



Complexes diimine-dioxime de cobalt pour l'électrocatalyse de production d'hydrogène : étude mécanistique et optimisation par intégration d'un réservoir d'électron

Dongyue Sun

► To cite this version:

Dongyue Sun. Complexes diimine-dioxime de cobalt pour l'électrocatalyse de production d'hydrogène : étude mécanistique et optimisation par intégration d'un réservoir d'électron. Chimie inorganique. Université Grenoble Alpes, 2017. Français. NNT : 2017GREAV062 . tel-01715452

HAL Id: tel-01715452

<https://theses.hal.science/tel-01715452>

Submitted on 22 Feb 2018

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE LA COMMUNAUTE UNIVERSITE
GRENOBLE ALPES**

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

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Dongyue SUN

Thèse dirigée par **Vincent ARTERO**

préparée au sein du **Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux**
dans l'**École Doctorale de Chimie et Science du Vivant**

Complexes diimine-dioxime de cobalt pour l'électrocatalyse de production d'hydrogène :

Etude mécanistique et optimisation par intégration d'un réservoir d'électron

Thèse soutenue publiquement le **12 octobre 2017**,
devant le jury composé de :

M. Eric SAINT-AMAN

Professeur, Université Grenoble-Alpes, Président du jury

Mme Elodie ANXOLABEHERE-MALLART

Directrice de recherche, Université Paris Diderot, Rapportrice

M. Frédéric GLOAGUEN

Directeur de recherche, Université de Bretagne Occidentale, Rapporteur

M. Edmond GRAVEL

Chercheur, CEA Saclay, Examineur

M. Vincent ARTERO

Directeur de recherche, Université Grenoble-Alpes, Directeur de thèse



Remerciements

La toute fin de cette rédaction est peut-être le moment le plus difficile : Il est maintenant temps de quitter cette famille où j'ai vécu trois ans, et même éventuellement de marquer la fin d'un séjour de dix ans dans ce beau pays.

Ce mémoire n'aurait pas été possible sans l'intervention, d'une façon ou d'une autre, d'un grand nombre de personnes.

Je voudrais tout d'abord remercier l'ensemble des membres du jury pour avoir accepté d'évaluer mes travaux de thèse : le Pr. Eric Saint-Aman pour avoir accepté d'être président du jury et aussi membre de mon comité de suivi de thèse, le Dr. Frédéric Gloaguen et le Dr. Elodie Anxolabéhère-Mallart pour leur lecture attentive d'un tel manuscrit parfois assez « chinois », et leurs expertises en électrochimie, et enfin le Dr. Edmond Gravel pour son expertise en chimie des fullerènes. Merci pour toutes leurs remarques enrichissantes.

Je remercie également le Dr. Pascale Delangle qui a accepté d'être membre du comité de suivi de thèse, pour ses conseils précieux sur la chimie « click », ainsi que la structure de mes présentations.

Je tiens à remercier le Dr. Stéphane Ménage pour son accueil chaleureux au Laboratoire de Chimie et Biologie des Métaux. J'ai pu rapidement m'intégrer à l'environnement du laboratoire grâce à sa gentillesse, son dynamisme et sa bonne humeur.

Il est bien sûr temps de remercier mon directeur de thèse, le Dr. Vincent Artero. Bon, je ne me rappelle plus s'il insiste pour avoir son remerciement vers le début ou à la fin. Je garde alors l'ordre chinois. Vincent m'a donné sa première image avec sa réponse à ma candidature : un dimanche après-midi, il m'a répondu trois minutes après mon envoi (sachant que c'était une boîte mail CEA plus compliquée que les autres) et deux jours plus tard, nous avons eu notre premier entretien dans le bureau de Marc au Collège de France. Je dirais qu'il a été très courageux d'avoir choisi un étudiant chinois en spécialité polymère pour un tel sujet de thèse. Durant cette

aventure de trois ans, il m'a beaucoup appris, à la fois sur ma base de connaissances scientifiques, sur la façon de surmonter les difficultés, et aussi sur l'aspect humain. Grâce à sa patience et surtout sa confiance, j'ai pu mener au bout le concept initial de ce projet. Ainsi, pour tous ces aspects et le reste non détaillé, je lui adresse mes vœux pour sa carrière et sa vie familiale.

