentration de 1,0 mM et donc montre que la réaction de décoordination du ligand chloro est quantitative.

La formation du complexe hydrure est donc favorisée au sein du mélange car l'électrolyse réalisée dans une solution de **Irdmbpy** seul conduit à un mélange 60/40 des complexes [Ir(dmbpy)(Cp\*)]<sup>0</sup> et [Ir(dmbpy)(Cp\*)H]<sup>+</sup> respectivement.

Si le mélange obtenu précédemment est réduit de façon exhaustive à -1,90 V, le complexe hydrure réduit généré conduit quasi-quantitativement au complexe décoordiné (éq. 24-25) et **Redmbpy** est réduit à deux électrons ( $E_{1/2} = -1,79 \text{ V}$ ; éq. 43-44; fig. 10c), comme décrit dans le paragraphe précédent.

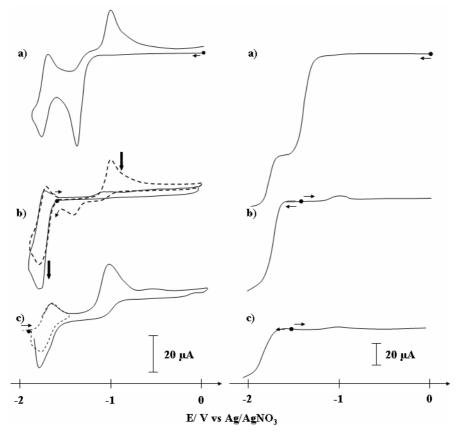


Figure 10: Courbes de voltammétrie (CV;  $\emptyset = 3$  mm; v = 10 mV/s;  $\omega = 600$  tr/min) et de VC (CV;  $\emptyset = 3$  mm; v = 100 mV/s) d'une solution équimolaire (1,0 mM) Redmbpy + Irdmbpy dans MeCN + 0,1M TBAP a) avant ; b) immédiatement (---) et 10 min. (—) après une électrolyse à -1,60 V; c) après une électrolyse à -1,90 V.

### b. En solution dans MeCN en présence de protons

En présence de deux équivalents d'acide formique, les courbes de VC et de voltammétrie d'une solution équimolaire de **Redmbpy** + **Irdmbpy** (*fig. 11b*) correspondent à la superposition des courbes obtenues pour **Redmbpy** et **Irdmbpy** pris séparément dans les mêmes conditions. Dans le domaine cathodique, la courbe de VC montre le système rédox irréversible dû à la réduction de **Irdmbpy** à deux électrons  $(E_{p,c} = -1,45 \text{ V})$  et un système rédox quasi-réversible  $(E_{1/2} = -1,73 \text{ V})$  qui résulte de la superposition des systèmes de **Redmbpy** et du complexe  $[Ir(dmbpy)(Cp^*)H]^+$  électrogénéré.

L'électrolyse à -1,60 V de la solution précédente conduit, après passage de deux moles d'électrons par mole de **Irdmbpy**, à 100 % de complexe  $[Ir(dmbpy)(Cp^*)H]^+$  (fig. 11c). L'intensité du système ( $E_{p,a} = 0,90$  V) dû à l'oxydation des ions chlorure

libérés montre que nous sommes en présence de 1,3 mM d'ions chlorure, et que donc tous les chlorure ont été décoordinés.

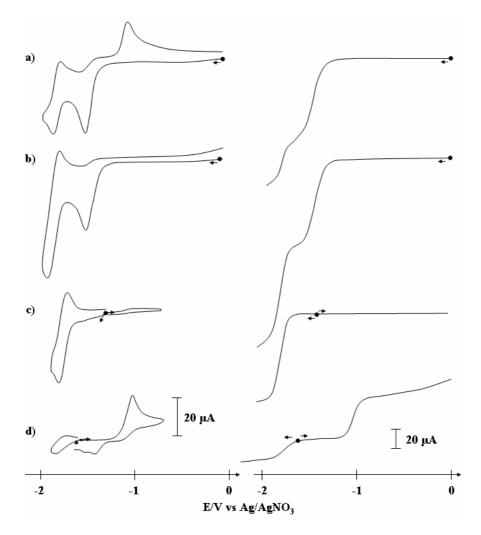


Figure 11: Courbes de voltammétrie (CV;  $\emptyset = 3$  mm; v = 10 mV/s;  $\omega = 600$  tr/min) et de VC (CV;  $\emptyset = 3$  mm; v = 100 mV/s) d'une solution équimolaire (1,3 mM) Redmbpy + Irdmbpy dans MeCN + 0,1M TBAP avant (a) et après (b) ajout de deux équivalents d'acide formique; c) après électrolyse à -1,60 V et d) après électrolyse à -1,90 V.

Si le mélange de **Irdmbpy** + **Redmbpy** est réduit de façon exhaustive à -1,90 V, le mélange obtenu est constitué de [Ir(dmbpy)(Cp\*)]<sup>0</sup> (éq. 23-25) et de [Re(dmbpy)(CO)<sub>3</sub>(MeCN)]<sup>-</sup> (éq. 46) avec des rendements respectifs de 70 et 30 % (fig. 11d). Le spectre d'absorption UV-visible confirme le résultat énoncé ci-dessus, mais la bande de forte intensité à 495 nm caractéristique du complexe d'iridium(I) décroît au cours du temps, ce qui signifie que ce complexe n'est pas stable dans les conditions expérimentales. L'augmentation de l'intensité du signal dû à l'oxydation des

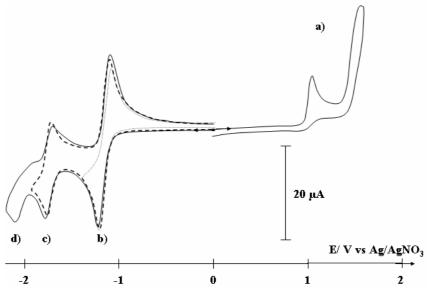
ions chlorure libérés ( $E_{p,a} = 0.86 \text{ V}$ ) est en accord avec la décoordination du ligand chloro de **Redmbpy**; le complexe de rhénium biréduit ( $[Re^0(dmbpy^-)(CO)_3(MeCN)]^-$ ) n'a pas pu être mis en évidence par spectroscopie d'absorption UV-visible en raison de la forte intensité des bandes du complexe  $[Ir(dmbpy)(Cp^*)]^0$ .

# 2. [Re(dmbpy)(CO)<sub>3</sub>CI] + [Rh(dmbpy)(Cp\*)CI]<sup>+</sup>

#### a. En solution dans MeCN

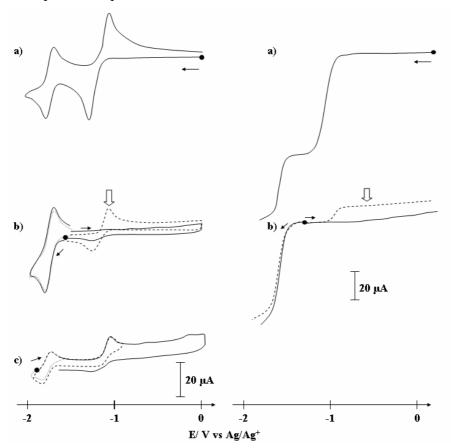
Les courbes de VC et de voltammétrie d'un mélange équimolaire de **Redmbpy** + **Rhdmbpy** (*fig. 12*) montrent qu'il n'y a pas d'interaction entre les complexes, comme dans le cas du mélange **Redmbpy** + **Irdmbpy**.

Nous observons, dans le domaine anodique (*fig. 12a*), les oxydations caractéristiques de **Redmbpy** ( $E_{p,a} = 1,05 \text{ V}$ ;  $E_{p,a} = 1,55 \text{ V}$ ) et le système rédox ( $E_{p,a} = 1,55 \text{ V}$ ) de **Rhdmbpy**, et dans le domaine cathodique, le système rédox ( $E_{p,c} = -1,24 \text{ V}$  et  $E_{p,a} = -1,10 \text{ V}$ , *fig. 12b*) de **Rhdmbpy**, et les deux systèmes rédox correspondant aux réductions de **Redmbpy**, ( $E_{1/2} = -1,74 \text{ V}$  et  $E_{p,c} = -2,10 \text{ V}$ , *fig. 12c,d*). Le spectre d'absorption UV-visible du mélange (bande large centrée à 365 nm) résulte de la superposition de la bande de transfert de charges de **Redmbpy** ( $\lambda_{max} = 363 \text{ nm}$ ) avec celle de **Rhdmbpy** ( $\lambda_{max} = 370 \text{ nm}$ ).



**Figure 12 :** Courbes de VC (CV;  $\emptyset = 3$  mm; v = 100 mV/s) d'une solution équimolaire (1,0 mM) **Redmbpy** + **Rhdmbpy** dans MeCN + 0,1M TBAP. a) de 0 à 1,60 V; b) de 0 à -1,40 V; c) de 0 à -1,90 V et d) de 0 à -2,20 V.

Une électrolyse à -1,60 V de la solution équimolaire de **Redmbpy** + **Rhdmbpy** conduit, après consommation de deux moles d'électrons par mole de **Rhdmbpy**, à la formation exclusive du complexe hydrure  $[Rh(dmbpy)(Cp^*)H]^+$  avec un rendement de 70 %. En effet, dans le domaine cathodique après électrolyse (*fig 13c*), nous observons un système rédox quasi-réversible ( $E_{1/2} = -1,76$  V) correspondant à l'électroactivité de  $[Rh(dmbpy)(Cp^*)H]^+$  et de **Redmbpy**. Les courbes montrent, par ailleurs, la deuxième réduction de **Redmbpy** ( $E_{p,c} = -2,04$  V), ce qui indique que cette électrolyse n'altère pas **Redmbpy**. Dans le domaine anodique, l'intensité du pic d'oxydation des ions chlorure libérés ( $E_{p,a} = 0,86$  V) montre, que malgré le rendement de la formation du complexe hydrure (70 %), la décoordination des chlorures de **Rhdmbpy** est complète. L'observation transitoire du complexe décoordiné (*fig. 13b*) montre que même si la formation du complexe hydrure est lente, elle reste favorisée dans le mélange même dans un milieu pauvre en proton.



**Figure 13 :** Courbes de VC (CV;  $\emptyset = 3$  mm; v = 100 mV/s) et de voltammétrie (CV;  $\emptyset = 3$  mm; v = 10 mV/s;  $\omega = 600$  tr/min) d'une solution équimolaire (1,0 mM) **Redmbpy** + **Rhdmbpy** dans MeCN + 0,1M TBAP a) avant; b) immédiatement (---) et 10 min. après électrolyse à -1,60 V; et c) après électrolyse à -1,90 V.

Si le complexe hydrure obtenu précédemment est réduit de façon exhaustive à trois électrons à -1,90 V,  $[Rh^{I}(dmbpy)(Cp^{*})]^{0}$  (éq. 30-31) et  $[Re^{0}(dmbpy^{-})(CO)_{3}(MeCN)]^{-}$  (éq. 46) sont générés en parallèle, ce qui est confirmé par l'augmentation de l'intensité du système d'oxydation des ions chlorure libérés et par spectroscopie d'absorption UV-visible.

### b. En solution dans MeCN en présence de protons

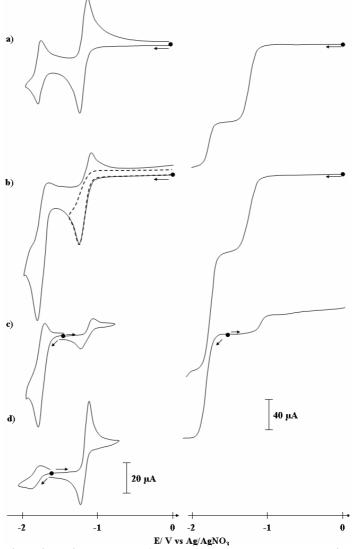
Comme dans le cas précédent, les courbes de VC et de voltammétrie d'une solution équimolaire de **Redmbpy** + **Rhdmbpy** en présence de deux équivalents d'acide formique correspondent à la superposition des courbes obtenues pour **Redmbpy** et pour **Rhdmbpy** pris séparément dans les mêmes conditions (*fig. 14b*). En effet, on observe :

- le système rédox irréversible ( $E_{p,c}$  = -1,24 V) dû à la réduction de **Rhdmbpy** à deux électrons,
- le pic anodique ( $E_{p,a}$  = -1,10 V) d'oxydation du complexe décoordiné lorsqu'on poursuit le balayage de potentiel au-delà du système correspondant à la réduction du complexe hydrure [Rh(dmbpy)(Cp\*)H], ce qui avait été déjà observé dans le cas de **Rhdmbpy** en présence de deux équivalents d'acide formique,
- le système rédox quasi-réversible ( $E_{1/2} = -1,73$  V) qui résulte de la superposition des systèmes de **Redmbpy** et du complexe  $[Rh(dmbpy)(Cp^*)H]^+$  électrogénéré.

L'électrolyse à -1,60 V du mélange équimolaire de complexe, en présence de deux équivalents d'acide formique, conduit, après passage de deux moles d'électrons par mole de **Rhdmbpy** à 85 % de complexe [Rh(dmbpy)(Cp\*)H]<sup>+</sup> (*fig. 14c*) et 15 % de complexe [Rh(dmbpy)(Cp\*)]<sup>0</sup>. Ces rendements montrent que la formation du complexe hydrure est favorisée dans le mélange par rapport au complexe seul.

Si le mélange **Rhdmbpy** + **Redmbpy** est réduit de façon exhaustive à -1,90 V, nous obtenons un mélange contenant le complexe décoordiné [Rh(dmbpy)(Cp\*)]<sup>0</sup> (éq. 30-31) et [Re(dmbpy)(CO)<sub>3</sub>(MeCN)]<sup>-</sup> (éq. 44) avec des rendements respectifs de 70 et 30 % (fig. 14d). Le spectre d'absorption UV-visible confirme le résultat énoncé cidessus mais la bande de forte intensité à 518 nm caractéristique du complexe de

rhodium(I) décroît au cours du temps, ce qui signifie que ce complexe décoordiné n'est pas stable dans ces conditions expérimentales. Quant à l'augmentation de l'intensité du signal dû à l'oxydation des chlorures libérés ( $E_{p,a} = 0.86 \text{ V}$ ), elle est en accord avec la transformation de **Redmbpy** en complexe biréduit [ $Re^0(dmbpy^-)(CO)_3(MeCN)$ ] avec un rendement d'environ 30 %. Cependant, cette espèce n'a pu être caractérisée par spectroscopie d'absorption UV-visible en raison de la forte intensité des bandes d'absorption du complexe [ $Ir^I(dmbpy)(Cp^*)$ ].



**Figure 14:** Courbes de voltammétrie (CV;  $\emptyset = 3$  mm; v = 10 mV/s;  $\omega = 600$  tr/min) et de VC (CV;  $\emptyset = 3$  mm; v = 100 mV/s) d'une solution équimolaire (1,3 mM) **Redmbpy** + **Rhdmbpy** dans MeCN + 0,1M TBAP avant (a) et après (b) ajout de deux équivalents d'acide formique; c) après électrolyse à -1,60 V et d) après électrolyse à -1,90 V.

### 3. Conclusion

(tab. 9).

L'étude des propriétés spectroscopiques et électrochimiques montre qu'il n'y a pas d'interaction intermoléculaire entre les complexes mononucléaires dans les mélanges. Cette étude montre aussi que les deux espèces potentiellement actives en catalyse ( $[M^{III}(dmbpy^-)(Cp^*)H]^0$  et  $[Re^I(dmbpy^-)(CO)_3(MeCN)]$ ) sont accessibles au même potentiel ( $E \approx -1,80~V$ ). La réduction exhaustive de ces mélanges produit le complexe de rhénium réduits en faible quantité, par contre, la formation des complexes hydrure d'iridium ou de rhodium est favorisée par rapport aux complexes seuls en solution

Ceci montre que l'électrogénération des espèces réduites potentiellement actives pour la catalyse de réduction du CO<sub>2</sub>, est affectée dans le mélange certainement à cause

de la présence simultanée des deux différents centres métalliques.

D'autre part, il est à noter que le complexe hydrure de rhodium (seul ou en mélange) n'est pas formé quantitativement même en présence de protons en raison de sa réactivité vis-à-vis de ces derniers.

**Tableau 9 :** Récapitulatif des rendements en produits électrogénérés par électrolyse en réduction des complexes **Irdmbpy** et **Rhdmbpy** seuls ou en mélange avec **Redmbpy**.

		Seul		En mélange	
Complexes initial électrogénérés		En présence		En présence	
	electi ogeneres	-	de	-	de
			protons		protons
Irdmbpy	$[Ir(dmbpy)(Cp^*)]^0$	60	0	20	0
	[Ir(dmbpy)(Cp*)H] <sup>+</sup>	40	100	80	100
Rhdmbpy	[Rh(dmbpy)(Cp*)] <sup>0</sup>	30	30	0	15
	[Rh(dmbpy)(Cp*)H] <sup>+</sup>	70	70	100	85

# IV. Propriétés électrochimiques et caractérisations des complexes homo- et hétérobimétalliques – Interactions intramoléculaires

# 1. Caractérisations physico-chimiques des complexes contenant les ligands «innocents »

Les complexes homo- et hétérobimétalliques contenant les ligands « innocents » (sch. 4) ont été caractérisés par les méthodes physico-chimiques classiques afin d'étudier les interactions entre les centres métalliques. Nous avons résumé ici ces caractérisations, le détail est présenté dans la partie expérimentale.

### a. Spectroscopie IR-TF

Les spectres IR des complexes avec les ligands  $L_1$ - $L_3$  contenant un motif  $[Re(L)(CO)_3Cl]$  montrent trois bandes caractéristiques dues aux ligands carbonyle  $(tab.\ 10)$ . L'allure des spectres est caractéristique de l'isomère fac  $(sch.\ 10)$ .

**Schéma 10 :** Isomère fac- $[Re(L)(CO)_3Cl]$ 

**Tableau 10 :** IR-TF ( $v_{CO}$ ) des différents complexes contenant le motif [ $Re(L)(CO)_3Cl$ ].

Complexes	v <sub>CO</sub> (cm <sup>-1</sup> ) <sup>(a),(b)</sup>	Comp
Redmbpy	2018 ; 1909 ;1892	ReReL <sub>3</sub>
ReL <sub>1</sub>	2022 ; 1917 ;1890	$ReIrL_1$
$ReL_2$	2020 ; 1914 ; 1894	$ReIrL_2$
$ReL_3$	2022 ; 1910 ; 1892	ReIrL <sub>3</sub>
$ReReL_1$	2023 ; 1915 ; 1887	ReRhL <sub>1</sub>
$ReReL_2$	2022 ; 1914 ; 1893	$ReRhL_3$

 $<sup>\</sup>overline{}^{(a)}$  Toutes les bandes  $v_{CO}$  sont de forte intensité.

La présence d'autres centres métalliques dans les complexes bimétalliques ne modifie pas les propriétés d'absorption IR des complexes quelle que soit la longueur de l'espaceur entre les bpy.

<sup>(</sup>b) Spectres enregistrés par transmission à l'état solide (pastille CsI/Complexe : 99/1 en masse).

# b. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible des complexes homo- et hétérobimétalliques correspondent à la superposition des spectres d'absorption UV-visible des complexes mononucléaires correspondants. Typiquement, le spectre d'un complexe hétérobimétallique présente une bande d'absorption à 360 nm due à une bande TCML pour **Redmbpy** et une à 345 nm pour **Irdmbpy** (370 nm pour **Rhdmbpy**). La figure 15 illustre un exemple de ce type de spectre pour le complexe hétérobimétallique **ReIrL**<sub>2</sub> dans la région visible. Le *tableau 11* rassemble ces données pour les autres complexes.

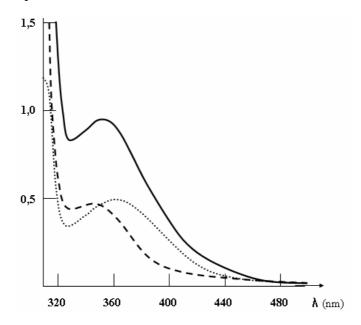


Figure 15: Spectres d'absorption UV-visible de Redmbpy (1,4 mM; ""), Irdmbpy (1,4 mM; --) et ReIrL<sub>2</sub> (1,3 mM; --).

Tableau 11: Propriétés d'absorption UV-visible des différents complexes.

Complexes	$\lambda_{max}/nm \ (\epsilon/M^{-1}.cm^{-1})^{(a)}$
Redmbpy	288 (14550) ; 310 (ép) ;
ReL <sub>2</sub>	363 (3550) 281 (28250) ; 311 (ép) ; 363 (3650)
ReReL <sub>1</sub> <sup>(b)</sup>	292 (29400) ; 313 (ép) ; 370 (6900)
ReReL <sub>2</sub>	288 (29000) ; 311 (ép) ; 363 (6900)
ReReL <sub>3</sub>	288 (29400); 313 (ép); 366 (6950)
Irdmbpy	290 (14250); 310 (ép); 345 (3450)
IrIrL <sub>1</sub>	300 (28650) ; 309 (ép) ; 348 (6900)
$IrIrL_2$	290 (28400); 310 (ép); 345 (6500)
IrIrL <sub>3</sub>	300 (29000) ; 309 (ép) ; 347 (7400)
ReIrL <sub>2</sub>	288 (29050); 310 (ép); 352 (6350)
Rhdmbpy	300 (12600); 308 (ép); 372 (2100)
RhRhL <sub>2</sub>	300 (25400) ; 308 (ép) ; 368 (4400)
RhRhL <sub>1</sub>	300 (24000) ; 309 (ép) ; 370 (4200)
RhRhL <sub>3</sub>	300 (24000) ; 308 (ép) ; 372 (4200)
ReRhL <sub>2</sub>	289 (25550) ; 297 (25800) ; 305 (ép) ; 360 (5900)

<sup>&</sup>lt;sup>(a)</sup> Spectres enregistrés pour des absorbance (A)  $A \approx 1$  dans MeCN.

## c. Spectroscopie d'émission

Les complexes du type [Re(L)(CO)<sub>3</sub>Cl] possèdent des propriétés photophysiques intéressantes qui ont déjà été largement étudiées. <sup>48-50</sup> Après irradiation à 360 nm (<sup>1</sup>TCML), ces complexes émettent à 592 nm (*sch. 11*).

Pour L = dmbpy, la durée de vie ( $\tau$ ) de l'état excité de {Re<sup>I</sup>}\* est de 49 ns  $\pm$  2. Cet état excité est obtenu avec un rendement quantique de luminescence ( $\Phi_L$ ) de 0,0057. Les propriétés d'émission du centre métallique rhénium des complexes avec les ligands  $L_1$ - $L_2$  sont proches de celles de **Redmbpy** (tab. 12). La présence d'un second centre métallique dans la structure moléculaire ne modifie pas les propriétés de luminescence du complexe {Re(L)(CO)<sub>3</sub>Cl}. Même à l'état excité, il n'existe donc pas d'interaction intramoléculaire entre les centres métalliques.

<sup>(</sup>b) Dans PrCN en raison de l'insolubilité de ce complexe dans MeCN.

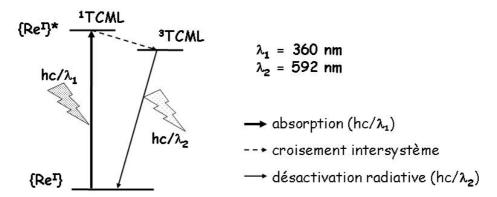


Schéma 11 : Diagramme énergétique simplifié pour les complexes  $[Re(L)(CO)_3Cl]$ .

**Tableau 12 :** Propriétés d'émission des complexes contenant [Re(L)(CO)<sub>3</sub>Cl]. (a)

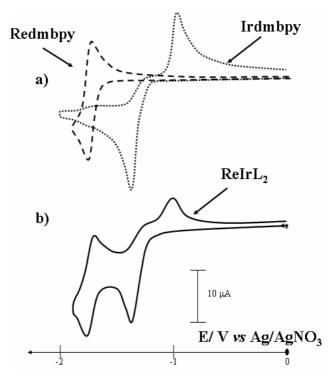
	$\Phi_{\rm L}$ à $\lambda = 592 \text{ nm}$	τ (ns)
Redmbpy <sup>50</sup>	0,0057	49 ± 2
$\mathrm{ReL}_2$	0,0059	$47 \pm 2$
$ReReL_1$	0,0052	$45 \pm 2$
$ReReL_2$	0,0054	$48 \pm 2$
$ReIrL_2$	0,0052 <sup>(b)</sup>	41 ± 2
$ReRhL_2$	0,0053	$42 \pm 2$

<sup>(</sup>a) Dans MeCN, à tempérautre ambiante

### d. Propriétés électrochimiques

Quel que soit le ligand (L<sub>1</sub>-L<sub>3</sub>) ou le métal (Ir ou Rh), les courbes de VC des solutions de complexes hétérobimétalliques (**ReML**<sub>x</sub>) sont la superposition des courbes de VC des complexes mononucléaires correspondants (par exemple pour **ReIrL**<sub>2</sub>; *fig. 16*).

<sup>(</sup>b) Rendement quantique corrigé car l'entité  $\{Ir(L)(Cp^*)Cl\}$  absorbe à la longueur d'excitation (360 nm).



**Figure 16**: Courbes de VC (CV;  $\emptyset = 3$  mm; v = 100 mV/s) d'une solution a) superposition d'une solution de **Redmbpy** (1 mM) et de de **Irdmbpy** (1 mM) b) de **ReIrL**<sub>2</sub> dans MeCN + 0,1M TBAP.

Par souci de clarté, nous avons choisi de ne donner dans le *tableau 13* que les potentiels du premier système rédox de chacun des centres métalliques des différents complexes étudiés. Ce tableau permet de voir que les propriétés électrochimiques ne sont pas modifiées dans les structures bimétalliques et cela confirme donc qu'il n'existe pas d'interaction intramoléculaire. Les propriétés électrochimiques de ces complexes seront discutées plus en détail par la suite.

**Tableau 13:** Récapitulatif des potentiels de réduction des différents complexes étudiés. <sup>(a)</sup>

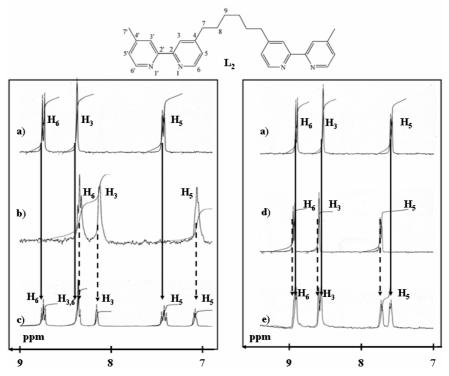
Complexes	[Re(L)(	[Re(L)(CO) <sub>3</sub> Cl]		$]^+$ (M = Ir, Rh)
	$\mathbf{E}_{\mathbf{p,c}}$	$\mathbf{E}_{\mathbf{p},\mathbf{a}}$	$\mathbf{E}_{\mathbf{p,c}}$	$\mathbf{E}_{\mathbf{p},\mathbf{a}}$
Redmbpy	-1,78	-1,71		
Irdmbpy			-1,47	-1,00
Rhdmbpy			-1,26	-1,08
ReReL <sub>1</sub>	-1,77	-1,70		
$IrIrL_1$			-1,38	-1,01
$RhRhL_1$			-1,21	-1,08
ReIrL <sub>1</sub>	-1,78	-1,69	-1,43	-0,98
$ReL_2$	-1,78	-1,71		
$ReReL_2$	-1,80	-1,70		
$IrIrL_2$			-1,40	-0,99
$RhRhL_2$			-1,18	-1,10
$ReIrL_2$	-1,78	-1,70	-1,46	-0,98
$ReRhL_2$	-1,78	-1,70	-1,24	-1,08
ReL <sub>3</sub>	-1,77	-1,69		
$ReReL_3$	-1,76	-1,68		
$IrIrL_3$			-1,36	-0,97
RhRhL <sub>3</sub>			-1,20	-1,08
ReIrL <sub>3</sub>	-1,77	-1,68	-1,45	-0,96
ReRhL <sub>3</sub>	-1,78	-1,70	-1,22	-1,06

<sup>(</sup>a) Potentiels relevés sur des courbes de VC pour des solutions (1mM) dans MeCN + 0,1 M TBAP.

# e. Spectroscopie RMN <sup>1</sup>H

Typiquement, dans la région des protons aromatiques, le spectre RMN <sup>1</sup>H du complexe mononucléaire **ReL**<sub>2</sub> (*fig. 17c*) correspond la superposition du spectre de **Redmbpy** (*fig. 17a*) et de celui du ligand **L**<sub>2</sub> (*fig. 17b*) et les spectres RMN <sup>1</sup>H des

complexes hétérobimétalliques  $ReML_2$  (M = Ir, Rh) est la superposition du spectre de Redmbpy et de celui de Mdmbpy (M = Ir, Rh) (par exemple pour M = Ir, fig. 17e,d).



**Figure 17:** Spectres RMN <sup>1</sup>H dans la région des protons aromatiques (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub> à 250 MHz) de a) **Redmbpy**; b) **L**<sub>2</sub>; c) **ReL**<sub>2</sub>; d) **Irdmbpy** et e) **ReIrL**<sub>2</sub>.

Dans le cas du complexe homobimétallique  $ReReL_2$ , nous notons que le spectre RMN  $^1$ H correspond à celui de Redmbpy (tab. 14). En revanche, les spectres des complexes homobimétalliques  $MML_2$  (M = Ir, Rh) sont différents des spectres des complexes mononucléaires correspondants (tab. 14). Cette différence est plus importante pour M = Ir que pour M = Rh et est certainement due aux groupements  $\{M(Cp^*)Cl\}$  qui provoquent un encombrement stérique et modifient l'environnement des protons et donc la symétrie des complexes.

Les spectres RMN <sup>1</sup>H des complexes mononucléaires **ReL**<sub>1</sub> et **ReL**<sub>3</sub> d'une part, où l'espaceur entre les deux bpy est plus court, et les spectres des complexes **ReL**<sub>2</sub> et **Redmbpy** d'autre part, sont différents. Nous observons aussi une différence entre les complexes hétérobimétalliques avec les ligands **L**<sub>1</sub> et **L**<sub>3</sub>. Ces différences sont dues à la proximité des protons aromatiques de chaque bpy modifiant l'environnement des protons, et non à une interaction entre les centres métalliques, et ceci est en accord avec les autres données spectroscopiques.

Tableau 14: Valeurs des déplacements chimiques RMN <sup>1</sup>H dans CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub> à 250 MHz des complexes étudiés. (a)

« bpy »			"H1		~ ·
$H_6$	$H_3$	<b>H</b> <sub>5</sub>	- alkyles		Cp*
8,90	8,54	7,60	2,60 (H <sub>7</sub> ·)		
8,93	8,37	7,49		- /	1,6
8,93	8,51	7,75	, ,	. ,	1,7
0.62	8,40	7.27	2.55/2.24	(11.)	
8,62	8,35	1,37	2,55/3,24	$(H_{7'})$	
8,96/8,90	8,41	7,72/7,58	2 59/2 44 (11 )	2 20 (Ц )	
8,67/8,55	8,31	7,34/7,23	$2,36/2,44 (\Pi_{7})$	3,28 (H <sub>7</sub> )	
8,97	8,62	7,71	2 50 (H)	3,42/3,29	
8,90	8,45	7,59	2,39 (117')	$(H_7)$	
8 03/8 75	8 63	7,81	2.62 (H <sub></sub> )	3,45/3,29	1,7
0,75/0,75		7,71	2,02 (117)		1,7
8 91/		7 78	2 62 (H <sub>22</sub> )		1,7
0,717	8,55	7,70	2,02 (11/)		1,/
8,51	8,29	7,22	2,41 (H <sub>7</sub> )		
			2.56/2.43 (H <sub>2</sub> )		
8,52	8,32	7,23	=,00/=,10(11/)		
	8,87 8,51				
8,87		7,56			
0.02	0.62	<b>5.5</b> 2	2 (0 (II )		
8,92	8,63	7,73	$2,68 (H_{7})$		1,7
0.00	8.53	<b>5.5</b> 0			
8,88		7,70	$2,68 (H_{7})$		1,7
0.02	8,60	7,73	2 (7/2 5 ( (II )		1 7
8,92		,	2,67/2,56 (H <sub>7</sub> )		1,7
0.02	0.55	7,75	2 (0 (11 )		1 7
8,93	8,55	7,60	2,60 (H <sub>7</sub> )		1,7
			2.04 (II)	1,48 (H <sub>9</sub> )	
	0.41	7.22			
8,53				3,16 (H <sub>7</sub> )	
	8,30	1,22			
0.06		7.70			
	8,54			2 27 (11 )	
	8,42			3,21 (H <sub>7</sub> )	
	8,32				
8,00	•	1,23			
9.07	9.60	7.72			
8,97				$3,39 (H_7)$	
8,92	8,43	7,58	$1,84 (H_{9})$	2,27 (11/)	
	8,90 8,93 8,93 8,62 8,96/8,90 8,67/8,55 8,97 8,90 8,93/8,75 8,91/ 8,51 8,91/8,89 8,52 8,87 8,92 8,88	H6       H3         8,90       8,54         8,93       8,37         8,93       8,51         8,62       8,40         8,62       8,35         8,96/8,90       8,41         8,67/8,55       8,31         8,97       8,62         8,90       8,45         8,93/8,75       8,63         8,91/       8,67         8,55       8,51         8,91/8,89       8,52         8,52       8,32         8,87       8,51         8,92       8,63         8,93       8,55         8,93       8,55         8,93       8,55         8,93       8,55         8,94       8,41         8,92       8,42         8,67       8,32         8,60       8,32	H <sub>6</sub> H <sub>3</sub> H <sub>5</sub> 8,90         8,54         7,60           8,93         8,37         7,49           8,93         8,51         7,75           8,62         8,40         7,37           8,96/8,90         8,41         7,72/7,58           8,67/8,55         8,31         7,34/7,23           8,97         8,62         7,71           8,90         8,45         7,59           8,93/8,75         8,63         7,81           8,91/         8,67         7,78           8,51         8,29         7,22           8,91/8,89         8,52         7,57           8,52         8,32         7,23           8,88         8,53         7,70           8,92         8,60         7,73           8,92         8,60         7,73           8,93         8,55         7,60           8,93         8,55         7,60           8,93         8,55         7,55           8,67         8,41         7,33           8,96         8,54         7,70           8,92         8,42         7,55           8,67         8,42	H6         H3         H5           8,90         8,54         7,60         2,60 (F           8,93         8,37         7,49         2,69 (F           8,93         8,51         7,75         2,63 (F           8,62         8,40         7,37         2,55/3,24           8,96/8,90         8,41         7,72/7,58         2,58/2,44 (Hr)           8,97         8,62         7,71         2,59 (Hr)           8,93/8,75         8,63         7,81         2,62 (Hr)           8,91/         8,67         7,78         2,62 (Hr)           8,91//8,89         8,55         7,78         2,62 (Hr)           8,91/8,89         8,52         7,57         2,56/2,43 (Hr)           8,91/8,89         8,52         7,57         2,56/2,43 (Hr)           8,91/8,89         8,52         7,57         2,56/2,43 (Hr)           8,92         8,63         7,73         2,68 (Hr)           8,92         8,63         7,73         2,68 (Hr)           8,92         8,60         7,73         2,67/2,56 (Hr)           8,93         8,55         7,75         2,60 (Hr)           8,93         8,55         7,75         2,60 (Hr)      <	Result

<sup>(</sup>a) La numérotation des protons est faite comme dans la figure 17. (b)  $H_{\alpha}$ ,  $H_{\beta}$  = 6,70 et 6,00 respectivement.

### f. Conclusion

Bien que la RMN <sup>1</sup>H montre que l'environnement des protons aromatiques est modifié au sein des complexes bimétalliques, les caractérisations physico-chimiques décrites ci-dessus ont mis en évidence qu'il n'y avait pas d'interaction intramoléculaire au sein de ces complexes.

# 2. Propriétés électrochimiques des complexes contenant les ligands «innocents »

- a. Les complexes homobimétalliques
  - [CI(CO)<sub>3</sub>Re(L<sub>2</sub>)Re(CO)<sub>3</sub>CI]

Dans le domaine anodique, nous observons deux systèmes rédox ( $E_{p,a}$  = 1,04 V;  $E_{1/2}$  = 1,44 V) ayant un rapport d'intensité 2/1 (*fig. 18*). Le premier système rédox irréversible correspond à l'oxydation monoélectronique de chacun des deux centres métalliques (*éq. 47*)

$$[Cl(CO)_3Re^{I}(L_2)Re^{I}(CO)_3Cl] + 2MeCN \rightarrow$$
  
 $[(MeCN)(CO)_3Re^{I}(L_2)Re^{I}(CO)_3(MeCN)]^{2+} + 2e^{-} + Cl_2$  (47)

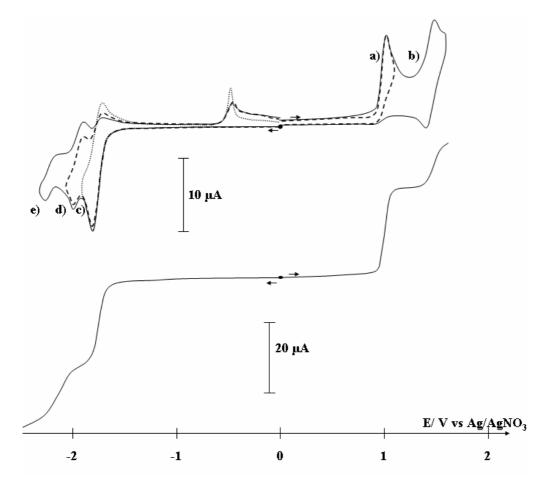
Une électrolyse exhaustive à 1,05 V conduit, après consommation de deux moles d'électron par mole de **ReReL**<sub>2</sub>, au complexe  $[(MeCN)(CO)_3Re(L_2)Re(CO)_3(MeCN)]^{2+}$  avec un rendement de 50 %, comparable à celui qui avait été obtenu lors de l'oxydation de **Redmbpy**. Cette substitution des ligand chloro par MeCN lors de l'oxydation à un potentiel très accessible est un point important à retenir, car c'est une réaction qui concurrence l'électropolymérisation des groupes pyr lors de la préparation d'EM avec les complexes **ReML**<sub>3</sub> (*Cf. chapitre III*). Après cette électrolyse, les courbes de VC montrent les systèmes d'oxydation ( $E_{1/2} = 1,44 \text{ V}$ , éq. 48) et de réduction ( $E_{1/2} = -1,60 \text{ V}$ , éq. 49) de  $[(MeCN)(CO)_3Re(L_2)Re(CO)_3(MeCN)]^{2+}$ .

$$[(MeCN)(CO)_{3}Re^{I}(L_{2})Re^{I}(CO)_{3}(MeCN)]^{2+} \rightarrow$$

$$[(MeCN)(CO)_{3}Re^{II}(L_{2})Re^{II}(CO)_{3}(MeCN)]^{4+} + 2e^{-} (48)$$

$$[(MeCN)(CO)_{3}Re^{I}(L_{2})Re^{I}(CO)_{3}(MeCN)]^{2+} + 2e^{-} \rightarrow$$

$$[(MeCN)(CO)_{3}Re^{I}(L_{2}^{2(.-)})Re^{I}(CO)_{3}(MeCN)]^{0} (49)$$



**Figure 18:** Courbes de VC (CV;  $\emptyset = 3$  mm; v = 100 mV/s) et de voltammétrie (CV; v = 10 mV/s,  $\omega = 600$  tr/min) d'une solution de **ReReL**<sub>2</sub> à 0,8 mM dans MeCN + 0,1M TBAP. a) de 0 à 1,10 V; b) de 0 à 1,60 V; c) de 0 à -1,90 V; d) de 0 à -2,10 V et e) de 0 à -2,30 V.

Dans le domaine cathodique, les deux systèmes rédox caractéristiques du complexes de rhénium sont observés ( $E_{1/2} = -1.74 \text{ V}$ ;  $\Delta E_p = 0.10$ ;  $I_{p,a}/I_{p,c} = 0.9$  et  $E_{p,c} = -2.16 \text{ V}$ ; fig.~18c,e). Lors du balayage retour (fig.~18e), nous notons la présence d'un pic anodique ( $E_{p,a} = -0.46 \text{ V}$ ) probablement dû à l'oxydation d'un dimère de rhénium généré au cours du balayage en réduction. Ce pic intense est présent dès le balayage retour après la première réduction de **ReReL**<sub>2</sub>. Ce comportement est différent de ce qui avait été observé pour **Redmbpy**.