Je souhaiterais remercier tous mes collègues et les collaborateurs qui ont participé à ces projets. Je remercie Adina, pour sa formation à la paillasse d'électrochimie, la base de travail qu'elle a établi sur des études mécanistiques des cobaloximes et leurs analogues, et tous ses travaux sur la valorisation de mes catalyseurs intégrant le fullerène. Je voudrais remercier Matthieu, pour tous ce qu'il a pu m'apprendre à travers des discussions et des manipulations sous cette hotte partagée, et surtout pour ces idées clés qui ont permis de débloquer mes travaux de synthèse. Je tiens à remercier Colette Lebrun, le Dr. Jacques Pécaut et Laure Fort (ICMG, UGA) pour leurs travaux sur la caractérisation de mes composés. Enfin, j'adresse un grand remerciement à nos collaborateurs sur les divers projets, le Dr. Jean-Michel Savéant et le Pr. Cyrille Costentin pour tous les échanges sur l'électrochimie et les calculs associés, le Pr. Sharon Hammes-Schiffer pour les calculs DFT, le Pr. Athanassios G Coutsolelos et Athanassios Panagiotopoulos pour le projet sur les ligands axiaux que nous avons mené ensemble.

Ces projets se sont développés au sein de l'équipe SolHyCat, une équipe jeune, dynamique et passionnée. Parmi l'équipe, je tiens à remercier particulièrement Murielle pour son aide dans tous les sens, de la synthèse organique à la préparation de la soutenance. Je lui adresse mes meilleurs vœux pour sa soutenance HDR qui aura lieu très prochainement. J'adresse bien plus qu'un merci à Jennifer qui aura pendant toutes ces années été beaucoup plus qu'une assistante d'équipe. Merci Jenni pour ces milles services que tu m'as rendus. Je remercie également l'ensemble des étudiants de l'équipe, actuels ou passés, pour m'avoir accompagné pendant ces années : Julien, Nathan, Bianca, Huan, Reuben, Souvik, JF, Chris, Deborah, Solène, Soundar, Debou, Chengbo, Tania, Manos, Thibault, Jérôme, Quentin, Sophia, Tanguy, Duc, Tim et notamment les deux Nico pour leurs manuscrits qui m'ont beaucoup

inspiré durant cette rédaction.

Je remercie bien sûr l'ensemble des personnes du LCBM que j'ai pu rencontrer durant ces trois ans. La liste est très longue donc je ne vais pas détailler ici. Ces trois ans seront un moment inoubliable dans ma vie et je suis heureux de l'avoir passé avec vous tous.

Enfin, je remercie ma famille et mes amis pour leur soutien tout au long de cette thèse. Evidemment, le plus grand soutien vient d'une jeune fille chinoise, maintenant Madame Sun. Merci de m'avoir accompagné de A à Z, m'avoir toujours soutenu et surtout soutenu dans tout ce que j'ai entrepris.

Table des matières

Liste des abréviations	7
Introduction Générale	9
Chapitre 1 Introduction	13
I. Catalyseurs pour la production d'hydrogène	14
A. Hydrogénases	14
B. Catalyseurs à base de métaux abondants	17
1. Des complexes bisdiphosphine de nickel	17
2. Catalyseurs à base de ligand polypyridinique	18
3. Catalyseurs à base de ligand macrocyclique	20
a) Un ligand tétradentate macrocyclique de type base de Schiff	20
b) Des complexes bisglyoximate de cobalt	21
c) Des complexes diimine-dioxime de cobalt	22
II. Mécanisme de réduction de proton par des catalyseurs	24
A. Hydrogénases	25
B. Des complexes de cobalt	27
1. Cobaloximes	29
2. Des complexes diimine-dioxime de cobalt.....	32
III. Etude du mécanisme catalytique par voltampérométrie cyclique ..	
.....	34
A. Quelques notions de base en électrochimie.....	34
1. Potentiel d'oxydoréduction standard.....	34
2. Surtension η	35
3. TOF et courbe de Tafel catalytique.....	37
B. Etude de l'électrocatalyse en solution par voltampérométrie cyclique	39
1. Réaction d'oxydoréduction monoélectronique	39
a) Transfert d'électron rapide	39
b) Transfert lent	42