Par ailleurs, un système rédox réversible supplémentaire ( $E_{1/2} = -1,95 \text{ V}$ ;  $\Delta E_p = 0,09 \text{ V}$ ; fig.~10d) est observé dès le balayage aller. Ce système correspond probablement au dimère de rhénium avec une liaison Re-Re intramoléculaire  $[(CO)_3Re^0-Re^0(L_2)(CO)_3]^0$  électrogénéré au cours du balayage (éq. 50-52).

$$[Cl(CO)_{3}Re^{I}(\mathbf{L}_{2})Re^{I}(CO)_{3}Cl] + 2 e^{-} \rightarrow$$

$$[Cl(CO)_{3}Re^{I}(\mathbf{L}_{2}^{2(\cdot-)})Re^{I}(CO)_{3}Cl]^{2-} \qquad (50)$$

$$[Cl(CO)_{3}Re^{I}(\mathbf{L}_{2}^{2(\cdot-)})Re^{I}(CO)_{3}Cl]^{2-} \rightarrow$$

$$[(CO)_{3}Re^{I}(\mathbf{L}_{2}^{2(\cdot-)})Re^{I}(CO)_{3}]^{0} + 2Cl^{-} \qquad (51)$$

$$[(CO)_{3}Re^{I}(\mathbf{L}_{2}^{2(\cdot-)})Re^{I}(CO)_{3}]^{0} \rightarrow [(CO)_{3}Re^{0}-Re^{0}(\mathbf{L}_{2})(CO)_{3}]^{0} \qquad (52)$$

Une électrolyse exhaustive à -1,80 V de cette solution conduit, après consommation de deux moles d'électron par mole de complexe, à un mélange du complexe bimétallique de rhénium [(CO)<sub>3</sub>Re<sup>0</sup>-Re<sup>0</sup>(L<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>]<sup>0</sup> (éq. 50-52) et du complexe biréduit [(MeCN)(CO)<sub>3</sub>Re<sup>I</sup>(L<sub>2</sub><sup>2(.-)</sup>)Re<sup>I</sup>(CO)<sub>3</sub>(MeCN)]<sup>0</sup> (éq. 50-51, 53). Les deux espèces sont en équilibre (éq. 52). 40

$$[Cl(CO)_{3}Re^{I}(\mathbf{L_{2}}^{2(.-)})Re^{I}(CO)_{3}Cl]^{2-} + 2MeCN \rightarrow$$

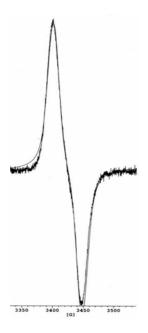
$$[(MeCN)(CO)_{3}Re^{I}(\mathbf{L_{2}}^{2(.-)})Re^{I}(CO)_{3}(MeCN)]$$
(53)

En effet, les courbes de VC montrent deux systèmes rédox ( $E_{1/2}$  = -1,88 V et  $E_{1/2}$  = -1,79 V). La présence du complexe dimère de rhénium dans le mélange a été caractérisée sans ambiguïté par spectroscopie d'absorption UV-visible ( $\lambda_{max}$  = 435 ; 597 et 775 nm).

Il faut noter par ailleurs que la quantification des ions chlorure, via leur système rédox irréversible à  $E_{p,a} = 0.84$  V, montre que la décoordination des ligands chloro est quantitative.

Cette étude montre que, dans le cas de ReReL<sub>2</sub>, la formation d'une liaison Re-Re intramoléculaire est favorisée par rapport à la production du complexe MeCN biréduit et cela est sans doute dû à la proximité des deux centres métalliques dans le complexe homobimétallique.

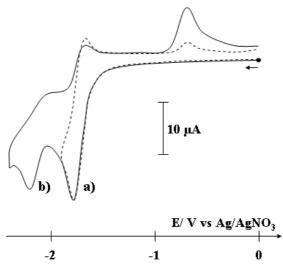
Le suivi de la réduction du complexe **ReReL**<sub>2</sub> par spectroélectrochimie RPE <sup>44,45</sup> (température ambiante, sous argon, DMF) montre l'apparition d'un signal à deux raies (g<sub>iso</sub> = 1,9999) caractéristique du complexe [(DMF)(CO)<sub>3</sub>Re<sup>I</sup>(**L**<sub>2</sub><sup>2(.-)</sup>)Re<sup>I</sup>(CO)<sub>3</sub>(DMF)]<sup>0</sup> (*fig. 19*). Au cours de l'électrolyse, ce signal disparaît progressivement, ce qui est cohérent avec l'électrogénération de [(CO)<sub>3</sub>Re<sup>0</sup>-Re<sup>0</sup>(**L**<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>]<sup>0</sup> et/ou de l'espèce [(DMF)(CO)<sub>3</sub>Re<sup>0</sup>(**L**<sub>2</sub><sup>2(.-)</sup>)Re<sup>0</sup>(CO)<sub>3</sub>(DMF)] qui sont tous deux silencieux en RPE car diamagnétiques.



**Figure 19:** Spectres RPE (simulé et expérimental) du complexe biréduit  $[(DMF)(CO)_3Re^I(\mathbf{L_2}^{2(.-)})Re^I(CO)_3(DMF)]^0$  électrogénéré par réduction dans DMF + 0.1 MTBAP.

### [CI(CO)<sub>3</sub>Re(L<sub>1</sub>)Re(CO)<sub>3</sub>CI]

Les courbes de VC en réduction du complexe **ReReL**<sub>1</sub> dans MeCN sont similaires à celles obtenues pour **ReReL**<sub>2</sub>, à ceci près que le système à E<sub>1/2</sub> = -1,74 V est peu réversible. Compte tenu de la faible solubilité de ce complexe dans MeCN, nous avons étudié ses propriétés électrochimiques en solution dans du butyronitrile (PrCN). Dans ce solvant, les courbes de VC montrent, dans le domaine cathodique, uniquement deux systèmes rédox (*fig. 20*). Le premier système rédox (E<sub>1/2</sub> = -1,74 V) est quasi-réversible et correspond à la réduction biélectronique de **ReReL**<sub>1</sub> (*fig. 20a*). L'électrolyse à -1,82 V de cette solution conduit, après passage d'une mole d'électron par mole de **ReReL**<sub>1</sub> au complexe [(PrCN)(CO)<sub>3</sub>Re<sup>1</sup>(L<sub>1</sub><sup>(2-)</sup>)Re<sup>1</sup>(CO)<sub>3</sub>(PrCN)]<sup>0</sup>. Contrairement à ce que nous avons observé pour **ReReL**<sub>2</sub>, dans ce cas, la liaison Re-Re intramoléculaire ne se forme pas en raison de la rigidité du complexe bimétallique conférée par sa chaîne à deux carbones. Le deuxième système rédox (*fig. 20b*) correspond à la deuxième réduction biélectronique de **ReReL**<sub>1</sub>. Au balayage retour, nous observons un pic anodique à E<sub>p,a</sub> = -0,68 V sans doute dû à l'oxydation du dimère de rhénium électrogénéré lors du balayage aller.



**Figure 20 :** Courbes de VC (CV;  $\emptyset = 3$  mm; v = 100 mV/s) d'une solution de **ReReL**<sub>1</sub> (1,0 mM) dans PrCN + 0,1M TBAP a) de 0 à -1,90 V et b) de 0 à -2,20 V.

• 
$$[CI(Cp^*)M(L)M(Cp^*)CI](BF_4)_2$$
 (M = Ir, Rh; L = L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>)  
 $\circ$  M = Ir

Dans le domaine anodique, la courbe de VC présente un système rédox irréversible ( $E_{p,a} = 1,34 \text{ V}$ ;  $fig.\ 21a$ ) correspondant aux oxydations biélectroniques des entités {Ir(Cp\*)}. Dans le domaine cathodique, les courbes de VC présentent un premier système rédox ( $E_{p,c} = -1,38 \text{ V}$ , pour IrIrL<sub>1</sub>;  $fig.\ 21b$ ) correspondant aux réductions biélectroniques irréversibles simultanée des deux centres métalliques ( $\acute{eq}.\ 54$ ) suivies de la décoordination des ligands chloro ( $\acute{eq}.\ 55$ ).

$$[Cl(Cp^*)Ir^{III}(L_1)Ir^{III}(Cp^*)Cl]^{2^+} + 4e^- \rightarrow [Cl(Cp^*)Ir^{I}(L_1)Ir^{I}(Cp^*)Cl]^{2^-}$$
(54)

$$[Cl(Cp^*)Ir^I(L_1)Ir^I(Cp^*)Cl]^{2-} \rightarrow [(Cp^*)Ir^I(L_1)Ir^I(Cp^*)] + 2Cl^{-}$$
 (55)

Ce pic est associé au balayage retour à un pic anodique ( $E_{p,a} = -1,00 \text{ V}$ , fig. 21b) correspondant à l'oxydation du complexe décoordiné (éq. 56).

$$[(Cp^*)Ir^{I}(L_1)Ir^{I}(Cp^*)] \rightarrow [(Cp^*)Ir^{III}(L_1)Ir^{III}(Cp^*)]^{4+} + 4e^{-}$$
(56)

Un système réversible de faible intensité est observable à  $E_{1/2} = -1,78$  V, il est caractéristique de la réduction du complexe hydrure  $[H(Cp^*)Ir(L_1)Ir(Cp^*)H]^{2+}$  qui se forme par réduction des protons de l'eau résiduelle contenue dans l'électrolyte (éq. 57).

$$[(Cp^*)Ir^I(L_1)Ir^I(Cp^*)] + 2H^+ \rightarrow [H(Cp^*)Ir^{III}(L_1)Ir^{III}(Cp^*)H]^{2+}$$
 (57)

Le système rédox peu réversible à  $E_{1/2}$  = -2,70 V (fig. 21c) correspond à la réduction du ligand  $L_1$ .

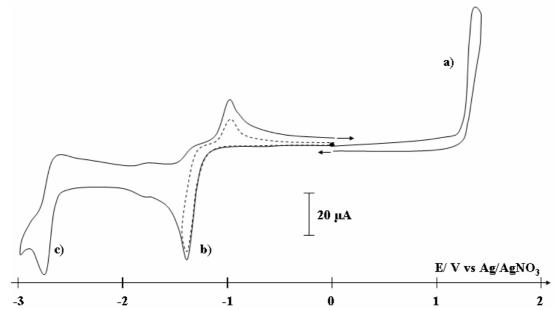


Figure 21: Courbes de VC (CV;  $\emptyset = 3$  mm; v = 100 mV/s) d'une solution de IrIrL<sub>1</sub> (0,9 mM) dans MeCN + 0,1 M TBAP a) de 0 à 1,50 V; b) de 0 à -1,40 V; c) de 0 à -3,00 V.

$$o M = Rh$$

Dans le domaine anodique, la courbe obtenue présente un système irréversible à  $(E_{p,a}=1,47~V~; fig.~22a)$  correspondant aux oxydations des entités  $\{Rh(Cp^*)\}$ . Dans le domaine cathodique, le premier système rédox quasi-réversible  $(E_{1/2}=-1,15~V~;$   $\Delta E_p=0,10~V~;~I_{p,a}/I_{p,c}=1,0)$  correspond à la réduction biélectronique de chaque rhodium suivie de la décoordination des ligands chloro  $(\acute{eq}.~58-59)$ .

$$[Cl(Cp^*)Rh^{III}(\mathbf{L_1})Rh^{III}(Cp^*)Cl]^{2^+} + 4e^{-} \rightarrow$$

$$[Cl(Cp^*)Rh^{I}(\mathbf{L_1})Rh^{I}(Cp^*)Cl]^{2^-}$$
(58)

$$[Cl(Cp*)Rh^I(\mathbf{L_1})Rh^I(Cp*)Cl]^{2\text{-}} \longrightarrow [(Cp*)Rh^I(\mathbf{L_1})Rh^I(Cp*)] + 2Cl^{\text{-}}(59)$$

Le système rédox réversible du complexe hydrure (éq. 60) apparaît à  $E_{1/2}\approx$  -1,80 V (fig. 22c, Cf. éq. 21)

$$[(Cp^*)Rh^{I}(L_1)Rh^{I}(Cp^*)] + 2H^{+} \rightarrow$$

$$[H(Cp^*)Rh^{III}(L_1)Rh^{III}(Cp^*)H]^{2+}$$
(60)

Le système rédox réversible à  $E_{1/2} = -2,58$  V correspond à la réduction du ligand  $L_1$ .

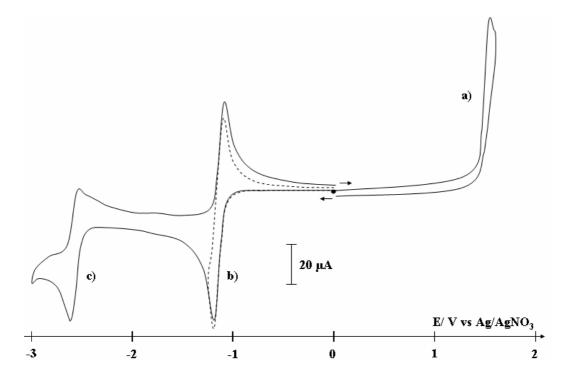


Figure 22: Courbes de VC (CV;  $\emptyset = 3$  mm; v = 100 mV/s) d'une solution 1,2 mM de  $RhRhL_1$  V dans MeCN + 0,1 M TBAP a) de 0 à 1,50 V; b) de 0 à -1,20 V et c) de 0 à -3,00 V.

#### • Bilan

 $\mathbf{MML_2}$  (M = Ir, Rh) présente des systèmes rédox identiques à ceux décrits pour  $\mathbf{MML_1}$ . Les propriétés de ces complexes sont similaires à celles de  $\mathbf{Mdmbpy}$ . Nous confirmons donc ici qu'il n'y a pas d'interaction intramoléculaire quelle que soit la longueur de la chaîne entre les centres métalliques pour les complexes homobimétalliques  $\mathbf{MML}$  (M = Ir, Rh;  $\mathbf{L} = \mathbf{L_1}$  et  $\mathbf{L_2}$ ).

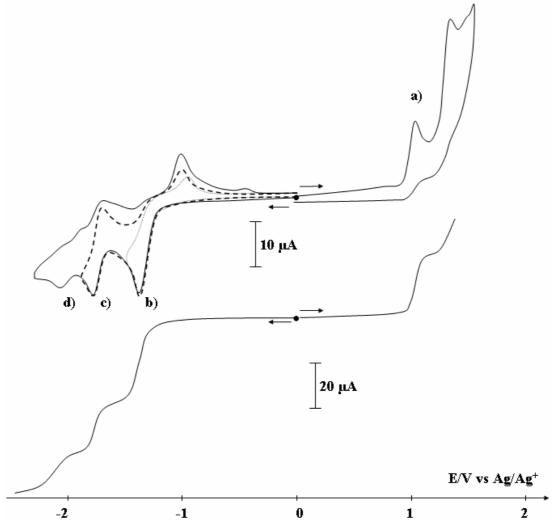
# b. Les complexes hétérobimétalliques

### [CI(CO)<sub>3</sub>Re(L)Ir(Cp\*)CI](BF<sub>4</sub>) (L = L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>)

### o En solution dans MeCN

Les courbes de VC et de voltammétrie d'une solution de  $\mathbf{ReIrL_2}$  sont identiques à celles obtenues avec le mélange équimolaire de  $\mathbf{Redmbpy}$  +  $\mathbf{Irdmbpy}$  (*Cf. paragraphe III*). Elles montrent trois systèmes rédox dans le domaine anodique ( $E_{p,a}$  = 1,04 V;  $E_{1/2}$  = 1,43 V;  $E_{p,a}$  = 1,35 V; *fig. 23a*) et trois dans le domaine cathodique ( $E_{p,c}$  = -1,46 V;  $E_{1/2}$  = -1,74 V;  $E_{p,c}$  = -2,04 V) associés au balayage retour aux pics

d'oxydation ( $E_{p,a} = -1.85$ ; -1.54 et -0.46 V) du complexe dimère de rhénium formé à l'électrode au cours du balayage en réduction (fig. 23b,c,d).



**Figure 23 :** Courbes de VC (CV;  $\emptyset = 3$  mm; v = 100 mV/s) et de voltammétrie (CV;  $\emptyset = 3$  mm; v = 10 mV/s,  $\omega = 600$  tr/min) d'une solution de **ReIrL**<sub>2</sub> (0,5 mM) dans MeCN + 0,1 M TBAP a) de 0 à 1,50 V; b) de 0 à -1,60 V et c) de 0 à -2,25 V.

Les courbes de VC d'une solution de  $ReIrL_1$  montrent les mêmes propriétés rédox que celles de  $ReIrL_2$ . Ces données électrochimiques sont en accord avec les données physico-chimiques qui mettent en évidence le fait qu'il n'existe aucune connexion entre les deux centres métalliques du complexe, que ce soit avec le ligand  $L_1$  ou  $L_2$ .

L'électrolyse à -1,60 V d'une solution de **ReIrL**<sub>2</sub> conduit, après passage de deux moles d'électrons par mole de complexe initial, au complexe hydrure avec un

rendement de 50 % (éq. 61). Dans ce cas, le complexe décoordiné d'iridium(I) n'est pas obtenu.

$$[Cl(CO)_{3}Re^{I}(\mathbf{L}_{2})Ir^{III}(Cp^{*})Cl]^{+} + 2e^{-} + H^{+} \rightarrow [Cl(CO)_{3}Re^{I}(\mathbf{L}_{2})Ir^{III}(Cp^{*})H]^{+} + Cl^{-}$$
(61)

Le complexe hydrure n'a pas pu être caractérisé par spectroscopie d'absorption UV-visible en raison de la faible intensité de sa bande d'absorption par rapport à celle du centre métallique de rhénium. Lors de cette électrolyse le centre métallique  $\{Re(L)(CO)_3Cl\}$  n'est pas affecté. Le rendement de cette réaction a été confirmé par la quantification des ions chlorure libérés  $(E_{p,a}=0.90 \text{ V})$ .

L'électrolyse à -1,90 V de la solution du complexe hydrure conduit, après passage de trois moles d'électrons par mole de complexe hétérobimétallique, à une espèce qui précipite. Lors de cette électrolyse, nous avons pu caractériser transitoirement par spectroscopie d'absorption UV-visible ( $\lambda_{max} = 495$ ; 600 et 760 nm) et par VC ( $E_{1/2} = -1,80$  V), l'espèce [(MeCN)(CO)<sub>3</sub>Re<sup>0</sup>( $\mathbf{L_2}$ -)Ir<sup>1</sup>(Cp\*)] formée (éq. 62). Toutefois, compte tenu du recouvrement des bandes d'absorption des complexes d'iridium(I) et du dimère de rhénium et du fait que cette espèce n'est observée que transitoirement, il est difficile de conclure quant à la formation d'un complexe dimère de rhénium *via* l'espèce de rhénium(0).

$$[Cl(CO)_{3}Re^{I}(\mathbf{L}_{2})Ir^{III}(Cp^{*})H]^{+} + 3 e^{-} \rightarrow$$

$$[(MeCN)(CO)_{3}Re^{0}(\mathbf{L}_{2}^{-})Ir^{I}(Cp^{*})]^{-} + Cl^{-} + \frac{1}{2} H_{2}$$
 (62)

### o En solution dans MeCN en présence de protons

Lorsque l'on ajoute deux équivalents d'acide formique à une solution de  $\mathbf{ReIrL_2}$ , d'une part le système rédox du complexe d'iridium est transformé, et d'autre part l'intensité du signal caractéristique de la formation quantitative du complexe hydrure augmente fortement ( $\mathbf{E_{p,c}} = -1,77~\mathrm{V}$ ; *fig. 24a,b*). L'ajout d'acide ne modifie pas le spectre d'absorption UV-visible.

Après consommation de deux moles d'électrons par mole de **ReIrL<sub>2</sub>**, l'électrolyse à -1,60 V de cette solution conduit, dans un premier temps, à la formation du complexe décoordiné puis évolue en 10 min. vers la formation quantitative du complexe hydrure (*fig. 24c*). En effet, dans un premier temps, la bande intense à 495 nm caractéristique du complexe décoordiné apparaît, augmente puis disparaît. Cette évolution est aussi observée sur les courbes de VC. En effet, l'intensité du signal du

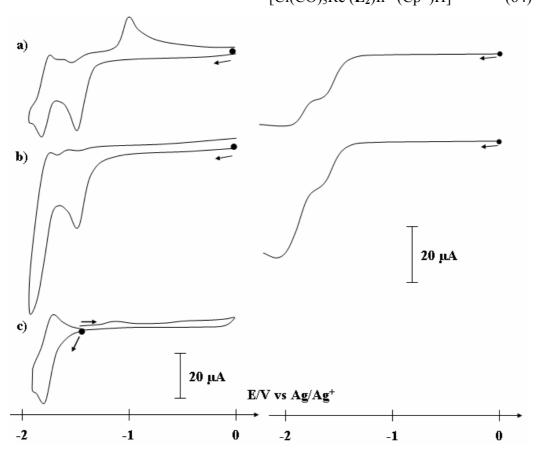
complexe d'iridium(I) ( $E_{p,a}$  = -0,98 V) apparaît puis disparaît au profit du système rédox du complexe hydrure ( $E_{p,c}$  = -1,77 V). La formation du complexe hydrure *via* le complexe décoordiné étant une réaction lente, nous avons pu caractériser le chemin réactionnel que nous proposons (*éq. 63-64*). Il est en accord avec ce qui avait déjà été proposé pour le complexe **Irdmbpy**. <sup>13</sup>

$$[Cl(CO)_{3}Re^{I}(\mathbf{L}_{2})Ir^{III}(Cp^{*})Cl]^{+} + 2e^{-} \rightarrow$$

$$[Cl(CO)_{3}Re^{I}(\mathbf{L}_{2})Ir^{I}(Cp^{*})]^{0} + Cl^{-} \qquad (63)$$

$$[Cl(CO)_{3}Re^{I}(\mathbf{L}_{2})Ir^{I}(Cp^{*})]^{0} + H^{+} \rightarrow$$

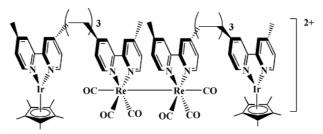
$$[Cl(CO)_{3}Re^{I}(\mathbf{L}_{2})Ir^{III}(Cp^{*})H]^{+} \qquad (64)$$



**Figure 24 :** Courbes de VC (CV;  $\emptyset = 3$  mm; v = 100 mV/s) et de voltammétrie (CV; v = 10 mV/s;  $\omega = 600$  tr/min) d'une solution de **ReIrL**<sub>2</sub> (1,5 mM) dans MeCN + 0,1M TBAP. a) avant et b) après ajout de deux équivalents d'acide formique et c) après électrolyse à -1,60 V.

La quantification des ions chlorure décoordinés lors de la réduction de  $\{Ir(L_2)(Cp^*)Cl\}$  confirme que la transformation est quantitative. Par ailleurs, il faut noter que l'entité  $\{Re(L_2)(CO)_3Cl\}$  n'est pas affectée par la présence du complexe hydrure généré dans le complexe hétérobimétallique.

Une électrolyse à -1,95 V conduit, après passage de quatre moles d'électrons par mole de complexe initial, à la formation d'une espèce qui précipite via la formation transitoire d'un intermédiaire, dont le spectre d'absorption est caractéristique du dimère de rhénium ( $\lambda_{max} = 435$ ; 600 et 775 nm), et qui pourrait correspondre à un complexe à quatre centres métalliques contenant un « cœur » à liaison Re-Re et deux centres métalliques d'iridium aux extrémités (sch. 12).

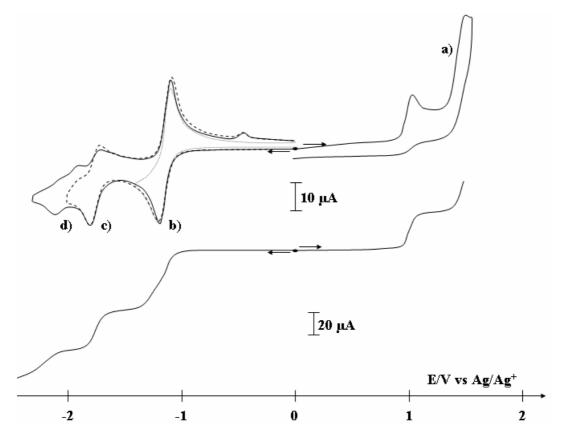


**Schéma 12 :** Représentation schématique et hypothétique de l'espèce tétramétallique obtenue par réduction de **ReIrL**<sub>2</sub> à -1,95 V.

### • [CI(CO)<sub>3</sub>Re(L<sub>2</sub>)Rh(Cp\*)CI](BF<sub>4</sub>)

#### o En solution dans MeCN

Les courbes de VC et de voltammétrie d'une solution de **ReRhL**<sub>2</sub> montrent trois systèmes rédox dans le domaine cathodique et deux systèmes dans le domaine anodique (*fig. 25*) comparables à ce qui avait été obtenu avec le mélange **Redmbpy** + **Rhdmbpy** (*Cf. paragraphe III*). Il faut toutefois noter que sur le voltammogramme (*fig. 25*), nous observons pour la réduction du centre métallique {Rh(Cp\*)Cl} deux vagues monoélectroniques distinctes, ce qui traduit que cette réduction se fait *via* deux réductions monoélectroniques successives au lieu d'une réduction biélectronique, comme nous l'avions observé pour **Rhdmbpy**.

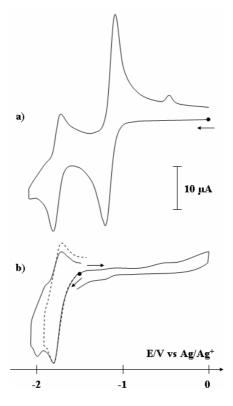


**Figure 25 :** Courbes de VC (CV;  $\emptyset = 3$  mm; v = 100 mV/s) et voltammétrie (CV; v = 10 mV/s;  $\omega = 600$  tr/min) d'une solution de **ReRhL**<sub>2</sub> (1,0 mM) dans MeCN + 0,1 M TBAP. a) de 0 à 1,50 V; b) de 0 à -1,40 V et c) de 0 à -2,25 V.

L'électrolyse à -1,60 V d'une solution de  $\mathbf{ReRhL_2}$  consomme deux moles d'électron par mole de  $\mathbf{ReRhL_2}$  et conduit à la formation du complexe hydrure de rhodium ( $\mathbf{E_{p,c}} = -1,78 \text{ V}$ ; fig.~26b), avec un rendement d'environ 50 %. Ce rendement est difficile à déterminer en raison de l'adsorption de l'espèce électrogénérée sur l'électrode. Nous ne détectons pas le complexe décoordiné de rhodium aussi bien par spectroscopie d'absorption UV-visible que par électrochimie. Il est à noter que nous observons l'électroactivité du complexe dimère de rhénium ( $\mathbf{E_{1/2}} = -1,98 \text{ V}$ ) électrogénéré au cours du balayage de potentiel dans ces conditions.

L'électrolyse à -1,90 V du complexe hydrure de  $ReRhL_2$  ainsi électrogénéré conduit, après passage de trois moles d'électrons par mole de complexe hydrure à une solution violette contenant  $[(MeCN)(CO)_3Re^0(L_2-)Rh(Cp^*)]^0$  ( $\lambda_{max} = 521$ ; 700 et 760 nm). Le système rédox réversible dû au complexe biréduit de rhénium est visible sur les courbes de VC (non-montré). Comme dans le cas du complexe hétérobimétallique

ReIrL<sub>2</sub>, cette solution évolue en quelques minutes (10 min.) vers une solution de couleur marron et un précipité foncé décante au fond de la cellule.



**Figure 26 :** Courbes de VC (CV;  $\emptyset = 3$  mm; v = 100 mV/s) d'une solution de **ReRhL**<sub>2</sub> (0,9 mM) dans MeCN + 0,1M TBAP a) avant et b) après électrolyse à -1,60 V.

### o En solution dans MeCN en présence de protons

L'électrolyse à -1,45 V d'une solution de  $\mathbf{ReRhL_2}$  contenant deux équivalents d'acide formique conduit, après consommation de deux moles d'électrons par mole de  $\mathbf{ReRhL_2}$ , à une solution violette ( $\lambda_{max} = 521$ ; 700 et 760 nm) caractéristique du complexe de rhodium(I) décoordiné, qui évolue en quelques minutes vers une solution jaune orangé. Les courbes de VC sont caractéristiques du complexe hydrure dont il est difficile de mesurer la concentration car des réactions d'adsorption se produisent à l'électrode.

Comme précédemment, l'électrolyse à -1,90 V du complexe hydrure hétérobimétallique conduit, après passage de deux moles d'électron par mole de complexe hydrure, à des produits insolubles et/ou peu stables.

### 3. Propriétés électrochimiques des complexes bimétalliques contenant les ligands « non-innocents »

Comme relaté en début de partie 2, il est attendu de ces complexes avec les ligands L<sub>4</sub>-L<sub>6</sub> une forte interaction entre les centres métalliques.<sup>51</sup>

### a. $[CI(CO)_3Re(L_4)Ir(Cp^*)CI]^+$

Les propriétés électrochimiques du complexe **ReRhL**<sub>4</sub> (**L**<sub>4</sub> = 3,6-bis(2-pyridyl)-1,2,4,5-tétrazine) ont été décrites par Kaim et al. <sup>30,36</sup> Nous avons pour notre part étudié le complexe équivalent avec l'iridium. Dans le domaine cathodique, la VC montre trois systèmes rédox monoélectroniques (fig. 27). La première réduction réversible ( $E_{1/2}$  = -0,50 V;  $\Delta E_p$  = 0,06 V et  $I_{p,a}/I_{p,c}$  = 1,0) correspond à la réduction du ligand ( $\acute{eq}.$  65). La seconde réduction ( $E_{1/2}$  = -1,12 V;  $\Delta E_p$  = 0,06 V et  $I_{p,a}/I_{p,c}$  = 1,0) est aussi réversible à l'échelle de temps de la VC, mais des études spectroélectrochimiques ont montré qu'elle est associée à la décoordination d'un ligand chloro ( $\acute{eq}.$  66). Finalement, la dernière réduction est irréversible ( $E_{p,c}$  = -1,84 V) et centrée sur l'entité {Re(CO)<sub>3</sub>Cl} ( $\acute{eq}.$  67-68).

$$[Cl(CO)_{3}Re^{I}(\mathbf{L}_{4})Ir^{III}(Cp^{*})Cl]^{+} + e^{-} \rightarrow$$

$$[Cl(CO)_{3}Re^{I}(\mathbf{L}_{4}^{-})Ir^{III}(Cp^{*})Cl]^{0}$$
(65)

$$[Cl(CO)_{3}Re^{I}(\mathbf{L}_{4}^{-})Ir^{III}(Cp^{*})Cl]^{0} + e^{-} \rightarrow$$

$$[Cl(CO)_{3}Re^{I}(\mathbf{L}_{4}^{2-})Ir^{I}(Cp^{*})]^{0} + Cl^{-}$$
(66)

$$[Cl(CO)_3Re^{I}(L_4)Ir^{I}(Cp^*)]^0 + e^- \rightarrow [Cl(CO)_3Re^{I}(L_4)Ir^{I}(Cp^*)]^-$$
 (67)

$$[Cl(CO)_3Re^{I}(L_4-)Ir^{I}(Cp^*)]^{-} \rightarrow [(CO)_3Re^{I}(L_4-)Ir^{I}(Cp^*)]^{0} + Cl^{-}$$
 (68)

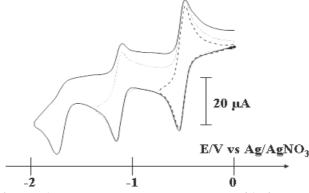


Figure 27: Courbes de VC (CV;  $\emptyset = 3$  mm; v = 100 mV/s) d'une solution de ReIrL<sub>4</sub> (1,0 mM) dans MeCN + 0,1 M TBAP a) de 0 à -0,70 V; b) de 0 à -1,35 V et c) de 0 à -1,95 V.

Pour information, il avait été que montré les complexes homobimétalliques du type  $\mathbf{MML_4}$  (M = Ir, Rh)<sup>52,53</sup> présentent, dans le domaine cathodique, quatre systèmes rédox correspondant à quatre réductions successives monoélectroniques des deux centres métalliques  $\{M(Cp^*)Cl\}^+$  associées à la décoordination des ligands chloro.

La principale différence entre ces complexes avec le ligand  $L_4$  et leurs analogues avec les ligands bis-bpy ( $L_1$ - $L_2$ ) est le mécanisme de transfert d'électrons sur le centre métallique. En effet, dans le cas des complexes homo- ou hétérobimétalliques avec  $L_4$ , le transfert des deux premiers électrons se fait en deux étapes monoélectroniques successives distinctes alors que dans le cas des complexes avec les ligands  $L_1$  et  $L_2$ , cette réduction se fait avec deux électrons simultanément à l'échelle de temps de la VC. Ceci est en accord avec les propriétés « réservoir d'électron » des ligands bis-bpy.

### b. $[CI(CO)_3Re(L_5)Ir(Cp^*)CI]^+$

Les études du complexe hétérobimétallique avec le ligand  $L_5$  (2,2'-bipyrimidine) effectuées en collaboration avec l'équipe du Pr Kaim à Stuttgart<sup>37</sup> montrent que ce complexe n'est pas stable dans MeCN. En effet, un suivi IR de **ReIrL**<sub>5</sub> montre initialement trois bandes caractéristiques ( $v_{CO} = 2035$ ; 1935 et 1922 cm<sup>-1</sup>). Ce spectre évolue au cours du temps vers le spectre du complexe monométallique de rhénium **ReL**<sub>5</sub> ( $v_{CO} = 2028$ ; 1929 et 1909 cm<sup>-1</sup>) (éq. 69). Ce résultat est en accord avec le mécanisme de décoordination proposé par Kaim *et al.*.<sup>37</sup>

$$[Cl(CO)_{3}Re^{I}(\mathbf{L}_{5})Ir^{III}(Cp^{*})Cl]^{+} \rightarrow$$

$$[Re^{I}(\mathbf{L}_{5})(CO)_{3}Cl] + [Ir^{III}(MeCN)_{2}(Cp^{*})Cl]^{+}$$
(69)

### c. [Re(L<sub>6</sub>)(CO)<sub>3</sub>CI]

Les courbes de VC d'une solution de  $ReL_6$  ( $L_6$  = 2,3-bis(2-pyridyl)-pyrazine; fig. 28) montrent deux systèmes rédox dans le domaine cathodique. Les propriétés électrochimiques de ce complexe avaient déjà été étudiées par Murphy et al.<sup>54</sup> Le premier système rédox réversible ( $E_{1/2}$  = -1,33 V;  $I_{p,a}/I_{p,c}$  = 1,0) est monoélectronique (éq. 70) et correspond à la réduction du ligand.

$$Re^{I}(\mathbf{L}_{6})(CO)_{3}CI + e^{-} \rightarrow [Re^{I}(\mathbf{L}_{6}^{-})(CO)_{3}CI]^{-}$$

$$(70)$$

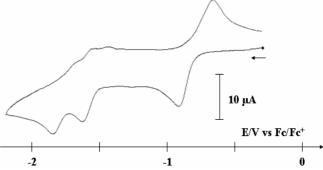
Le deuxième système rédox, irréversible et de faible intensité  $(E_{p,c} = -1,80 \text{ V})$ , <sup>54</sup> concerne la réduction du rhénium (éq. 71). Ce complexe **ReL**<sub>6</sub> montre un comportement similaire à celui des complexes mononucléaires **Redmbpy** et **ReL**<sub>2</sub>.

Figure 28: Courbes de VC (CV;  $\emptyset = 3 \text{ mm}$ ; v = 100 mV/s) d'une solution de  $ReL_6$  (1,1 mM) dans MeCN + 0,1 M TBAP. a) de 0 à-1,50 V et b) de 0 à -1,90 V.

#### d. $[CI(CO)_3Re(L_6)Ir(Cp^*)CI]^+$

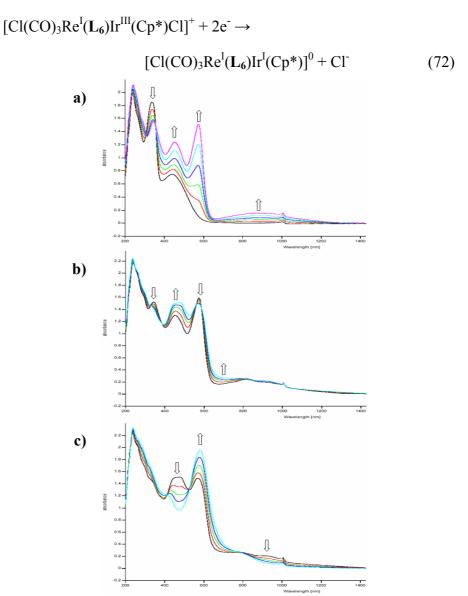
Tout d'abord, il faut signaler que la synthèse des complexes hétérobimétalliques avec le ligand  $L_6$ , réalisée par nos collaborateurs, s'est avérée difficile en raison de l'instabilité des complexes hétérobimétalliques en solution. Le sous-produit obtenu est  $ReL_6$  provenant de la décoordination du centre métallique rhodium ou iridium comme décrit dans l'équation 69 dans le cas du ligand  $L_5$ . Nous n'avons eu à notre disposition que quelques milligrammes de complexe pur qui ont été utilisés pour une étude spectroélectrochimique.

La courbe de VC de l'échantillon pur de **ReIrL**<sub>6</sub> montre, dans le domaine cathodique, trois systèmes rédox (*fig. 29*) que nous avons identifiés après une électrolyse et une étude spectroélectrochimique UV-visible.



**Figure 29 :** Courbe de VC (CV;  $\emptyset = 3$  mm; v = 100 mV/s) d'une solution de **ReIrL**<sub>6</sub> (0,6 mM) dans MeCN + 0,1 M TBAP.

Le premier système rédox irréversible ( $E_{p,c}$  = -0,84 V;  $E_{p,a}$  = -0,59 V) correspond à la formation du complexe décoordiné d'iridium(I). En effet, l'étude spectroélectrochimique permet d'observer l'apparition de bandes d'absorption ( $\lambda_{max}$  = 578; 458 et 335 nm; *fig. 30a*) caractéristiques du complexe décoordiné qui se forme selon la réaction globale (*éq. 72*).<sup>31</sup>



**Figure 30 :** Evolution du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de  $ReIrL_6$  (0,6 mM) dans MeCN + 0,1 M TBAP au cours de l'électrolyse a) au potentiel du premier système rédox ; b) au potentiel du deuxième système rédox et c) au potentiel du troisième système rédox.

Nous avons pu, malgré la présence de  $ReL_6$  dans des échantillons du complexe hétérobimétallique  $ReML_6$  (M = Ir, Rh), caractériser par électrolyse à -0,90 V (après

consommation de deux moles d'électron par mole de complexe **ReML**<sub>6</sub>), le produit de l'équation 72 et confirmer les résultats donnés ci-dessus.

Si la réduction est poursuivie au potentiel du second pic de réduction, le spectre d'absorption montre l'apparition de deux bandes à 460 et 497 nm (fig.~30b) caractéristiques de la formation du radical anion  $\mathbf{L_6}$ .  $(\acute{eq}.~73)$ . Cette réduction est caractéristique des complexes du type [Re( $\mathbf{L}$ )(CO)<sub>3</sub>Cl].

$$[Cl(CO)_3Re^l(\mathbf{L_6})Ir^l(Cp^*)]^0 + 1e^- \rightarrow [Cl(CO)_3Re^l(\mathbf{L_6})Ir^l(Cp^*)]^-$$
 (73)

Enfin, au potentiel du troisième système rédox (fig. 30c), le rhénium est réduit (éq. 74).

$$[Cl(CO)_3Re^{I}(L_6-)Ir^{I}(Cp^*)]^{-} + 1e^{-} \rightarrow [Cl(CO)_3Re^{0}(L_6-)Ir^{I}(Cp^*)]^{2-}$$
 (74)

### e. [CI(CO)<sub>3</sub>Re(L<sub>6</sub>)Rh(Cp\*)CI]+

La syntèse du complexe hétérobimétallique **ReRhL**<sub>6</sub> se révèle être encore plus délicate que celle de **ReIrL**<sub>6</sub>. En effet, la décomplexation de l'entité {Rh(Cp\*)Cl} (décrite par l'équation 69 pour L = L<sub>5</sub>) s'avère être plus rapide que celle de {Ir(Cp\*)Cl}. Aucun échantillon pur n'a pu être isolé. Cependant, des études effectuées avec des mélanges montrent que le comportement de **ReRhL**<sub>6</sub> est similaire à celui de **ReIrL**<sub>6</sub>. Les études de spectroélectrochimie UV-visible préliminaires semblent montrer que la réduction sur le premier système se fait en deux étapes monoélectroniques successives (éq. 75-77), comme dans le cas du complexe hétérobimétallique **ReRhL**<sub>2</sub>.

$$[Cl(CO)_{3}Re^{I}(\mathbf{L}_{6})Rh^{III}(Cp^{*})Cl]^{+} + 1e^{-} \rightarrow$$

$$[Cl(CO)_{3}Re^{I}(\mathbf{L}_{6}^{-})Rh^{III}(Cp^{*})Cl]^{0}$$
(75)

$$[Cl(CO)_{3}Re^{I}(\mathbf{L_{6}}^{-})Rh^{III}(Cp^{*})Cl]^{0} \rightarrow$$

$$[Cl(CO)_{3}Re^{I}(\mathbf{L_{6}}^{-})Rh^{III}(Cp^{*})]^{+} + Cl^{-}$$
(76)

$$[Cl(CO)_{3}Re^{I}(\mathbf{L}_{6})^{-}]Rh^{III}(Cp^{*})]^{+} + 1e^{-} \rightarrow$$

$$[Cl(CO)_{3}Re^{I}(\mathbf{L}_{6})Rh^{I}(Cp^{*})]^{0}$$
(77)

### 4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous venons de voir qu'il n'y avait pas d'interaction entre les centres métalliques au sein des complexes bimétalliques construits avec les ligands  $(L_1-L_2)$  et ceci quelle que soit la longueur de la chaîne alkyle de l'espaceur entre les deux sites de coordination.

Bien que les réductions exhaustives de ces complexes conduisent à la production en faible quantité des espèces potentiellement actives en électrocatalyse de réduction du CO<sub>2</sub> (le complexe hydrure réduit d'iridium ou de rhodium et les espèces réduites de rhénium), leur application en tant que catalyseurs bifonctionnels de la réduction du CO<sub>2</sub> peut être envisagée. Compte tenu de l'instabilité et de l'insolubilité des complexes bimétalliques réduits, la comparaison entre les propriétés des mélanges de complexes mononucléaires et celles des complexes hétérobimétalliques est difficile.

Cette étude a montré, par ailleurs, que les complexes hétérobimétalliques **ReML<sub>2</sub>** (M = Ir, Rh) sont de bons précurseurs pour la formation des complexes hydrure d'iridium ou de rhodium correspondants bien que celle-ci soit moins favorisée que dans les mélanges correspondants.