2.	Transfert d'électron couplé à une réaction chimique	44
3.	Electrocatalyse homogène	47
a)	Electrocatalyse mono-électronique et mono-étape.....	47
b)	Electrocatalyse multi-électronique et multi-étape	49
4.	Evaluation des paramètres cinétiques	52
a)	Plateau catalytique et FOWA	52
b)	Catalyse totale	54
IV.	État de l'art : un bref bilan	55
 Chapitre 2 Influence des ligands azotés sur la performance photocatalytique des cobaloximes 61		
I.	Etudes électrochimiques	62
II.	Etudes photocatalytiques.....	66
III.	Conclusion et perspective	69
 Chapitre 3 Mécanisme de production d'hydrogène par des complexes diimine-dioxime de cobalt 71		
I.	Etude du mécanisme de production d'hydrogène par [Co(DO) ₂ BF ₂ pnBr ₂]	72
A.	Synthèse du complexe.....	72
B.	Etude de la réduction électrocatalytique des protons par [Co(DO) ₂ BF ₂ pnBr ₂].....	73
1.	Complexe sans présence d'acide.....	73
a)	Potentiels électrochimiques et calcul du coefficient de diffusion	73
b)	Tolérance à la présence d'oxygène	75
2.	Réduction électrocatalytique des protons	76
a)	Choix de l'acide.....	76
b)	Plateau catalytique- mécanisme hétérolytique versus homolytique	78
c)	Analyse de pied de vague	82

d) Catalyse totale	82
II. Etude du mécanisme de production d'hydrogène par	
[Co(DO)(DOH)pnBr₂]	83
A. Complexe sans présence d'acide	83
B. Etude de la réduction électrocatalytique des protons par	
[Co(DO)(DOH)pnBr ₂]	84
1. Production d'hydrogène à partir de tétrafluoroborate de d'anilinium	84
a) Régime d'acide concentré.....	84
b) Régime de faible concentration d'acide- catalyse totale	88
2. Production d'hydrogène à partir de tétrafluoroborate de 4-cyanoanilinium	
.....	88
a) Régime de faible concentration d'acide.....	88
b) Régime d'acide concentré- plateau catalytique.....	91
c) Evaluation des paramètres cinétiques.....	96
III. Conclusion et perspective	96

Chapitre 4 Nouveaux catalyseurs de production d'hydrogène renfermant des réservoirs d'électrons 103

I. Synthèse d'un nouveau complexe diimine-dioxime de cobalt	
renfermant un motif fullerène.....	104
A. Contexte	104
1. Catalyse multi-électronique assistée par des motifs réservoirs d'électrons	
(MREs)	104
2. Choix du MRE	105
B. Conception moléculaire du complexe diimine-dioxime de cobalt	
renfermant un motif fullerène	106
1. Fonctionnalisation du ligand diimine-dioxime : le dérivé d'azoture	
(DOH) ₂ N ₃ pn.....	106
2. Cycloaddition azoture-alcyne.....	108
3. Méthode de fonctionnalisation du fullerène	110
4. Objectif.....	113

C.	Voie de synthèse : préparation du complexe modèle	
	Co(DO)(DOH)Br ₂ -ta-nmp-pC ₆₀	114
1.	Voie de synthèse A: partant d'une réaction de Prato	114
2.	Voie de synthèse B : partant d'une réaction de cyclo-addition	
	azoture-alcyne de Huisgen.....	116
a)	Méthode sans complexation du ligand.....	116
b)	Méthode avec complexation du ligand.....	118
II.	Etudes catalytiques du complexe Co(DO)(DOH)Br ₂ -ta-nmp-pC ₆₀	
		122
A.	Caractérisation électrocatalytique	122
1.	Etudes électrochimiques en solution.....	122
2.	Etudes électrochimiques de complexe déposé sur l'électrode.....	124
B.	Construction d'une photocathode	126
III.	Conclusion et perspective	130
Conclusion et perspectives		135
Partie expérimentale :		139
I.	Solvants et produits chimiques	139
II.	Techniques et appareils de mesure	139
A.	Chromatographie :.....	139
B.	Synthèse par voie micro-onde :.....	139
C.	Spectroscopie d'absorption UV-visible :.....	140
D.	Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) :.....	140
E.	Spectrométrie de masse (ESI-MS) :.....	140
F.	Spectrométrie de masse (MALDI-TOF).....	141
G.	Diffraction des rayons X :.....	141
H.	Analyses élémentaires :.....	141
I.	Caractérisations électrochimiques et électrocatalytiques:.....	141
1.	Voltampérométrie cyclique :.....	141
2.	Electrolyse à potentiel contrôlé :	142

J.	Mesures de photocourants :	143
III.	Synthèses	143
IV.	Mode de préparation des photocathodes.....	147
A.	Cleaning of the substrates.....	147
B.	Synthesis and deposition of NiO thin films ³	147
C.	Deposition of P3HT:PCBM film.....	147
D.	Deposition of catalyst.....	148
Annexe.....		151
I.	Données cristallographiques	151
II.	Calculs théoriques dans le cadre d'un mécanisme hétérolytique ECECC et ECE'CC.....	166
III.	Publication	175

Liste des abréviations

Arg : arginine

BCP : 2,9-diméthyl-4,7-diphényl-1,10-phénantroline

Boc: *tert*-butoxycarbonyl

Bpy : 2,2'-bipyridine

CCM : chromatographie sur couche mince

CuAAC-*Copper-Catalyzed Azide Alkyne Cycloaddition* : cycloaddition azoture-alcyne catalysée au cuivre

CR : 2,12-diméthyl-3,7,11,17-tétra-azabicyclo(11.3.1)-heptadéca-1(17),2,11,13,15-pentaène

Cy : cyclohexane

DFT- *Density Functional Theory* : Théorie de la fonctionnelle de densité

DIPEA : N, N-diisopropyléthylamine

DMAP : 4-Diméthylaminopyridine

dmg : diméthylglyoxime

(DOH)₂pn : ligand diimine-dioxime avec un groupe propyl pontant

ESI-MS-*electrospray ionisation mass spectrometry* : la spectrométrie de masse avec source d'ionisation par électronébulisation

Fc : ferrocène

FTO-*Fluor-doped Tin Oxide* : oxyde d'étain dopé au fluor

IRTF : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Ms: mésylate

NaAsc : ascorbate de sodium

NHE - *Normal hydrogen electrode* : électrode normale à hydrogène

nmep-pC₆₀, N-Methyl-2-(4'-éthynyl)phényl-3,4-fulleropyrrolidine

NMI : N-méthylimidazole

NP : nanoparticule

NRVS-*Nuclear resonance vibrational spectroscopy* : spectroscopies vibrationnelles de résonance nucléaire

P3HT : poly(3-hexylthiophène)

PCBM : phenyl-C₆₁-butanoate de méthyle

PCET-*Proton-Coupled Electron Transfer* : transferts de proton couplé aux transferts d'électron

PMDTA : diéthylènetriamine-N,N,N',N'',N''-pentaméthyl

PS : photosensibilisateur

Py : pyridine

RPE : la résonance paramagnétique électronique

RMN : la résonance magnétique nucléaire

SAX : la spectrométrie d'absorption des rayons X

SHE - *Standard hydrogen electrode* : électrode standard à hydrogène

TEOA : triéthanolamine

THF : tétrahydrofurane

TOF-*turnover frequency* : fréquence de cycles catalytiques

TON-*turnover number* : nombre de cycles catalytiques

TPP : tétraphénylporphyrine

Introduction Générale

La photosynthèse est le processus biologique le plus important sur Terre. Elle permet aux plantes, aux algues, et à certaines bactéries, d'utiliser l'énergie solaire pour produire de la biomasse. Cette biomasse est source de matière et d'énergie pour toute vie sur Terre et son coproduit, l'oxygène, permet de maintenir la concentration de ce dernier constante sur Terre. Il y a environ 350 millions d'années, une très grande quantité de cette biomasse s'est déposée et depuis s'est transformée en combustibles fossiles, qui constituent la majorité de notre consommation d'énergie actuelle.