Les complexes hétérobimétalliques avec les ligands « non-innocents » ( $L_4$ - $L_6$ ) sont instables en solution dans MeCN en raison de la décomplexation du fragment  $\{M(Cp^*)Cl\}^+$ . De ce fait, leur application en électrocatalyse est compromise. Pour poursuivre ce travail avec des ligands « non-innocents », les complexes avec le ligand  $L_7$  (riche en électrons) sont en cours d'étude (sch. 13).

Schéma 13: Représentation du ligand L<sub>7</sub>.

## CHAPITRE 3. Application à l'électrocatalyse de la réduction du CO<sub>2</sub>

Dans ce chapitre, nous allons décrire, d'une part l'étude analytique de l'activation catalytique de l'électroréduction du CO<sub>2</sub> par les complexes décrits précédemment, et d'autre part, rendre compte des produits de la réduction du CO<sub>2</sub> (catalyses préparatives) en phase homogène ou hétérogène (EM).

Les électrocatalyses préparatives ont été réalisées à potentiel contrôlé dans une solution organique ou hydro-organique de complexe ( $\approx 1 \text{mM}$ ) saturée en CO<sub>2</sub> ( [CO<sub>2</sub>] = 3,4.10<sup>-2</sup> M)<sup>55</sup>, avec une électrode de travail de grande surface (feutre de carbone). Après quelques heures d'électrolyse (Q  $\approx 180$  C), les produits de la phase gazeuse (CO, alcanes, alcènes à deux carbones et dihydrogène) sont analysés par chromatographie phase gazeuse (GC), et ceux de la solution d'électrolyse (acides organiques) par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) (*Cf. partie 4*). Les produits de réduction du CO<sub>2</sub> majoritairement obtenus lors de ces électroréductions sont CO et HCOO<sup>-</sup>. Il est à noter que le dihydrogène, provenant de la réduction des protons est aussi produit en quantité. Les alcanes et alcènes à deux carbones n'ayant été détectés que sous forme de traces, seule la sélectivité de réduction du CO<sub>2</sub> en CO/HCOO<sup>-</sup> sera discutée.

### I. Electrocatalyse en solution homogène

### Avec les complexes mononucléaires [M(dmbpy)(Cp\*)Cl]+ (M = Ir ou Rh) et [Re(dmbpy)(CO)<sub>3</sub>Cl]

Avant d'étudier l'activité catalytique des complexes hétérobimétalliques en solution homogène, il est intéressant de connaître celle des complexes mononucléaires seuls ou en mélanges vis-à-vis de l'électrocatalyse de réduction du CO<sub>2</sub>.

### a. [Ir(dmbpy)(Cp\*)Cl]+

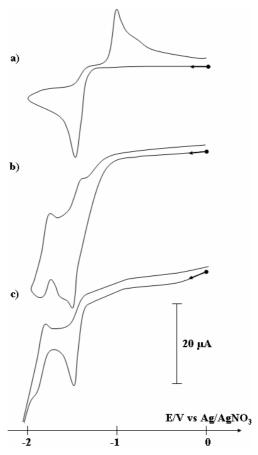
La courbe de VC (*fig. 31b*) montre qu'en présence de  $CO_2$  et sans addition d'eau, deux systèmes rédox apparaissent : un système réversible ( $E_{1/2} = -1,81 \text{ V}$ ) dû à  $[Ir(dmbpy)(Cp^*)H]^+$  dont la formation résulte de l'augmentation de l'acidité de la

solution en raison de la présence de  $CO_2$  dissous dans le milieu. Le système partiellement réversible ( $E_{1/2} = -1,51$  V) pourrait quant à lui être attribué à la présence en solution de  $[Ir(dmbpy)(Cp^*)(COOH)]^+$  (éq. 78) qui a été décrit comme intermédiaire dans l'oxydation de  $HCOO^-$  en  $CO_2$ .<sup>17</sup>

$$[Ir^{III}(dmbpy)(Cp^*)Cl]^+ + 2e^- + CO_2 + H^+ \rightarrow$$

$$[Ir^{I}(dmbpy)(Cp^*)(COOH)]^+ + Cl^- (78)$$

La disparition du pic d'oxydation de  $[Ir(dmbpy)(Cp^*)]^0$   $(E_{p,a} = -1,00 \text{ V})$  est cohérente avec l'apparition de ces deux systèmes. En présence de 10 % d'eau et sous  $CO_2$  (fig. 31c), le système rédox du complexe hydrure  $(E_{1/2} = -1,80 \text{ V})$  et un courant intense (courant catalytique) sont observés. Le complexe carboxylato n'est plus observé en présence d'eau sans doute à cause de la formation préférentielle du complexe hydrure.



**Figure 31**: Courbes de VC (CV;  $\emptyset = 3$  mm; v = 50 mV/s) d'une solution de **Irdmbpy** (1,0 mM) dans MeCN + 0,1 M TBAP. a) sous argon; b) sous CO<sub>2</sub> et c) sous  $CO_2 + 10 \% H_2O$ .

L'analyse des produits des électrocatalyses (*tab. 15*) montre qu'avec **Irdmbpy**, le CO<sub>2</sub> est réduit en HCOO<sup>-</sup> avec un rendement de 47 % à un potentiel de -1,80 V dans un milieu hydro-organique. Au même potentiel d'électrocatalyse (-1,80 V) et sans ajout d'eau, le complexe hydrure n'est pas formé, le courant catalytique observé est dû à la formation de dihydrogène et non à la réduction du CO<sub>2</sub>. A un potentiel plus négatif (-2,10 V) en présence d'eau, le complexe hydrure réduit n'est pas stable et c'est à nouveau la formation de dihydrogène qui entre en compétition avec la réduction du CO<sub>2</sub>. Il est important de noter qu'une électrolyse à -2,10 V conduit à des rendements électriques de formation de CO et de de HCOO<sup>-</sup> inférieurs à 1%.

**Tableau 15** \*\*: Produits de réduction du  $CO_2$  obtenus sur feutre de carbone  $(1,5 \times 1,5 \times 0,4 \text{ cm})$  dans une solution de **Irdmbpy** (1mM) dans MeCN + 0,1 M TBAP.

$E_{app}(V)^{(a)}$	H <sub>2</sub> O (%)	$i_{(initial)}$ $i_{(final)}$		Q	η (%) <sup>(c)</sup>		n. c.	
E <sub>app</sub> (V)	1120 (70)	$(mA)^{(b)}$		(C)	CO HCO <sub>2</sub>		c./h <sup>(d)</sup>	
-1,80	0	7,5	4,5	135	0	<1	0	
-1,80	10	10,8	8,0	160	1	47	4	
-2,10	10	16,0	12,8	190	<1	12	2	

#### b. [Rh(dmbpy)(Cp\*)Cl]+

L'évolution des courbes de VC de **Rhdmbpy** sous atmosphère de CO<sub>2</sub> est présentée sur la *figure 32a,b*. On note l'augmentation de l'intensité du système rédox du complexe hydrure ( $E_{1/2} = -1,74 \text{ V}$ ) et l'apparition d'un pic à  $E_{p,c} = -1,00 \text{ V}$  attribué à la réduction de l'espèce [Rh(dmbpy)(Cp\*)(H<sub>2</sub>O)]<sup>2+</sup> (*éq. 79*).<sup>56</sup> Après addition d'eau (*fig. 32a,c*), un courant catalytique apparaît au potentiel de réduction du complexe hydrure et la réduction de [Rh(dmbpy)(Cp\*)Cl]<sup>+/-</sup> devient irréversible. Ce comportement

<sup>\*\*</sup> Dans ce chapitre, les références des tableaux consignant les résultats des réductions sont :

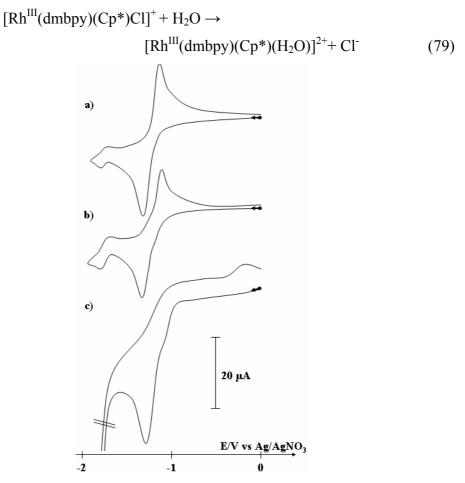
<sup>(</sup>a)  $E_{app}$ : potentiel appliqué durant l'électrocatalyse vs Ag/Ag<sup>+</sup> 10 mM.

<sup>(</sup>b) Courants initial et final de l'électrolyse mesurés après stabilisation.

<sup>(</sup>c) Nombre de moles de produits générées déterminées par la méthode de l'étalon extérieur/(nombre de mole d'électrons consommés/2) (Cf. partie expérimentale)

<sup>(</sup>d) Nombre de cycles catalytiques par heure.

correspond à ce qui avait été observé dans le cas du complexe analogue  $[Rh(bpy)(Cp^*)Cl]^{+}.^{20}$ 



**Figure 32:** Courbes de VC (CV;  $\emptyset = 3$  mm; v = 50 mV/s) d'une solution de **Rhdmbpy** (1,0 mM) dans MeCN + 0,1 M TBAP. a) sous argon; b) sous  $CO_2$ ; c) sous  $CO_2$  +  $10\% H_2O$ .

Les résultats des catalyses préparatives réalisées avec ce complexe (tab. 16) montrent que, comme avec **Irdmbpy**, ce complexe est sélectif vis-à-vis de la formation de HCOO, et que le meilleur rendement (30 %) est obtenu pour un potentiel proche du potentiel de la réduction du complexe hydrure ( $E_{1/2} = -1,80$  V). Cependant, il était attendu une meilleure efficacité de **Rhdmbpy** que de **Irdmbpy** en raison de la plus grande réactivité des complexes hydrure de rhodium par rapport à ceux d'iridium. La substitution du ligand bpy par des groupes méthyle influence l'efficacité de ces catalyseurs vis-à-vis de la réduction de  $CO_2$  en faveur de l'iridium.

Avec **Rhdmbpy**, il existe aussi une compétition entre la réduction du CO<sub>2</sub> et celle des protons, la quantité de dihydrogène formé étant plus importante qu'avec **Irdmbpy**.

**Tableau 16 :** Produits de réduction du  $CO_2$  obtenus sur feutre de carbone  $(1,5 \times 1,5 \times 0,4 \text{ cm})$  dans une solution de **Rhdmbpy** (1 mM) dans  $MeCN/H_2O$  (9/1) + 0,1 M TBAP.

$E_{app}$	i <sub>(initial)</sub>	$i_{(\text{final})}$	Q	η (%) <sup>(c)</sup>		ο ο /I►(d)	
$(V)^{(a)}$	(m/	A) <sup>(b)</sup>	(C)	CO HCO <sub>2</sub>		n. c. c./h <sup>(d)</sup>	
-1,80	12,4	9,2	193	0	30	5	
-2,10	16,0	15,8	161	0	18	3	

### c. [Re(dmbpy)(CO)<sub>3</sub>Cl]

Sous atmosphère de CO<sub>2</sub> (*fig. 33a,b*), la courbe de VC de la solution de **Redmbpy** montre une forte augmentation du courant cathodique à un potentiel proche du potentiel de la réduction monoélectronique de **Redmbpy**, comme cela avait été décrit dans la littérature.<sup>57</sup>

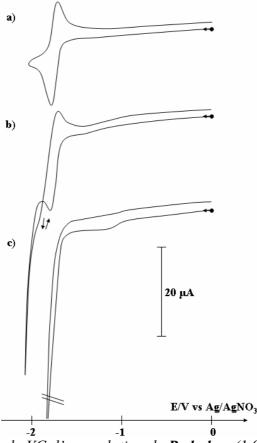


Figure 33: Courbes de VC d'une solution de Redmbpy (1,0 mM) dans MeCN + 0,1 M TBAP; (CV;  $\emptyset = 3$  mm; v = 50 mV/s). a) sous argon; b) sous  $CO_2$ ; c) sous  $CO_2 + 10\% H_2O$ .

De même (*Cf. partie 1*) nous avons confirmé que ce complexe est sélectif de la formation de CO lors de l'électrocatalyse de réduction du CO<sub>2</sub> en milieu hydroorganique (*tab. 17*).<sup>57,58</sup> Il faut cependant noter que les rendements électriques obtenus ici sont inférieurs à ceux qui avaient été calculés pour le complexe correspondant avec la bpy. Cela peut être interprété par l'effet électro-donneur des méthyles qui rendent l'espèce radical anion, intermédiaire réactionnel, moins stable.<sup>44</sup>

**Tableau 17:** Produits de réduction du  $CO_2$  obtenus sur feutre de carbone  $(1,5 \times 1,5 \times 0,4 \text{ cm})$  dans une solution de **Redmbpy** dans  $MeCN/H_2O(9/1) + 0,1 M TBAP$ .

$E_{app}$	i <sub>(initial)</sub>	$i_{(\text{final})}$	Q	η (%	⁄o) <sup>(c)</sup>	71. (d)	
(V) <sup>(a)</sup>	(mA	) <sup>(b)</sup>	(C)	CO	HCO <sub>2</sub> -	n. c. c./h <sup>(d)</sup>	
-1,80	12,1	11,9	185	77	3	9	
-2,10	26,4	16,6	200	66	2	16	

### 2. Avec les complexes homobimétalliques

$$[CI(CO)_3Re(L)Re(CO)_3CI]$$
 (L = L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub>)

Les résultats des électrolyses préparatives avec **ReReL**<sub>1</sub> et **ReReL**<sub>2</sub> à -1,80 V (*tab. 18*) montrent que le rendement en CO est nettement plus faible qu'avec **Redmbpy** et que les résultats sont meilleurs avec **ReReL**<sub>2</sub> qu'avec **ReReL**<sub>1</sub>. Cela montre que plus les centres métalliques de rhénium sont éloignés, plus les rendements électriques sont intéressants pour la production de CO. Nous avons mis en évidence dans ce cas un effet coopératif « négatif » avec l'ordre de réactivité suivant :

$$dmbpy > L_2 > L_1$$

**Tableau 18 :** Produits de réduction ( $E_{app} = -1.80 \text{ V}$ ) électrocatalytique du  $CO_2$  obtenus sur feutre de carbone ( $1.5 \times 1.5 \times 0.4 \text{ cm}$ ) dans une solution de **ReReL** ou **ReL** (1 mM) dans  $MeCN/H_2O$  (9/1) + 0.1 M TBAP.

L	i <sub>(initial)</sub>	$i_{(\text{final})}$	Q	η (%) <sup>(c)</sup>		n a a /la(d)	
L	$(mA)^{(b)}$		(C)	CO HCO <sub>2</sub>		n. c. c./h <sup>(d)</sup>	
$L_1$	10,0	6,2	217	14	<1	2	
$L_2$	9,0	7,3	160	24	<1	3	
dmbpy	12,1	11,9	185	77	3	9	

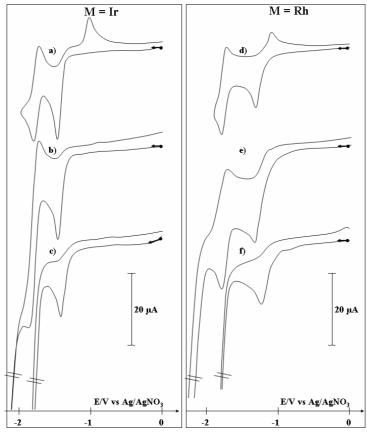
### 3. Avec les mélanges [M(dmbpy)(Cp\*)Cl]+ (M = Ir, Rh) + [Re(dmbpy)(CO)<sub>3</sub>Cl]

Les courbes de VC (*fig. 34*) de mélanges équimolaires de complexes **Redmbpy** + **Mdmbpy** présentent sous atmosphère de  $CO_2$  une augmentation de l'intensité du système rédox attribué à  $[Re(dmbpy)(CO)_3Cl]^{0/-}$  et à  $[M(dmbpy)(Cp^*)H]^{+/0}$ . En présence d'eau (*fig. 34c*,*f*), un courant intense au potentiel de réduction de ces complexes hydrure et de **Redmbpy** apparaît et le pic d'oxydation du complexe décoordiné ( $E_{p,a} = -1,00$  V) disparaît, ce qui est caractéristique d'une activité catalytique.

En ce qui concerne le mélange **Redmbpy** + **Irdmbpy** (*tab. 19, fig. 35*), la sélectivité de la réduction est orientée vers la formation de HCOO<sup>-</sup>, quel que soit le potentiel de la catalyse. Le rendement électrique de formation de HCOO<sup>-</sup> est plus élevé avec le mélange qu'avec le complexe mononucléaire **Irdmbpy** seul à -2,10 V (*tab. 15*), ce qui montre sans ambiguïté qu'il existe un effet coopératif entre les complexes au sein du mélange. Cet effet est aussi mis en évidence par le fait que le complexe **Redmbpy**, dans le mélange, perd complètement sa sélectivité vis-à-vis de la réduction du CO<sub>2</sub> en CO. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus avec les complexes homobimétalliques de rhénium qui montraient l'instabilité de ceux-ci.

Dans le mélange **Redmbpy** + **Rhdmbpy** (*tab. 19, fig. 35*), la sélectivité CO/HCOO dépend fortement du potentiel. Par ailleurs, nous pouvons constater que dans ce mélange, l'activité catalytique du complexe **Redmbpy** pour la production de

CO est faible alors que celle de **Rhdmbpy** semble maintenue par rapport à l'activité des complexes pris séparément (*tab. 16 et 17*). Ceci est plus marqué à -1,80 V.



**Figure 34:** Courbes de VC (CV;  $\emptyset = 3$  mm; v = 50 mV/s) d'une solution (1,0 mM) de **Redmbpy** + **Mdmbpy** (M = Ir, Rh) dans MeCN + 0,1 M TBAP. a,d) sous argon; b,e) sous  $CO_2$  et c,f) sous  $CO_2 + 10$  %  $H_2O$ .

**Tableau 19 :** Produits de réduction du  $CO_2$  obtenus sur feutre de carbone  $(1,5 \times 1,5 \times 0,4 \text{ cm})$  dans une solution de **Redmbpy** + **Mdmbpy** (1,0 mM) dans MeCN/H<sub>2</sub>O (9/1) + 0,1 M TBAP.

M	$E_{app}(V)^{(a)}$	i <sub>(initial)</sub>	$\dot{l}_{(\text{final})}$	Q	η (%) <sup>(c)</sup>		n. c. c./h <sup>(d)</sup>
		$(mA)^{(b)}$		(C)	CO HCO <sub>2</sub>		
	-1,60	3,4	2,6	81	0	27	1
Ir	-1,80	9,2	8,8	163	2	37	5
	-2,10	37	34	168	4	58	9
	-1,60	14,6	4,6	163	0	54	3
Rh	-1,80	15,6	13	161	24	18	3
	-2,10	35	35	169	44	11	7

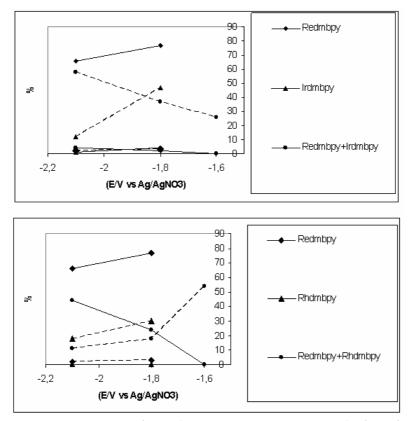


Figure 35 : Comparaison résultats ( $%_{CO}$ : — et  $%_{HCOO}$ -: — odes électrocatalyses réalisées avec des solutions de **Redmbpy** ou **Mdmbpy** et des mélanges stoechiométriques de ces complexes en fonction du potentiel dans  $MeCN/H_2O$  (9/1) + 0,1 M TBAP.

### 4. Avec les complexes hétérobimétalliques [CI(CO)<sub>3</sub>Re(L<sub>2</sub>)M(Cp\*)CI]<sup>+</sup> (M = Ir, Rh)

Les complexes hétérobimétalliques **ReML**<sub>2</sub> (M = Ir, Rh) présentent exactement le même comportement électrocatalytique analytique sous CO<sub>2</sub> que celui des mélanges équimolaires des complexes correspondants (*fig. 34*).

Pour **ReML**<sub>2</sub> (M = Ir, Rh), quelles que soient les conditions, il n'y pas ou peu de production de CO ( $\leq 4$  %) (tab. 20, fig. 36). Le rendement de la formation de HCOO et le nombre de cycles catalytiques sont optimum à -1,80 V, potentiel de formation des complexes hydrure d'iridium ou de rhodium réduits et de l'espèce monoréduite de rhénium (espèces intermédiaires actives). A ce potentiel, le nombre de cycles catalytiques est plus important et les rendements électriques en HCOO sont supérieurs à ceux obtenus avec les mélanges de complexes mononucléaires correspondants. En particulier, pour M = Ir, le rendement électrique pour la

formation du HCOO passe de 37 à 85 %. Il existe donc bien un effet coopératif au sein des complexes hétérobimétalliques, encore plus marqué que dans les mélanges de complexes mononucléaires correspondants.

**Tableau 20 :** Produits de réduction du  $CO_2$  obtenus sur feutre de carbone  $(1,5 \times 1,5 \times 0,4 \text{ cm})$  dans une solution de **ReML**<sub>2</sub> (1,0 mM) dans MeCN/H<sub>2</sub>0 (9/1) + 0,1 M TBAP.

М	E <sub>app</sub> (V)	i <sub>(initial)</sub>	$i_{(\text{final})}$	Q	η (%) <sup>(c)</sup>		n. c. c./h <sup>(d)</sup>
	(a)	(mA	$(mA)^{(b)}$		CO HCO <sub>2</sub>		II. C. C./II
	-1,60	2,1	1,7	44	2	56	1
Ir	-1,80	10,8	10,0	180	4	85	9
	-2,10	12,4	9,2	163	3	4	1
	-1,50	9,8	6,7	164	0	34	4
Rh	-1,80	9,0	7,2	160	0	43	4
	-2,10	10,6	7,2	165	<1	9	1

Il faut noter que les rendements en HCOO chutent pour les potentiels plus négatifs (-2,10 V), à cause de l'instabilité des complexes hétérobimétalliques. En effet, au cours de l'électrocatalyse, ceux-ci conduisent à une espèce qui précipite. Cette instabilité avait déjà été observée lors des électrolyses à -1,90 V en l'absence de CO<sub>2</sub> (*Cf. chapitre 2*). D'une manière générale, le complexe hétérobimétallique **ReIrL**<sub>2</sub> donne de meilleurs résultats pour la catalyse de réduction du CO<sub>2</sub> en HCOO que **ReRhL**<sub>2</sub>.

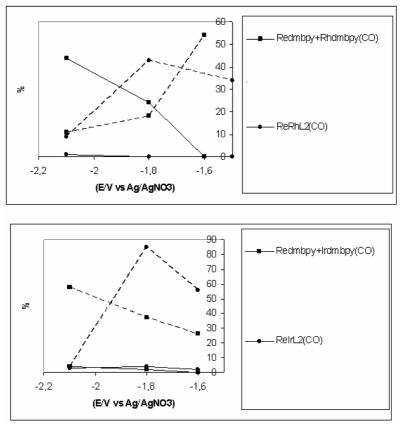


Figure 36 : Comparaison des résultats des électrocatalyses ( $\%_{CO}$  : — et  $\%_{HCOO}$ - : ---) réalisées avec les mélanges stoechiométriques des complexes mononucléaires et les complexes hétérobimétalliques dans  $MeCN/H_2O$  (9/1) +0,1 M TBAP.

# II. Electroactivité et application à l'électrocatalyse de la réduction du CO<sub>2</sub> de complexes hétérobimétalliques immobilisés à l'électrode

### 1. Introduction

Compte tenu de la faible stabilité des complexes hétérobimétalliques  $ReML_2$  (M = Ir, Rh) au cours de l'électrocatalyse en solution homogène, nous avons immobilisé ces complexes sur des électrodes. Pour cela, nous avons substitué le ligand bis-bpy ( $L_1$ ) par des groupes alkyl-pyr électropolymérisables ( $sch.\ 14$ ). La synthèse de ces complexes est similaire à celle des complexes  $ReML_2$  (M = Ir, Rh) ( $Cf.\ Chapitre\ II$ ).

**Schéma 14 : ReML**<sub>3</sub> (M = Ir, Rh) complexes hétérobimétalliques substitués par des groupes pyr.

Le pyr N-substitué peut être électropolymérisé par oxydation en ppyr, film électroactif stable à la surface d'une électrode de travail. L'oxydation initiale du monomère conduit à la formation d'un radical cation qui réagit avec un autre monomère présent en solution ou un autre radical cation, formant ainsi une espèce oligomérique. En raison de leur conjugaison, ces oligomères sont immédiatement oxydés au potentiel d'oxydation du monomère, et conduisent finalement à la formation du polymère (sch. 15). <sup>59</sup>

Schéma 15 : Mécanisme de l'électropolymérisation du pyr en ppyr. 59

La réaction bilan de cette électropolymérisation est la suivante (éq. 80) :

$$(n+2) \bigvee_{\substack{N \\ | R}} \bigvee_{\substack{N \\ | R}$$

La conductivité du film varie en fonction du potentiel appliqué. En effet, l'oxydation de la forme neutre isolante conduit à la forme oxydée conductrice du ppyr (éq. 81). Dans cette forme conductrice « p-dopé », la chaîne de polymère comporte une charge positive tous les trois à quatre motifs pyr. L'électroneutralité au sein du film est conservée par le mouvement des anions (A<sup>-</sup>) de l'électrolyte support. 60

$$ppyr + A^{-} \rightarrow ppyr^{+}, A^{-} + e^{-}$$
(81)

L'électropolymérisation du pyr permet l'immobilisation chimique de groupes électroactifs, tels que les complexes métalliques. Au sein de tels films, l'électroactivité des centres métalliques est conservée.

### 2. Elaboration et propriétés électrochimiques des EM

### a. [CI(CO)<sub>3</sub>Re(L<sub>3</sub>)Re(CO)<sub>3</sub>CI]

Les courbes de VC d'une solution de **ReReL**<sub>3</sub> (*fig. 37c,d,e*) montrent dans le domaine cathodique les trois systèmes rédox caractéristiques des deux réductions monoélectroniques de l'entité {Re(L<sub>3</sub>)(CO)<sub>3</sub>Cl} (E<sub>p,c</sub> = -1,76 V et -2,14 V) et de celle du complexe dimère électrogénéré (E<sub>1/2</sub> = -1,89 V) déjà observée pour **ReReL** (**L** = **L**<sub>1</sub>-**L**<sub>2</sub>). Dans le domaine anodique, au pied du premier système rédox large et irréversible (E<sub>p,a</sub> = 1,04 V), nous observons un pic à E<sub>p,a</sub> = 0,90 V (*fig 37b*). L'ensemble de ces deux systèmes correspond à l'oxydation du complexe de rhénium et à l'oxydation des groupes pyr. Le second système (E<sub>1/2</sub> = 1,44 V; *fig 37a*) correspond à la seconde oxydation du complexe de rhénium.

L'électrolyse à potentiel imposé ( $E_{app} = 0.85 \text{ V}$ ) d'une solution de **ReReL**<sub>3</sub> entraîne le dépôt d'un film de ppyr fonctionnalisé à la surface de l'électrode de travail. La courbe de VC obtenue à partir de cette EM transférée dans un électrolyte exempt de **ReReL**<sub>3</sub> (*fig. 38B*) montre, après stabilisation de l'électroactivité deux systèmes rédox réversibles à  $E_{1/2} = -1.71 \text{ V}$  et à  $E_{1/2} = -1.94 \text{ V}$ , caractéristiques respectivement de la réduction de {Re(CO)<sub>3</sub>Cl}<sup>0/.-</sup> et de la réduction du dimère de rhénium correspondant. La disparition au balayage retour du pic anodique à  $E_{p,a} = -0.44 \text{ V}$ , caractéristique de la rupture de la liaison Re-Re du dimère, montre que le dimère de rhénium est stable au sein du film de ppyr. De plus, sa formation semble être favorisée dans ce type d'architecture de façon identique à ce que nous avions observé en solution avec **ReReL** (**L=L**<sub>1</sub>-**L**<sub>2</sub>).

L'électroactivité des complexes de rhénium dans l'EM est différente de celle observée pour les électrodes modifiées par les complexes mononucléaires de rhénium qui montraient, en plus du couple  $\{Re(CO)_3Cl\}^{0/.-}$ , le système rédox de  $\{Re(CO)_3(MeCN)\}^{+/.}$  Cette différence montre l'aptitude des complexes homobimétalliques à former des dimères de rhénium par réduction au sein du film de ppyr. L'électroactivité du ppyr n'est pas observée dans le domaine anodique et ceci pour tous les complexes mono-, homobi- et hétérobimétalliques avec ce ligand.

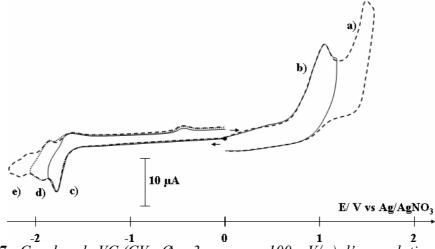


Figure 37: Courbes de VC (CV;  $\emptyset = 3 \text{ mm}$ ; v = 100 mV/s) d'une solution de ReReL<sub>3</sub> (0,6 mM) dans MeCN + 0,1M TBAP. a) de 0 et 1,60 V; b) de 0 à 1,20 V; c) de 0 à -1,85 V; d) de 0 à -2,05 V; e) de 0 à -2,30 V.

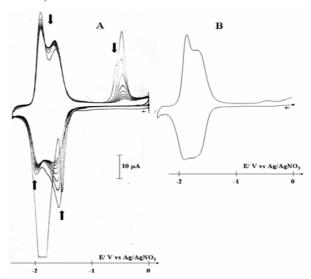


Figure 38: Evolution de l'électroactivité (CV;  $\emptyset = 3$  mm; v = 100 mV/s) d'une EM CV|ppyr-[ReReL<sub>3</sub>] obtenue par électropolymérisation à partir d'une solution de ReReL<sub>3</sub> (0,6 mM) ( $E_{app} = 0.85$  V;  $Q_s = 0.5$  mC) A) 9 balayages successifs de 0 à -2,40 V et B) après stabilisation dans MeCN + 0,1M TBAP.

### b. $[Cl(Cp^*)lr(L_3)lr(Cp^*)Cl]^{2+}$

En solution et dans le domaine cathodique, la VC de  $IrIrL_3$  montre les mêmes systèmes rédox ( $E_{p,c} = -1,37 \text{ V}$ ;  $E_{p,a} = -0,98 \text{ V}$ ;  $E_{1/2} = -2,66 \text{ V}$ ; fig. 39) que ceux de IrIrL ( $L = L_1-L_2$ ). Dans le domaine anodique, l'oxydation irréversible des groupes pyr est observée aux environs de 1,00 V, au pied de la vague d'oxydation de l'entité  $\{Ir(Cp*)Cl\}^+$  (fig. 39a).

Des films de ppyr fonctionnalisés par **IrIrL**<sub>3</sub> sont obtenus par électrolyse à potentiel imposé (1,00 V). Après polymérisation et transfert de l'EM dans un électrolyte exempt de complexe, les balayages successifs de potentiels montrent l'augmentation de l'intensité du système rédox à  $E_{1/2} = -1,70$  V attribué à l'électroactivité du complexe hydrure (*fig. 40A*). Ceci montre que le complexe hydrure est électrogénéré efficacement au sein du film de ppyr où la concentration en protons (libérés au cours de l'oxydation des pyrroles en ppyr ; *éq. 79*) est élevée. Nous notons par ailleurs sur la VC de l'EM la présence du pic anodique ( $E_{p,a} = -1,00$  V) dû à l'oxydation du complexe décoordiné d'iridium(I) formé après réduction biélectronique du complexe initial et/ou du complexe hydrure.

Après stabilisation (*fig. 40B*), l'électroactivité dans l'EM du complexe hydrure est précédée d'un prépic ( $E_{p,c} = -1,58 \text{ V}$ ) qui est la conséquence de la réduction indirecte de l'espèce  $\{Ir(Cp^*)(L_3)\}^0$  générée à l'électrode. 19,20

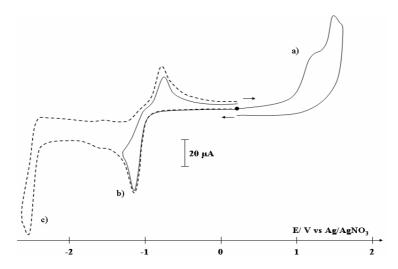
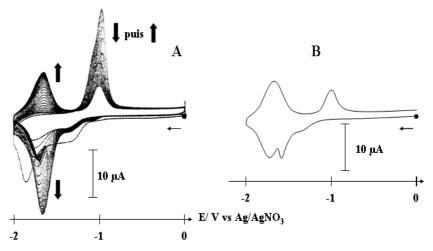


Figure 39: Courbes de VC (CV;  $\emptyset = 3$  mm; v = 100 mV/s) d'une solution de IrIrL<sub>3</sub> (0,5 mM) dans MeCN + 0,1M TBAP. a) de 0 à 1,60 V; b) de 0 à -1,25 V; c) de 0 à -2,60 V.



**Figure 40 :** Evolution de l'électroactivité (CV ;  $\emptyset = 3$  mm ; v = 100 mV/s ) d'une EM CV\ppyr-[IrIrL<sub>3</sub>] obtenue par électropolymérisation à partir d'une solution de IrIrL<sub>3</sub> (0,5 mM) ( $E_{app} = 1,00$  V ;  $Q_s = 0,5$  mC) A) balayages successifs de 0 à -2,00 V et B) après stabilisation dans MeCN + 0,1M TBAP.

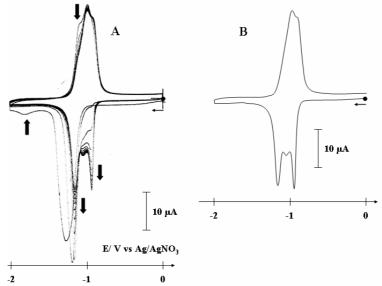
### c. $[CI(Cp^*)Rh(L_3)Rh(Cp^*)CI]^{2+}$

Les propriétés électrochimiques de  $\mathbf{RhRhL_3}$  sont les mêmes que celles de  $\mathbf{RhRhL}$  ( $\mathbf{L} = \mathbf{L_1}\text{-}\mathbf{L_2}$ ) à ceci près que pour  $\mathbf{RhRhL_3}$ , nous observons l'oxydation du pyr ( $\mathbf{E_{p,a}} = 1,00 \text{ V}$ ).

En imposant un potentiel de 0,90 V à une électrode plongeant dans une solution contenant **RhRhL**<sub>3</sub>, nous obtenons des EM. Un balayage de 0 à -2,00 V d'une EM montre, dans un électrolyte exempt de **RhRhL**<sub>3</sub>, au premier cycle, un système rédox de faible intensité ( $E_{p,c} = -1,82$  V). Ce système qui disparaît par la suite est probablement dû au complexe hydrure de rhodium (*fig. 41A*). Dans le domaine cathodique après stabilisation (*fig. 41B*), nous observons trois systèmes rédox :

- à  $E_{1/2}$  = -1,13V dû à la réduction de **RhRhL**<sub>3</sub>,
- à  $E_{1/2}$  = -1,01 V dû au complexe décoordiné électrogénéré au sein du film,
- à  $E_{1/2} = -0.94 \text{ V dû probablement à } [(MeCN)(Cp*)Rh(L_3)Rh(Cp*)(MeCN)]^{2+}$ .

A la différence des EM obtenues avec IrIrL<sub>3</sub>, après stabilisation de l'électroactivité, le complexe hydrure correspondant à RhRhL<sub>3</sub> n'est pas électrogénéré.



**Figure 41 :** Evolution de l'électroactivité (CV ;  $\emptyset = 3$  mm ; v = 100 mV/s ) d'une EM CV[ppyr-[RhRhL<sub>3</sub>] obtenue par électropolymérisation à partir d'une solution de RhRhL<sub>3</sub> (0,5 mM) ( $E_{app} = 0,90$  V ;  $Q_s = 0,5$  mC) A) balayages successifs de 0 à -2,00 V et B) après stabilisation dans MeCN + 0,1M TBAP.

### d. [Re(L<sub>3</sub>)(CO)<sub>3</sub>CI]

Le comportement électrochimique de **ReL**<sub>3</sub> (*fig. 42*) est similaire à celui du complexe mononucléaire **ReL**<sub>2</sub>. Cependant, dans le domaine cathodique, les deux réductions monoélectroniques du complexe de rhénium ne sont pas suivies du système rédox caractéristique du complexe dimère de rhénium tel que nous l'avions observé pour **ReReL**<sub>3</sub> (*fig. 37*). La formation d'un complexe dimère à liaison Re-Re est donc favorisée avec les complexes homobimétalliques par rapport au complexe monométallique. Dans le domaine anodique, les deux oxydations du complexe de rhénium et des groupes pyr sont observées.

L'électrolyse à potentiel imposé (0,85 V) d'une solution de  $\text{ReL}_3$  entraîne le dépôt d'un film de ppyr fonctionnalisé à la surface de l'électrode de travail. Dans le domaine cathodique et après stabilisation (*fig. 43B*), nous observons trois systèmes rédox. Le premier à  $E_{1/2} = -1,69 \text{ V}$  correspond au couple  $\{\text{Re}(\textbf{L}_3)(\text{CO})_3(\text{MeCN})\}^{+/.}$ , le second à  $E_{1/2} = -1,71 \text{ V}$  au couple  $\{\text{Re}(\textbf{L}_3)(\text{CO})_3\text{Cl}\}^{0/.-}$  et celui à  $E_{1/2} = -1,94 \text{ V}$  au complexe dimère de rhénium. Le fait d'observer l'électroactivité de  $\{\text{Re}(\textbf{L}_3)(\text{CO})_3(\text{MeCN})\}$  en plus de celle du complexe dimère de rhénium montre que la formation du dimère est moins favorisée dans le cas de  $\text{ReL}_3$  que de  $\text{ReReL}_3$  au sein du film de ppyr. Nous avions déjà observé cette différence de réactivité en solution.

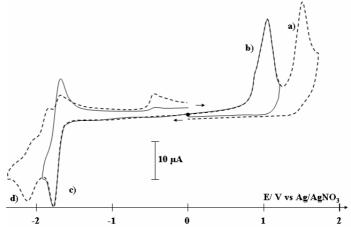
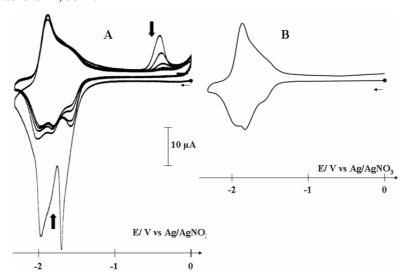


Figure 42: Courbes de VC (CV;  $\emptyset = 3$  mm; v = 100 mV/s) d'une solution de  $ReL_3$  (0,8 mM) dans MeCN + 0,1M TBAP. a) de 0 à 1,70 V; b) de 0 à 1,15 V; c) de 0 à -1,95 V; d) de 0 à -2,40 V.



**Figure 43 :** Evolution de l'électroactivité (CV ;  $\emptyset = 3$  mm ; v = 100 mV/s ) d'une EM CV|ppyr-[ReL<sub>3</sub>] obtenue par électropolymérisation à partir d'une solution de ReL<sub>3</sub> (0,5 mM) ( $E_{app} = 0.85$  V ;  $Q_s = 0.5$  mC) A) balayages successifs de 0,00 à -2,20 V et B) après stabilisation dans MeCN + 0,1M TBAP.

#### e. $[CI(CO)_3Re(L_3)M(Cp^*)CI]^+$ (M = Ir, Rh)

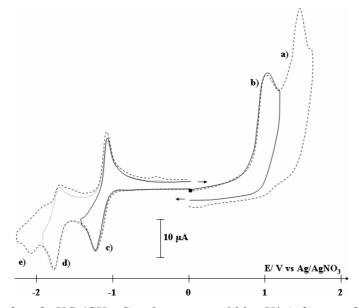
Dans le domaine cathodique,  $ReML_3$  montrent les mêmes propriétés électrochimiques que les complexes hétérobimétalliques  $ReML_1$  et  $ReML_2$  correspondants. En effet, nous retrouvons sur les VC (par exemple, fig.~44c,d,e) les trois systèmes rédox correspondants respectivement à la réduction biélectronique de l'entité  $\{M^{III}(L_3)(Cp^*)Cl\}$  et aux deux réductions monoélectroniques successives du centre métallique  $\{Re^I(L_3)(CO)_3Cl\}$ . Dans le domaine anodique, en plus des systèmes rédox

d'oxydation de  $\{M^{III}(\mathbf{L_3})(Cp^*)Cl\}$ , de  $\{Re^I(\mathbf{L_3})(CO)_3Cl\}$  et de  $\{Re^I(\mathbf{L_3})(CO)_3(MeCN)\}$  (fig. 44a,b), nous observons l'électroactivité des groupes pyr (fig. 44b).

L'élaboration des EM est effectuée par électrolyse à potentiel imposé (0,85 V). L'électroactivité des EM ppyr-[ReIrL<sub>3</sub>] correspond à l'addition de l'électroactivité des EM par ReReL<sub>3</sub> et IrIrL<sub>3</sub> (fig. 45B). En effet, dans ppyr-[ReIrL<sub>3</sub>] on observe l'électroactivité :

- de l'entité  $\{Ir(L)(Cp^*)Cl\}\ (E_{1/2} = -1,70 \text{ V}),$
- du complexe dimère de rhénium et du complexe hydrure d'iridium  $(E_{1/2} = -1,88 \ V),$
- du complexe décoordiné d'iridium ( $E_{p,a} = -0.99 \text{ V}$ ).