L'épuisement des combustibles fossiles et l'effet de serre résultant de leur combustion conduisent à privilégier l'exploitation de sources d'énergie renouvelable. Parmi les divers types d'énergie renouvelable, l'énergie solaire paraît la plus prometteuse, surtout à cause de son abondance. La technologie photovoltaïque permet de convertir l'énergie solaire sous forme d'électricité, mais elle présente le défaut d'être intermittente, d'où la nécessité de développer un moyen de stocker cette énergie, notamment sous forme de carburants à haute capacité énergétique massique. L'hydrogène est un des meilleurs candidats, à cause de sa grande densité énergétique ($E_f = 432 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) et qu'il permettra à terme de développer un système énergétique décarbonné, sa combustion dans les piles à combustibles ne dégageant aucun autre produit que l'eau.

Néanmoins, la production d'hydrogène de manière verte et à coût compétitif fait face à plusieurs problèmes. Le plus grand défi vient du fait que la dissociation de l'eau en H_2 et O_2 nécessite de franchir une barrière énergétique pour que la vitesse de réaction soit acceptable. Cette barrière, appelée surtension en électrochimie, conduit à un rendement de conversion énergétique faible dans ce qui est la phase de stockage de l'énergie. L'utilisation de catalyseurs à base de platine ou autres métaux nobles permet de baisser cette surtension, mais le coût et la disponibilité de ces métaux limitent

l'exploitation des techniques d'électrolyse à l'échelle industrielle dans le cas des technologies à membranes polymères, à la fois compactes et supportant les phases marche/arrêt fréquentes imposées par l'intermittence des énergies renouvelables. Le défi majeur dans ce domaine de recherche est de développer des catalyseurs à base de métaux abondants.

Dans la nature, des algues et certaines bactéries sont capables de produire de l'hydrogène via photosynthèse.¹ Durant ce processus, l'énergie lumineuse, sous forme de photons, est absorbée pour générer un état de séparation de charge. Des lacunes électroniques ainsi générées sont transportées au site de dégagement d'oxygène pour oxyder l'eau tandis que des hydrogénases, en bout de chaîne, utilisent des électrons générés pour catalyser la réduction de protons en hydrogène avec une très grande efficacité. Le centre actif des hydrogénases est constitué d'atomes de fer ou de nickel, au voisinage desquels se trouve un site acido-basique, appelé relais de proton, permettant le transfert de protons vers le centre catalytique.

De nombreux groupes de recherche se sont investis dans une démarche bio-inspirée de développement de catalyseurs de production d'hydrogène à base de métaux abondants. Des catalyseurs à base de cobalt ont attiré l'intérêt des chimistes. En particulier, les complexes bisglyoximato de cobalt, appelé cobaloximes, ont montré leur potentiel pour la production de l'hydrogène, à cause de leur grande efficacité et de la faible surtension nécessaire à initier la réaction. Les ponts entre les fonctions oxime forment un relais de proton, ce qui justifie le classement de ces complexes parmi les catalyseurs bio-inspirés. Néanmoins, leur stabilité face à l'hydrolyse devient un point critique. Notre groupe a alors développé des complexes diimine-dioxime de cobalt, de structure similaire à celle des cobaloximes,² mais dont la structure tétradentate du ligand confère une meilleure stabilité face à l'hydrolyse.