Bien que l'électroactivité de ppyr-[ $\mathbf{ReRhL_3}$ ] soit proche de la superposition de l'électroactivité de ppyr-[ $\mathbf{ReReL_3}$ ] et ppyr-[ $\mathbf{RhRhL_3}$ ] (fig.~46B), il semblerait que, dans ce cas, la formation du complexe dimère de rhénium soit favorisée, comme cela avait déjà été observé en solution pour le complexe  $\mathbf{ReML}$  ( $\mathbf{M} = \mathbf{Ir}$ ,  $\mathbf{Rh}$ ;  $\mathbf{L} = \mathbf{L_1-L_2}$ ).



**Figure 44:** Courbes de VC (CV;  $\emptyset = 3 \text{ mm}$ ; v = 100 mV/s) d'une solution de **ReRhL**<sub>3</sub> (0,6 mM) dans MeCN + 0,1M TBAP. a) de 0 à 1,60 V; b) de 0 à 1,15 V; c) de 0 à -1,45 V; d) de 0 à -1,90 V; e) de 0 à -2,30 V.

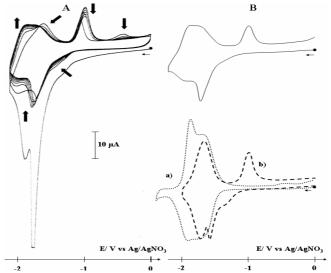
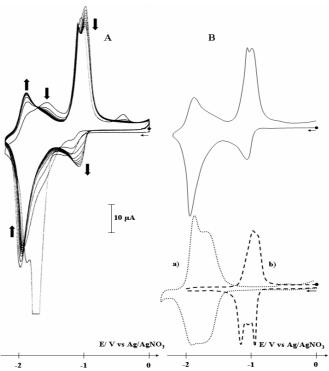


Figure 45: Evolution de l'électroactivité ( $\emptyset = 3 \text{ mm}$ ; v = 100 mV/s) d'une EM  $CV|ppyr-[ReIrL_3]$  obtenue par électropolymérisation à partir d'une solution de  $ReIrL_3$  (0,5 mM) ( $E_{app} = 0.85 \text{ V}$ ;  $Q_s = 0.5 \text{ mC}$ ) A) balayages successifs de 0 à -2,20 V B) après stabilisation a)  $CV|ppyr-[ReReL_3]$  b)  $CV|ppyr-[IrIrL_3]$  dans MeCN + 0.1M TBAP.



**Figure 46 :** Evolution de l'électroactivité ( $\emptyset = 3 \text{ mm}$ ; v = 100 mV/s) d'une EM  $CV[ppyr-[ReRhL_3]]$  obtenue par électropolymérisation à partir d'une solution de  $ReRhL_3$  (0,5 mM) ( $E_{app} = 0.85 \text{ V}$ ;  $Q_s = 0.5 \text{ mC}$ ) A) balayages successifs de 0 à -2,20 V B) après stabilisation a)  $CV[ppyr-[ReReL_3]]$  b)  $CV[ppyr-[RhRhL_3]]$  dans MeCN + 0.1M TBAP.

#### f. Bilan

Cette étude montre qu'il est facile d'élaborer des EM à partir des complexes hétérobimétaliques **ReIrL**<sub>3</sub> et **ReRhL**<sub>3</sub> et d'obtenir de nouveaux matériaux moléculaires d'électrode en vue de leur application à l'électrocatalyse.

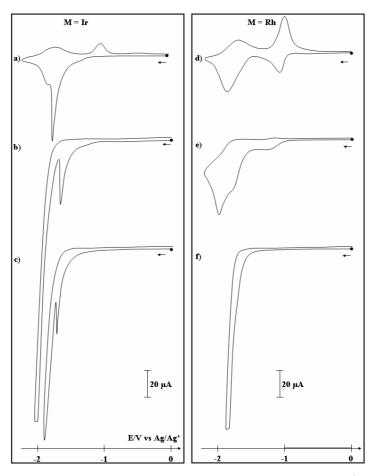
Il a aussi été montré que la formation du complexe dimère de rhénium est favorisée dans les complexes homobimétalliques de rhénium que ce soit en solution ou déposé à la surface d'une électrode, ce qui va dans le sens de la formation de liaison Re-Re pour le complexe homobimétallique.

Cette étude a également mis en évidence que les centres métalliques restent indépendants l'un de l'autre même quand les complexes hétérobimétalliques sont immobilisés sur une électrode comme cela a déjà été observé en solution.

### 3. Activité catalytique des EM élaborées avec les complexes hétérobimétalliques

Les courbes de VC d'EM ppyr-[ReML<sub>3</sub>] (M =Ir, Rh) sous CO<sub>2</sub> montrent la quasi-disparition du système rédox correspondant à {M(Cp\*)Cl}<sup>+/-</sup> et une augmentation de l'intensité du courant au potentiel de réduction du complexe hydrure d'iridium ou de rhodium, et du complexe de rhénium (*fig. 47b,e*). Cette augmentation correspond à un courant catalytique dans le cas de ReIrL<sub>3</sub>. Dans les deux cas, l'ajout d'une source de protons entraîne l'apparition d'un courant catalytique caractéristique aux environs de -1,90 V (*fig. 47c,f*).

Les EM utilisées pour effectuer les électrolyses préparatives ont toutes été préparées de la même façon par oxydation à 0.85 V ( $Q_s = 1.60 \text{ C}$ ) d'un feutre de carbone plongé dans une solution de  $\text{ReML}_3$  dans MeCN + 0.1 M TBAP. En raison de l'absence du signal du ppyr dans le domaine anodique, le taux de recouvrement de ces EM par les complexes a été déterminé approximativement. En intégrant après stabilisation l'ensemble des systèmes rédox dus aux réductions des complexes hétérobimétalliques avec des EM de petites dimension ( $\emptyset = 3 \text{ mm}$ ), nous obtenons des concentrations surfaciques de l'ordre de  $3.10^{-9}$  et de  $6.10^{-9}$  mol/cm<sup>2</sup> pour  $\text{ReIrL}_3$  et  $\text{ReRhL}_3$ , respectivement.



**Figure 47 :** Courbes de VC d'une EM par un film de poly-[**ReML**<sub>3</sub>]<sup>+</sup> ( $Q_s = 0.5 \text{ mC}$ ) dans MeCN + 0.1 M TBAP; (CV;  $\emptyset = 3 \text{ mm}$ ; v = 50 mV/s). a,d) sous argon; b,e) sous  $CO_2$  et  $c_sf$ ) sous  $CO_2 + 10 \% H_2O$ .

Des électrocatalyses réalisées avec ces feutres de carbone modifiés ont montré une activité catalytique vis-à-vis de la réduction du  $CO_2$  en milieux hydro-organique et purement aqueux (tab. 21). Il faut noter que des essais de catalyse effectués avec des feutres de carbone sans dépôt dans les mêmes conditions n'ont montré aucune activité catalytique ; le seul produit de réduction est le dihydrogène ( $\eta = 70$  %) qui provient de la réduction directe des protons sur le feutre de carbone.

Cette étude préliminaire montre que les EM sont actives vis-à-vis de l'électroréduction du CO<sub>2</sub> et conduisent essentiellement à la formation de CO. Il y a donc un changement de sélectivité lorsque les catalyseurs sont utilisés en solution ou immobilisés sur une électrode.

Il est à noter que les rendements électriques et le nombre de cycles catalytiques sont tout à fait intéressants en vue d'une application de ces catalyseurs.

 $\eta \ (\%)^{(c)}$ Q i<sub>(initial)</sub> i<sub>(final)</sub> Milieu  $n.\ c.\ c./h^{(d)}$ M  $(mA)^{(b)}$ électrolytique (C) CO HCO<sub>2</sub>  $MeCN + H_2O$ Ir 20,0 10,2 112 65 9 360 000 (9/1) + 0.1 MRh 11,8 3,5 100 9 42 000 33 TBAP<sup>(e)</sup> 5 5,3 69 183 000 Ir 7.8 81  $H_2O + 0.1 M$  $LiClO_4^{(f)}$ 13 000 10,3 6,0 61 4 Rh 14

**Tableau 21 :** Réduction électrocatalytique du  $CO_2$  sur feutre de carbone  $(1,5 \times 1,5 \times$ 0.4 cm) modifié par un film de  $C[ppyr-[ReML_3]]$   $(Q_s = 1.60 \text{ C})$ 

### III. Conclusion

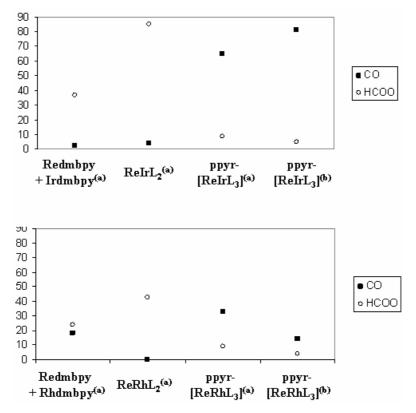
L'analyse des produits de réduction issus des électrocatalyses effectuées avec les mélanges de complexes mononucléaires et les complexes hétérobimétalliques avec les ligands « innocents », en solution ou immobilisés, ne montre pas de formation de produits de réduction du CO<sub>2</sub> à plus de deux électrons (méthane, alcanes, alcènes ...) mais uniquement celle de produits à deux électrons (CO et HCOO; fig. 48) et de la réduction concurrente des protons (dihydrogène).

Dans les mélanges et avec les complexes hétérobimétalliques en solution, la formation majoritaire de HCOO peut être expliquée par le fait que l'activité des centres métalliques de rhénium, connus pour être catalyseurs de réduction du CO<sub>2</sub> en CO, est sensible à la présence d'un autre centre métallique. Cet effet a aussi été observé pour les complexes homobimétalliques de rhénium où les deux centres métalliques sont identiques.

Il est important de noter que les rendements électriques de formation de HCOO sont plus importants lorsque les électrolyses sont réalisées avec les complexes hétérobimétalliques que lorsqu'elles sont réalisées avec le mélange de complexes mononucléaires dans les mêmes conditions. Ces résultats mettent en évidence un effet coopératif dû à la structure du complexe hétérobimétallique. La proximité des centres

 $<sup>^{(</sup>e)}$  E<sub>app</sub> = -1,80 V vs Ag/AgNO<sub>3</sub> 10 mM  $^{(f)}$  E<sub>app</sub> = -1,50 V vs ECS

métalliques semble être un paramètre améliorant la sélectivité et l'efficacité de la catalyse de réduction du CO<sub>2</sub> pour un système bifonctionnel donné. Ceci est en accord avec les conclusions tirées des exemples de la littérature énoncés en introduction, <sup>4-9</sup> où des complexes hétérobimétalliques montrent une meilleure activité catalytique que les complexes monométalliques correspondants pris séparément. Cependant, la nature de l'effet coopératif existant entre les centres métalliques n'est pas élucidée.



**Figure 48 :** Comparaison des résultats des électrocatalyses réalisées avec des solutions de mélange stoechiométrique des complexes mononucléaires et avec les complexes hétérobimétalliques a)  $E_{app} = -1,80 \text{ V vs } Ag/AgNO_3$  dans  $MeCN/H_2O$  (9/1) + 0,1 M TBAP et b)  $E_{app} = -1,50 \text{ V vs } ECS$  dans  $H_2O + 0,1 \text{ M LiCLO}_4$ .

L'immobilisation de ces catalyseurs dans des films de ppyr fonctionnalisés engendre un changement total de sélectivité (*fig. 48*). En effet, dans tous les cas, c'est la formation de CO qui est favorisée. Le changement de sélectivité CO/HCOO en fonction de l'immobilisation ou non du catalyseur n'a été évoqué, à notre connaissance, qu'une seule fois dans la littérature. Ce changement est sans doute dû à des espèces réduites intermédiaires différentes en solution et immobilisées. Les rendements en CO obtenus avec le complexe hétérobimétallique **ReIrL**<sub>3</sub> en milieu aqueux sont

similaires<sup>61,62</sup> voire meilleurs<sup>63</sup> que les rendements obtenus avec d'autres complexes de rhénium immobilisés.

D'une manière générale, ces premiers résultats d'électrocatalyse préparative montrent que les complexes hétérobimétalliques **ReML** (M = Ir, Rh;  $L = L_2-L_3$ ) ont une meilleure activité catalytique vis-à-vis de la réduction du  $CO_2$ , en terme de sélectivité et de rendement, pour l'iridium que pour le rhodium.

### Conclusion de la partie 2

Nous avons réussi à synthétiser de nouveaux complexes homo- et hétérobimétalliques avec des ligands « innocents » ( $\mathbf{L}_1$ - $\mathbf{L}_3$ ) et « non-innocents » ( $\mathbf{L}_4$ - $\mathbf{L}_6$ ). Les propriétés électrochimiques des complexes mononucléaires pris comme référence  $[M(dmbpy)(Cp^*)Cl]^+$  (M = Ir, Rh) et  $[Re(\mathbf{L})(CO)_3Cl]$  ( $\mathbf{L} = dmbpy$ ,  $\mathbf{L}_2$ ) ont été étudiées. Nous avons montré que le comportement électrochimique de  $[M(dmbpy)(Cp^*)Cl]^+$  est similaire à celui de  $[M(bpy)(Cp^*)Cl]^+$ , alors que pour  $[Re(dmbpy)(CO)_3Cl]$ , nos résultats sont différents de ceux qui avaient été présentés dans la littérature.

La comparaison des propriétés spectroscopiques et électrochimiques des mélanges de complexes mononucléaires et des complexes hétérobimétalliques confirme qu'il n'existe pas d'interaction intramoléculaire au sein des complexes hétérobimétalliques avec les ligands « innocents » (L<sub>1</sub>-L<sub>3</sub>). Cependant, les rendements des espèces réduites électrogénérées dans les mélanges ou dans les complexes hétérobimétalliques ne sont pas identiques à ceux obtenus pour les complexes mononucléaires seuls en solution. En effet, dans les mélanges, l'espèce réduite de rhénium est formée en plus faible quantité, alors que le complexe [M(bpy)(Cp\*)H]<sup>+</sup> est obtenu en plus grande quantité. Dans les complexes hétérobimétalliques, les deux espèces réduites sont formées en plus faible quantité. Ceci montre que la présence d'un autre centre métallique influence le rendement de formation des produits de réduction, ce qui pourrait s'expliquer par un effet coopératif entre les complexes dans les mélanges et dans les structures hétérobimétalliques durant la réduction.

En ce qui concerne les complexes hétérobimétalliques avec les ligands « non-innocents » ( $\mathbf{L_4}$ - $\mathbf{L_6}$ ), il a été montré qu'ils étaient trop instables en solution dans MeCN (décoordination du fragment {M(Cp\*)Cl} (M = Ir, Rh)) pour que leur utilisation en électrocatalyse soit envisageable.

Les électrocatalyses préparatives réalisées avec les mélanges des complexes mononucléaires et les complexes hétérobimétalliques avec les ligands « innocents » (L<sub>1</sub>-L<sub>3</sub>) produisent préférentiellement HCOO<sup>-</sup>. La comparaison des résultats de ces électrolyses en solution montre qu'un rendement meilleur est obtenu avec le complexe hétérobimétallique qu'avec le mélange correspondant, ce qui traduit un effet de

structure. Cet activité catalyetique dépend du potentiel et du métal utilisé : les rendements de catalyse sont meilleurs quand M = Ir par rapport à M = Rh.

Compte tenu de l'instabilité des complexes hétérobimétalliques réduits et afin de pouvoir réaliser des catalyses en milieux aqueux, les complexes hétérobimétalliques ont été immobilisés sur des électrodes. L'étude des propriétés électrochimiques par VC de ces EM montre qu'il n'existe pas d'interaction entre les centres métalliques immobilisés et que leur utilisation pour l'électrocatalyse de réduction du CO<sub>2</sub> est possible. Il est important de noter que l'immobilisation des complexes hétérobimétalliques engendre une inversion de la sélectivité CO/HCOO<sup>-</sup>. Ce changement est sans doute dû à des espèces réduites intermédiaires différentes en solution et immobilisées.

En conclusion, ce travail a permis de montrer qu'il était possible d'élaborer des catalyseurs moléculaires bifonctionnels. Bien que les études physico-chimiques de ces matériaux avec les ligands « innocents » montrent qu'il n'existe aucune interaction entre les centres métalliques, lors de l'électrocatalyse de réduction de CO<sub>2</sub> un effet de structure est cependant mis en évidence.

Il serait maintenant nécessaire d'étudier, d'une part d'autres conditions d'électrolyse avec les complexes hétérobimétalliques et d'autre part, de comparer les résultats avec ceux obtenus avec des EM où les complexes mononucléaires correspondants seraient immobilisés.

#### Références bibliographiques de la partie 2

- [1] van den Beuken, E. K.; Feringa, B. L. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 12985.
- [2] Dombek, B. D. Organometallics 1985, 4, 1707.
- [3] Rowlands, G. J. Tetrahedron 2001, 57, 1815.
- [4] Sasai, H.; Arai, T.; Satow, Y.; Houk, K. N.; Shibasaki, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6194.
- [5] Choukroun, R.; Iraqi, A.; Gervais, D.; Daran, J.-C.; Jeanin, Y. *Organometallics* 1987, 6, 1197.
- [6] Choukroun, R.; Gervais, D.; Jaud, J.; Kalck, P.; Senocq, F. *Organometallics* 1986, 5, 67.
- [7] Esteruelas, M. A.; Garcia, M. P.; Lopez, A. M.; Oro, L. A. *Organometallics* 1991, 10, 127.
- [8] Adams, R. D.; Barnard, T. S.; Li, Z.; Wu, W.; Yamamoto, J. H. J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 9103.
- [9] Gauthier, S.; Scopelliti, R.; Severin, K. Organometallics 2004, 23, 3769.
- [10] Youinou, M.-T.; Ziessel, R. J. Organomet. Chem. 1989, 363, 197.
- [11] Sandrini, D.; Maestri, M.; Ziessel, R. *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *163*, 177.
- [12] Ladwig, M.; Kaim, W. J. Organomet. Chem. 1992, 439, 79.
- [13] Caix, C.; Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A.; Ziessel, R. J. Electroanal. Chem. 1993, 362, 301.
- [14] Ziessel, R. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1988, 16.
- [15] Ziessel, R. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1991, 30, 844.
- [16] Ziessel, R. J. Am. Chem. Soc. 1993, 115, 118.
- [17] Watson, K.J.; Ziessel, R. Inorg. Chim. Acta 1992, 197, 125.
- [18] Kaim, W.; Reinhardt, R.; Sieger, M. *Inorg. Chem.* 1994, 33, 4453.

- [19] Caix, C.; Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A.; Moutet, J.-C.; Tingry, S. J. Organomet. Chem. 1997, 540, 105.
- [20] Caix, C.; Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A.; Ziessel, R. *J. Electroanal. Chem.* 1996, 403, 189.
- [21] Kölle, U.; Grätzel, M. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1987, 26, 567.
- [22] Kölle, U.; Kang, B.-S.; Infelta, P.; Comte, P.; Grätzel, M. *Chem. Ber.* 1989, 122, 1869.
- [23] Ruppert, R.; Herrmann, S.; Steckhan, S. Tetrahedron Lett. 1987, 28, 6583.
- [24] Steckhan, E.; Herrmann, S.; Ruppert, R.; Dietz, E.; Frede, M.; Spika, E. *Organometallics* 1991, *10*, 1568.
- [25] Westerhausen, D.; Herrmann, S.; Hummel, W.; Steckhan, E. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 1992, *31*, 1529.
- [26] Gosling, P. A.; Nolte, R. J. M. J. of Molecular Catalysis A 1996, 113, 257.
- [27] Chardon-Noblat, S.; Cosnier, S.; Deronzier, A.; Vlachopoulos, N. J. Electroanal. Chem. 1993, 352, 213.
- [28] Ladwig, M.; Kaim, W. J. Organomet. Chem. 1991, 419, 233.
- [29] Cosnier, S.; Deronzier, A.; Vlachopoulos, N. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1989 1259.
- [30] Scheiring, T.; Fiedler, R.; Kaim, W. Organometallics 2001, 20, 1437.
- [31] Berger, S.; Scheiring, T.; Fiedler, R.; Kaim, W. Z. Anorg. Allg. Chem. 2004, 630, 2409.
- [32] Ghosh, P. K.; Spiro, T. G. J. Am Chem. Soc. 1980, 102, 5543.
- [33] Ferrere, S.; Elliott, C. M. *Inorg. Chem.* 1995, 34, 5818.
- [34] Coche-Guérente, L.; Deronzier, A.; Galland, B.; Moutet, J.-C.; Labbé, P.; Reverdy, G.; Chevalier, Y.; Amhar, J. *Langmuir* 1994, 10, 602.
- [35] Wrighton, M.; Morse, D. L. J. Am Chem. Soc. 1974, 96, 998.
- [36] Frantz, S.; Weber, M.; Scheiring, T.; Fiedler, J.; Duboc, C.; Kaim, W. *Inorg. Chim. Acta* 2004, 357, 2905.

- [37] Kaim, W.; Scheiring, T.; Weber, M.; Fiedler, J. Z. Anorg. Allg. Chem. 2004, 630, 1883.
- [38] Ruminski, R.; Cambron, R. T. Inorg. Chem. 1990, 29, 1575.
- [39] Breikss, A. I.; Abrūna, H. D. J. Electroanal . Chem. 1986, 201, 347.
- [40] Cosnier, S.; Deronzier, A.; Moutet, J.-C. New J. Chem. 1990, 14, 831.
- [41] Hayashi, Y.; Kita, S.; Brunschwig, B. S.; Fujita, E. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 11977.
- [42] Fujita, E.; Muckerman, J. T. *Inorg Chem.* **2004**, *43*, 7636.
- [43] Krejčik, M.; Vlečk, A. A. J. Electroanal . Chem. 1991, 313, 243.
- [44] Scheiring, T.; Klein, A.; Kaim, W. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2 1997, 2569.
- [45] Kaim, W.; Kohlmann, S. Chem. Phys. Lett. 1990, 29, 2909.
- [46] Ball, P. J.; Shtoyko, T. R.; Krause Bauer, J. A.; Oldham, W. J.; Connick, W. B. *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 622.
- [47] Giordano, P. J.; Wrighton, M. S. J. Am. Chem. Soc. 1979, 101, 2888.
- [48] Wrighton, M. Chem. Rev. 1974, 74, 401.
- [49] Baba, A. I.; Shaw, J. R.; Simon, J. A.; Thummel, R. P.; Schmehl, R. H. *Coord. Chem. Rev.* 1998, 171, 43.
- [50] Worl, L. A.; Duesing, R.; Chen, P.; Della Ciana, L.; Meyer, T. J. *J. Chem. Soc.*, *Dalton Trans.* 1991, 849.
- [51] Kaim, W. Coord. Chem. Rev. 2002, 230, 127.
- [52] Kaim, W.; Berger, S.; Greulich, S.; Reinhardt, R.; Fiedler, J. *J. Organomet. Chem.* 1999, 582, 153.
- [53] Kaim, W.; Reinhardt, R.; Fiedler, J. Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1997, 36, 2493.
- [54] Baiano, J. A.; Carlson, D. L.; Wolosh, G. M.; DeJesus, D. E.; Knowles, C. F.; Szabo, E. G.; Murphy, W. R. Jr. *Inorg. Chem.* 1990, *29*, 2327.
- [55] Daniele, S.; Ugo, P.; Bontempelli, G.; Fiorani, M. J. Electroanal. Chem. 1987, 219, 259.

- [56] Hollman, F.; Schmid, A.; Steckhan, E. Angew. Chem, Int. Ed. 2001, 40, 169.
- [57] Sullivan, B. P.; Bolinger, C. M.; Conrad, D.; Vining, W. J.; Meyer, T. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1985, 1414.
- [58] Hawecker, J.; Lehn, J.-M.; Ziessel, R. Helv. Chim. Acta 1986, 69, 1990.
- [59] Deronzier, A.; Moutet, J.-C. Acc. Chem. Res. 1989, 22, 249.
- [60] Deronzier, A.; Moutet, J.-C. Coord. Chem. Rev. 1996, 147, 339.
- [61] Cosnier, S.; Deronzier, A.; Moutet, J.-C. J. Electroanal. Chem. 1986, 207, 315.
- [62] Cosnier, S.; Deronzier, A.; Moutet, J.-C. J. Mol. Catal. 1988, 45, 381.
- [63] Yoshida, T.; Tsutsumida, K.; Teratani, S.; Yasufuku, K.; Kaneko, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1993, 631, 633.

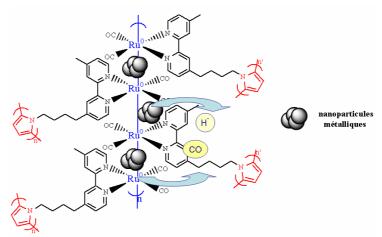
### Partie 3

Elaboration et études physicochimiques de nouveaux matériaux composites pour l'électroréduction du CO<sub>2</sub>

Approche « inorganique »

#### I. Introduction

Cette troisième partie traite de la stratégie dite « inorganique » évoquée dans la partie 1, qui consiste à élaborer des matériaux composites associant des complexes monomère ou dimère cationiques de ruthénium, par exemple [Ru<sup>II</sup>(L)(CO)<sub>2</sub>(MeCN)]<sub>2</sub><sup>2+</sup> (L = ligand diimine), immobilisés sur une électrode *via* des films de ppyr fonctionnalisés, à des nanoparticules métalliques. Précédemment dans la partie 1, il a été relaté que ces complexes de ruthénium étaient des précurseurs de polymères à liaisons Ru<sup>0</sup>-Ru<sup>0</sup> du type [Ru(L)(CO)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> connus pour être de bons catalyseurs de l'électroréduction de CO<sub>2</sub> en milieu aqueux ou hydro-organique. Ces catalyseurs moléculaires, réducteurs du CO<sub>2</sub> en CO, ont été associés à des nanoparticules métalliques capables de catalyser la réduction des protons électrochimiquement. Les matériaux obtenus sont des catalyseurs bifonctionnels (*sch. I*).



**Schéma 1:** Représentation schématique du matériau composite (catalyseurs bifonctionnels).

#### 1. Stratégie d'élaboration des matériaux composites

Des nanoparticules métalliques peuvent être incorporées dans des films de ppyr cationiques par échange des contre-ions du film avec le sel du métal à incorporer. L'électroréduction de ce dernier conduira à la nucléation du métal au sein du film de ppyr.<sup>3</sup> Cette méthode permet d'obtenir une répartition homogène des particules. La distribution et la taille des particules peuvent être considérablement améliorées lorsque le ppyr est fonctionnalisé par des groupes cationiques qui agissent comme matrice lors de la nucléation.<sup>4</sup>

La voie de synthèse présentée *schéma 2* a donc été proposée pour préparer des matériaux composites *via* des complexes mononucléaires (ou binucléaires) de ruthénium cationiques possédant des ligands bpy substitués par des groupes pyr.

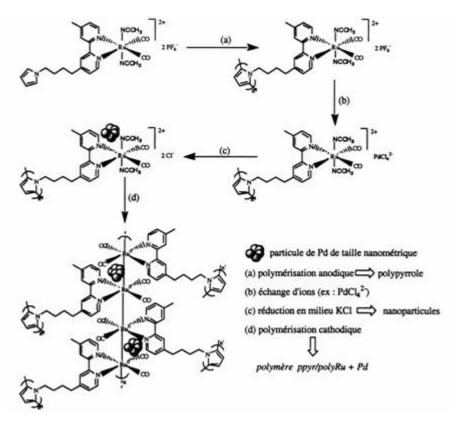


Schéma 2 : Elaboration de matériaux composites.

Pour élaborer ce type de matériaux à la surface d'électrodes, il faut donc un précurseur de type ppyr fonctionnalisé par un complexe de ruthénium cationique. Etant donné que la synthèse des complexes monomère  $[Ru(L)(CO)_2(MeCN)_2]^{2+}$  (L = bpy, phen) est difficile et les résultats peu reproductibles,<sup>5</sup> nous nous sommes orientés vers la synthèse de complexes dimère en utilisant un complexe de ruthénium  $[Ru(CO)_2(MeCN)_3]_2^{2+}$ , facilement accessible, comme composé précurseur. Il avait été montré dans notre laboratoire, au cours d'une étude préliminaire, que le complexe dimère  $[Ru(bpy)(CO)_2(MeCN)]_2^{2+}$  (**bpyRu-Rubpy**) était synthétisable à partir de  $[Ru(CO)_2(MeCN)_3]_2^{2+}$ , et que son oxydation conduisait au complexe monomère cis(MeCN)- $[Ru(bpy)(CO)_2(MeCN)_2]^{2+}$  (**Rubpy**).

Après un rappel des propriétés électrochimiques du complexe dimère **bpyRu-Rubpy**, nous verrons qu'il est effectivement possible de préparer les complexes dimère **LRu-RuL** (*sch. 3*) mais aussi les monomères **RuL** (*sch. 3*) contenant les ligands

L<sub>8</sub>-L<sub>14</sub> (*sch. 4*) pour élaborer des EM du type ppyr fonctionnalisé. Les propriétés électrocatalytiques des matériaux composites qui résultent de l'association de films ppyr cationiques et de nanoparticules métalliques, ont fait l'objet d'une étude menée en parallèle de ce travail de thèse. Elles seront brièvement exposées à la fin de cette partie.

	$\begin{array}{c c} R_1 & R_1 \\ R_2 & R_2 \\ \hline \\ N_N & R_2$	$R_1$ $R_2$ $2+$ $R_2$ $2+$ $R_2$ $2+$ $R_2$ $2+$ $R_2$ $2+$ $2+$ $2+$ $2+$ $2+$ $2+$ $2+$ $2$
$R_1 = R_2 = H$	bpyRu-Rubpy	Rubpy
$R_1 = Me$ ; $R_2 = -(CH_2)_4$ -pyr	L <sub>8</sub> Ru-RuL <sub>8</sub>	$RuL_8$
$R_1 = R_2 = -(CH_2)_4$ -pyr	L <sub>9</sub> Ru-RuL <sub>9</sub>	$RuL_9$
$R_1 = R_2 = -(CH)[(CH_2)_3 - pyr]_2$	$L_{10}Ru$ - $RuL_{10}$	$RuL_{10}$
$R_1 = Me$ ; $R_2 = -(CH_2)_7$ -pyr	$L_{11}$ Ru-Ru $L_{11}$	RuL <sub>11</sub>
$R_1 = R_2 = -(CH_2)_7$ -pyr	$L_{12}Ru$ - $RuL_{12}$	RuL <sub>12</sub>
$R_1 = R_2 = -(CH_2)_{13}$ -pyr	L <sub>13</sub> Ru-RuL <sub>13</sub>	RuL <sub>13</sub>
$R_1 = R_2 = -C(O)O-(CH_2)_3$ -pyr	$L_{14}Ru$ - $RuL_{14}$	$\mathrm{RuL}_{14}$

**Schéma 3 :** Complexes dimère  $trans(MeCN)-[Ru(L)(CO)_2(MeCN)]_2^{2+}$  ou monomère  $[Ru(L)(CO)_2(MeCN)_2]^{2+}$ .

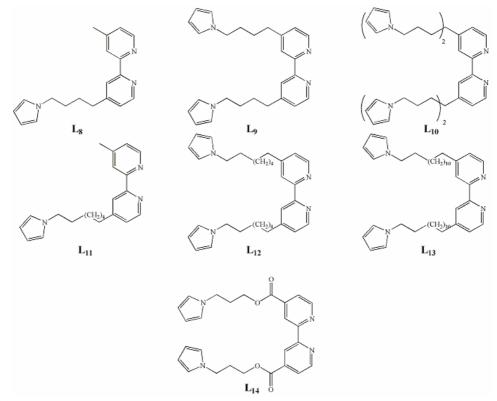


Schéma 4 : Ligands pyr N-substitués par la bpy.

#### 2. [Ru(bpy)(CO)<sub>2</sub>(MeCN)]<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Rappels bibliographiques

#### a. Synthèse

La synthèse de **bpyRu-Rubpy** est réalisée par réaction du complexe binucléaire  $[Ru(CO)_2(MeCN)_3]_2^{2+}$  avec 2,5 équivalents de bpy à température ambiante. Ce complexe a été isolé et caractérisé par IR, UV-visible, RMN, spectrométrie de masse, électrochimie et diffraction des rayons X. La structure du complexe à l'état solide (*fig. 1*) montre une configuration cis(CO) et trans(MeCN) le long de l'axe de la liaison Ru-Ru et les ligands bpy adoptent une configuration décalée (*fig. 1b*).

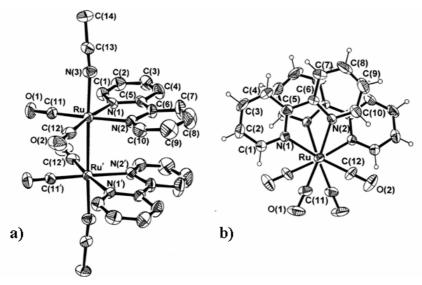


Figure 1: Structure cristallographique de bpyRu-Rubpy a) selon le plan équatorial; b) selon l'axe Ru-Ru.<sup>1</sup>

#### b. Propriétés électrochimiques

#### • En réduction

La courbe de VC d'une solution de **bpyRu-Rubpy** montre un système rédox irréversible ( $E_{p,c} = -1,24 \text{ V}$ ;  $E_{p,a} = -0,76 \text{ V}$ ; fig. 2b) dont l'allure est caractéristique d'un phénomène d'électroprécipitation-redissolution dû à la formation du film de polymère  $[Ru(bpy)(CO)_2]_n$  (éq. 1).

$$n/2 [Ru^{I}(bpy)(CO)_{2}(MeCN)]_{2}^{2+} + n e^{-} \rightarrow$$

$$[Ru^{0}(bpy)(CO)_{2}]_{n} + n MeCN$$
(1)

L'électropolymérisation en réduction peut être réalisée par balayages successifs de potentiels ou par électrolyse à potentiel imposé (-1,30 V). Les courbes de VC (fig. 3)

illustrent la croissance du film à la surface de l'électrode de travail par la méthode potentiodynamique. Les deux systèmes rédox réversibles dus au film apparaissent à  $E_{1/2} = -0.98$  et -1,51 V. La VC après le transfert de cette EM dans une solution exempte de complexe précurseur, montre la stabilité électrochimique de ce film (*non-montré ici*).

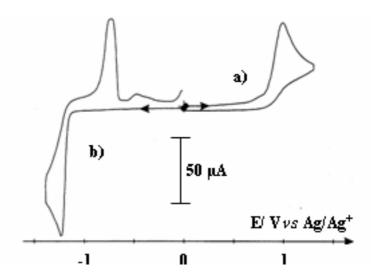


Figure 2: Courbes de VC (Pt;  $\emptyset = 5 \text{ mm}$ ; v = 100 mV/s) d'une solution de bpyRu-Rubpy (1,0 mM) dans MeCN + 0,1 M TBAP. a) de 0 à 1,35 V; b) de 0 à -1,40 V.

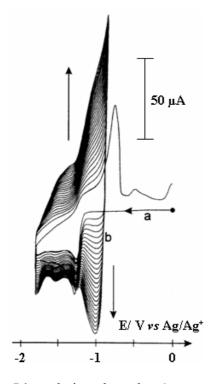


Figure 3: Courbes de VC (Pt;  $\emptyset = 5$  mm; v = 100 mV/s) successives de bpyRu-Rubpy (1,0 mM) dans MeCN + 0,1 M TBAP. a)  $1^{er}$  balayage; b) du  $2^{\hat{e}me}$  au  $26^{\hat{e}me}$  balayage de -0,90 V à -1,80 V.

L'oxydation du polymère organométallique ainsi obtenu peut être réalisée soit via une oxydation biélectronique directe (éq. 2), soit via deux oxydations monoélectroniques successives centrées sur les centres ruthénium (éq. 3-4).

$$[Ru^{0}(bpy)(CO)_{2}]_{n} + 2n MeCN \rightarrow n [Ru^{II}(bpy)(CO)_{2}(MeCN)_{2}]^{2+} + 2n e^{-}$$
 (2)

$$[Ru^{0}(bpy)(CO)_{2}]_{n} + n MeCN \rightarrow n/2 [Ru^{I}(bpy)(CO)_{2}MeCN]_{2}^{2+} + n e^{-}$$
(3)  

$$[Ru^{I}(bpy)(CO)_{2}MeCN]_{2}^{2+} + 2 MeCN \rightarrow$$

$$2 [Ru^{II}(bpy)(CO)_{2}(MeCN)_{2}]^{2+} + 2 e^{-}$$
(4)

Les deux étapes successives d'oxydation monoélectronique (éq. 3-4) ont été mises en évidence par électrolyse exhaustive. En effet, une électrolyse à 0,60 V de  $[Ru^0(bpy)(CO)_2]_n$  conduit après libération de n mole d'électrons à la formation de **bpyRu-Rubpy** (éq. 3). L'oxydation de ce dimère à 1,10 V (éq. 4) ou l'oxydation directe du film conduisent au complexe monomère  $[Ru(bpy)(CO)_2(MeCN)_2]^{2+}$  (**Rubpy**).

#### En oxydation

Le complexe **bpyRu-Rubpy** (*fig. 2a*) s'oxyde irréversiblement à  $E_{p,a} = 1,04 \text{ V}$ . Une électrolyse exhaustive à 1,10 V conduit, après passage de deux moles d'électrons par mole de dimère, au complexe mononucléaire **Rubpy** qui résulte de la rupture de la liaison Ru-Ru et de la coordination de MeCN avec un rendement électrique d'environ 80 % (*éq. 4*). Des études *in situ* par RMN <sup>1</sup>H ont montré que cette oxydation induit la formation stéréosélective du complexe cis(CO)-cis(MeCN)- $[Ru(bpy)(CO)_2(MeCN)_2]^{2+}$ .

## II. Synthèse stéréosélective et caractérisations de complexes monomère [Ru(L)(CO)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>

Nous avons mis à profit les résultats préliminaires obtenus au laboratoire (*Cf. ci-dessus*) pour préparer des complexes monomère de ruthénium cationiques contenant des ligands bpy substitués par des groupes pyr (**L**; *sch. 4*). Pour cela, nous avons exploré deux voies de synthèse faisant intervenir une étape d'oxydation électrochimique et une étape d'addition du ligand (*sch. 5*). Nous verrons d'une part que l'étape d'addition de ligand (par exemple avec **L** = bpy, *sch. 5*) peut être réalisée *in situ*, ce qui permet une étude par VC du complexe résultant sans avoir à l'isoler et d'autre part, que l'on peut orienter sélectivement la synthèse vers la formation de l'isomère *cis*(MeCN)- ou *trans*(MeCN)-[Ru(L)(CO)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> selon que l'addition du ligand **L** est effectuée avant ou après l'oxydation (*sch. 5*). Finalement, nous présenterons une alternative à l'oxydation électrochimique : l'oxydation chimique.

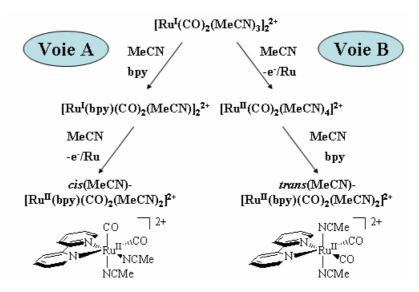


Schéma 5 : Influence de l'ordre des réactions sur la stéréosélectivité lors de la synthèse de Rubpy.

#### 1. Synthèse de cis(MeCN)-[Ru(L)(CO)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>

Pour L = bpy, lors de la première étape, le dimère bpyRu-Rubpy est formé in situ (dans la cellule d'électrochimie) par addition de 2,4 équivalents de bpy sur le complexe  $[Ru(CO)_2(MeCN)_3]_2^{2+}$  en solution dans MeCN + 0,1 M TBAP (fig. 4a). Après agitation pendant 30 min, la courbe de VC de la solution montre les systèmes rédox caractéristiques ( $E_{p,c} = -1,24$  V et  $E_{p,a} = -0,76$  V;  $E_{p,a} = 1,04$  V; fig. 4b) d'un échantillon de bpyRu-Rubpy synthétisé indépendemment. L'oxydation de ce dimère à 1,10 V conduit, après passage de deux moles d'électrons par mole de dimère, à la formation du complexe mononucléaire cis(MeCN)- $[Ru^{II}(bpy)(CO)_2(MeCN)_2]^{2+}$  (eq. 4) avec un rendement électrique de 80 %. La VC de la solution résultante (fig. 4c) montre, dans le domaine cathodique, un système irréversible ( $E_{p,c} = -1,18$  V;  $E_{p,a} = -0,76$  V) alors que dans le domaine anodique, il n'y a pas de système rédox jusqu'à 1,30 V. Des balayages successifs de potentiels dans la solution de Rubpy de -0,80 V à -1,70 V conduisent à la formation d'un film adhérent de polymère  $[Ru(bpy)(CO)_2]_n$ .

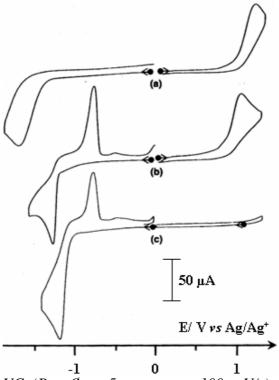


Figure 4: Courbes de VC (Pt;  $\emptyset = 5$  mm; v = 100 mV/s) d'une solution de  $[Ru(CO)_2(MeCN)_3]_2^{2+}$  (1,0 mM) dans MeCN + 0,1 M TBAP. a) solution initiale; b) 30 min après ajout de 2,4 équivalents de bpy; c) après électrolyse à 1,10 V.

La configuration *cis*(MeCN) du produit d'oxydation a été déterminée par RMN <sup>1</sup>H et IR. Le spectre RMN <sup>1</sup>H de la solution de **Rubpy** après électrolyse dans CD<sub>3</sub>CN + 0,1 M LiClO<sub>4</sub>, montre huit signaux pour les huit protons aromatiques de la bpy (*fig.* 5*c*) indiquant que l'arrangement de la bpy est asymétrique au sein du complexe. L'allure du spectre est très différente de celle des complexes dimère et monomère de configuration *trans*(MeCN) (*fig.* 5*a*,*b*). A notre connaissance, cette configuration *cis*(MeCN) est rare, une seule de ce type a été décrite dans la littérature.<sup>5</sup>

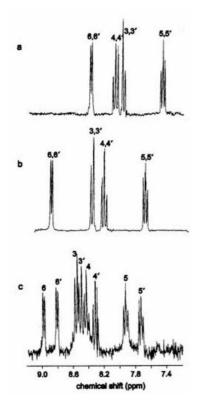


Figure 5 : Spectres RMN  $^{1}H$  (CD<sub>3</sub>CN + 0,1 M LiClO<sub>4</sub>)

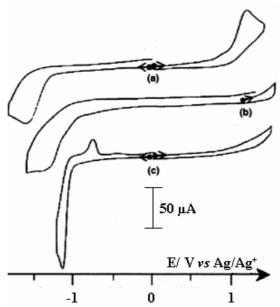
a) trans(MeCN)-[Ru<sup>I</sup>(bpy)(CO)<sub>3</sub>(MeCN)]<sub>2</sub><sup>2+</sup>; b)trans(MeCN)-[Ru<sup>II</sup>(bpy)(CO)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>; c) cis(MeCN)-[Ru<sup>II</sup>(bpy)(CO)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>.<sup>7</sup>

#### 2. Synthèse de trans(MeCN)-[Ru(L)(CO)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>

Les courbes de VC tracées après la première étape d'oxydation ( $E_{app} = 1,30 \text{ V}$ ) d'une solution de  $[Ru(CO)_2(MeCN)_3]_2^{2+}$  et après libération de deux moles d'électrons par mole de dimère montrent un seul pic cathodique large ( $E_{p,c} = -1,44 \text{ V}$ ; *fig. 6b*). Le spectre IR de cette solution présente, dans la région des vibrations des CO terminaux, deux bandes d'absorption ( $v_{CO} = 2135 \text{ et } 2091 \text{ cm}^{-1}$ ) alors que le complexe dimère initial, enregistré dans les mêmes conditions, montre quatre bandes d'absorption à des  $v_{CO}$  plus faibles ( $v_{CO} = 2033$ ; 2006; 1961 et 1946 cm $^{-1}$ ). Ces données obtenues par VC et IR montrent que l'oxydation électrochimique conduit à un complexe mononucléaire  $[Ru(CO)_2(MeCN)_4]^{2+}$  (éq. 5). Ce complexe n'a pas été isolé et a été utilisé tel quel pour la deuxième étape de la voie B (sch. 5).

$$[Ru^{I}(CO)_{2}(MeCN)_{3}]_{2}^{2+} + 2 MeCN \rightarrow$$

$$2 [Ru^{II}(CO)_{2}(MeCN)_{4}]^{2+} + 2e^{-}$$
(5)



**Figure 6**: Courbes de VC (Pt;  $\emptyset = 5$  mm; v = 100 mV/s) d'une solution de  $[Ru(CO)_2(MeCN)_3]_2^{2+}$  (1,0 mM) dans MeCN + 0,1 M TBAP. a) solution initiale; b) après électrolyse à 1,30 V; c) 15 h après addition d'un équivalent de bpy.

Un équivalent de bpy est ensuite ajouté à cette solution (on considère que l'oxydation (éq. 5) est quantitative). La complexation, suivie in situ par VC et IR, est complète après 15 h d'agitation à température ambiante. Le spectre IR de la solution finale montre deux bandes d'absorption dans la région des vibrations des CO ( $v_{CO}$  = 2116 et 2069 cm<sup>-1</sup>). La courbe de VC de cette solution (fig. 6c) présente un système irréversible ( $E_{p,c}$  = -1,24 V ;  $E_{p,a}$  = -0,86 V). Ces résultats correspondent à ceux d'un échantillon authentique de trans(MeCN)-**Rubpy** préparé chimiquement.<sup>8</sup> Le potentiel de réduction de ce complexe de configuration trans(MeCN) est décalé de -0,06 V par rapport à celui de son analogue cis(MeCN) ( $E_{p,c}$  = -1,18 V) en accord avec ce qui avait été observé pour les isomères bischloro correspondants.<sup>9</sup> La configuration trans(MeCN) a été confirmée par une étude RMN <sup>1</sup>H conduite in situ dans CD<sub>3</sub>CN + 0,1 M LiClO<sub>4</sub> (fig. 5b). Des balayages répétitifs de potentiel dans la solution de ce complexe entre -0,80 V et -1,70 V engendrent la formation de la liaison Ru-Ru et le dépôt du film de polymère [Ru(bpy)(CO)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> à la surface de l'électrode de travail.

Nous verrons dans la suite de cette partie que la synthèse utilisant la voie B a été utilisée et étendue pour synthétiser des complexes monomère cationiques du ruthénium(II) coordinés par diverses bpy fonctionnalisées.

#### 3. Synthèse de [Ru(L)(CO)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> via une oxydation chimique

Afin de préparer les complexes monomère *cis* et *trans*(MeCN) de la bpy pour les isoler et les caractériser, nous avons exploré les deux voies de synthèse (*sch. 5 A et B*) en remplaçant les étapes d'oxydation électrochimique par des étapes chimiques. Pour cela, nous avons utilisé les oxydants forts NOBF<sub>4</sub><sup>10</sup> et NO<sub>2</sub>PF<sub>6</sub><sup>11</sup> qui génèrent par réduction irréversible NO (gaz).

#### a. Synthèse de cis(MeCN)-[Ru(bpy)(CO)2(MeCN)2]2+

Tous les essais d'oxydation de **bpyRu-Rubpy** avec  $NO^+$  ou  $NO_2^+$  ont conduit à un mélange contenant le complexe cis(MeCN)-**Rubpy** avec un rendement maximum de 15 %. Le fait que nous n'obtenons pas uniquement le complexe cis(MeCN) est probablement dû à des interactions entre les oxydants  $NO^+$  ou  $NO_2^+$  et les bpy du dimère initial, comme cela avait été relaté pour des complexes bpy avec le cuivre. 12

#### b. Synthèse de trans(MeCN)-[Ru(bpy)(CO)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>

Les deux étapes successives d'oxydation chimique du complexe [Ru(CO)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>2+</sup> et de coordination de la bpy conduisent au complexe *trans*(MeCN)-**Rubpy** avec un rendement de 75 %.

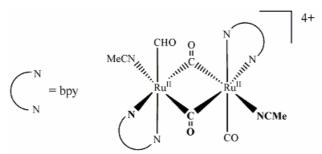
#### c. Synthèse de cis/trans(MeCN)-[Ru(L)(CO)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> (L = L<sub>8</sub>-L<sub>14</sub>)

Les essais de synthèse chimique des complexes monomère cationiques avec les ligands  $L_8$ - $L_{14}$  ont été conduits en utilisant la procédure décrite pour  $[Ru(bpy)(CO)_2(MeCN)_2]^{2^+,7}$  mais ces synthèses ont toutes échoué. Dans le cas de la synthèse du complexe trans(MeCN), la réaction entre le ligand et le complexe oxydé marche mal et le complexe n'a pu être isolé. Dans le cas de la synthèse du complexe cis(MeCN), l'oxydation du pyr substituant le ligand bpy est la réaction prépondérante et ne permet pas d'oxyder la liaison Ru-Ru.

#### 4. Conclusion

Actuellement, l'origine de la différence de stéréosélectivité des deux voies de synthèse n'est pas élucidée. Cependant, pour la voie A conduisant à l'isomère cis(MeCN)-**Rubpy**, nous émettons l'hypothèse que l'oxydation du dimère conduit à la formation d'un intermédiaire comportant deux ligands carbonyle pontants (sch. 6), ce

qui impliquerait un réarrangement des deux sphères de coordination du ruthénium plutôt que la rupture directe de la liaison Ru-Ru durant l'oxydation.



**Schéma 6**: Intermédiaire réactionnel proposé pour la formation de l'isomère cis(MeCN)- $[Ru(bpy)(CO)_2(MeCN)_2]^{2+}$ .

En ce qui concerne la voie B conduisant au complexe trans(MeCN), l'effet « trans » des ligands CO dans  $[Ru(CO)_2(MeCN)_4]^{2+}$  est certainement la force motrice qui conduit à la substitution de deux molécules MeCN par la bpy dans le plan des ligands CO (sch. 5 Voie B).

Pour les monomères cationiques contenant des ligands substitués par des groupes pyr, nous avons vu que ni la voie A, ni la voie B (*sch. 5*) ne permettent leur synthèse. Dans le cas de la voie A, lors de la deuxième étape (oxydation) la polymérisation entre en compétition avec l'oxydation du dimère, tandis que *via* la voie B, la réaction de coordination marche mal et le complexe n'a pas pu être isolé.

Afin de préparer des complexes précurseurs de polymères cationiques (dimère mais aussi monomère) où les ligands bpy sont fonctionnalisés par des groupes pyr (*sch.* 3 et 4), nous avons exploré deux approches :

- la première, simple et accessible, a consisté à préparer des dimères en utilisant la première étape de la voie de synthèse A (*sch. 5*),
- la seconde, en deux étapes (*sch. 5 VoieB*) a permis de synthétiser des complexes monomère directement dans la cellule électrochimique (synthèse *in situ*) sans les isoler.

Nous expliquerons, au cours de ce qui suit, ce qui nous a amené à utiliser successivement ces deux approches soit *in situ*, soit en isolant les produits.

# III. Synthèse et caractérisations de complexes dimère $[Ru(L)(CO)_2(MeCN)]_2^{2+}$ (L = L<sub>8-14</sub>) précurseurs de films de polypyrrole cationiques

#### 1. Synthèse

Les complexes dimère LRu-RuL ( $L = L_8$ ,  $L_{11}$  et  $L_{14}$ ) ont été préparés et isolés en adaptant une procédure de la littérature<sup>1</sup> par réaction de  $[Ru(CO)_2(MeCN)_3]_2^{2+}$  avec le ligand L approprié dans MeCN à température ambiante. Les complexes avec  $L_9$ ,  $L_{10}$ ,  $L_{12}$ ,  $L_{13}$  ont été synthétisés *in situ* dans la cellule utilisée pour l'étude des propriétés électrochimiques.

Les spectres IR de LRu-RuL (L = L<sub>8</sub>, L<sub>11</sub> et L<sub>14</sub>; *tab. 1*) montrent trois bandes d'absorption de forte intensité associées à un épaulement dans la région des vibrations des CO terminaux similairement à ce qui avait été obtenu pour bpyRu-Rubpy. Nous pouvons dire que les CO dans ces complexes dimère ont la même stéréochimie que dans bpyRu-Rubpy, à savoir une configuration *cis*(CO)-*trans*(MeCN) sur chaque centre ruthénium. En comparaison avec bpyRu-Rubpy, les v<sub>CO</sub> sont à de plus faibles valeurs pour LRu-RuL (L = L<sub>8</sub>, L<sub>11</sub>) et à de plus grandes pour L<sub>14</sub>Ru-RuL<sub>14</sub>, ce qui reflète l'effet électro-donneur de L<sub>8</sub> et L<sub>11</sub> et l'effet électro-accepteur de L<sub>14</sub>. De plus, sur les spectres IR, des bandes de faible intensité à 2313 et 2289 cm<sup>-1</sup> correspondant aux v<sub>CN</sub> et une bande très intense (840 cm<sup>-1</sup>) attribuée à la présence des contre-ions (PF<sub>6</sub>) sont présentes.

Tableau 1 : Propriétés spectroscopiques pour LRu-RuL. (a)

L	bpy <sup>1</sup>	$L_8$	$L_{11}$	$L_{14}$
	2044 (F) <sup>(b)</sup>	2037 (F)	2038 (F)	2050 (F)
	2003 (F)	1998 (F)	1997 (F)	2014 (F)
$\mathbf{v}_{\mathrm{CO}}$	1969 (F)	1963 (F)	1965 (F)	1983 (F)
	1948 (ép) <sup>(c)</sup>	1944 (ép)	1942 (ép)	1955 (ép)

<sup>(</sup>a) spectres obtenus à partir d'échantillons solides : LRu-RuL dans des pastilles de CsI ou KBr.

<sup>(</sup>b) F :bande de forte intensité

<sup>(</sup>c) ép : épaulement

La RMN a été, durant cette étude, un outil de choix pour déterminer la structure de ces dimères compte tenu que, quel que soit le complexe synthétisé, les essais de cristallisation n'ont pas abouti à l'obtention de cristaux exploitables pour la caractérisation par diffraction aux rayons X. Par exemple, le spectre RMN <sup>1</sup>H de L<sub>8</sub>Ru-RuL<sub>8</sub>, enregistré à 24 °C dans CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, montre un signal unique pour les six protons des ligands MeCN à 1,91 ppm, quatre signaux attribués aux seize protons des quatre méthylènes des chaînes alkyle de chaque ligand L<sub>8</sub> et deux signaux attribués aux huit protons des deux groupes pyr. Le spectre RMN <sup>13</sup>C, enregistré à -80 °C dans CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, montre un signal pour le carbone du nitrile et un signal pour le méthyle de MeCN, respectivement à 119,6 et 3,9 ppm. Les ligands carbonyle sont mis en évidence par un signal à 202,4 ppm. La multiplicité et les déplacements chimiques des protons de ce complexe sont en accord avec un environnement symétrique et similaire à ce qui avait été obtenu pour bpyRu-Rubpy. Cependant, un examen plus approfondi dans la protons aromatiques du spectre RMN <sup>1</sup>H des L<sub>8</sub>Ru-RuL<sub>8</sub> région (fig. 7), montre que le ligand L<sub>8</sub> est coordiné au ruthénium de deux façons différentes. En effet, les signaux des protons H<sub>6</sub> et H<sub>6</sub> apparaissent comme quatre doublets (deux d'entre eux se recouvrent et forment un triplet), les signaux des protons H<sub>3</sub> et H<sub>3</sub>, apparaissent sous forme de singulets et de deux doublets respectivement, et les signaux des protons H<sub>5</sub> et H<sub>5</sub>, comme quatre doublets.

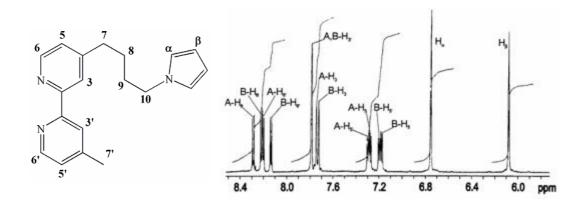
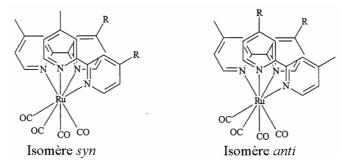


Figure 7 : Spectre RMN  $^1$ H de  $L_8$ Ru-Ru $L_8$  dans la région des protons aromatiques.

De façon similaire, tous les pics du spectre RMN <sup>13</sup>C des carbones aromatiques de **L**<sub>8</sub>**Ru-RuL**<sub>8</sub> sont dédoublés, ce qui confirme le fait que le ligand **L**<sub>8</sub> possède deux environnements différents. En effet, en raison de la dissymétrie du ligand **L**<sub>8</sub>, deux isomères structuraux peuvent être formés avec une probabilité équivalente (*sch.* 7).



**Schéma 7 :** Isomères structuraux syn et anti du complexe  $L_8$ Ru-Ru $L_8$  vus selon l'axe Ru-Ru ( $R = -(CH_2)_4$ -pyr).

Des expériences RMN <sup>1</sup>H, COSY et NOESY<sup>13</sup> ont été réalisées avec L<sub>8</sub>Ru-RuL<sub>8</sub> pour attribuer avec précision les différents signaux pour chaque isomère. Ces expériences ont mis en évidence la présence des deux isomères en solution sans pouvoir désigner exactement qui est qui (*syn* ou *anti*; *sch.* 7). D'autres études RMN <sup>1</sup>H en fonction de la température (de 24 à 60 °C) ont été réalisées pour voir si un échange dynamique était possible entre les deux isomères. Dans cette gamme de températures, les spectres n'évoluent pas, en particulier la largeur des signaux reste constante (pas de phénomène de coalescence) et il a donc été conclu qu'il n'y avait pas d'échange dynamique du type décoordination-recoordination avec le ligand L<sub>8</sub>. L<sub>11</sub>Ru-RuL<sub>11</sub> a une configuration identique à celle de L<sub>8</sub>Ru-RuL<sub>8</sub> car son spectre RMN <sup>1</sup>H a une allure similaire à celle décrite ci-dessus (*Cf. partie expérimentale*).

 $L_{14}$  étant un ligand symétrique, les spectres RMN  $^{1}$ H et  $^{13}$ C de  $L_{14}$ Ru-Ru $L_{14}$  (*Cf. partie expérimentale*) ont une forte ressemblance avec ceux de **bpyRu-Rubpy** avec un profil caractéristique d'un complexe dimère symétrique.

Les essais de synthèse chimique des complexes LRu-RuL avec des ligands à longues chaînes alkyle  $L_{11}$ - $L_{13}$  n'ayant pas permis d'isoler ces composés de façon satisfaisante, nous avons donc accèdé à ces complexes en utilisant l'approche de synthèse «  $in \ situ$  » par une réaction de quelques minutes du dimère  $[Ru(CO)_2(MeCN)_3]_2^{2+}$  avec 1,4 équivalents de L dans la cellule électrochimique.

#### 2. Propriétés électrochimiques

Nous avons étudié les propriétés électrochimiques de tous les complexes dimère de ruthénium  $[Ru(L)(CO)_2(MeCN)]_2^{2+}$  ( $L = L_8-L_{14}$ ) en solution ainsi que celles des films  $[Ru(L)(CO)_2]_n$  élaborés par réduction de ces derniers.

#### a. En réduction

Dans le domaine cathodique, les courbes de VC de ces complexes (par exemple  $L_8$ Ru-Ru $L_8$ : fig. 8b) montrent un système rédox irréversible similaire à celui de **bpyRu-Rubpy** (fig. 2) aux environ de -1,35 V pour  $L = L_8$ - $L_{13}$  et à -0,96 V pour  $L = L_{14}$  (tab. 2). En comparaison avec **bpyRu-Rubpy** pour lequel nous avions observé un pic à  $E_{p,c} = -1,24$  V, le potentiel de réduction des complexes avec des bpy substituées par des chaînes alkyle-pyr, reflète l'effet électro-donneur des substituants des bpy.

Comme décrit pour **bpyRu-Rubpy**, la réduction des dimères **LRu-RuL** ( $\mathbf{L} = \mathbf{L_8.L_{14}}$ ) conduit à la formation du polymère  $[\mathrm{Ru^0(L)(CO)_2}]_n$  (éq. 1). A l'exception de  $\mathbf{L} = \mathbf{L_8}$  ( $\mathbf{E_{p,a}} = -0.94~\mathrm{V}$ ; fig. 8b pic fin mais moins intense que pour  $\mathbf{L} = \mathbf{bpy}$ ; fig. 2), les courbes de VC des complexes ne sont pas caractéristiques d'un phénomène net d'électroprécipitation-redissolution classique. En effet, un pic large peu intense et mal défini, probablement dû à la solubilité et à la non-adhérence des polymères contenant les ligands bpy substitués est observé.

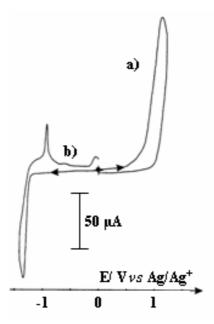
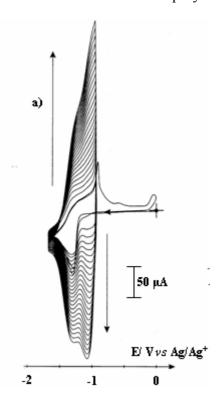


Figure 8: Courbes de VC (Pt;  $\emptyset = 5$  mm; v = 100 mV/s) d'une solution de  $L_8$ Ru-Ru $L_8$ (1,0 mM) dans MeCN + 0,1 M TBAP. a) de 0 à 1,25 V; b) de 0 à -1,30 V.

Tableau 2 : Caractéristiques électrochimiques des complexes LRu-RuL déterminées
$par\ VC\ (Pt\ ;\ \emptyset = 5\ mm\ ;\ v = 100\ mV/s)\ dans\ MeCN + 0,1\ M\ TBAP.$

L	R	$Ru^{1/0}$	
	$E_{p,c}(V)$	$E_{p,a}(V)$	$E_{p,a}(V)$
bpy	-1,24	-0,76	1,04
$L_8$	-1,32	-0,94	1,06
$L_9$	-1,32	-0,88	1,01
${f L_{10}}$	-1,36	-0,97	0,90
$\mathbf{L_{11}}$	-1,35	-1,00	1,00
$L_{12}$	-1,32	-0,94	1,02
$L_{13}$	-1,32	-0,92	1,10
$\mathbf{L}_{14}$	-0,95		1,02

L'électropolymérisation des dimères peut être réalisée en réduction, comme dans le cas de **bpyRu-Rubpy**, soit par balayages successifs de potentiels (par exemple **L**<sub>8</sub>**Ru-RuL**<sub>8</sub>; *fig.* 9), soit par électrolyse à potentiel imposé. Ces deux techniques conduisent aux mêmes films adhérents de polymère à liaisons Ru-Ru.



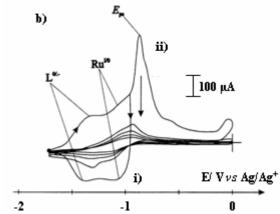


Figure 9: Courbes de VC (Pt;  $\emptyset = 5$  mm; v = 100 mV/s) successives d'une solution de  $L_8$ Ru-Ru $L_8$  (1,0 mM) dans MeCN + 0,1 M TBAP. a) de -0,94 à -1,70 V; b) de l'EM résultante i) premier cycle de -0,94 à -1,70 V ii) du  $2^{\text{ème}}$  au  $6^{\text{ème}}$  cycle de 0 à -1,70 V.

On peut citer par exemple l'électroformation et les propriétés électrochimiques de  $[Ru(\mathbf{L_8})(CO)_2]_n$  qui est représentatif des polymères issus des complexes  $\mathbf{LRu}$ - $\mathbf{RuL}$ . Au cours de l'électropolymérisation (fig. 9a), deux nouveaux systèmes rédox réversibles à  $E_{1/2} = -1,10$  V et -1,32 V apparaissent et augmentent d'intensité à chaque cycle. Ces systèmes correspondent respectivement aux couples  $Ru^{1/0}$  ( $\acute{eq}$ .  $\acute{eq$ 

$$[Ru^{0}(L)(CO)_{2}]_{n} \rightarrow \{[Ru^{I}(L)(CO)_{2}]_{n}\}^{\delta n+} + \delta n e^{-}$$
 (6)

$$[Ru^{0}(L)(CO)_{2}]_{n} + \delta' n e^{-} \rightarrow \{[Ru(L^{-})(CO)_{2}]_{n}\}^{\delta' n^{-}}$$
 (7)

A un potentiel supérieur à -1,00 V (fig.~9bii), le film est irréversiblement oxydé ( $E_{p,a} = -0.88V$ ) ce qui conduit à la rupture partielle des liaisons Ru-Ru, à la désorption du film de l'électrode et à la formation du dimère **LRu-RuL** (éq. 8).

$$[Ru^{0}(L)(CO)_{2}]_{n} + n MeCN \rightarrow n/2 [Ru^{I}(L)(CO)_{2}(MeCN)]_{2}^{2+} + n e^{-}(8)$$

Les propriétés électrochimiques des polymères de ruthénium(0) (*tab. 3*) sont similaires à celles de [Ru(bpy)(CO)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> décrit précédemment. Un léger déplacement vers les potentiels plus négatifs des potentiels rédox du système Ru<sup>1/0</sup> au sein des films [Ru(L)(CO)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> (L = L<sub>8</sub>, L<sub>9</sub>, L<sub>11</sub>, L<sub>13</sub>) est observé par rapport à L = bpy en raison de la substitution de la bpy par des groupes alkyle électro-donneurs. Inversement, le potentiel rédox du couple L<sup>0/-</sup> ([Ru(L)(CO)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, L = L<sub>8</sub>, L<sub>9</sub>, L<sub>11</sub>, L<sub>13</sub>) est déplacé vers des valeurs moins négatives par rapport à [Ru(bpy)(CO)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>. Etant donné l'effet électro-donneur des substituants alkyle, le sens de déplacement des potentiels de L<sup>0/-</sup> est inattendu, mais ce type d'effet avait déjà été observé avec les polymères formés à partir des complexes bischloro [Ru(L)(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] (L = bpy et bpy substituées par divers alkyles).<sup>14</sup> En effet, dans [Ru(L)(CO)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, il y aurait un meilleur recouvrement quand L = bpy que quand L = bpy substituée, ce qui conduit à une structure plus compacte du polymère et donc à une meilleure stabilisation du ruthénium(0).

De part sa nature, la fonction ester présente dans  $L_{14}$  induit un déplacement de potentiel du couple  $Ru^{1/0}$  important  $(E_{p,c}(L_8)-E_{p,c}(L_{14})=+0,37 \text{ V}$ ; tab. 2). La formation du film de polymère  $[Ru(L_{14})(CO)_2]_n$  sur une électrode de Pt par des balayages successifs de potentiels à partir d'une solution  $L_{14}Ru-RuL_{14}$  est illustrée *figure 10a*. L'électroactivité de l'EM résultante montre, dans un électrolyte exempt de complexe

initial (*fig. 10bi*), que les potentiels des couples rédox  $Ru^{1/0}$  et  $L^{0/-}$  de  $[Ru(L_{14})(CO)_2]_n$  à -0,55V et à -1,38V (*tab. 3*) sont fortement déplacés ( $\Delta E_{1/2} = +0,43$  V et +,013 V) par rapport à ceux de  $[Ru(bpy)(CO)_2]_n$  à cause de la nature électro-accepteur de  $L_{14}$ . Deux pré-pics sont observés à  $E_{p,c} = -1,24$ V et à  $E_{p,a} = -0,76$ V (*fig. 10bi*), similaires à ceux qui avaient été observés dans des films de ppyr fonctionnalisés par différents complexes. Is sont dus à la réduction et à l'oxydation indirectes de complexes voisins qui sont dans des états rédox différents. Lorsque le potentiel atteint 0 V (*fig. 10bii*), des pics intenses de redissolution dus à l'oxydation irréversible du polymère sont observés.

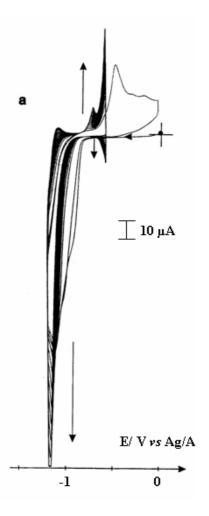
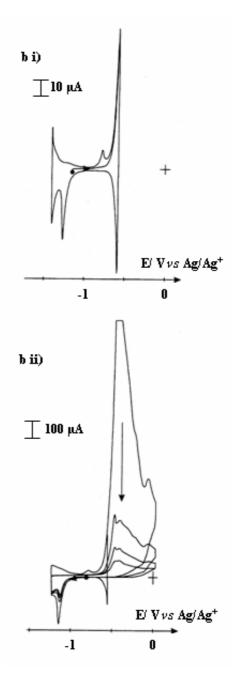


Figure 10: Courbes de VC (Pt;  $\emptyset = 5$  mm; v = 100 mV/s) successives d'une solution de  $L_{14}Ru-RuL_{14}$  (1,0 mM) dans MeCN + 0,1 M TBAP. a) de -0,55 à -1,28 V; b) de l'EM résultante i)  $1^{er}$  cycle de -0,55 à -1,38 V ii) du  $2^{\grave{e}me}$  au  $4^{\grave{e}me}$  cycle de 0 à -1,28 V.



**Tableau 3 :** Caractéristiques électrochimiques des polymères  $[Ru^0(L)(CO)_2]_n$  déterminées par VC (Pt;  $\emptyset = 5$  mm; v = 100 mV/s) dans MeCN + 0,1 M TBAP.

L	L <sup>0/</sup>	Ru <sup>I/0</sup>	
L	E <sub>1/2</sub> (V)	E <sub>1/2</sub> (V)	$E_{p,a}(V)^{(a)}$
bpy	-1,51	-0,98	-0,73
$L_8$	-1,34	-1,07	-0,88
$L_9$	-1,31	-1,10	-0,76
$L_{11}$	-1,27	-1,08	-0,84
$L_{13}$	-1,31	-1,02	-0,80
$L_{14}$	-1,38	-0,55	_

<sup>(</sup>a) potentiel du pic anodique le plus intense observé lors du balayage jusqu'à 0 V.

#### b. En oxydation

Tous les complexes LRu-RuL (L =  $L_8$ - $L_{14}$ ) s'oxydent irréversiblement à  $\approx 1$  V (*tab. 2*). Cette oxydation correspond à l'oxydation du groupe pyr en pyr<sup>+</sup> <sup>18</sup> et à celle irréversible de **bpyRu-Rubpy** (éq. 4) qui ont lieu approximativement au même potentiel. L'intensité et l'allure des pics d'oxydation sont dues à l'association de ces deux processus (par exemple  $L_8$ Ru-Ru $L_8$ , fig. 8a).

A l'exception de  $L_8Ru$ -Ru $L_8$ , les complexes dimère LRu-RuL ( $L = L_9$ - $L_{14}$ ) conduisent à des EM par polymérisation des pyr en ppyr. La *figure 11* présente l'évolution de l'électroactivité au cours des balayages de potentiels (*fig. 11a*) et l'électroactivité du ppyr de l'EM résultante (*fig. 11b*). Les rendements d'électropolymérisation ( $\rho$ ; tab. 4) ont été calculés en intégrant le système rédox du ppyr  $E_{1/2} \approx 0,40$  V, puis en ramenant cette coulométrie à la quantité de coulombs nécessaires pour l'élaboration du film considéré en considérant un taux de dopage au sein du film de ppyr de 30 %. Les rendements de cette électropolymérisation sont très variables et dépendent du dimère précurseur.

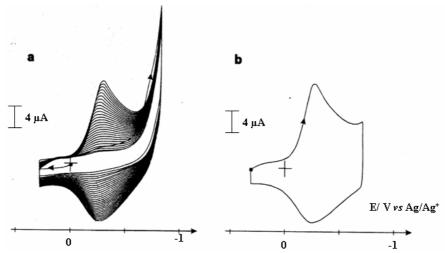


Figure 11: Courbes de VC (Pt;  $\emptyset = 5$  mm; v = 100 mV/s) a) successives d'une solution de  $L_{14}$ Ru-Ru $L_{14}$  (1,0 mM) de -0,30 à 0,85 V; b) de l'EM résultante de -0,30 à 0,85 V dans MeCN + 0,1 M TBAP.

Ces différences pourrait être liées aux valeurs des potentiels d'oxydation respectifs des groupes pyr et du ruthénium dans les différents dimères. On peut penser que les substituants des ligands L<sub>8</sub>-L<sub>13</sub> stabilisent moins la liaison Ru-Ru que L<sub>14</sub>, donc au potentiel d'oxydation nécessaire à l'initiation de la polymérisation du groupe pyr, l'oxydation irréversible de la liaison Ru<sup>I</sup>-Ru<sup>I</sup> prédomine et entre en concurrence avec la polymérisation. Pour une meilleure polymérisation, il faudrait que le potentiel imposé soit différent de celui de l'oxydation du ruthénium, ce qui est vérifié dans le cas de  $L_{14}$ Ru-Ru $L_{14}$  (tab. 4), ( $\Delta E = 0.22$  V;  $\rho = 40$  %). Toutefois, d'autres paramètres semblent aussi être très importants, par exemple la longueur de la chaîne du groupe alkyle et le nombre de groupes pyr qui substituent la bpy. Avec des substituants à longues chaînes (L<sub>12</sub>, L<sub>13</sub>) ou à deux pyr (L<sub>9</sub>-L<sub>10</sub>), la polymérisation est favorisée, peutêtre à cause de l'insolubilité des polymères résultants qui se déposent plus facilement à l'électrode, ce qui constitue un atout supplémentaire pour le processus de olymérisation. Les résultats obtenus avec les ligands contenant deux groupes pyr (tab. 4) sont en accord avec ce qui avait été obtenu pour les complexes  $[Ru(bpy)_n(\mathbf{L})_{3-n}]^{2+}(\mathbf{L}=pyridine)$ ou bpy substituée par un pyr). 19 Il avait été montré que l'efficacité de la polymérisation et la stabilité du film de ppyr résultant augmentent avec le nombre de groupes pyr par centre métallique: de même, le pyr supplémentaire de L<sub>9</sub> permet une faible polymérisation, qui n'a pas été observé avec L<sub>8</sub>.

Les épaisseurs des films ppyr-[Ru(L)(CO)<sub>2</sub>(MeCN)]<sub>2</sub><sup>2+</sup> (L = L<sub>11-14</sub>;  $\Gamma_{Ru} = 10^{-9}$ - $10^{-8}$  mol/cm<sup>2</sup>) sont comparables à celles des films obtenus à partir des complexes de ruthénium préparés dans des conditions expérimentales similaires.<sup>20,21</sup> L'efficacité de la formation des films de ppyr-[Ru<sup>I</sup>(L)(CO)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> est donc caractéristique de précurseurs monomère pyr N-fonctionnalisé contenant un complexe métallique ; après passage 5, 10 et 15 mC, les rendements sont respectivement de 31 ;16 et 12 % pour L = L<sub>14</sub> et de 41 ; 34 et 31 % pour L = L<sub>13</sub>. Le transport de charges dans le film est limité par l'épaisseur de ces derniers.

**Tableau 4**: Rendements d'électropolymérisation et caractéristiques électrochimiques de ppyr- $[Ru(L)(CO)_2(MeCN)]_2^{2+}$  déterminés par VC (Pt;  $\emptyset = 5$  mm; v = 100 mV/s) dans MeCN + 0,1 M TBAP.

L	$E_{app}(V)^{(a)}$	ρ (%) <sup>(b)</sup>	ppyr <sup>0/.+</sup>
L	Lapp (V)		E <sub>1/2</sub> (V)
$L_8$		0	_
L <sub>9</sub>	0,95	10	0,35
$L_{10}$	0,74	10	0,40
L <sub>11</sub>	0,70	6	0,41
$L_{12}$	0,70	30	0,43
$L_{13}$	0,73	30	0,40
$L_{14}$	0,80	40	0,28

<sup>(</sup>a) potentiel de l'électropolymérisation potentiostatique défini pour un rendement optimisé

Nous venons de voir que la formation de films de ppyr fonctionnalisés par des dimères cationiques du ruthénium est possible avec de bons rendements, en vue de l'élaboration de catalyseurs bifonctionnels moléculaires à partir des complexes dimère  $\mathbf{LRu}$ - $\mathbf{RuL}$  ( $\mathbf{L} = \mathbf{L_{12}}$ - $\mathbf{L_{14}}$ ). Compte tenu de notre objectif initial qui est d'associer un catalyseur de réduction de  $\mathrm{CO_2}$  en  $\mathrm{CO}$ , et non en  $\mathrm{HCOO}$  comme c'est le cas pour  $\mathbf{L_{14}Ru}$ - $\mathbf{RuL_{14}}$ , et du fait que la synthèse des ligands  $\mathbf{L_{12}}$  et  $\mathbf{L_{13}}$  n'est pas triviale, nous nous sommes orientés vers la préparation *in situ* des complexes monomère

<sup>(</sup>b) ρ : rendement de polymérisation de pyr en ppyr

 $trans(MeCN)-[Ru(L)(CO)_2(MeCN)_2]^{2+}$  (RuL) afin d'éviter la concurrence de l'oxydation du dimère lors de la formation du ppyr.

# IV. Synthèse et caractérisations de complexes monomère $[Ru(L)(CO)_2(MeCN)_2]^{2+}$ (L = L<sub>8-14</sub>) précurseurs de films de polypyrrole cationiques

#### 1. Synthèse

Nous avons donc utilisé la préparation *in situ* (*sch.* 5 ; *voie* B). On ajoute dans une solution de  $[Ru(CO)_2(MeCN)_4]^{2+}$  obtenue par oxydation à 1,30 V de  $[Ru(CO)_2(MeCN)_3]_2^{2+}$  un équivalent de ligand L. Le suivi *in situ* de cette réaction par IR montre que la réaction est complète après 18 heures d'agitation à température ambiante (exemple pour  $RuL_8$ :  $v_{co} = 2115$  et 2067 cm<sup>-1</sup> et par VC  $E_{p,c} = -1,32V$  (*tab.* 5)). Comme nous l'avons vu précédemment, la purification des complexes monomère RuL ( $L = L_8$ ,  $L_{11}$ ,  $L_{13}$ ) n'a pas été possible lors des synthèses chimiques classiques.

#### 2. Propriétés électrochimiques

Les propriétés électrochimiques des complexes mononucléaires  $\operatorname{RuL}$  sont données  $\operatorname{tableau} 5$ . Dans les conditions de synthèse décrites ci-dessus, les courbes de VC en réduction des solutions de complexes montrent chacune un système rédox irréversible (par exemple  $\operatorname{ReL}_8$ :  $\operatorname{fig}$ .  $\operatorname{12b}$ ) où le pic anodique correspondant à l'oxydation du polymère de ruthénium(0) est de très faible intensité, comme dans le cas des complexes dimère cationiques. Néanmoins, les complexes peuvent être électropolymérisés par réduction en polymères stables de ruthénium(0) (bleu-gris) à la surface d'électrodes ( $\operatorname{\acute{e}q}$ . 9). Les courbes de VC de ces polymères à liaison Ru-Ru, dans un électrolyte exempt de complexe, montrent les mêmes systèmes rédox que les polymères  $[\operatorname{Ru}(\mathbf{L})(\operatorname{CO})_2]_n$ , préparés par réduction des complexes dimère correspondants ( $\operatorname{tab}$ . 3) ou pour  $\mathbf{L}_8$  du monomère bischloro  $[\operatorname{Ru}(\mathbf{L}_8)(\operatorname{CO})_2\operatorname{Cl}_2]^{22,23}$ 

n 
$$[Ru^{II}(L)(CO)_2(MeCN)_2]^{2+} + 2n e^- \rightarrow$$
  
 $[Ru^0(L)(CO)_2]_n + 2n MeCN$  (9)

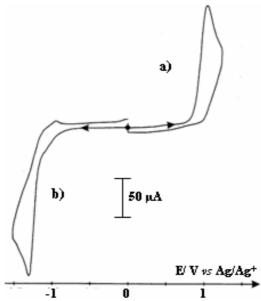


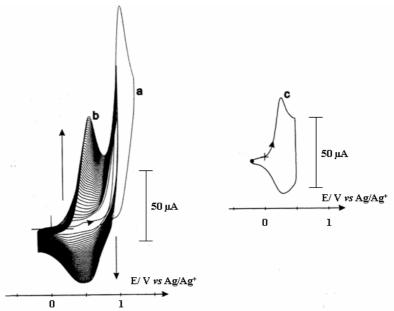
Figure 12: Courbes de VC (Pt;  $\emptyset = 5 \text{ mm}$ ; v = 100 mV/s) d'une solution de  $RuL_8$  formé 18 h après addition de  $L_8$  à une solution de  $[Ru^{II}(CO)_2(MeCN)_2]^{2+}$  (1 mM) électrogénérée dans MeCN + 0.1 M TBAP. a) de 0 à 1,25 V; b) de 0 à -1,50 V.

**Tableau 5 :** Caractéristiques électrochimiques des complexes monomère **RuL** obtenues par VC (Pt;  $\emptyset = 5$  mm; v = 100 mV/s) dans MeCN + 0,1 M TBAP.

	Ru <sup>II/0</sup>		pyr <sup>0/.+</sup>
	E <sub>p,c</sub> (V)	E <sub>p,a</sub> (V)	E <sub>p,a</sub> (V)
RuL <sub>8</sub>	-1,32	-0,97	1,07
$RuL_{11}$	-1,35	-0,98	1,06
$RuL_{13}$	-1,32		1,05

Dans le domaine anodique (*fig. 12a*), l'oxydation irréversible des groupes pyr N-substitués est observée aux environs de 1,07 V (*tab. 5*). Des films ppyr-[Ru(L)(CO)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> peuvent être électrodéposés soit par balayages de potentiels (par exemple RuL<sub>8</sub>: *fig 13a,b*), soit par électrolyse à potentiel imposé (0,90V) à la surface d'électrodes. Pour obtenir une polymérisation efficace, nous avons défini qu'il était nécessaire d'ajouter moins d'un équivalent de ligand L par complexe [Ru<sup>II</sup>(CO)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> pour la réaction *in situ*, la proportion optimale étant 0,8 équivalent. Ces conditions de synthèse empêchent l'électrodéposition du ligand libre, qui n'aurait pas réagit avec le complexe et évitent ainsi la passivation de l'électrode lors de la formation du film de ppyr.

Dans un électrolyte exempt de complexe (par exemple  $\mathbf{RuL_8}$ :  $\mathit{fig}\ 13c$ ), l'électroactivité dans le domaine anodique montre les systèmes rédox typiques des films de ppyr N-substitués ( $E_{1/2}=0,27V$ ). La concentration surfacique de ces films, calculée à partir de la coulométrie de l'électrosynthèse de  $\mathbf{RuL}$  et de l'intégration de ce signal, est comparable à celle obtenue pour d'autres films de ppyr fonctionnalisés par des complexes polypyridiniques de ruthénium(II). Les valeurs typiques de 0,6; 10 et  $1,5x10^{-7}$  mol/cm<sup>2</sup> sur les électrodes de Pt ( $\emptyset=5$  mm) sont obtenues avec des coulométrie de synthèse de 5; 10 et 15 mC respectivement, ce qui correspond à des rendements d'électropolymérisation de l'ordre de 7; 56 et 7%.