Cependant, la performance de ces catalyseurs reste loin de celle de platine. Pour l'amélioration de la performance de ces catalyseurs ou même la conception de nouvelles familles de catalyseurs plus efficaces, la connaissance du mécanisme de

catalyse est indispensable. Au début de ce projet, de nombreuses études théoriques et expérimentales avaient été menées sur les cobaloximes³ mais aucune conclusion solide n'avait pu être tirée de ces travaux. De plus, aucune étude détaillée sur les complexes diimine-dioxime de cobalt n'avait été menée. C'est ce qui justifie ce travail qui consiste à élucider le mécanisme de catalyse des complexes de cobalt à travers des études électrocatalytiques utilisant les méthodes les plus récentes d'analyse des voltammogrammes cycliques et à améliorer la performance de ces catalyseurs en incorporant un réservoir d'électron au sein de leur structure.

Au cours d'un premier chapitre, nous présenterons un état de l'art sur des différentes classes de catalyseurs à base de métaux abondants, les mécanismes de production d'hydrogène et les méthodes disponibles pour les étudier.

Dans un deuxième chapitre, on étudiera le rôle des ligands axiaux des cobaloximes dans la catalyse. Pour cela, on synthétisera une série de cobaloximes avec des ligands axiaux azotés différents. Ces cobaloximes seront caractérisées par voltampérométrie cyclique et puis leur activité au sein d'un système photo-catalytique sera décrite afin d'étudier l'effet du ligand axial des cobaloximes sur la production d'hydrogène.

Dans un troisième chapitre, on étudiera les paramètres cinétiques des complexes diimine-dioxime de cobalt en identifiant le mécanisme de sa catalyse, point manquant dans la littérature. Pour cela, on synthétisera des complexes diimine-dioxime de cobalt et on les étudiera par voltampérométrie cyclique, avec les méthodes d'analyse les plus récentes établies par l'équipe de Cyrille Costentin et Jean-Michel Savéant (université Paris Diderot), avec qui nous avons collaboré pour cette étude. A travers ces analyses et calculs, on tentera d'élucider le mécanisme de catalyse et on relèvera les paramètres cinétiques des différentes étapes catalytiques afin de les comparer à ceux des autres complexes décrits dans la littérature.

Un dernier chapitre sera consacré à la synthèse et caractérisation de complexes diimine-dioxime de cobalt renfermant un motif fullerène capable d'agir comme

réservoir d'électron. Pour cela, on mettra en jeu diverses étapes de synthèse, allant de la chimie click (couplage azoture alcyne catalysé au cuivre) à la réaction de Prato pour la fonctionnalisation du fullerène. On caractérisera l'assemblage obtenu via des études électrocatalytiques, et on le comparera aux complexes ne possédant pas de motif redox-actif. Enfin, on décrira l'intégration de ce complexe dans une architecture de photoélectrode de production d'hydrogène, prête à être intégrée dans un système photosynthétique artificiel.

Chapitre 1 Introduction

Ce chapitre est dédié à une présentation bibliographique des catalyseurs de production d'hydrogène et de leur mécanisme catalytique. Dans un premier temps, des catalyseurs à base de métaux abondant, allant des hydrogénases aux catalyseurs bio-inspirés, seront présentés en détail. Notamment, les performances électrocatalytiques¹ et photo-électrocatalytiques des catalyseurs bio-inspirés seront comparées pour justifier le choix des complexes macrocycliques de cobalt en tant que modèle d'étude au cours de ce travail de thèse. Une seconde partie sera focalisée sur le mécanisme de l'électrocatalyse, par des hydrogénases et des complexes macrocycliques à base de cobalt. Enfin, nous décrirons comment la voltampérométrie cyclique s'avère être une méthode puissante pour étudier le mécanisme catalytique.

¹ Dans ce manuscrit, le terme d'« électrocatalyse » est employé au sens large. Il désigne à la fois la catalyse électro-assistée par des catalyseurs moléculaires en solution, et la catalyse électrochimique hétérogène à la surface des électrodes, éventuellement modifiées par des catalyseurs moléculaires.