**Figure 13**: Courbes de VC (Pt;  $\emptyset = 5$  mm; v = 100 mV/s) d'une solution de **RuL**<sub>8</sub> synthétisé in situ a)  $1^{er}$  balayage de 0 à 1,25 V; b) de -0,20 à 1,00 V; c) courbe de VC de -0,20 à 0,50 V du film de ppyr- $[Ru^{II}(\mathbf{L}_8)(CO)_2(MeCN)_2]^{2+}$  résultante dans MeCN + 0,1 M TBAP.

### V. Propriétés électrochimiques d'électrodes modifiées avec des films de polypyrrole fonctionnalisés par des complexes cationiques de ruthénium

#### 1. ppyr-[Ru(L)(CO)<sub>2</sub>(MeCN)] $_2^{2+}$

Comme nous l'avons vu précédemment, la synthèse des films ppyr- $\left[Ru(L)(CO)_2(MeCN)\right]_2^{2^+} (L=L_{11}\text{-}L_{14}) \text{ est réalisée par des balayages successifs de}$ 

potentiels ou par électrolyse à potentiel imposé avec des rendements plus ou moins élevés (tab. 4).

Des balayages de potentiels successifs en réduction des EM ainsi obtenues dans MeCN + 0,1 M TBAP permettent de mettre en évidence les propriétés électrochimiques des différents complexes de ruthénium immobilisés au sein des films de ppyr (tab. 6). Les complexes avec les ligands L<sub>10</sub>-L<sub>14</sub> montrent sur la VC, au premier cycle du balayage, un pic cathodique irréversible intense (par exemple L<sub>14</sub>Ru-RuL<sub>14</sub>: fig. 14a), dont l'intensité décroît au cours du balayage. Si le potentiel supérieur du balayage est augmenté (0,5 V; fig. 14a), un pic d'oxydation intense est observé. Ce comportement montre bien que le complexe métallique est inséré dans le film de ppyr et qu'il conduit à la formation du polymère de ruthénium(0) lors de sa réduction, certainement via un mécanisme similaire à celui de la formation du polymère à partir de bpyRu-Rubpy. La structure du polymère de ruthénium(0) au sein du ppyr n'est pas élucidée, et est probablement contrainte par la morphologie du ppyr. Il est attendu que la réduction des dimères LRu-RuL, immobilisés au sein des films de ppyr, conduise à la formation de chaînes de polymère Ru-Ru plus courtes que dans le cas où le précurseur LRu-RuL est en solution.

**Tableau 6**: Caractéristiques électrochimiques des films de ppyr- $[Ru(L)(CO)_2(MeCN)]_2^{2+}$  déterminées par VC (Pt; Ø = 5 mm; v = 100 mV/s) dans MeCN + 0.1 M TBAP.

L	$Ru^{1/0}$		ppyr <sup>0/.+</sup>
L	$E_{p,c}(V)$	$E_{p,a}\left(V\right)$	E <sub>1/2</sub> (V)
$\mathbf{L_9}^{(a)}$	-1,66	0,42	0,35
$\mathbf{L_{10}}^{(\mathrm{a})}$	-1,80	0,28	0,40
$\mathbf{L_{11}}^{(\mathrm{a})}$	-1,86	0,18	0,41
$L_{12}$	-2,10	0,16	0,43
$L_{13}$	-2,16	0,33	0,40
$L_{14}$	-1,06	0,11	0,28

<sup>(</sup>a) rendement d'électropolymérisation ≤ 10 %

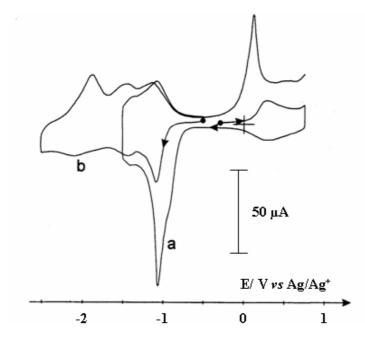


Figure 14: Courbes de VC  $(Pt; \emptyset = 5 \text{ mm}; v = 100 \text{ mV/s})$  du film ppyr-  $[Ru(L_{14})(CO)_2(MeCN)]_2^{2+}$  a) de -0,30 à +0,74 V et -1,50 V; b) de -0,50 à -2,50 V dans MeCN + 0,1 M TBAP.

Le potentiel requis pour réduire les complexes où L = L<sub>9</sub>-L<sub>13</sub> est plus négatif que celui de ppyr-L<sub>14</sub>Ru-RuL<sub>14</sub> en raison de l'effet électro-accepteur de la fonction ester de L<sub>14</sub> (*fig. 15*). Par ailleurs, on peut aussi constater dans le *tableau 6* que le potentiel correspondant au couple Ru<sup>1/0</sup> diminue quand on passe de L<sub>9</sub> à L<sub>13</sub>. Cette variation importante, non observée pour les dimères équivalents en solution (*tab. 2*), pourrait être liée aux propriétés conductrices du film ppyr-LRu-RuL. En d'autres termes, les échanges ioniques et/ou électroniques semblent d'autant plus difficiles que la chaîne alkyle qui substitue la bpy est longue, voire plus les bpy fonctionnalisées sont stériquement encombrées. La *figure 15* illustre le cas de ppyr-L<sub>13</sub>Ru-RuL<sub>13</sub>.

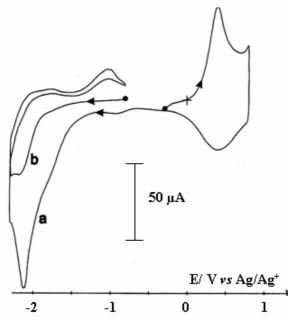


Figure 15: Courbes de VC (Pt;  $\emptyset = 5 \text{ mm}$ ; v = 100 mV/s) du film ppyr- $[Ru(\mathbf{L}_{13})(CO)_2(MeCN)]_2^{2+}$  a) de -0,30 à 0,80 V et -2,30 V; b) de -0,80 à -2,30 V dans MeCN + 0,1 M TBAP.

#### 2. $ppyr-[Ru(L)(CO)_2(MeCN)_2]^{2+}$

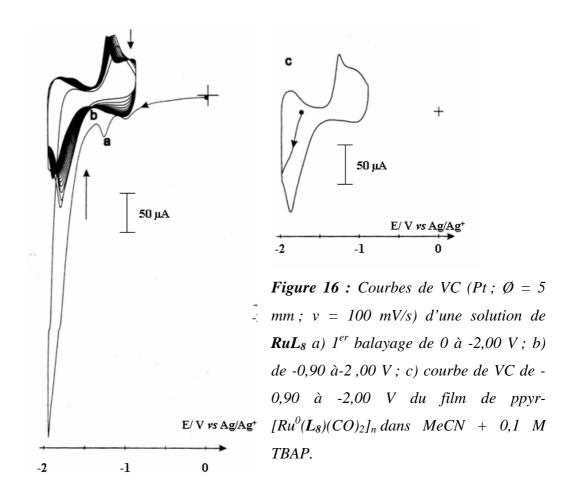
Nous avons pu, en utilisant l'approche *in situ*, synthétiser des films de ppyr fonctionnalisés par des complexes cationiques monomère du ruthénium(II) contenant les ligands L<sub>8</sub>, L<sub>11</sub> et L<sub>13</sub> avec des rendements de polymérisation de l'ordre de 40 %. Ces ligands électro-donneurs permettent d'obtenir des catalyseurs sélectifs de la réduction du CO<sub>2</sub> en CO (*Cf. ci-après*). Les propriétés électrochimiques de ces films sont données *tableau 7*.

**Tableau 7 :** Caractéristiques électrochimiques des films de ppyr- $[Ru(L)(CO)_2(MeCN)_2]^{2+}$  déterminées par VC (Pt; Ø = 5 mm; v = 100 mV/s) dans MeCN + 0.1 M TBAP.

Complexes initiaux —	$Ru^{I/0}$	ppyr
Complexes initiaux	$E_{p,c}(V)$	E <sub>1/2</sub> (V)
RuL <sub>8</sub>	-1,80	0,36
RuL <sub>11</sub>	-1,92	0,28
RuL <sub>13</sub>	-2,16	0,44

Pour illustrer l'électroactivité de tels polymères, nous présentons *figure 16* les courbes de VC de ppyr- $[Ru(\mathbf{L_8})(CO)_2(MeCN)_2]^{2+}$ . Les balayages successifs de potentiels (*fig. 16b*) permettent de générer les liaisons Ru-Ru dans le film de ppyr, le signal intense et irréversible observé au premier balayage ( $E_{p,c} = -2,10 \text{ V}$ ) évoluant vers une réponse relativement stable de la VC après une vingtaine de cycles. L'électroactivité de ppyr- $[Ru^0(\mathbf{L_8})(CO)_2]_n$  après transfert est caractérisé par deux systèmes rédox quasi-réversibles à  $E_{1/2} = -1,90 \text{ V}$  et -1,06, le système anodique étant précédé d'un « pré-pic », résultant de la conductivité hétérogène du film (*fig. 16c*).

Les données électrochimiques (tab. 7) montrent que l'électroactivité des films formés à partir de  $RuL_{11}$  et  $RuL_{13}$  est proche de celle des films obtenus à partir de LRu-RuL ( $L=L_{11,13}$ ) correspondants (tab. 6).



#### VI. Application à l'électrocatalyse de réduction du CO<sub>2</sub>

Le travail de mise au point de la préparation de films de ppyr fonctionnalisé par des complexes cationiques de ruthénium (monomère et dimère) et aussi les résultats de l'étude des propriétés électrochimiques de ces matériaux ont été mis a profit pour préparer des matériaux composites associant polymère et nanoparticules métalliques. Ces matériaux d'électrodes ont été testés vis-à-vis de l'électrocatalyse de réduction du  $CO_2$  (étude analytique et catalyse préparative). Ce travail de valorisation a été développé dans notre équipe et mené en parallèle de mes propres recherches. Les premiers résultats obtenus ont fait l'objet d'une communication<sup>24</sup> et sont résumés brièvement ci-après.

#### 1. Avec ppyr-[Ru(L)(CO)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>

Les VC des films ppyr- $[Ru(L)(CO)_2(MeCN)]_2^{2+}$  ( $L = L_8-L_{11}$ ), dans MeCN + 0,1 M TBAP saturée en CO<sub>2</sub>, (fig. 17b) montrent un courant catalytique caractéristique après ajout de 1 % d'eau à la solution. Ce courant catalytique est de plus en plus intense

au fur et à mesure des ajouts d'eau jusqu'à une concentration de 10 % en eau. Cette évolution s'accompagne d'une variation du potentiel de catalyse vers des potentiels moins négatifs correspondant au potentiel de la formation de l'espèce catalytique {ppyr- $[Ru(L^{-})(CO)_2]_n$ }<sup> $\delta n$ </sup>.

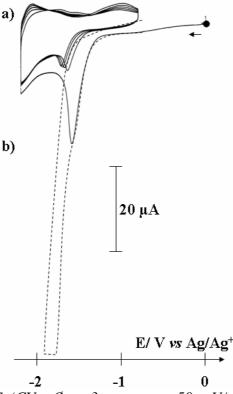


Figure 17: Courbes de VC (CV;  $\emptyset = 3 \text{ mm}$ ; v = 50 mV/s) d'une EM CV/ppyr- $[Ru(L_{11})(CO)_2(MeCN)]_2^{2+}$  ( $Q_s = 2 \text{ mC}$ ) dans MeCN + 0.1 M TBAP. a) sous argon; b) sous  $CO_2$ .

Le fait d'immobiliser le catalyseur à la surface d'une électrode permet de faire une étude analytique en milieux purement aqueux  $(H_2O + 0,1 \text{ M LiClO}_4)$ . Dans ces conditions, les films présentent tous une électroactivité similaire à celle qu'ils ont en milieu hydro-organique. Dans le cas de ppyr- $[Ru(L_{13})(CO)_2(MeCN)]_2^{2+}$ , le courant catalytique apparaît à un potentiel très négatif (-2,00 V), ce qui est incompatible avec une application en catalyse préparative (demande énergétique trop importante). Ce décalage de potentiel en milieu aqueux est en accord avec le potentiel du couple  $Ru^{1/0}$  (tab. 6) et est peut être aussi la conséquence de la nature hydrophobe des chaînes à treize carbones dans  $L_{13}$  par rapport à celle des chaînes à quatre ou sept carbones dans les ligands  $L_{8}$ - $L_{11}$ .

Des électrolyses préparatives réalisées avec des films ppyr- $[Ru(L)(CO)_2(MeCN)]_2^{2+}$  ( $L = L_8$ ,  $L_{14}$ ) dans  $MeCN/H_2O$  (9/1) + 0,1 M TBAP conduisent à la formation de 80 % de CO et 10 % d'HCOO<sup>-</sup>, et 80 % d'HCOO<sup>-</sup> respectivement. Cette sélectivité CO/HCOO<sup>-</sup>, en accord avec ce qui avait été obtenu avec des films résultant de la réduction des complexes bischloro  $[Ru(L)(CO)_2Cl_2]$  (L = bpy,  $L_{14}$ ), dépend des propriétés électro-donneur/accepteur du substituant du ligand bpy.

## 2. Avec des matériaux composites

En parallèle à ce travail, des matériaux composites ont été préparés.<sup>24</sup> Une dispersion homogène de nanoparticules de palladium, rhodium, cuivre, nickel et ruthénium de taille uniforme (1-6 nm en fonction du métal) a été obtenue dans des films de ppyr fonctionnalisés par des complexes cationiques de ruthénium. Cette dispersion a été réalisée en utilisant des méthodes électrochimiques, réduction galvanostatique pulsée ou réduction potentiostatique pulsée selon le métal à incorporer. Ces nanoparticules ont été mises en évidence par différentes techniques d'analyse de surface : Microscopie à Electronique à Transmission (MET), diffraction des rayons X, Spectroscopie de photoémission de rayons X (XPS).

Des électrocatalyses préparatives ont été réalisées avec ces matériaux composites. A -1,50 V vs Ag/AgCl en milieu aqueux, elles produisent essentiellement du CO et du HCOO (tab. 8). Cependant, dans le cas où les particules sont du rhodium ou du cuivre, des traces de méthène, éthène et propane sont détectées.

Un résultat encourageant a été obtenu très récemment en réalisant des électrocatalyses avec un film de ppyr- $[Ru(L_{14})(CO)_2(MeCN)]_2^{2+}$  contenant des nanoparticules. En effet, en plus du  $HCOO^-$  (produits de réduction du ppyr- $[Ru(L_{14})(CO)_2(MeCN)]_2^{2+}$  sans nanoparticule) et des traces d'hydrocarbures, il a été détecté environ 1 % de MeOH, produit de réduction du  $CO_2$  au delà de deux électrons.

L'autre intérêt non négligeable d'incorporer des nanoparticules dans des films de polymère est d'obtenir une meilleure conductivité électronique au sein de ces films, ce qui permet d'augmenter l'efficacité des catalyseurs en terme de densité de courant catalytique.

**Tableau 8 :** Réduction électrocatalytique du  $CO_2$  avec des matériaux composites ppyr- $[Ru(L_8)(CO)_2(MeCN)]_2^{2+} + M$ .

М	ρ(%)	
	CO	HCO <sub>2</sub>
Rh	15	5
Cu	35	13
Ni	35	19
Ru	40	21

## Conclusion de la partie 3

Pour synthétiser des complexes de ruthénium monomère cationiques, nous avons exploré une voie de synthèse alternative à celle déjà décrite pour [Ru(bpy)(CO)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup>. Pour cela, nous avons utilisé comme molécule de départ le complexe dimère de ruthénium [Ru(CO)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>2+</sup> facilement accessible. Nous avons montré que la synthèse stéréosélective des complexes *cis*(MeCN)- ou *trans*(MeCN)-[Ru(bpy)(CO)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> est possible *via* une étape d'oxydation. L'isomère *cis*(MeCN) est obtenu avec un bon rendement (80 %) uniquement dans le cas où l'oxydation de [Ru(bpy)(CO)<sub>2</sub>(MeCN)]<sub>2</sub><sup>2+</sup> est électrochimique, ce qui pourrait expliquer pourquoi la synthèse de ce type d'isomère n'a été reportée qu'une seule fois dans la littérature. Le monomère *trans*(MeCN) est directement accessible à partir de l'ajout du ligand bpy sur [Ru(CO)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> obtenu par oxydation électrochimique ou chimique de [Ru(CO)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>2+</sup>. Toutefois, cette synthèse n'a pas permis de préparer et d'isoler les monomères avec des ligands bpy substitués par des groupes pyrrole.

Les dimères  $trans(MeCN)-[Ru(L)(CO)_2(MeCN)]_2^{2+}$  ont été synthétisés par réaction entre les ligands L et  $[Ru(CO)_2(MeCN)_3]_2^{2+}$ . Il faut noter que pour les complexes dimère où L = bpy substituée asymétriquement, deux isomères structuraux (syn et anti) ont été mis en évidence en solution par RMN.

Les complexes monomère et dimère ont aussi été synthétisés *in situ* dans la cellule électrochimique avant les études par VC. Nous avons montré que la formation des polymères organométalliques à liaisons Ru-Ru  $[Ru^0(L)(CO)_2]_n(L = bpy, L_8-L_{14})$  est possible soit à partir des complexes dimère, soit à partir des complexes monomère, et que, pour un même ligand, les propriétés électrochimiques des films sont similaires quel que soit le complexe précurseur utilisé (monomère ou dimère).

L'élaboration de films de ppyr par oxydation des dimères n'est possible qu'avec les ligands substitués par des longues chaînes alkyle-pyr ou par des fonctions ester-pyr. Compte tenu de l'objectif que nous nous étions fixé, à savoir réaliser un catalyseur d'hydrogénation de CO (*Fischer-Tropsch* électrochimique), les films de ppyr contenant L<sub>14</sub>Ru-RuL<sub>14</sub> (catalyseur de réduction du CO<sub>2</sub> en HCOO n'ont pas été utilisés dans un premier temps comme films cationiques précurseurs de matériaux composites. La présence de longues chaînes hydrophobes dans ppyr-L<sub>13</sub>Ru-RuL<sub>13</sub>, est incompatible

avec l'utilisation de ces films comme catalyseurs de l'électroréduction du CO<sub>2</sub> en milieux aqueux.

Une alternative à l'élaboration des films de ppyr cationiques a consisté à électropolymériser les complexes monomère cationiques  $[Ru(L)(CO)_2(MeCN)_2]^{2+}$  ( $L = L_8-L_{14}$ ). Nous avons montré que ces films de ppyr fonctionnalisés ont une activité catalytique vis-à-vis de la réduction du  $CO_2$ . Finalement, malgré une synthèse fastidieuse des complexes précurseurs cationiques et des films de ppyr résultants, cette étude montre que l'élaboration de matériaux d'électrodes cationiques contenant des complexes de ruthénium est possible.

Les matériaux composites ont été élaborés à partir du complexe monomère  $[Ru(L_8)(CO)_2(MeCN)_2]^{2^+}$ , ce qui a permis de valoriser ce travail. Il a été montré que l'on pouvait réaliser des matériaux composites en associant ces matériaux d'électrode cationiques à des nanoparticules métalliques (Rh, Cu, Ni, Ru). Ces cathodes présentent une activité catalytique vis-à-vis de l'électroréduction du  $CO_2$  et conduisent à la formation en faible quantité de composés résultant de la réduction à plus de deux électrons (hydrocarbures et MeOH). Les résultats sont encourageants puisque cette activité catalytique est différente de celle du polymère organométallique seul. Ceci montre qu'il existe un effet coopératif dans ces catalyseurs bifonctionnels entre les nanoparticules et le polymère.

A la lumière de ces premiers résultats, il serait maintenant intéressant d'optimiser les conditions d'électrocatalyse afin d'orienter celle-ci vers une réduction plus sélective et d'obtenir de meilleurs rendements en produits de réduction à plus de deux électrons. Ceci pourrait être réalisé par exemple en modifiant les conditions d'électrocatalyse (potentiel, électrolyte, température, etc...) ou la composition du matériau (*ratio* polymère/nanoparticules, taille des nanoparticules, etc...).

## Références bibliographiques de la partie 3

- [1] Chardon-Noblat, S.; Cripps, G. H.; Deronzier, A.; Field, J. S.; Gouws, S.; Haines, R. J.; Southway, F. *Organometallics* **2001**, *20*, 1668.
- [2] Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A.; Ziessel, R. Collect. Czech. Chem. Commun. 2001, 66, 207.
- [3] Sih, B. C.; Wolf, M. O. Chem. Commun. 2005, 3375.
- [4] Zouaoui, A.; Stéphan, O.; Carrier, M.; Moutet, J.-C. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 474, 113.
- [5] Black, D. St. C.; Deacon, G. B.; Thomas, N. C. Aust. J. Chem. 1982, 35, 2645.
- [6] Klemperer, W. G.; Zhong, B. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5821.
- [7] Cripps, G. H.; Pellissier, A.; Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A.; Haines, R. J. J. Organomet. Chem. 2004, 689, 484.
- [8] Anderson, P. A.; Deacon, G. B.; Haarmann, K. H.; Keene, F. R.; Meyer, T. J.; Reitsma, D. A.; Skelton, B. W.; Strouse, G. F.; Thomas, N. C.; Treadway, J. A.; White, A. H. *Inorg. Chem.* 1995, *34*, 6145.
- [9] Chardon-Noblat, S.; Da Costa, P.; Deronzier, A.; Haukka, M.; Pakkanen, T. A.; Ziessel, R.; *J. Electroanal. Chem.* **2000**, 490, 62.
- [10] Prater, M. E.; Pence, L. E.; Clérac, R.; Finniss, G. M.; Campana, C.; Auban-Senzier, P.; Jérôme, D.; Canadell, E.; Dunbar, K. R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, 121, 8005.
- [11] Boughriet, A.; Wartel, M. J. Electroanal. Chem. 1993, 362, 167.
- [12] Batsanov, A. S.; Begley, M. J.; Hubberstey, P.; Stroud, J. J. Chem. Soc., Dalton *Trans.* 1996, 1947.
- [13] thèse de Garth H. Cripps, Université du Natal, Pietermaritzburg, (Afrique du Sud), 1998.
- [14] Caix-Cécillon, C.; Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A.; Haukka, M.; Pakkanen, T. A.; Ziessel, R.; Zsoldos, D. *J. Electroanal. Chem.* 1999, 466, 187.

- [15] Cosnier, S.; Deronzier, A.; Moutet, J.-C. *J. Electroanal. Chem.* 1985, 193, 193.
- [16] Cosnier, S.; Deronzier, A.; Roland, J.-F. J. Electroanal. Chem. 1990, 285, 133.
- [17] Caix, C.; Chardon-Noblat, S.; Deronzier, A.; Ziessel, R. *J. Electroanal. Chem.* 1996, 403, 189.
- [18] Deronzier, A.; Moutet, J.-C. Acc. Chem. Res. 1989, 22, 249.
- [19] Deronzier, A.; Moutet, J.-C. Coord. Chem. Rev. 1996, 147, 339.
- [20] Eaves, J. G.; Munro, H. S.; Parker, D. Inorg. Chem. 1987, 26, 644.
- [21] Deronzier, A.; Moutet, J.-C.; Zsoldos, D. J. Phys. Chem. 1994, 98, 3086.
- [22] Collomb-Dunand-Sauthier, M.-N.; Deronzier, A.; Ziessel, R. *Inorg. Chem.* 1994, 33, 2961.
- [23] Collomb-Dunand-Sauthier, M.-N.; Deronzier, A.; Ziessel, R. *J. Electroanal. Chem.* 1993, 350, 43.
- [24] Sigaud, M.; Li, M.; Chardon-Noblat, S.; José Cadete Santos Aires, F.; Soldo-Olivier, Y.; Simon, J.-P.; Renouprez, A.; Deronzier, A. *J. Mater. Chem.* 2004, 14, 2606.

# Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail de thèse a été principalement axé sur l'élaboration et l'étude physicochimiques de deux nouveaux types de catalyseurs bifonctionnels pour l'électroréduction du CO<sub>2</sub>. Nous avons montré lors des électrocatalyses qu'il existe au sein de ces systèmes bifonctionnels un effet coopératif. Cependant, cet effet coopératif, observé dans les deux stratégies, ne se traduit pas de la même façon. Pour la stratégie dite « moléculaire », cette coopération engendre un meilleur rendement de production de composés provenant de la réduction du CO<sub>2</sub> à deux électrons, HCOO ou CO. En ce qui concerne la stratégie dite « inorganique », cette coopération permet la production de composés provenant de la réduction du CO<sub>2</sub> à plus de deux électrons (hydrocarbures et MeOH), cependant, les rendements restent modestes.

Pour comprendre la nature et la différence des interactions mises en jeu au cours des électrocatalyses préparatives, il faudrait réaliser des études complémentaires en faisant varier les conditions expérimentales. Par ailleurs, des études spectro-électrochimiques *in situ* seraient aussi informatives.

Enfin, une autre perspective à donner à ce travail serait d'associer ces deux approches « moléculaire » et « inorganique », en incorporant des nanoparticules au sein des films de ppyr contenant des complexes hétérobimétalliques cationiques du type  $[Cl(CO)_3Re(\mathbf{L}_3)M(Cp^*)Cl]^+$ .

Conclusion générale

## **PARTIE 4**

# Partie expérimentale

Partie expérimentale

## I. Appareillages, solvants et réactifs

## 1. Electrochimie

## a. Solvants et électrolytes

MeCN (produit Rathburn de qualité HPLC (grade S,  $[H_2O] \le 100$  ppm)), PrCN (produit Acros) et TBAP (produit Fluka) sont utilisés tels quels. DMF est distillée sur CaH<sub>2</sub>. L'eau est bidistillée par un appareil ELGA en osmose inverse.

## b. Appareillage

L'appareillage est constitué d'un ensemble potentiostat/galvanostat PAR 173 associé à un intégrateur PAR 179 et à un générateur de signaux PAR 175 équipé d'un enregistreur XY Sefram du type TGM 164.

Le système conventionnel à trois électrodes est utilisé pour l'enregistrement des courbes de VC, de voltammétrie et pour les électrolyses exhaustives à potentiel contrôlé, soit dans une boîte à gants (BAG) de type Jaram sous argon, soit sous CO<sub>2</sub>. Les études sont réalisées dans des cellules électrochimiques Metrohm EA de 2 ou 10 mL.

L'électrode de référence est le système Ag/AgNO<sub>3</sub> constitué d'un fil d'argent plongé dans une solution de AgNO<sub>3</sub> 10 mM dans MeCN + 0,1 M TBAP.

Les électrodes de travail utilisées pour tracer les courbes de VC sont des disques de platine ou de CV (respectivement 0,19 et 0,07 cm²). Pour les courbes de voltammétrie, on utilise une électrode Tacussel EDI à disque tournant de CV de 0,07 cm². Toutes ces électrodes sont polies avec une préparation diamantée de 2 μm (Mecaprex Presi). Les électrolyses exhaustives sont conduites à l'aide de CV de grande surface ou de plaques de platine (respectivement 5 et 10 cm²) ou de morceaux de feutre de carbone de 4 mm d'épaisseur et de surface apparente 2 cm², d'origine Le Carbone Lorraine (RCV 2000, 65 mg/cm³). La surface électrochimique a été estimée à 42,5 cm²/cm³ de feutre. Le contact entre le feutre de carbone et le circuit extérieur est assuré par une tige de CV.

## 2. Spectrométrie, spectroscopie et spectroélectrochimie

## a. Spectrométrie, spectroscopie

#### RMN:

Les spectres RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C ont été enregistrés à température ambiante sur un appareil Brucker AC 250 MHz ou sur Varian Unity Inova 500 MHz. Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm). Nous avons pris comme référence les déplacements chimiques des solvants deutérés donnés dans la littérature. <sup>1</sup>

## • Spectrométrie de masse, technique FAB+, ES et EI:

Les expériences de spectrométrie de masse ont été réalisées au service de spectrométrie de masse du Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales (CERMAV) à Grenoble.

## Analyses élémentaires :

Elles ont été effectuées au service centrale d'analyse du CNRS à Vernaison.

#### • Absorption IR-TF:

Les spectres IR ont été tracés sur un spectromètre Perkin Elmer Spectrum GX. Les spectres sont enregistrés à partir d'échantillons solides à environ 1 % en masse dans une pastille de CsI et sont traités à l'aide du logiciel Spectrum version 2.00.

### • Absorption UV-visible :

Les spectres d'absorption UV-vis ont été réalisés sur un spectromètre Varian Cary 50 Probe lorsque les mesures sont faites en BAG et sur un spectromètre Varian Cary 100 Scan lorsque les mesures sont faites à l'extérieur de la BAG.

#### • Emission:

Toutes les mesures d'émission ont été réalisées dans MeCN avec des solutions désoxygénées préparées en BAG. Les solutions de complexes sont introduites dans des cuves de quartz de parcours optique 1 cm et la concentration en complexe doit être telle qu'une absorbance de 0,2 doit être mesurée à 360 nm ([Complexe]  $\approx 6.10^{-5}$  mol/L). Puis les cuves sont fermées hermétiquement avec des bouchons *septa*.

Les spectres d'émission de luminescence ont été réalisés à température ambiante à l'aide d'un spectrofluorimètre QUANTA SE-900M (Photon Technology International) en utilisant comme source d'excitation une lampe à arc Xénon. La longueur d'onde d'excitation désirée est sélectionnée par un monochromateur. Les spectres d'émission sont enregistrés entre 500 et 850 nm et corrigés de la réponse du photomultiplicateur.

D'une manière générale, le rendement quantique de luminescence  $(\Phi_L)$  d'un soluté est déterminé par la comparaison de son intensité d'émission avec celle d'un composé standard de rendement quantique connu. Dans notre cas, c'est le complexe [Re(dmbpy)(CO)<sub>3</sub>Cl] qui fait office de composé de référence( $\Phi_L^{Réf}=0,0057$  pour  $\lambda_{exc}=337$  nm). L'expression générale permettant le calcul du rendement quantique est :

$$\Phi_{L} = \frac{I_{L}}{I_{Lr\acute{e}f}} \frac{(1-10^{-A_{r\acute{e}f}})}{(1-10^{-A})} \frac{(n)^{2}}{(n_{r\acute{e}f})^{2}} \Phi_{L}^{r\acute{e}f}$$

où l'indice et l'exposant « réf » se rapportent au produit de référence.

 $I_L$ : intensité de luminescence d'un composé à une longueur d'onde donnée quantifiée par la mesure de l'aire sous les spectres d'émission de luminescence.

n : indice de réfraction de la solution à la longueur d'onde d'émission.

Ce calcul impose que les spectres d'émission de luminescence de tous les composés soient enregistrés exactement dans les mêmes conditions expérimentales (absorbance du même ordre de grandeur, même longueur d'onde d'excitation, même puissance du faisceau lumineux).

Les déclins d'émission de luminescence sont obtenus après irradiation à  $\lambda = 337$  nm en utilisant un laser pulsé à l'azote (Optilas VSL-337ND) avec une durée de pulse de 4 nanosecondes. L'enregistrement du déclin est faite à 650 nm en utilisant un monochromateur et un photomultiplicateur (Hamamatsu R928) couplés à un oscilloscope ultra-rapide (Tektronix TDS-520A).

Les déclins d'émission enregistrés sur l'oscilloscope sont transférés sur ordinateur et traités avec le logiciel IGOR.Pro. Tous les déclins d'émission ont pu être lissés par des fonctions mono-exponentielles du type  $f(t) = A.\exp(-t/\tau)$  où  $\tau$  représente la durée de vie de l'état émissif des complexes, c'est-à-dire le temps après lequel la valeur

maximum d'émission décroît de 1/e. La bonne adéquation entre le déclin expérimental et le lissage mono-exponentiel est vérifié par la méthode des résidus.

## b. Spectroélectrochimie RPE

Les expériences de spectroélectrochimie RPE en bande X (9,41 GHz) ont été effectuées sur un spectromètre Bruker ESP 300 équipé d'un gaussmètre Bruker ER035M et d'une micro-onde HP 5350B à température ambiante dans du DMF distillé et dégazé sous rampe à vide. Le montage électrochimique est constitué de deux électrodes de fil de Pt dans un tube RPE.

### c. Spectroélectrochimie UV-visible

Le suivi spectroélectrochimique UV-visible a été réalisé en utilisant une cellule constituée d'une électrode optiquement transparente (EOT).<sup>2</sup>

## 3. Electrocatalyse de réduction du CO<sub>2</sub>

## a. Electrolyses préparatives

Les études analytiques et les électrolyses préparatives sont réalisées respectivement sur des électrodes de CV de 0,07 cm<sup>2</sup> et des feutres de carbone de 1,5 x 1,5 x 0,4 cm (Le Carbone Lorraine, RCV 2000, 65 mg/cm<sup>3</sup>). Les solutions électrolytiques contenant environ 1 mM de complexe sont préalablement saturées en CO<sub>2</sub> par barbotage pendant 20 min.<sup>4</sup>

Les électrocatalyses préparatives sont effectuées dans des cellules Metrohm fermées hermétiquement dont le volume total est exactement connu ( $V=162,5\ mL$ ). Le couvercle de la cellule est équipé d'un bouchon à jupe permettant les différents prélèvements de gaz.

## b. Analyses des produits de réduction par chromatographie

L'analyse des gaz présents dans la cellule en fin d'électrocatalyse est réalisée en prélevant, à l'aide d'une seringue à gaz, une quantité connue (entre 0,1 et 1 mL) du l'atmosphère de la cellule à travers le *septum*. Les dosages du CO, des alcanes et des alcènes sont effectués sur un chromatographe CPG Perkin Elmer Autosystem XL muni d'une colonne capillaire Perkin-Elmer molesieve PE de 30 m de long. Le dosage de

dihydrogène est effectué sur un chromatographe Shimadzu CPG 14A équipé d'une colonne métallique de 2,40 m de long remplie de tamis moléculaire (5 Å), d'un four catalytique, d'un catharomètre et d'un ensemble enregistreur-intégrateur Merck D2000. Les chromatogrammes sont ensuite comparés à celui d'un mélange étalon de concentrations connues en CO, alcanes, alcènes et dihydrogène dilué dans CO<sub>2</sub> (mélange de gaz produit AIR LIQUIDE).

L'analyse de la phase liquide s'effectue en prélevant à l'aide d'une seringue un volume connu de la solution électrolytique ; après évaporation de la majorité du solvant, précipitation par ajout d'eau suivie d'une filtration, les complexes et le TBAP présents dans le milieu électrolytique sont éliminés. Le filtrat est alors dilué dans de l'eau bidistillée. Pour le dosage de HCOO-, l'appareillage (CLHP) est constitué d'une pompe Perkin Elmer Series 200, d'une colonne polypore H pour l'analyse d'acides organiques (éluant : 0,01 M  $_2$ SO<sub>4</sub>), d'un détecteur UV Perkin Elmer 785 A ( $_2$  = 210 nm), d'une boucle d'injection de 20  $_2$ L. Les chromatogrammes obtenus sont ensuite comparés à celui d'une solution étalon.

Les chromatogrammes obtenus pour l'analyse de CO, des alcanes, des alcènes d'une part, et pour HCOO d'autre part, sont traités à l'aide du logiciel Azur (DATALYS), alors que les chromatogrammes réalisés pour les dosages du dihydrogène sont traités avec un intégrateur MERCK D-2000.

## II. Synthèses et caractérisations des ligands et des complexes

1. Les complexes de rhénium, d'iridium, de rhodium et leurs ligands. (Partie 2)

Les complexes précurseurs  $[M(Cp^*)Cl_2]_2$  (M = Ir, Rh) et  $[Re(CO)_5Cl]$  (Strem Chemicals) ainsi que la dmbpy (Acros Organics) sont des produits commerciaux.

#### a. Les complexes mononucléaires

• [lr(dmbpy)(Cp\*)Cl](BF<sub>4</sub>) :

La synthèse de ce complexe est adaptée d'une procédure de la littérature.<sup>5</sup> Dans un ballon sec de 100 mL, 250 mg du complexe dimère [Ir(Cp\*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (314 μmol) sont dissous dans environ 10 mL de DMF. Une solution de 130 mg de dmbpy (706 μmol) dans 20 mL de DMF est ajoutée pendant 15 min. La solution est agitée à température

ambiante pendant 2 h au cours desquelles la solution passe du rouge au jaune. Ensuite, la majeure partie du DMF est évaporée jusqu'à un volume d'environ 10 mL, puis on ajoute du diéthyl-éther en excès. Le complexe précipite alors sous forme d'un solide jaune, qui est dissous dans un minimum de MeCN. Cette solution est agitée en présence d'une solution saturée en NaBF<sub>4</sub> pendant 30 min. Le précipité jaune obtenu après le changement de contre-ion est extrait avec du dichlorométhane. La phase organique est lavée avec de l'eau, séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, puis filtrée et séchée sous vide. On obtient alors 286 mg (451 μmol) d'un solide jaune, soit un rendement de 72 % en complexe.

<u>RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm)</u>: 8,58 (d, J = 5,0 Hz, 2H<sub>6,6</sub>); 8,59 (s, 2H<sub>3,3</sub>); 7,74 (d, J = 5,0 Hz, 2H<sub>5,5</sub>); 2,68 (s, 6H<sub>7,7</sub>); 1,81 (s, 15H<sub>Cp\*</sub>).

<u>RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm)</u>: 8,93 (d, J = 5,6 Hz, 2H<sub>6,6</sub>); 8,37 (s, 2H<sub>3,3</sub>); 7,49 (d, J = 5,6 Hz, 2H<sub>5,5</sub>); 2,69 (s, 6H<sub>7,7</sub>); 1,64 (s, 15H<sub>Cp\*</sub>).

<u>RMN <sup>13</sup>C(CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm)</u>: 154,9 (C<sub>2,2'</sub>); 149,7 (C<sub>6,6'</sub>); 147,1 (C<sub>4,4'</sub>); 128,4 (C<sub>3,3'</sub>); 125,4 (C<sub>5,5'</sub>); 98,5 (C<sub>CArCp\*</sub>)<sup>a</sup>; 22,9 (C<sub>7,7'</sub>); 8,6 (C<sub>CMeCp\*</sub>).

<u>UV-Visible MeCN</u>,  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ): 290 (14250), 310 (ép) et 345 (3450).

 $SM (FAB^+, mNBA) : m/z = 547 [M-BF_4]^+$ .

<u>A. E. trouvée pour C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>IrClBF<sub>4</sub> (calculée)</u>: %C 42,69 (41,68); %H 4,56 (4,29); %N 4,34 (4,42).

## • [Rh(dmbpy)(Cp\*)Cl](BF<sub>4</sub>):

La synthèse de ce complexe est adaptée d'un protocole de la littérature. Dans un ballon de 100 mL, 181 mg de complexe dimère [Rh(Cp\*)Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (293 μmol) sont mis en suspension dans environ 5 mL de MeOH. Une solution de 118 mg de dmbpy (640 μmol) dans 20 mL d'un mélange dichlorométhane/MeOH (1/3) est ajoutée pendant 15 min. Le mélange est agité à température ambiante pendant 1 h. La solution passe du

\_

<sup>&</sup>lt;sup>a</sup> <sub>CArCp\*</sub> carbone du cycle aromatique du Cp\* et <sub>CMeCp\*</sub> carbone des méthyles du Cp\*

rouge au jaune-orangé. Le milieu réactionnel est évaporé à sec, puis redissous dans MeCN. Cette solution est alors agitée pendant 30 min en présence d'une solution saturée en NaBF<sub>4</sub> puis extraite 3 fois avec du dichlorométhane ; la phase organique est lavée 3 fois avec de l'eau, séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, filtrée puis séchée sous vide. Après la dissolution du solide jaune dans du dichlorométhane suivie d'une précipitation avec du pentane, on obtient alors 278 mg du complexe pur (solide orange ; 510 μmol), soit un rendement de 87 %.

<u>RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm)</u>: 8,61 (d, J = 5,6 Hz, 2H<sub>6,6'</sub>); 8,21 (s, 2H<sub>3,3'</sub>); 7,53 (d, J = 5,6 Hz, 2H<sub>5,5'</sub>); 2,63 (s, 6H<sub>7,7'</sub>); 1,70 (s, 15H<sub>Cp\*</sub>).

<u>RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm)</u>: 8,60 (d, J = 5,0 Hz, 2H<sub>6,6</sub>); 8,10 (s, 2H<sub>3,3</sub>); 7,56 (d, J = 5,0 Hz, 2H<sub>5,5</sub>); 2,64 (s, 6H<sub>7,7</sub>); 1,72 (s, 15H<sub>Cp\*</sub>).

<u>RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm)</u>: 8,93 (d, J = 5,6 Hz, 2H<sub>6,6</sub>); 8,51 (s, 2H<sub>3,3</sub>); 7,75 (d, J = 5,6 Hz, 2H<sub>5,5</sub>); 2,63 (s, 6H<sub>7,7</sub>); 1,79 (s, 15H<sub>Cp\*</sub>).

 $\frac{\text{RMN}\ ^{13}\text{C}\ (\text{CD}_{2}\text{Cl}_{2},\ 250\text{MHz},\ \delta/\text{ppm})\ :\ 155,8\ (\text{C}_{2,2'})\ ;\ 155,0\ (\text{C}_{6,6'})\ ;\ 152,3\ (\text{C}_{4,4'})\ ;\ 131,0}{(\text{C}_{3,3'})\ ;\ 126,2\ (\text{C}_{5,5'})\ ;\ 98,6\ (\text{C}_{\text{CArCp*}})\ ;\ 23,1\ (\text{C}_{7,7'})\ ;\ 10,6\ (\text{C}_{\text{CMeCp*}}).$ 

<u>UV-Visible MeCN</u>,  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ,  $(\epsilon/\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1})$ : 300 (12600), 308 (ép) et 372 (2100).

 $SM (FAB^+, mNBA) : m/z = 457 [M-BF_4]^+$ .

<u>A.E. trouvée pour C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>RhClBF<sub>4</sub>, 0,35 NaBF<sub>4</sub> (calculée)</u>: %C 45,32 (45,32); %H 4,56 (4,67); %N 4,88 (4,80)

## • [Re(dmbpy)(CO)<sub>3</sub>CI]:

La synthèse de ce complexe est adaptée d'un protocole de la littérature. Dans un ballon sec de 100 mL, 181 mg de dmbpy (982 μmol) et 322 mg de [Re(CO)<sub>5</sub>Cl] (0,89 mmol) sont dissous dans 40 mL d'un mélange toluène/acétone (5/4). Cette solution est portée à reflux pendant 2 h. Un précipité jaune apparaît au cours de la réaction. Le volume du milieu réactionnel est diminué de moitié par évaporation, et le précipité est filtré. Le filtrat obtenu est alors évaporé jusqu'à un volume d'environ 10 mL et on ajoute du pentane en excès. On obtient alors un précipité jaune qui est

filtré. Les deux fractions de solide jaune sont rassemblées, puis séchées. On obtient alors 419 mg du complexe pur (solide jaune ; 855 µmol), soit un rendement de 96 %.

<u>RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm)</u>: 8,88 (d, J = 5,6 Hz, 2H<sub>6,6</sub>); 7,97 (s, 2H<sub>3,3</sub>·); 7,33 (d, J = 5,6 Hz, 2H<sub>5,5</sub>·); 2,57 (s, 6H<sub>7,7</sub>·).

<u>RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm)</u>: 8,90 (d, J = 5,6 Hz, 2H<sub>6,6</sub>); 8,54 (s, 2H<sub>3,3</sub>); 7,60 (d, J = 5,6 Hz, 2H<sub>5,5</sub>); 2,60 (s, 6H<sub>7,7</sub>).

<u>RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm)</u>: 156,1 (C<sub>2,2'</sub>); 153,2 (C<sub>6,6'</sub>); 151,8 (C<sub>4,4'</sub>); 128,5 (C<sub>3,3'</sub>); 124,3 (C<sub>5,5'</sub>); 20,3 (C<sub>7,7'</sub>).

IR-TF (pastille de CsI, vmax/cm<sup>-1</sup>):  $v_{CO} = 2018$  (F); 1909 (F) et 1892 (F).

UV-Visible MeCN,  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ): 288 (14550), 310 (ép) et 363 (3550).

Emission:  $\lambda_{\text{éxc}} = 360 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{ém}} = 592 \text{ nm} \pm 2 \ (\Phi_L = 0.0057)$ ;  $\tau = 49 \pm 2 \text{ ns}$ 

 $SM (FAB^{+}, mNBA) : m/z = 491 [M+H]^{+}; 455 [M-C1]^{+}.$ 

<u>A. E. trouvée pour C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ReCl (calculée)</u>: %C 36,84 (36,77); %H 2,42 (2,47); %N 5,74 (5,72).

### b. Les complexes avec le ligand L2

## • Le ligand $L_2$ :

La synthèse de ce ligand est inspirée de procédures de la littérature.<sup>8,9</sup> Dans un ballon d'un litre placé dans un bain à -80 °C sous atmosphère d'argon, 8,5 mL d'une solution à 1,5 M de *ter*-butyl-lithium (27,8 mmol) dans le pentane et 4 mL de diisopropylamine (28,5 mmol) fraîchement distillée sont dissous dans 20 mL de THF sec. Le milieu réactionnel est agité sous atmosphère inerte pendant 30 min. On ajoute alors 5,10 g de dmbpy (27,7 mmol) en solution dans environ 50 mL de THF. Après 1,75 h de réaction, 1,8 mL de diiodo-butane (13,6 mmol) sont additionnés. La température est maintenue à -80 °C pendant 1 h, puis le milieu réactionnel revient à température ambiante durant la nuit. La solution est hydrolysée avec 10 mL de MeOH. Les solvants sont évaporés, puis le résidu ainsi obtenu est dissous

dans du dichlorométhane. La phase organique est lavée avec de l'eau, puis séchée sur  $Na_2SO_4$  et évaporée à sec. Le solide beige est purifié par chromatographie sur silice avec comme éluant un mélange dichlorométhane/MeOH (2 % en MeOH au maximum). Après recristallisation dans MeCN, on obtient 2,80 g du ligand  $\mathbf{L}_2$  (solide blanc; 6,6 mmol), soit un rendement de 24 %.

<u>RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm)</u>: 8,52 (m, 4H<sub>6,6</sub>·); 8,20 (m, 4H <sub>3,3</sub>·); 7,11 (m, 4H<sub>5,5</sub>·); 2,67 (t, J=7,5 Hz, 4H<sub>7</sub>); 2,41 (s, 6H<sub>7</sub>·); 1,68 (m, 4H<sub>8</sub>); 1,38 (m, 4H<sub>9</sub>).

<u>RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm)</u>: 8,51 (m, 4H<sub>6,6</sub>); 8,29 (m, 4H<sub>3,3</sub>); 7,22 (m, 4H<sub>5,5</sub>); 2,67 (m, 4H<sub>7</sub>); 2,41 (s, 6H<sub>7</sub>); 1,71 (m, 4H<sub>8</sub>); 1,44 (m, 4H<sub>9</sub>).

### • [Re(L<sub>2</sub>)(CO)<sub>3</sub>CI]:

Dans un ballon sec de 100 mL, 204 mg de [Re(CO)<sub>5</sub>Cl] (564 μmol) en solution dans le toluène sont ajoutés pendant 20 min à 252 mg du ligand **L**<sub>2</sub> (596 μmol) en solution dans 42 mL d'un mélange acétone/toluène (30/12). Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 2 h à l'abri de la lumière. La solution jaunit. La totalité du solvant est évaporé, puis le résidu sec est dissous dans du toluène. On note l'apparition d'un précipité jaune qui s'est avéré être le complexe **ReReL**<sub>2</sub>. Cette solution est filtrée. Le solvant du filtrat est évaporé puis le résidu sec est dissous dans MeCN et le complexe est précipité par ajout de diéthyl-éther. Après filtration, on procéde à une purification par chromatographie sur silice avec comme éluant le mélange dichlorométhane/MeOH. On obtient finalement 50 mg du complexe monométallique pur (solide jaune ; 206 μmol), soit un rendement de 37 %.

<u>RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm)</u>: 8,87 (d, J = 2,4 Hz, 1H<sub>6 ou 6' Re</sub>)<sup>b</sup>; 8,85 (d, J = 2,4 Hz, 1H<sub>6 ou 6'Re</sub>); 8,54 (m, 2H<sub>6,6'</sub>); 8,22 (m, 2H<sub>3,3'</sub>); 7,98 (t, J = 10,3 Hz, 2H<sub>3,3'Re</sub>); 7,30 (m, 2H<sub>5,5'Re</sub>); 7,12 (m, 2H<sub>5,5'</sub>); 2,71 (m, 4H<sub>7</sub>); 2,54 (s, 3H<sub>7'</sub>); 2,43 (s, 3H<sub>7'</sub>); 1,69 (m, 4H<sub>8</sub>); 1,39 (m, 4H<sub>9</sub>).

193

 $_{\rm M}^{\rm b}$  signifie que le(s) proton(s) est(sont) attribué(s) à la bpy coordinant le centre métallique M (M = Re, Ir, Rh)

<u>RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm) :</u> 8,91 (d, J = 4,9 Hz, 1H<sub>6 ou 6' Re</sub>); 8,89 (d, J = 6,1 Hz, 1H<sub>6 ou 6' Re</sub>); 8,52 (m, 2H<sub>6,6'</sub> et 2H<sub>3,3' Re</sub>); 8,32 (s, 2H<sub>3,3'</sub>); 7,57 (t, J = 6,1 Hz, 2H<sub>5,5' Re</sub>); 7,23 (m, 2H<sub>5,5'</sub>); 2,85 (t, J = 7,3 Hz, 2H<sub>7 Re</sub>); 2,73 (t, J = 7,3 Hz, 2H<sub>7</sub>); 2,56 (s, 3H<sub>7' Re</sub>); 2,43 (s, 3H<sub>7'</sub>); 1,74 (m, 4H<sub>8</sub>); 1,46 (m, 4H<sub>9</sub>).

<u>RMN <sup>13</sup>C (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm) :</u> 199,7 (CO) ; 191,8 (CO) ; 158,0 (C<sub>2,2'</sub>) ; 157,9 (C<sub>2,2'</sub>) ; 157,7 (C<sub>2,2'</sub>) ; 157,2 (C<sub>2,2'</sub>) ; 154,4 (C<sub>6,6'</sub>) ; 154,3 (C<sub>6,6'</sub>) ; 154,1 (C<sub>6,6'</sub>) ; 153,6 (C<sub>6,6'</sub>) ; 150,7 (C<sub>4,4'</sub>) ; 150,6 (C<sub>4,4'</sub>) ; 150,1 (C<sub>4,4'</sub>) ; 150,0 (C<sub>4,4'</sub>) ; 129,7 (C<sub>3,3'</sub>) ; 129,0 (C<sub>3,3'</sub>) ; 125,8 (C<sub>5,5'</sub>) ; 125,1 (C<sub>5,5'</sub>) ; 123,6 (C<sub>5,5'</sub>) ; 122,9 (C<sub>5,5'</sub>) ; 37,4 (C<sub>7</sub>) ; 37,2 (C<sub>7</sub>) ; 32,2 (C<sub>8</sub>) ; 32,0 (C<sub>8</sub>) ; 31,7 (C<sub>9</sub>) ; 30,6 (C<sub>9</sub>) ; 23,2 (C<sub>7'</sub>) ; 22,8 (C<sub>7'</sub>).

<u>IR-TF</u> (pastille de CsI,  $v_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ):  $v_{\text{CO}} = 2020$  (F); 1914 (F) et 1894 (F).

<u>UV-Visible MeCN</u>,  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ): 281 (28250), 311 (ép) et 363 (3650).

 $\underline{Emission:} \ \lambda_{\acute{e}xc} = 360 \ nm \ ; \ \lambda_{\acute{e}m} = 592 \ nm \pm 2 \ (\Phi_L = 0{,}0059) \ ; \ \tau = 47 \pm 2 \ ns$ 

 $SM (FAB^+, mNBA) : m/z = 729 [M+H]^+; 693 [M-C1]^+.$ 

## • $[CI(CO)_3Re(L_2)Re(CO)_3CI]$ :

Ce complexe est obtenu en suivant le même protocole que pour **Redmbpy** avec une stœchiométrie de deux équivalents de précurseur métallique pour un équivalent de ligand **L**<sub>2</sub> et ceci avec un rendement de 90 %.

<u>RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm)</u>: 8,87 (d, J = 5,6 Hz, 4H<sub>6,6' Re</sub>); 8,51 (s, 4H<sub>3,3' Re</sub>); 7,56 (t, J = 5,6 Hz, 4H<sub>5,5' Re</sub>); 2,85 (m, 4H<sub>7</sub>); 2,56 (s, 6H<sub>7'</sub>); 1,78 (m, 4H<sub>8</sub>); 1,46 (m, 4H<sub>9</sub>).

<u>IR-TF</u> (pastille de CsI,  $v_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ):  $v_{\text{CO}} = 2022$  (F); 1914 (F) et 1893 (F).

<u>UV-Visible (MeCN,  $\lambda_{max}/nm$ ,  $\epsilon/M^{-1}.cm^{-1}$ )</u>: 288 (29000), 311 (ép) et 363 (6900).

 $\underline{Emission:} \ \lambda_{\acute{e}xc} = 360 \ nm \ ; \ \lambda_{\acute{e}m} = 592 \ nm \pm 2 \ (\Phi_L = 0{,}0054) \ ; \ \tau = 48 \pm 2 \ ns$ 

 $SM (FAB^+, mNBA) : m/z = 999 [M-C1]^+.$ 

<u>A. E. trouvée pour  $C_{34}H_{30}N_4O_6Cl_2Re_2$  (calculée)</u>: %C 40,66 (39,50); %H 3,24 (2,92); %N 5,40 (5,42).

## • [CI(CO)<sub>3</sub>Re(**L**<sub>2</sub>)Ir(Cp\*)CI](BF<sub>4</sub>):

Ce complexe est obtenu en suivant le même protocole que celui utilisé pour synthétiser **Irdmbpy** en remplaçant la dmbpy par **ReL**<sub>2</sub> et ceci avec un rendement de 90%.

<u>IR-TF</u> (pastille de CsI,  $v_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ):  $v_{\text{CO}} = 2019$  (F); 1912 (F) et 1893 (F).

<u>UV-Visible MeCN</u>,  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ): 288 (29050), 310 (ép) et 352 (6350).

Emission:  $\lambda_{\text{éxc}} = 360 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{ém}} = 592 \text{ nm} \pm 2 (\Phi_L = 0,0052)^c$ ;  $\tau = 41 \pm 2 \text{ ns}$ 

 $SM (FAB^+, mNBA) : m/z = 1091 [M-BF_4]^+$ .

<u>A. E. trouvée pour C<sub>41</sub>H<sub>45</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>ReIr (calculée) :</u> %C 43,22 (41,80), %H 4,35 (3,85), %N 4,65 (4,76).

## • $[Cl(Cp^*)lr(L_2)lr(Cp^*)Cl](BF_4)_2$ :

Ce complexe est obtenu en suivant le même protocole que pour **Irdmbpy** avec une stœchiométrie de deux équivalents de précurseur métallique pour un équivalent de ligand **L**<sub>2</sub> et ceci avec un rendement de 62 %.

<u>RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm)</u>: 8,92 (m, 4H<sub>6,6</sub>·); 8,63 (s, 4H<sub>3,3</sub>·); 7,73 (m, 4H<sub>5,5</sub>·); 2,88 (s, 4H<sub>7</sub>); 2,68 (s, 6H<sub>7</sub>·); 1,78 (s, 30H<sub>Cp\*</sub>); 1,76 (m, 4H<sub>8</sub>); 1,49 (m, 4H<sub>9</sub>). <u>UV-Visible MeCN,  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon/M^{-1}.cm^{-1}$ )</u>: 290 (28400), 310 (ép) et 345 (6500). <u>SM (FAB<sup>+</sup>, mNBA)</u>: m/z = 1235 [M-BF<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

## • $[CI(CO)_3Re(L_2)Rh(Cp^*)CI](BF_4)$

Ce complexe est obtenu en suivant le même protocole que pour **Rhdmbpy** en remplaçant la dmbpy par **ReL**<sub>2</sub> et ceci avec un rendement de 70 %.

<u>RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm)</u>: 8,93 (m, 4H<sub>6,6' Re,Rh</sub>); 8,55 (s, 4H<sub>3,3' Re,Rh</sub>); 7,75 (t, J = 4,0 Hz, 2H<sub>5,5' Rh</sub>); 7,60 (t, J = 5,0 Hz, 2H<sub>5,5' Re</sub>); 2,84 (s, 4H<sub>7</sub>); 2,60 (s, 6H<sub>7'</sub>); 1,78 (m, 4H<sub>8</sub>; 15H<sub>Cp\*</sub>); 1,48 (m, 4H<sub>9</sub>).

 $<sup>^</sup>c$  Valeur après correction de l'absorption du centre métallique d'iridium à  $\lambda_{\rm exc}$  = 360 nm.

<u>RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm) :</u> 8,85 (m, 2H<sub>6,6' Re</sub>) ; 8,67 (t, J=5,0 Hz, 1H<sub>6 ou 6'</sub> Rh) ; 8,62 (m, 1H<sub>6 ou 6' Rh</sub>) ; 8,25 (t, J = 11,9 Hz, 2H<sub>3,3' Rh</sub>) ; 8,12 (t, J = 11,1 Hz, 2H<sub>3,3' Re</sub>) ; 7,56 (dd, J = 6,0 Hz, J = 15 Hz, 2H<sub>5,5' Rh</sub>) ; 7,33 (m, 2H<sub>5,5' Re</sub>) ; 2,80 (m, 4H<sub>7</sub>) ; 2,59 (s, 3H<sub>7'</sub>) ; 2,54 (s, 3H<sub>7' Re</sub>) ; 1,73 (m, 4H<sub>8</sub>) ; 1,65 (s, 15H<sub>Cp\*</sub>) ; 1,44 (m, 4H<sub>9</sub>).

<u>RMN <sup>13</sup>C (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm) :</u> 199,8 (CO) ; 191,9 (CO) ; 159,5 (C<sub>2,2'</sub>) ; 158,3 (C<sub>2,2'</sub>) ; 157,3 (C<sub>2,2'</sub>) ; 155,9 (C<sub>6,6'</sub>) ; 155,2 (C<sub>6,6'</sub>) ; 154,2 (C<sub>6,6'</sub>) ; 154,0 (C<sub>6,6'</sub>) ; 152,6 (C<sub>4,4'</sub>) ; 152,2 (C<sub>4,4'</sub>) ; 130,9 (C<sub>4,4'</sub>) ; 130,3 (C<sub>4,4'</sub>) ; 129,7 (C<sub>3,3'</sub>) ; 129,0 (C<sub>3,3'</sub>) ; 126,7 (C<sub>3,3'</sub>) ; 126,3 (C<sub>3,3'</sub>) ; 126,0 (C<sub>5,5'</sub>) ; 125,8 (C<sub>5,5'</sub>) ; 125,6 (C<sub>5,5'</sub>) ; 125,3 (C<sub>5,5'</sub>) ; 98,8 (C<sub>CArCp\*</sub>) ; 37,3 (C<sub>7</sub>) ; 37,0 (C<sub>7</sub>) ; 31,6 (C<sub>8</sub>) ; 30,3 (C<sub>9</sub>) ; 23,1 (C<sub>7'</sub>) ; 22,9 (C<sub>7'</sub>) ; 10,6 (C<sub>CMeCp\*</sub>).

IR-TF (pastille de CsI,  $v_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ):  $v_{\text{CO}} = 2019$  (F); 1912 (F) et 1893 (F).

<u>UV-Visible MeCN,  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )</u>: 289 (25550), 297 (25800), 305 (ép) et 360 (5900).

Emission:  $\lambda_{\text{éxc}} = 360 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{ém}} = 592 \text{ nm} \pm 2 \ (\Phi_L = 0,0053)$ ;  $\tau = 42 \pm 2 \text{ ns}$ SM (FAB<sup>+</sup>, mNBA): m/z = 999 [M-BF<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

<u>A. E. trouvée pour C<sub>41</sub>H<sub>45</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>BF<sub>4</sub>ReRh, 0,5NaBF<sub>4</sub> (calculée)</u>: %C 43,11 (43,06), %H 4,03 ( 3,97), %N 4,85 (4,90).

• [CI(Cp\*)Rh(L2)Rh(Cp\*)CI](BF4)2 :

Ce complexe est obtenu en suivant le même protocole que pour **Rhdmbpy** avec une stœchiométrie de deux équivalents de précurseur métallique pour un équivalent de ligand **L**<sub>2</sub> et ceci avec un rendement de 72 %.

<u>RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm)</u>: 8,66 (d, J = 5,5 Hz, 2H<sub>6 ou 6' Rh</sub>); 8,58 (d, J = 5,5 Hz, 2H<sub>6 ou 6' Rh</sub>); 8,42 (s, 2H<sub>3 ou 3' Rh</sub>); 8,36 (s, 2H<sub>3 ou 3' Rh</sub>); 7,61 (d, J = 5,5 Hz, 2H<sub>5 ou 5' Rh</sub>); 7,50 (d, J = 5,5 Hz, 2H<sub>5 ou 5' Rh</sub>); 2,84 (s, 4H<sub>7</sub>); 2,62 (s, 6H<sub>7'</sub>); 1,74 (m, 4H<sub>8</sub>); 1,70 (s, 30H<sub>Cp\*</sub>); 1,48 (m, 4H<sub>9</sub>).

<u>RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm)</u>: 8,88 (m, 4H<sub>6,6' Rh</sub>); 8,53 (s, 2H<sub>3 ou 3' Rh</sub>); 8,51 (s, 2H<sub>3 ou 3' Rh</sub>); 7,70 (m, 4H<sub>5,5' Rh</sub>); 2,88 (s, 4H<sub>7</sub>); 2,68 (s, 6H<sub>7'</sub>); 1,74 (s, 30H<sub>Cp\*</sub>); 1,70 (m, 4H<sub>8</sub>); 1,49 (m, 4H<sub>9</sub>).

<u>UV-Visible MeCN</u>,  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ): 300 (25400), 308 (ép) et 368 (4400).

 $SM (FAB^+, mNBA) : m/z = 1055 [M-BF_4]^+.$ 

### c. Les complexes avec le ligand L<sub>1</sub>

## • Le ligand L1:

Dans un ballon d'un litre placé dans un bain à -80 °C sous atmosphère d'argon, 6,5 mL d'une solution à 2,5 M de *n*-butyl-lithium (16,2 mmol) dans l'hexane et 3,2 mL de diisopropylamine (22,6 mmol) fraîchement distillée sont dissous dans 20 mL de THF sec. Le milieu réactionnel est agité sous atmosphère inerte pendant 10 min. On ajoute alors 3,01 g de dmbpy (16,3 mmol) en solution dans environ 200 mL de THF. Après 2h de réaction, 2,04 g de diiode (7,9 mmol) dans 100 mL de THF sont additionnés, puis on laisse le milieu réactionnel revenir à température ambiante sous agitation. La majeure partie du THF est évaporée jusqu'à un volume de 20 mL puis la solution est hydrolysée avec 50 mL d'eau. On procède alors à une extraction au dichlorométhane. La phase organique est séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et évaporée à sec. Le solide beige est purifié par chromatographie sur silice avec comme éluant un mélange dichlorométhane/MeOH (98/2 au maximum). On obtient 0,86 g du ligand **L**<sub>1</sub> (solide blanc ; 2,4 mmol), soit un rendement de 30 %.

<u>RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm)</u>: 8,53 (m, 4H<sub>6,6</sub>·); 8,29 (s, 2H<sub>3,3</sub>·); 8,21 (s, 2H<sub>3,3</sub>·); 7,11 (m, 4H<sub>5,5</sub>·); 3,07 (s, 4H<sub>7</sub>); 2,42 (s, 6H<sub>7</sub>·).

<u>RMN</u> <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm) : 8,62 (m, 4H<sub>6,6</sub>); 8,40 (s, 2H<sub>3,3</sub>); 8,35 (s, 2H<sub>3,3</sub>); 7,37 (m, 4H<sub>5,5</sub>); 3,24 (s, 4H<sub>7</sub>); 2,55 (s, 6H<sub>7</sub>).

## • [Re(L<sub>1</sub>)(CO)<sub>3</sub>CI]:

Ce complexe est obtenu en suivant le même protocole que pour  $ReL_2$  en remplaçant le ligand  $L_2$  par le ligand  $L_1$  et ceci avec un rendement de 33 %.

<u>RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm)</u>: 8,95 (d, J = 6,0 Hz, 1H<sub>6 ou 6' Re</sub>); 8,92 (d, J = 6,0 Hz, 1H<sub>6 ou 6'Re</sub>); 8,61 (d, J = 4,8 Hz, 1H<sub>6 ou 6'</sub>); 8,54 (d, J = 4,8 Hz, 1H<sub>6 ou 6'</sub>); 8,33 (s, 1H<sub>3 ou 3'</sub>); 8,26 (s, 1H<sub>3 ou 3'</sub>); 7,98 (s, 1H<sub>3 ou 3'</sub>); 7,94 (s, 1H<sub>3 ou 3'</sub>); 7,33 (m, 2H<sub>5 ou 5' Re</sub>); 7,15 (m, 2H<sub>5 ou 5'</sub>); 3,13 (m, 4H<sub>7</sub>); 2,59 (s, 3H<sub>7'Re</sub>); 2,53 (s, 3H<sub>7'</sub>).

<u>RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm)</u>: 8,96 (d, J = 5,5 Hz, 1H<sub>6 ou 6' Re</sub>); 8,90 (d, J = 5,6 Hz, 1H<sub>6 ou 6' Re</sub>); 8,67 (s, 1H<sub>6 ou 6'</sub>); 8,55 (m, 1H<sub>6 ou 6'</sub>); 8,41 (s, 2H<sub>3 ou 3' Re</sub>); 8,31 (s, 2H<sub>3 ou 3'</sub>); 7,72 (d, J = 5,6 Hz, 1H<sub>5 ou 5' Re</sub>); 7,58 (d, J = 5,5 Hz, 1H<sub>5 ou 5' Re</sub>); 7,34 (d, J = 4,0 Hz, 1H<sub>5 ou 5'</sub>); 7,23 (d, J = 4,0 Hz, 1H<sub>5 ou 5'</sub>); 3,28 (m, 4H<sub>7</sub>); 2,58 (s, 3H<sub>7'</sub>); 2,44 (s, 3H<sub>7</sub>).

IR-TF (pastille de CsI,  $v_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ):  $v_{\text{CO}} = 2022(\text{F})$ , 1917(F) et 1890(F).

Ce complexe est obtenu en suivant le même protocole que pour **Redmbpy** en remplaçant la dmbpy par  $L_1$  avec une stoechiométrie complexe précurseur/ligand (2/1) et ceci avec un rendement de 91 %.

<u>RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm)</u>: 8,97 (d, J = 5,6 Hz, 2H<sub>6 ou 6' Re</sub>); 8,90 (d, J = 5,6 Hz, 2H<sub>6 ou 6' Re</sub>); 8,62 (s, 2H<sub>3 ou 3' Re</sub>); 8,45 (s, 2H<sub>3 ou 3' Re</sub>); 7,71 (d, J = 5,6 Hz, 2H<sub>5 ou 5' Re</sub>); 7,59 (d, J = 5,6 Hz, 2H<sub>5 ou 5' Re</sub>); 3,42 (s, 2H<sub>7</sub>); 3,29 (s, 2H<sub>7</sub>); 2,59 (s, 6H<sub>7'</sub>) IR-TF (pastille de CsI,  $v_{max}/cm^{-1}$ ):  $v_{CO} = 2023(F)$ , 1915(F) et 1887(F).

<u>UV-Visible PrCN</u>,  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ): 292 (29400), 313 (ép) et 370 (6900).

Emission:  $\lambda_{\text{éxc}} = 360 \text{ nm}$ ;  $\lambda_{\text{ém}} = 592 \text{ nm} \pm 2 \ (\Phi_L = 0,0052)$ ;  $\tau = 45 \pm 2 \text{ ns}$ 

 $SM (FAB^+, mNBA) : m/z = 978 [M+H]^+; 943 [M-Cl]^+.$ 

Ce complexe est obtenu en suivant le même protocole que pour Irdmbpy avec une stœchiométrie de deux équivalents de précurseur métallique pour un équivalent de ligand  $L_1$  et ceci avec un rendement de 63 %.

<u>RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm)</u>: 8,93 (m, 4H<sub>6,6' Ir</sub>); 8,75 (d, J = 5,6 Hz, 2H<sub>3 ou 3' Ir</sub>); 8,63 (s, 2H<sub>3 ou 3' Ir</sub>); 7,81 (m, 2H<sub>5 ou 5' Ir</sub>); 7,71 (d, J = 4,8 Hz, 2H<sub>5 ou 5' Ir</sub>); 3,45 (s, 2H<sub>7</sub>); 3,29 (s, 2H<sub>7</sub>); 2,62 (s, 6H<sub>7'</sub>); 1,74 (s, 30H<sub>Cp\*</sub>).

<u>UV-Visible MeCN</u>,  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ): 300 (28650), 309 (ép) et 348 (6900).

 $SM (FAB^+, mNBA) : m/z = 1179 [M-BF_4]^+$ .

Ce complexe est obtenu en suivant le même protocole que pour  $ReIrL_2$  en remplaçant le ligand  $L_2$  par le ligand  $L_1$  et ceci avec un rendement de 33 %.

<u>RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm)</u>: 8,8-8,4 (m, 4H<sub>6,6' Re,Ir; 4H <sub>3,3', Re,Ir;</sub> 1H<sub>5 ou 5' Re ou Ir</sub>); 7,35 (m, 2H<sub>5 ou 5' Re ou Ir</sub>); 7,15 (m, 1H<sub>5 ou 5' Re ou Ir</sub>); 2,71 (m, 4H<sub>7</sub>); 2,49 (s, 3H<sub>7'</sub>); 2,46 (s, 3H<sub>7'</sub>); 1,66 (s, 15H<sub>Cp\*</sub>).</sub>

<u>IR-TF</u> (pastille de CsI,  $v_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ):  $v_{\text{CO}} = 2019$  (F), 1914 (F) et 1893 (F).

## • [CI(Cp\*)Rh(L1)Rh(Cp\*)CI](BF4)2 :

Ce complexe est obtenu en suivant le même protocole que pour **Rhdmbpy** avec une stœchiométrie de deux équivalents de précurseur métallique pour un équivalent de ligand  $L_1$  et ceci avec un rendement de 62 %.

<u>RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm) :</u> 8,91 (m, 4H<sub>6,6' Rh</sub>); 8,67 (s, 2H<sub>3 ou 3' Rh</sub>); 8,55 (s, 2H<sub>3 ou 3' Rh</sub>); 7,78 (m, 4H<sub>5,5' Rh</sub>); 3,40 (s, 2H<sub>7</sub>); 3,30 (s, 2H<sub>7</sub>); 2,62 (s, 6H<sub>7'</sub>); 1,76 (s, 30H<sub>Cp\*</sub>).

<u>UV-Visible MeCN</u>,  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ): 300 (24000), 309 (ép) et 370 (4200). <u>SM (FAB<sup>+</sup></u>, mNBA): m/z = 999 [M-BF<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

## d. Les complexes avec le ligand L<sub>3</sub>

#### • Le ligand L<sub>3</sub>:

Cette synthèse est identique à celle décrite pour le ligand L<sub>1</sub>, en partant du ligand L<sub>8</sub> dont la synthèse est décrite par la suite. On obtient au final, sans chromatographie mais après recristallisation dans l'acétone, le ligand L<sub>3</sub> avec un rendement de 27 %.

<u>RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm) :</u> 8,55 (s, 4H<sub>6,6</sub>·); 8,29 (s, 2H<sub>3 ou 3</sub>·); 8,20 (s, 2H<sub>3 ou 3</sub>·); 7,09 (m, 4H<sub>5,5</sub>·); 6,63 (m, 4H<sub> $\alpha$ </sub>); 6,12 (m, 4H<sub> $\beta$ </sub>); 3,88 (t, J=6,7 Hz, 4H<sub>10</sub>); 3,07 (s, 4H<sub>7</sub>); 2,69 (t, J=7,1Hz, 4H<sub>7</sub>·); 1,80 (m, 4H<sub> $\theta$ </sub>·); 1,69 (m, 4H<sub> $\theta$ </sub>·).

<u>RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm)</u>: 8,53 (m, 4H<sub>6,6</sub>); 8,41 (s, 2H<sub>3 ou 3</sub>); 8,30 (s, 2H<sub>3 ou 3</sub>); 7,33 (d, J = 4,8 Hz, 2H<sub>5,5</sub>); 7,22 (d, J = 4,0 Hz, 2H<sub>5,5</sub>); 6,70 (s, 2H<sub> $\alpha$ </sub>); 5,99 (s, 2H<sub> $\beta$ </sub>); 3,97 (t, J = 6,7 Hz, 4H<sub>10</sub>); 3,16 (s, 4H<sub>7</sub>); 2,74 (t, J = 7,5 Hz, 4H<sub>7</sub>); 1,83 (m, 4H<sub>9</sub>)); 1,66 (m, 4H<sub>8</sub>).

<u>A. E. trouvée pour C<sub>38</sub>H<sub>40</sub>N<sub>6</sub> (calculée)</u>: %C 78,49 (78,59); %H 7,01 (6,94); %N 14,23 (14,47).

### • [Re(L<sub>3</sub>)(CO)<sub>3</sub>CI]

Ce complexe est obtenu en suivant le même protocole que pour  $ReL_2$  en remplaçant le ligand  $L_2$  par le ligand  $L_3$  et ceci avec rendement de 33 %.

RMN  $^{1}$ H (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz, δ/ppm): 8,91 (d, J = 5,6 Hz, 1H<sub>6 ou 6' Re</sub>); 8,85 (d, J = 5,6 Hz, 1H<sub>6 ou 6' Re</sub>); 8,62 (d, J = 4,8 Hz, 1H<sub>6 ou 6'</sub>); 8,56 (d, J = 4,8 Hz, 1H<sub>6 ou 6'</sub>); 8,36 (s, 1H<sub>3 ou 3' Re</sub>); 8,27 (s, 1H<sub>3 ou 3' Re</sub>); 7,99 (s, 1H<sub>3 ou 3'</sub>); 7,87 (s, 1H<sub>3 ou 3'</sub>); 7,35 (d, J = 5,6 Hz, 1H<sub>5 ou 5' Re</sub>); 7,25 (s, 1H<sub>5 ou 5' Re</sub>); 7,15 (t, J = 5,6 Hz, 2H<sub>5,5'</sub>); 6,65 (m, 4H<sub>α</sub>); 6,16 (m, 4H<sub>β</sub>); 3,92 (m, 4H<sub>10'</sub>); 3,14 (m, 4H<sub>7</sub>); 2,72 (m, 4H<sub>7'</sub>); 1,87 (m, 4H<sub>9'</sub>); 1,76 (m, 4H<sub>8'</sub>).

<u>RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm):</u> 8,96 (d, J = 5,5 Hz, 1H<sub>6 ou 6 Re<sup>3</sup>); 8,92 (d, J = 5,6 Hz, 1H<sub>6 ou 6</sub>, Re); 8,67 (s, 1H<sub>6 ou 6</sub>); 8,60 (d, J = 5,6 Hz, 1H<sub>3 ou 3</sub>, Re); 8,54 (s, 1H<sub>3 ou 3</sub>, Re); 8,42 (s, 1H<sub>3 ou 3</sub>); 8,32 (d, J=4,3 Hz, 1H<sub>3 ou 3</sub>); 7,70 (d, J = 5,6 Hz, 1H<sub>5 ou 5 Re<sup>3</sup></sub>); 7,55 (d, J = 5,6 Hz, 1H<sub>5 ou 5</sub>, Re); 7,33 (dd, J = 4,8 Hz, J = 1,6 Hz, 1H<sub>5 ou 5</sub>); 7,23 (s, 1H<sub>5 ou 5</sub>); 6,70 (s, 4H<sub>0</sub>); 6,00 (s, 4H<sub>0</sub>); 3,96 (t, J=6,7 Hz, 4H<sub>10</sub>); 3,27 (m, 4H<sub>7</sub>); 2,73 (m, 4H<sub>7</sub>); 1,82 (m, 4H<sub>9</sub>); 1,68 (m, 4H<sub>8</sub>).</sub>

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz, δ/ppm): 197,3 (C<sub>CO</sub>); 156,7 (C<sub>2,2'</sub>); 155,8 (C<sub>2,2'</sub>); 155,6 (C<sub>2,2'</sub>); 155,1 (C<sub>2,2'</sub>); 153,8 (C<sub>6,6'</sub>); 153,1 (C<sub>6,6'</sub>); 152,9 (C<sub>6,6'</sub>); 152,4 (C<sub>6,6'</sub>); 149,7 (C<sub>4,4'</sub>); 149,3 (C<sub>4,4'</sub>); 127,3 (C<sub>3,3'</sub>);127,2 (C<sub>3,3'</sub>);124,3 (C<sub>3,3'</sub>); 123,9 (C<sub>3,3'</sub>); 123,4 (C<sub>5,5'</sub>); 123,2 (C<sub>5,5'</sub>); 121,5 (C<sub>5,5'</sub>); 121,0 (C<sub>5,5'</sub>); 120,7 (C<sub>α</sub>); 108,3 (C<sub>β</sub>); 53,6 (C<sub>10'</sub>); 49,5 (C<sub>10'</sub>); 34,4 (C<sub>9'</sub>); 31,2 (C<sub>8'</sub>); 27,8 (C<sub>7'</sub>); 27,5 (C<sub>7'</sub>); 22,9 (C<sub>7</sub>).

<u>IR-TF</u> (pastille de CsI,  $v_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ):  $v_{\text{CO}} = 2022$  (F); 1910 (F) et 1892 (F)

 $SM (FAB^+, mNBA)$ : m/z = 887 [M+H]<sup>+</sup>; 851 [M-Cl]<sup>+</sup>.

• [CI(CO)<sub>3</sub>Re(**L**<sub>3</sub>)Re(CO)<sub>3</sub>CI]:

Ce complexe est obtenu en suivant le même protocole que pour **Redmbpy** avec une stœchiométrie de deux équivalents de précurseur métallique pour un équivalent de ligand L<sub>3</sub> et ceci avec un rendement de 91 %.

<u>RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm):</u> 8,97 (d, J = 7,1 Hz, 2H<sub>6 ou 6' Re); 8,92 (d, J = 5,6 Hz, 2H<sub>6 ou 6' Re</sub>); 8,60 (s, 2H<sub>3 ou 3' Re</sub>); 8,43 (s, 2H<sub>3 ou 3' Re</sub>); 7,72 (d, J = 6,3 Hz, 2H<sub>5 ou 5' Re</sub>); 7,58 (d, J = 5,6 Hz, 2H<sub>5 ou 5' Re</sub>); 6,67 (m, 4H<sub>\alpha</sub>); 6,00 (m, 4H<sub>\beta</sub>); 3,97 (t, J = 6,7 Hz, 4H<sub>10'</sub>); 3,39 (s, 4H<sub>7</sub>); 2,94 (m, 4H<sub>7'</sub>); 1,84 (m, 4H<sub>9'</sub>); 1,72 (m, 4H<sub>8</sub>).</sub>

RMN <sup>13</sup>C (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 250 MHz, δ/ppm): 199,1 (C<sub>CO</sub>); 187,3 (C<sub>CO</sub>); 156,9 (C<sub>2,2'</sub>); 155,3 (C<sub>6,6'</sub>); 153,8 (C<sub>4,4'</sub>); 128,5 (C<sub>3,3'</sub>); 125,0 (C<sub>5,5'</sub>); 121,3 (C<sub>α</sub>); 108,6 (C<sub>β</sub>); 48,9 (C<sub>10'</sub>); 35,5 (C<sub>9'</sub>); 34,8 (C<sub>8'</sub>); 27,3 (C<sub>7'</sub>); 23,3 (C<sub>7</sub>).

<u>IR-TF</u> (pastille de CsI, vmax/cm<sup>-1</sup>):  $v_{CO} = 2022$  (F); 1917 (F) et 1893 (F)

<u>UV-Visible MeCN</u>,  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ): 288 (29400); 313 (ép) et 366 (6950).

 $SM (FAB^+, mNBA)$ : m/z = 1192 [M+H]<sup>+</sup>; 1157 [M-Cl]<sup>+</sup>.

<u>A. E. trouvée (calculée) pour C<sub>44</sub>H<sub>40</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>Re<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:</u> % C 43,93 (44,33); % H 3,12 (3,38); % N 6,87 (7,05)

• [CI(Cp\*)Ir(L<sub>3</sub>)Ir(Cp\*)CI](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:

Ce complexe est obtenu en suivant le même protocole que pour **Irdmbpy** avec une stœchiométrie de deux équivalents de précurseur métallique pour un équivalent de ligand **L**<sub>3</sub> et ceci avec un rendement de 63 %.

<u>RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz, δ/ppm):</u> 8,88 (s, 2H<sub>6 ou 6' Ir</sub>); 8,84 (s, 2H<sub>6 ou 6' Ir</sub>); 8,71 (t, J = 6,7 Hz, 2H<sub>3 ou 3' Ir</sub>); 8,51 (t, J = 5,6 Hz, 2H<sub>3 ou 3' Ir</sub>); 8,04 (d, J = 5,6 Hz, 2H<sub>5 ou 5' Ir</sub>); 7,32 (t, J = 4,8 Hz, 2H<sub>5 ou 5' Ir</sub>); 6,67 (m, 4H<sub>α</sub>); 6,10 (m, 4H<sub>β</sub>); 3,97 (t, J = 6,3 Hz, 4H<sub>10'</sub>); 3,41 (s, 4H<sub>7</sub>); 2,93 (t, J = 7,1 Hz, 4H<sub>7'</sub>); 1,80 (m, 4H<sub>8' et 9'</sub>); 1,70 (s, 30H<sub>Cp\*</sub>).

RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 250 MHz, δ/ppm): 8,85 (d, J = 8,9 Hz, 2H<sub>6 ou 6' Ir</sub>); 8,70 (m, 2H<sub>6 ou 6' Ir</sub>; 2H<sub>3 ou 3' Ir</sub>); 8,60 (d, J = 7,4 Hz, 2H<sub>3 ou 3' Ir</sub>); 7,85 (m, 2H<sub>5 ou 5' Ir</sub>); 7,45 (d, J = 7,4 Hz, 2H<sub>5 ou 5' Ir</sub>); 6,72 (m, 4H<sub>α</sub>); 6,08 (m, 4H<sub>β</sub>); 3,98 (m, 4H<sub>10'</sub>); 3,40 (s, 4H<sub>7</sub>); 2,92 (m, 4H<sub>7'</sub>); 1,76 (m, 8H); 1,70 (s, 30H<sub>Cp\*</sub>).

 $\begin{array}{lll} \underline{RMN} & ^{13}C \; (CDCl_{3}, \; 250 \; \; MHz, \; \; \delta/ppm); \\ 157,8 \; (C_{2,2'}) \; ; \; 156,6 \; (C_{2,2'}) \; ; \; 156,5 \; (C_{6,6'}) \; ; \\ 155,7 \; (C_{6,6'}) \; ; \; 151,4 \; (C_{3,3'}) \; ; \; 150,0 \; (C_{3,3'}) \; ; \; 130,7 \; (C_{4,4'}) \; ; \; 128,5 \; (C_{4,4'}) \; ; \; 127,3 \; (C_{5,5'}) \; ; \\ 127,0 \; (C_{5,5'}) \; ; 121,2 \; (C_{\alpha}) \; ; \; 108,4 \; (C_{\beta}) \; ; \; 89,3 \; (C_{CArCp^*}) \; ; \; 49,8 \; (C_{10'}) \; ; \; 35,3 \; (C_{7'}) \; ; \; 31,7 \; (C_{9'}) \; ; \\ ; \; 27,7 \; (C_{8'}) \; ; \; 20,4 \; (C_{7}) \; ; \; 9,7 \; (C_{CMeCp^*}). \end{array}$ 

<u>UV-Visible MeCN</u>,  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  ( $\epsilon/\text{M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ ): 300 (29000); 309 (ép) et 347 (7400).

 $SM (FAB^+, mNBA)$ : m/z = 1393 [M-BF<sub>4</sub>]<sup>+</sup>; 653 [M-2BF<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>.

• [CI(CO)<sub>3</sub>Re(**L**<sub>3</sub>)Ir(Cp\*)CI](BF<sub>4</sub>) :

Ce complexe est obtenu en suivant le même protocole que pour  $ReIrL_2$  en remplaçant  $L_2$  par  $L_3$  et ceci avec un rendement de 62 %.

 $\begin{array}{l} \underline{RMN} \ ^1\!H \ (CDCl_{\underline{3}}, 250 \ MHz, \ \delta/ppm) \\ \vdots \ 8,8-8,4 \ (m, \ 4H_{6,6}, \ _{Re,Ir}; \ 4H_{3,3}, \ _{Re,Ir}; \ 1H_{5 \ ou \ 5}, \ _{Re \ ou \ Ir}) \ ; \\ 7,35 \ (m, \ 2H_{5 \ ou \ 5}, \ _{Re \ ou \ Ir}) \ ; \ 7,15 \ (m, \ 1H_{5 \ ou \ 5}, \ _{Re \ ou \ Ir}) \ ; \ 6,65 \ (m, \ 4H_{\alpha}) \ ; \ 6,16 \ (m, \ 4H_{\beta}) \ ; \ 3,92 \\ (m, \ 4H_{10}, \ ) \ ; \ 3,14 \ (m, \ 4H_7) \ ; \ 2,72 \ (m, \ 4H_7) \ ; \ 1,76 \ (m, \ 4H_9, \ ) \ ; \ 1,70 \ (m, \ 30H_{Cp}, \ et \ 4H_8, \ ). \end{array}$ 

RMN  $^{13}$ C (CD<sub>3</sub>COCD<sub>3</sub>, 250 MHz, δ/ppm): 156,2 (C<sub>2,2'</sub>); 153,1 (C<sub>6,6'</sub>); 152,1 (C<sub>3,3'</sub>); 129,5 (C<sub>4,4'</sub>); 128,2 (C<sub>4,4'</sub>); 125,3 (C<sub>5,5'</sub>); 121,2 (C<sub>α</sub>); 108,5 (C<sub>β</sub>); 90,0 (C<sub>Cp\*Ar</sub>); 49,5 (C<sub>10'</sub>); 36,4 (C<sub>7'</sub>); 31,8 (C<sub>8',9'</sub>); 8,7 (C<sub>Cp\*Me</sub>).

<u>IR-TF (pastille de CsI, vmax/cm<sup>-1</sup>)</u>:  $v_{CO} = 2018$  (F); 1908 (F) et 1888 (F)

• [CI(Cp\*)Rh(L<sub>3</sub>)Rh(Cp\*)CI](BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>:

Ce complexe est obtenu en suivant le même protocole que pour  $RhRhL_2$  en remplaçant  $L_2$  par  $L_3$  et ceci avec un rendement de 59 %.

<u>UV-Visible MeCN</u>,  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon/M^{-1}.cm^{-1}$ ): 300 (24000); 308 (ép) et 372 (4200).

## • [CI(CO)<sub>3</sub>Re(**L**<sub>3</sub>)Rh(Cp\*)CI](BF<sub>4</sub>) :

Ce complexe est obtenu en suivant le même protocole que pour **ReRhL**<sub>2</sub> en remplaçant le ligand **L**<sub>2</sub> par le ligand **L**<sub>3</sub> et ceci avec un rendement de 80 %.

RMN  $^{1}$ H (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz, δ/ppm): 8,8-8,4 (m, 4H<sub>6,6</sub>' Re,Rh; 4H <sub>3,3</sub>', Re,Rh; 1H<sub>5 ou 5' Re ou Rh</sub>); 7,40 (m, 2H<sub>5 ou 5' Re ou Rh</sub>); 7,18 (m, 1H<sub>5 ou 5' Re ou Rh</sub>); 6,67 (m, 4H<sub>α</sub>); 6,09 (m, 4H<sub>β</sub>); 3,93 (m, 4H<sub>10</sub>'); 3,14 (m, 4H<sub>7</sub>); 2,83 (m, 4H<sub>7</sub>'); 1,76 (m, 4H<sub>9</sub>'); 1,64 (m, 30H<sub>Cp\*</sub> et 4H<sub>8</sub>').

RMN <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz, δ/ppm): 207,0 (C<sub>CO</sub>); 197,9 (C<sub>CO</sub>); 189,9 (C<sub>CO</sub>); 157,3 (C<sub>2,2'</sub>); 157,2 (C<sub>2,2'</sub>); 156,4 (C<sub>2,2'</sub>); 155,7 (C<sub>2,2'</sub>); 154,9 (C<sub>6,6'</sub>); 154,7 (C<sub>6,6'</sub>); 154,4 (C<sub>6,6'</sub>); 154,1 (C<sub>6,6'</sub>); 152,2 (C<sub>3,3'</sub>); 152,1 (C<sub>3,3'</sub>); 151,1 (C<sub>3,3'</sub>); 150,1 (C<sub>3,3'</sub>); 129,0 (C<sub>4,4'</sub>); 128,7 (C<sub>4,4'</sub>); 128,2 (C<sub>4,4'</sub>); 127,4 (C<sub>4,4'</sub>); 127,2 (C<sub>5,5'</sub>); 125,1 (C<sub>5,5'</sub>); 125,0 (C<sub>5,5'</sub>); 124,8 (C<sub>5,5'</sub>); 120,7 (C<sub>α</sub>); 108,0 (C<sub>β</sub>); 97,0 (C<sub>Cp\*Ar</sub>); 49,2 (C<sub>10'</sub>); 36,1 (C<sub>7 ou 7'</sub>); 34,8 (C<sub>7 ou 7'</sub>); 31,1 (C<sub>9'</sub>); 29,8 (C<sub>8'</sub>); 9,1 (C<sub>Cp\*Me</sub>).

<u>IR-TF (pastille de CsI, vmax/cm<sup>-1</sup>)</u>:  $v_{CO} = 2018$  (F), 1908 (F) et 1887 (F) <u>SM (FAB<sup>+</sup>, mNBA)</u>: m/z = 1160 [M-BF<sub>4</sub>]<sup>+</sup>.

## e. Les complexes avec le ligand « innocent »

Les synthèses des complexes hétérobimétalliques avec les ligands  $\mathbf{L_4}^{10}$  et  $\mathbf{L_5}^{11}$  sont décrites dans la littérature ainsi que celle du complexe mononucléaire  $\mathbf{ReL_6}$ , précurseur des complexes hétérobimétalliques.

50 mg (0,06 mmol) de dimère [IrCp\*Cl<sub>2</sub>]<sub>2</sub> sont dissous dans l'acétone qui est porté à reflux pendant 15 min. ; 30 mg (0,12 mmol) de AgPF<sub>6</sub> sont alors ajoutés et la solution est de nouveau portée à reflux pendant 30 min, à l'abri de la lumière. Le précipité blanc formé est filtré. Cette solution jaune foncée est lentement ajoutée à une solution de 32 mg (0,12 mmol) de **ReL**<sub>6</sub> dans 25 ml d'acétone. Immédiatement, la solution devient rouge foncé. Le milieu réactionnel est agité encore 1 h. à température ambiante. Pour isoler le complexe hétérobimétallique, la majeure partie du solvant est évaporé sous vide, et après l'ajout d'hexane à 0 °C, le produit précipite et on obtient 87 mg du complexe hétérobimétallique pur (0,08 mmol), soit un rendement de 69 %.

<u>IR-TF (MeCN,  $v_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ )</u>:  $v_{\text{CO}} = 2028$  (F); 1931 (F); 1914 (F).

<u>A. E. trouvée pour C<sub>27</sub>H<sub>25</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>6</sub>IrN<sub>4</sub>O<sub>3</sub>PRe (calculée):</u> %C 30,55 (30,95); %H 2,48 (2,40); %N 5,26 (5,35).

La synthèse du complexe **ReRhL**<sub>6</sub> est similaire que celle de **ReIrL**<sub>6</sub>, mais on obtient un produit pas totalement pur (*Cf. A.E.*) avec un rendement de 54 %.

IR-TF (MeCN, 
$$v_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$$
):  $v_{\text{CO}} = 2026$  (F); 1923 (F); 1914 (F).

<u>A. E. trouvée pour C<sub>27</sub>H<sub>25</sub>Cl<sub>2</sub>F<sub>6</sub>IrN<sub>4</sub>O<sub>3</sub>ReSb (calculée):</u> %C 30,86 (34,96); %H 2,42 (2,72); %N 5,15 (6,04).

## 2. Les complexes de ruthénium (Partie 3)

Le complexe dimère précurseur  $[Ru^{I}(CO)_{2}(MeCN)_{3}]_{2}(PF_{6})_{2}$  a été synthétisé suivant le protocole de la littérature. Les ligands bpy et dmbpy sont des produits commerciaux (Acros Organics). Les synthèses des ligands  $\mathbf{L_{8,}}^{14}$   $\mathbf{L_{9}}$ ,  $\mathbf{L_{10}}$ ,  $\mathbf{L_{13}}^{15}$  et  $\mathbf{L_{14}}^{16}$  ont été décrites dans la littérature.

#### a. Les ligands L<sub>11</sub> et L<sub>12</sub>

• Acide 6-(pyrrol-1-yl)-hexanoïque :

13,12 g d'acide 6-amino-hexanoïque (100 mmol) sont dissous dans 13 mL de 2,5-diméthoxytétrahydrofuranne (100 mmol) et 100 mL d'une solution aqueuse eau/acide acétique (60/40). Le milieu réactionnel est porté à 70 °C pendant 2 h 30. La phase aqueuse est acidifiée jusqu'à pH 3 avec de l'acide chlorhydrique concentré puis extraite avec du dichlorométhane. La phase organique est lavée à l'eau puis séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Après évaporation du solvant, on obtient 26,48 g de produit pur (huile brune) soit un rendement de 94%.

$$\begin{array}{c|c}
0 & 6 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\
\hline
0 & & & & & & & \\
\end{array}$$

#### • 6-(pyrrol-1-yl)-hexan-1-ol:

A 9,66 g d'alumino-hydrure de lithium (254,5 mmol) en suspension dans 150 mL de diéthyl-éther anhydre sous atmosphère inerte, on additionne goutte à goutte

une solution de 12,13 g d'acide 6-(pyrrol-1-yl)-hexanoïque (66,9 mmol) dans l'éther anhydre. Après 4,5 h., le milieu réactionnel est d'abord hydrolysé à 0 °C avec de l'éthanol à 95 ° puis avec de l'eau. On note l'apparition d'un abondant précipité floconneux blanc que l'on dissout dans l'eau et de l'acide chlorhydrique. La phase organique est ensuite lavée avec de l'eau et séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Les solvants sont évaporés sous vide. On obtient 6,23 g de produit pur (huile jaune) soit un rendement de 56 %.

HO 6 5 4 3 2 
$$\frac{1}{N}$$
  $\beta$ 

<u>RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm)</u>: 6,66 (s, 2H<sub> $\alpha$ </sub>); 6,15 (s, 2H<sub> $\beta$ </sub>); 3,88 (t, J = 6,7 Hz, 2H<sub>1</sub>); 3,57 (t, J = 6,3 Hz, 2H<sub> $\delta$ </sub>); 2,92 (s, 1H<sub>OH</sub>); 1,78 (m, 2H<sub> $\delta$ </sub>); 1,54 (m, 2H<sub> $\delta$ </sub>), 1,36 (m, 2H<sub> $\delta$ </sub>); 2H<sub> $\delta$ </sub>).

## • 1-tosyl-6-(pyrrol-1-yl)-hexane :

Dans un ballon sous argon muni d'une agitation et placé dans un bain d'eau glacée, on ajoute successivement 26,32 g de chlorure de tosyle (138,1 mmol) et une solution de 5,72 g de 6-(pyrrol-1-yl)-hexan-1-ol (34,2 mmol) dans 150 mL de pyridine sous agitation. Après 3 h, le milieu réactionnel est placé toute une nuit à 4 °C sans agitation. On note l'apparition d'un précipité noir que l'on dissout dans de l'eau. Cette phase aqueuse est extraite avec du diéthyl-éther. La phase organique est lavée avec une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 5 % en volume (pH 4), puis à l'eau et ensuite séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Le solvant est évaporé sous vide. On obtient alors 9,68 g de produit pur (huile jaune) soit un rendement de 88 %.

<u>RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm)</u>: 7,77 (d, J = 7,9 Hz, 2H<sub>1</sub>); 7,35 (d, J = 7,9 Hz, 2H<sub>2</sub>); 6,61 (s, 2H<sub> $\alpha$ </sub>); 6,11 (s, 2H<sub> $\beta$ </sub>); 3,99 (t, J = 6,0 Hz, 2H<sub> $\alpha$ </sub>); 3,82 (t, J = 6,0 Hz, 2H<sub> $\alpha$ </sub>); 2,44 (s, 3H<sub> $\alpha$ </sub>); 1,61 (m, 2H<sub> $\alpha$ </sub>; 2H<sub> $\alpha$ </sub>); 1,30 (m, 2H<sub> $\alpha$ </sub>; 2H<sub> $\alpha$ </sub>).

## • 1-bromo-6-(pyrrol-1-yl)-hexane:

Dans un ballon contenant 9,68 g de 1-tosyl-6-(pyrrol-1-yl)-hexane (30,1 mmol), on ajoute 60 mL d'une solution saturée en KBr ainsi que 562 mg de dibenzo-18-crown-6 (1,56 mmol). Le milieu réactionnel est porté à reflux pendant 1,5 h. Puis la phase aqueuse est extraite avec du diéthyl-éther. La phase organique est alors séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Après évaporation du solvant, on obtient 6,18 g du produit pur (huile marron foncé) soit un rendement de 89 %.

Br 
$$6$$
  $\frac{5}{4}$   $\frac{3}{2}$   $\frac{1}{N}$   $\frac{\alpha}{\beta}$ 

<u>RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm)</u>: 6,64 (s, 2H<sub> $\alpha$ </sub>); 6,14 (s, 2H<sub> $\beta$ </sub>); 3,87 (t, J = 6,0 Hz, 2H<sub>1</sub>); 3,50 (t, J = 6,0 Hz, 2H<sub> $\delta$ </sub>); 1,83 (m, 2H<sub>2</sub>); 1,44 (m, 2H<sub> $\delta$ </sub>); 1,31 (m, 2H<sub> $\delta$ </sub>; 2H<sub> $\delta$ </sub>).

## • 4-méthyl-4'-(pyrrol-1-yl)heptane-2,2'-bipyridine (L<sub>11</sub> et L<sub>12</sub>):

Dans un tricol sec et sous argon placé dans un bain azote liquide / acétone (-50 °C), on met 4 mL de diisopropylamine (28,5 mmol), 15 mL de THF anhydre et 12 mL de n-butyl-lithium à 2,5 M dans l'hexane (30 mmol). On procède alors à l'addition goutte à goutte d'une solution de 5,01 g de dmbpy (27,2 mmol) dans 200 mL de THF anhydre. On laisse sous agitation 1 h à -50 °C. Puis on ajoute 6,18 g de 6-bromo-(pyrrol-1-yl)hexane dans 10 mL de THF anhydre. Après une nuit, on hydrolyse avec 100 mL d'eau à température ambiante. La phase aqueuse est extraite avec du diéthyl-ether, puis la phase organique est séchée sur Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et évaporée. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne de silice éluée tout d'abord au dichlorométhane puis avec un mélange dichlorométhane/MeOH (99/1). On obtient 1,30 g de L<sub>4</sub> (3,9 mmol) et 0,18 g de L<sub>5</sub> (0,4 mmol), soit un rendement respectif de 15 % et 2 %. Le rendement global de cette synthèse est de 6 % pour de L<sub>11</sub> et 0,8 % pour L<sub>12</sub>.

SM (EI):  $m/z = 333 [M]^+$ .

<u>A. E. trouvée pour C<sub>22</sub>H<sub>27</sub>N<sub>3</sub> (calculée):</u> %C 79,05 (79,24); %H 8,28 (8,16); %N 12,35 (12,60).

RMN  ${}^{13}$ C(CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz, δ/ppm) : 156,3 (C<sub>2</sub>); 152,8 (C<sub>4</sub>); 149,1 (C<sub>6</sub>); 124,0 (C<sub>3,5</sub>); 120,5 (C<sub>α</sub>); 107,7 (C<sub>β</sub>); 49,7 (C<sub>13</sub>); 35,6 (C<sub>7</sub>); 31,6 (C<sub>12</sub>); 30,4 (C<sub>8</sub>); 29,3 (C<sub>9</sub>); 26,8 (C<sub>10,11,12</sub>).

SM (EI):  $m/z = 483 [M]^+$ .

<u>A. E. trouvée pour  $C_{32}H_{42}N_4$  (calculée)</u>: %C 78,41 (79,68); %H 8,72 (8,78); %N 11,32 (11,62).

### b. Les complexes [Ru(L)(CO)<sub>2</sub>(MeCN)]<sub>2</sub>(PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

• Pour  $L=L_8$  :

Cette synthèse est réalisée en BAG. 170 mg de dimère  $[Ru^{I}(CO)_{2}(MeCN)_{3}]_{2}(PF_{6})_{2}$  (0,2 mmol) sont mis en présence de 145 mg de  $L_{8}$  (0,5 mmol) dans 8 mL de MeCN. Après 2,5 h d'agitation, la majeure partie du solvant est évaporée sous vide. On ajoute sous agitation 50 mL de diéthyl-éther. On laisse décanter quelques minutes afin d'obtenir une huile marron qui est lavée 3 fois avec

5 mL de diéthyl-éther. Cette huile est solubilisée dans 5 mL de dichlorométhane et on ajoute alors 25 mL de diéthyl-éther sous agitation. Après précipitation, le surnageant est éliminé, puis lavé avec 3 fois 5 mL de diéthyl-éther. Le précipité est séché puis dissous dans 5 mL de MeCN. Ensuite, un excès de diéthyl-éther (50 mL) est ajouté. Le précipité est laissé toute une nuit en solution dans MeCN, puis séché et conduit à 165 mg de produit pur, soit un rendement de 66 %.

<u>RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN, 500 MHz,  $\delta$ /ppm)</u>: 8,29 (d, J = 5,9 Hz, 1H<sub>6</sub>); 8,22 (d, J = 5,7 Hz, 1H<sub>6</sub>); 8,20 (d, J = 5,7 Hz,1H<sub>6</sub>); 8,14 (d, J = 5,7 Hz, 1H<sub>6</sub>); 7,79 (s, 2H<sub>3</sub>·); 7,75 (d, J = 1,8 Hz, 1H<sub>3</sub>); 7,73 (d, J = 1,8 Hz, 1H<sub>3</sub>); 7,30 (ddd, J = 5,7 Hz, J = 1,8 Hz, J = 0,8 Hz, 1H<sub>5</sub>·); 7,28 (dd, J = 5,9 Hz, J = 1,8 Hz, 1H<sub>5</sub>); 7,20 (ddd, J = 5,7 Hz, J = 1,8 Hz, J = 0,8 Hz, 1H<sub>5</sub>·); 7,18 (d, J = 5,7, J = 1,8 Hz, 1H<sub>5</sub>); 6,75 (s, 4H<sub> $\alpha$ </sub>); 6,08 (s, 4H<sub> $\beta$ </sub>); 4,02 (t, J = 6,9 Hz, 4H<sub>10</sub>); 2,77 (m, 4H<sub>7</sub>); 2,54 (s, 3H<sub>7</sub>·); 2,50 (s, 3H<sub>7</sub>·); 1,98 (s, 6H<sub>MeCN</sub>); 1,88 (m, 4H<sub>9</sub>); 1,68 (m, 4H<sub>8</sub>).

<u>RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 500 MHz,  $\delta$ /ppm)</u>: 8,24 (d, J = 5,3 Hz, 1H<sub>6</sub>); 8,16 (m, 2H<sub>6,6</sub>·); 8,07 (d, J = 5,5 Hz, 1H<sub>6</sub>·); 7,92 (s, 2H<sub>3</sub>·); 7,91 (s, 1H<sub>3</sub>); 7,86 (s, 1H<sub>3</sub>); 7,28 (d, J = 4,8 Hz, 1H<sub>5</sub>·); 7,25 (d, J = 5,3 Hz, 1H<sub>5</sub>); 7,21 (d, J = 5,0 Hz, 1H<sub>5</sub>·); 7,18 (d, J = 5,0 Hz, 1H<sub>5</sub>); 6,68 (s, 4H<sub> $\alpha$ </sub>); 6,01 (s, 4H<sub> $\beta$ </sub>); 3,91 (s, 4H<sub>10</sub>); 2,82 (m, 4H<sub>7</sub>); 2,61 (s, 3H<sub>7</sub>·); 2,60 (s, 3H<sub>7</sub>·); 1,91 (s, 6H<sub>MeCN</sub>); 1,88 (m, 4H<sub>9</sub>); 1,68 (m, 4H<sub>8</sub>).

RMN  $^{13}$ C(CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 125 MHz, δ/ppm, -80 °C) : 202,4 (C<sub>CO</sub>) ; 156,3 (C<sub>2,2'</sub>) ; 153,0 (C<sub>6,6'</sub>) ; 152,9 (C<sub>6,6'</sub>) ; 151,2 (C<sub>4,4'</sub>) ; 151,1 (C<sub>4,4'</sub>) ; 150,7 (C<sub>4,4'</sub>) ; 128,0 (C<sub>5,5'</sub>) ; 127,0 (C<sub>5,5'</sub>) ; 124,4 (C<sub>3,3'</sub>) ; 124,3 (C<sub>3,3'</sub>) ; 123,8 (C<sub>3,3'</sub>) ; 123,6 (C<sub>3,3'</sub>) ; 120,3 (C<sub>α</sub>) ; 119,6 (C<sub>MeCN</sub>) ; 107,5 (C<sub>β</sub>) ; 48,9 (C<sub>10</sub>) ; 48,8 (C<sub>10</sub>) ; 34,4 (C<sub>9</sub>) ; 31,2 (C<sub>8</sub>) ; 27,8 (C<sub>7</sub>) ; 27,5 (C<sub>7</sub>) ; 21,0 (C<sub>7'</sub>) ; 3,9 (C<sub>MeCN</sub>)

<u>IR-TF (pastille de CsI,  $v_{max}/cm^{-1}$ )</u>:  $v_{CN} = 2313$  (f); 2289 (f);  $v_{CO} = 2037$  (F); 1998 (F); 1963 (F); 1944 (ép) et  $v_{PF} = 841$  (TF).

<u>UV-Visible MeCN</u>,  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon/M^{-1}.cm^{-1}$ ): 249 (ép), 295 (23500); 310 (ép) et 424 (ép).

#### • Pour $L = L_{11}$ :

La synthèse de ce complexe est identique à la précédente ( $\mathbf{L} = \mathbf{L_8}$ ) avec un rendement de 9 %.

<u>RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN, 250 MHz,  $\delta$ /ppm)</u>: 8,20 (m, 4H<sub>6,6</sub>); 7,76 (s, 4H<sub>3,3</sub>); 7,25 (m, 4H<sub>5,5</sub>); 6,65 (s, 4H<sub> $\alpha$ </sub>); 6,00 (s, 4H<sub> $\beta$ </sub>); 3,88 (t, J = 7,1 Hz, 4H<sub>13</sub>); 2,68 (t, J = 7,9 Hz, 4H<sub>7</sub>); 2,52 (s, 6H<sub>7</sub>); 1,74 (m, 4H<sub>8</sub> et 4H<sub>12</sub>); 1,39 (m, 4H<sub>9</sub>, 4H<sub>10</sub> et 4H<sub>11</sub>).

<u>RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 250 MHz,  $\delta$ /ppm)</u>: 9,00 (m, 4H<sub>6,6</sub>); 8,60 (m, 4H<sub>3,3</sub>); 8,20 (m, 4H<sub>5,5</sub>); 6,64 (s, 4H<sub> $\alpha$ </sub>); 6,13 (s, 4H<sub> $\beta$ </sub>); 3,86 (t, J = 7,1 Hz, 4H<sub>13</sub>); 2,72 (t, J = 7,9 Hz, 4H<sub>7</sub>); 2,49 (s, 6H<sub>7</sub>); 1,63 (m, 4H<sub>8</sub> et 4H<sub>12</sub>); 1,29 (m, 4H<sub>9</sub>, 4H<sub>10</sub> et 4H<sub>11</sub>).

<u>IR-TF (pastille de CsI,  $v_{max}/cm^{-1}$ )</u>:  $v_{CN} = 2320$  (f); 2288 (f);  $v_{CO} = 2038$  (F); 1997 (F); 1965 (F); 1942 (ép) et  $v_{PF} = 842$  (TF).

#### • Pour $L = L_{14}$ :

Cette synthèse BAG. 170 est réalisée en de dimère mg  $[Ru^{1}(CO)_{2}(CH_{3}CN)_{3}]_{2}(PF_{6})_{2}$  (0,2 mmol) sont mis en présence de 206 mg de  $L_{14}$ (0,5 mmol) dans 8 mL de MeCN. Le ligand met plusieurs minutes à se dissoudre. Après 2 h d'agitation, la majeure partie du solvant est évaporée sous vide jusqu'à un volume de 3 mL. On ajoute sous agitation 50 mL de diéthyl-éther. On laisse décanter toute une nuit afin d'obtenir un précipité orange foncé qui est lavé 2 fois avec 5 mL de diéthyléther. Une deuxième précipitation, comme celle décrite précédemment, est effectuée. Le précipité est laissé plusieurs heures dans MeCN, puis séché et conduit à 228 mg de produit pur, soit un rendement de 70 %.

<u>RMN</u> <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN, 250 MHz,  $\delta$ /ppm) : 8,61 (d, 4H<sub>6,6</sub>); 8,57 (s, 2H<sub>3,3</sub>); 7,96 (d, 1H<sub>5,5</sub>); 6,78 (s, 8H<sub> $\alpha$ </sub>); 6,06 (s, 8H<sub> $\beta$ </sub>); 4,40 (t, 8H<sub>7</sub>); 4,14 (t, 4H<sub>9</sub>); 2,29 (t, 3H<sub>8</sub>).

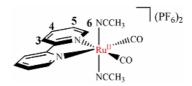
<u>RMN</u> <sup>13</sup>C (CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 125 MHz,  $\delta$ /ppm, -80 °C) : 201,2 (C<sub>CO</sub>); 162,7 (C<sub>COOR</sub>); 154,1 (C<sub>6,6'</sub>); 153,4 (C<sub>2,2'</sub>); 140,5 (C<sub>4,4'</sub>); 128,6 (C<sub>5,5'</sub>); 123,9 (C<sub>3,3'</sub>); 121,1 (C<sub>MeCN</sub>); 120,4 (C<sub>a</sub>); 107,8 (C<sub>B</sub>); 64,3 (C<sub>10</sub>); 46,0 (C<sub>7</sub>); 34,4 (C<sub>9</sub>); 29,8 (C<sub>8</sub>); 3,8 (C<sub>MeCN</sub>)

<u>IR-TF (pastille de CsI,  $v_{max}/cm^{-1}$ )</u>:  $v_{CO} = 2050$  (F); 2014 (F); 1983 (F); 1955 (ép);  $v_{COOR} = 1733$  (F) et  $v_{PF} = 841$  (TF).

<u>UV-Visible MeCN  $\lambda_{max}/nm$  ( $\epsilon/M^{-1}.cm^{-1}$ )</u>: 245 (ép), 283 (17700); 313 (19300); 366 (5700) et 479 (ép).

## c. Le complexe trans(MeCN)-[Ru(bpy)(CO)<sub>2</sub>(MeCN)<sub>2</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>

129 mg du dimère [Ru(CO)<sub>4</sub>(MeCN)<sub>6</sub>](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> (0,15 mmol) sont oxydés par 65 mg de NO<sub>2</sub>PF<sub>6</sub> (0,34 mmol, 1,1 éq/Ru) dans 20 mL de MeCN. Cette solution est maintenue à température ambiante sous agitation et sous un flux d'argon pendant 1 h. Ensuite, le solvant et les gaz provenant de la réduction de NO<sub>2</sub><sup>+</sup> sont éliminés par évaporation sous vide. Le résidu est alors dissous dans 10 mL de MeCN puis on ajoute 54 mg (0,35 mmol, 1,2 éq/Ru) de ligand bpy. La solution est laissée à température ambiante, sous agitation et sous un flux d'argon pendant 1,5 h. Le volume est réduit jusqu'à environ 1 mL et on ajoute un excès de diéthyl-éther. La solution est refroidie dans un bain d'azote liquide pendant quelques minutes jusqu'à ce qu'apparaisse un précipité marron qui est lavé 3 fois avec 2 mL de diéthyl-éther et est séché pendant 1 h sous vide. On obtient finalement 180 mg d'un solide beige (232 μmol) soit un rendement de 75 %.



<u>RMN <sup>1</sup>H (CD<sub>3</sub>CN, 250 MHz,  $\delta$ /ppm):</u> 8,81 (d, J = 5,6 Hz, 2H<sub>6,6'</sub>); 8,48 (d, J = 7,9 Hz, 2H<sub>3,3'</sub>); 8,38 (m, 2H<sub>4,4'</sub>); 7,85 (m, 2H<sub>5,5'</sub>).

<u>IR-TF (pastille de CsI,  $v_{max}/cm^{-1}$ )</u>:  $v_{CN} = 2352$  (m), 2337 (m);  $v_{CO} = 2098$  (F); 2043 (F);  $v_{PF} = 839$  (TF), 558 (F).

 $SM (ES^{+})$ :  $m/z = 687 [M+H]^{+}$ ; 646  $[M-MeCN+H]^{+}$ 

## Références bibliographiques de la partie 4

- [1] Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. J. Org. Chem. 1997, 62, 7512.
- [2] Krejcik, M.; Danek, M.; Hartl, F. J. Electroanal. Chem. 1991, 317, 179.
- [3] Worl, L. A.; Duesing, R.; Chen, P.; Della Ciana, L.; Meyer, T. J. *J. Chem. Soc.*, *Dalton Trans.* **1991**, 849.
- [4] Daniele, S.; Ugo, P.; Bontempelli, G.; Fiorani, M. J. Electroanal. Chem. 1987, 219, 259.
- [5] Youinou, M.-T.; Ziessel, R. J. Organomet. Chem. 1989, 363, 197.
- [6] Ruppert, R.; Herrmann, S.; Steckhan, R. J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1988, 17, 1150.
- [7] Wrighton, M.; Morse, D. L. J. Am. Chem. Soc. 1974, 96, 998.
- [8] Ghosh, P. K.; Spiro, T. G. J. Am Chem. Soc. 1980, 102, 5543.
- [9] Ferrere, S.; Elliott, C. M. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5818.
- [10] Frantz, S.; Weber, M.; Scheiring, T.; Fiedler, J.; Duboc, C.; Kaim, W. *Inorg. Chim. Acta* 2004, *357*, 2905.
- [11] Kaim, W.; Scheiring, T.; Weber, M.; Fiedler, J. Z. Anorg. Allg. Chem. 2004, 630, 1883.
- [12] Ruminski, R.; Cambron, R. T. *Inorg. Chem.* 1990, 29, 1575.
- [13] Klemperer, W. G.; Zhong, B. *Inorg. Chem.* 1993, 32, 5821.
- [14] Cosnier, S.; Deronzier, A.; Moutet, J.-C. J. Electroanal. Chem. 1986, 207, 315.
- [15] Deronzier, A.; Moutet, J.-C.; Zsoldos, D. J. Phys. Chem. 1994, 98, 3086.
- [16] Cosnier, S.; Deronzier, A.; Moutet, J.-C. J. Electroanal. Chem. 1990, 291, 243.

## Liste des abréviations

• A.E. analyse élémentaire

atm. atmosphère
BAG boîte à gant
bpy 2,2'-bipyridine

• CPG chromatographie en phase gazeuse

• CLHP chromatographie liquide à haute performance

• CV carbone vitreux

• Cp\*  $\eta^5$ -pentaméthyl-cyclopentadiényle

• Ø diamètre

•  $\Delta E$  différence de potentiels

• dmbpy 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine

DMF diméthylformamide
 E<sub>app</sub> potentiel appliqué

ECS électrode au calomel saturée
 EDT électrode à disque tournant

v vitesse de balayage de potentiel

ω vitesse de rotation du disque tournant

• EM électrode modifiée

• ENH électrode normale à hydrogène

• EOT électrode optiquement transparente

• ép épaulement

E<sub>p,a</sub> potentiel du pic anodique
 E<sub>p,c</sub> potentiel du pic cathodique

• éq équation

•  $E_{1/2}$  potentiel de demi-vague (( $E_{p,a} + E_{p,c}$ )/2))

 $\begin{tabular}{ll} \bullet & I_{p,a} & courant anodique \\ \bullet & I_{p,c} & courant cathodique \\ \end{tabular}$ 

• IR-TF infrarouge à transformée de Fourier

v nombre d'onde m intensité moyenne F intensité forte f intensité faible

• L ligand diimine diversement substitué

• MeCN acétonitrile

• NAD(<sup>+</sup>/(P) nicotinamide adénine dinucléotide (phosphate)

• phen 1,10-phénanthroline

ppyr polypyrrolePrCN butyronitrile

• pyr pyrrole

• quaterpy 2,2':6',2' ':6' ',2' "-quaterpyridine

• RMN <sup>13</sup>C résonance magnétique nucléaire du carbone 13

• RMN <sup>1</sup>H résonance magnétique nucléaire du proton

COSY « correlated spectroscopy »

NOESY « nuclear overhauser effect spectroscopy »

s singulet

•RPE résonance paramagnétique électronique

• SM spectrométrie de masse

FAB<sup>+</sup> "fast atom bombardment, mode positif EI ionisation par impact électronique

m-NBA méta-nitrobenzyl alcohol

ES électrospray

• TBAP perchlorate de tétrabutylammonium

terpyTHF2,2':6',2''-terpyridinetétrahydrofuranne

• UV-visible ultra-violet visible

ε coefficient d'extinction molaire λ longueur d'onde

TCML transfert de charges métal-ligand

• VC voltammétrie cyclique

• WGS « water gas shift » déplacement du gaz à l'eau

•  $\Gamma_X$  concentration surfacique en X

• η rendement électrique

•  $\Phi_L$  rendement quantique de luminescence

## Liste des ligands

## Liste des complexes

## Partie 2

**Irdmbpy**  $[Ir^{III}(dmbpy)(Cp*)Cl]^+$ 

**Rhdmbpy**  $[Rh^{III}(dmbpy)(Cp*)Cl]^+$ 

 $\textbf{Redmbpy} \hspace{1cm} [Re^I (dmbpy) (CO)_3 Cl] \\$ 

 $\mathbf{ReL_n}$  [Re<sup>I</sup>( $\mathbf{L_n}$ )(CO)<sub>3</sub>Cl]

 $\label{eq:constraints} \textbf{Re} \textbf{Re} \textbf{L}_{\textbf{n}} \qquad \qquad [\text{Cl}(\text{CO})_{3} \text{Re}^{\text{I}}(\textbf{L}_{\textbf{n}}) \text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_{3} \text{Cl}]$ 

 $\mathbf{IrIrL_n} \qquad \qquad [Cl(Cp*)\mathrm{Ir}^{III}(\mathbf{L_n})\mathrm{Ir}^{III}(Cp*)Cl]^{2+}$ 

 $\mathbf{RhRhL_n} \qquad \qquad [\mathbf{Cl}(\mathbf{Cp*})\mathbf{Rh^{III}}(\mathbf{L_n})\mathbf{Rh^{III}}(\mathbf{Cp*})\mathbf{Cl}]^{2+}$ 

 $\textbf{ReIrL}_{\textbf{n}} \qquad \qquad \left[\text{Cl(CO)}_{3}\text{Re}^{\text{I}}(\textbf{L}_{\textbf{n}})\text{Ir}^{\text{III}}(\text{Cp*})\text{Cl}\right]^{+}$ 

**ReRhL**<sub>n</sub>  $[Cl(CO)_3Re^I(\mathbf{L_n})Rh^{III}(Cp^*)Cl]^+$ 

## Partie 3

 $\mathbf{L_nRu}$ - $\mathbf{RuL_n}$  cis(CO)-trans(MeCN)- $[Ru^I(\mathbf{L_n})(CO)_2(MeCN)]_2^{2+}$ 

 $\textbf{RuL}_{\textbf{n}} \hspace{1cm} \textit{cis}(\text{CO}) \textit{-trans/cis}(\text{MeCN}) - \left[\text{Ru}^{\text{II}}(\textbf{L}_{\textbf{n}})(\text{CO})_2(\text{MeCN})_2\right]^{2+}$ 

Partie expérimentale

# Elaboration and physico-chemical investigations of new molecular or composite catalysts for CO<sub>2</sub> reduction

This work deals with the synthesis and physico-chemical investigations of new bifunctional catalysts for CO<sub>2</sub> electroreduction. In this context, a "molecular" approach and an "inorganic" one have been developed.

In the "molecular" approach, the bifunctional catalysts are new heterobimetallic complexes such as  $[Cl(CO)_3Re(\mathbf{L})M(Cp^*)Cl]^+$  ( $\mathbf{L}=$  bisdiimine ligand; M=Ir, Rh;  $Cp^*=\eta^5$ -pentamethyl-cyclopentadienyl). The physico-chemical properties of these complexes and intramolecular interactions between the metallic centres have been studied. Preparative electrocatalysis of  $CO_2$  reduction have been performed with these complexes in homogeneous solutions. Finally, modified electrodes have been prepared by anodic electropolymerisation of pyrrole appended complexes. These cathodes have been used for the electrocatalysis of  $CO_2$  reduction in hydro-organic or aqueous media.

In the "organic" approach, we design and synthesized electropolymerisable cationic ruthenium complexes as precursors of polymeric materials used to confine metallic particles. The syntheses of  $[Ru(\mathbf{L})(CO)_2(MeCN)_2]^{2+}$  and  $[Ru(\mathbf{L})(CO)_2(MeCN)]_2^{2+}$  ( $\mathbf{L}$  = pyrrole substituted by bipyridine) complexes have been developed and their electrochemical properties have been studied. These complexes were coated on electrode surfaces by anodic electropolymerisation of pyrrole group to produce cationic films precursors of bifunctional catalysts.

The activity of bifunctional catalyst was investigated. We especially showed that CO<sub>2</sub> reduction proceeds through a cooperative effect.

**Key words**: Heterobimetallic macromolecular complexes, composite materials, electrocalysis of CO<sub>2</sub> reduction, bifunctional catalysts, electrochemical Fischer-Tropsch, modified electrode, molecular electrochemistry

Ce mémoire est consacré à l'élaboration et à l'étude physico-chimique de nouveaux catalyseurs bifonctionnels pour l'électroréduction du CO<sub>2</sub>. Dans ce contexte, une approche dite « moléculaire » et une dite « inorganique » ont été développées.

Pour l'approche « moléculaire », des catalyseurs bifonctionnels, nouveaux complexes hétérobimétalliques du type  $[Cl(CO)_3Re(\mathbf{L})M(Cp^*)Cl]^+$  ( $\mathbf{L}$  = ligand bisdiimine ; M = Ir, Rh ;  $Cp^*$  =  $\eta^5$ -pentaméthyl-cyclopentadiényle) ont été synthétisés, et les interactions intramoléculaires entre les centres métalliques ont été étudiées. Des électrocatalyses préparatives de réduction du  $CO_2$  ont été conduites avec ces complexes en solution homogène mais aussi avec des électrodes modifiées obtenues par électropolymérisation anodique des pyrrole fonctionnalisés par ces mêmes complexes en milieu hydro-organique ou aqueux.

Pour la deuxième approche « inorganique », nous avons mis au point la synthèse des précurseurs adéquats pour élaborer des films fonctionnalisés par des complexes carbonyle de ruthénium cationiques  $[Ru(L)(CO)_2(MeCN)_2]^{2+}$  et  $[Ru(L)(CO)_2(MeCN)]_2^{2+}$  (L = bipyridine substituée par des pyrroles), substrats nécessaires à la préparation de matériaux composites associant des nanoparticules métalliques et un polymère rédox. Ces complexes ont été déposés à la surface d'électrodes par électropolymérisation anodique des pyrroles et ont ainsi permis d'obtenir des films cationiques précurseurs de catalyseurs bifonctionnels.

Les résultats des électrocatalyses de réduction du CO<sub>2</sub> avec les composés issus des deux approches montrent qu'il existe des effets coopératifs au sein des catalyseurs bifonctionnels.

**Mots clés**: Systèmes complexes macromoléculaires hétérobimétalliques, matériaux composites, électrocatalyse de réduction du CO<sub>2</sub>, catalyseurs bifonctionnels, Fischer-Tropsch électrochimique, électrode modifiée, électrochimie moléculaire