I. Catalyseurs pour la production d'hydrogène

A. Hydrogénases

Les hydrogénases sont des métalloenzymes catalysant de façon réversible la conversion des protons en dihydrogène. Les premières hydrogénases ont été cristallisées en 1987,⁴ alors que leurs structures n'ont été résolues qu'à la fin des années 1990s.^{5,6}

Les hydrogénases se différencient notamment par la nature des métaux qui les composent. Il existe trois classes d'hydrogénases : les hydrogénases [NiFe], les hydrogénases [FeFe] et les hydrogénases [Fe]. Les hydrogénases [NiFe] et [FeFe] ont respectivement des sites actifs dinucléaires à fer-nickel ou à fer-fer. Les atomes de fer possèdent des ligands cyanures et carbonyles et les deux métaux sont reliés par un ligand prosthétique pontant de type dithiolate dans le cas des hydrogénases [FeFe] et de deux résidus cystéinates dans le cas des hydrogénases [NiFe] (*Figure 1.1*). Les hydrogénases [Fe] ont un site mononucléaire de structure donc différente des deux autres (*Figure 1.1*) et elles ne catalysent que la rupture hétérolytique de l'hydrogène en un proton et un hydruire. Elles ne sont donc pas considérées dans le contexte du développement de systèmes décarbonnés pour la production d'hydrogène.

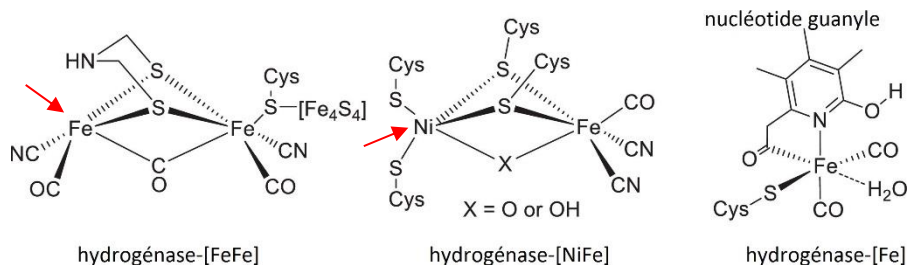


Figure 1.1 Structures des hydrogénases,⁷ des flèches rouges indiquent des sites de coordination vacants

La plupart des hydrogénases [NiFe] et [FeFe] permettent à la fois l'oxydation de

l'hydrogène et la réduction des protons. Leur fonction réelle dépend de leur contexte physiologique dans la cellule. De manière générale, les hydrogénases [FeFe] sont plus actives que les hydrogénases [NiFe] pour la production d'hydrogène,⁸ sachant que leurs capacités catalytiques peuvent atteindre plus de 10^4 mol de H_2 produites par seconde et par mole d'hydrogénases à température ambiante.⁹

Trois facteurs structuraux facilitent la production d'hydrogène par des hydrogénases, et notamment les hydrogénases [FeFe] :

- 1 Le cluster dinucléaire possède un site de coordination vacant (*Figure 1.1*). L'importance de ce site de coordination est notamment mise en évidence par l'inhibition de ces enzymes par CO.^{10,11}
- 2 Un relais de proton est présent à proximité de ce site de coordination. Il permet de capturer et puis transférer un proton à l'atome métallique, pour former un hydrure métallique. Dans le cas des hydrogénases [NiFe], la fonction de relais de proton est assurée par un ligand cystéine terminal du nickel ou un résidu arginine situé au-dessus du site actif [NiFe].¹² Dans le cas des hydrogénases [FeFe], le relais de proton est une amine insérée dans le ligand dithiolate pontant. La nature de ce groupe situé en tête de pont a été mise en évidence par Fontecave et coll.¹³ dans une expérience qui constitue à introduire divers modèles dans l'enzyme native dépourvue de son site actif et à mesurer l'activité finale du composé hybride. Seul le complexe renfermant un pont azadithiolate est capable d'activer l'enzyme et lui donner son activité optimale (*Figure 1.2*). Notons que ce relais de proton peut également assister l'étape de protonation de l'hydrure métallique pour former la molécule d' H_2 .

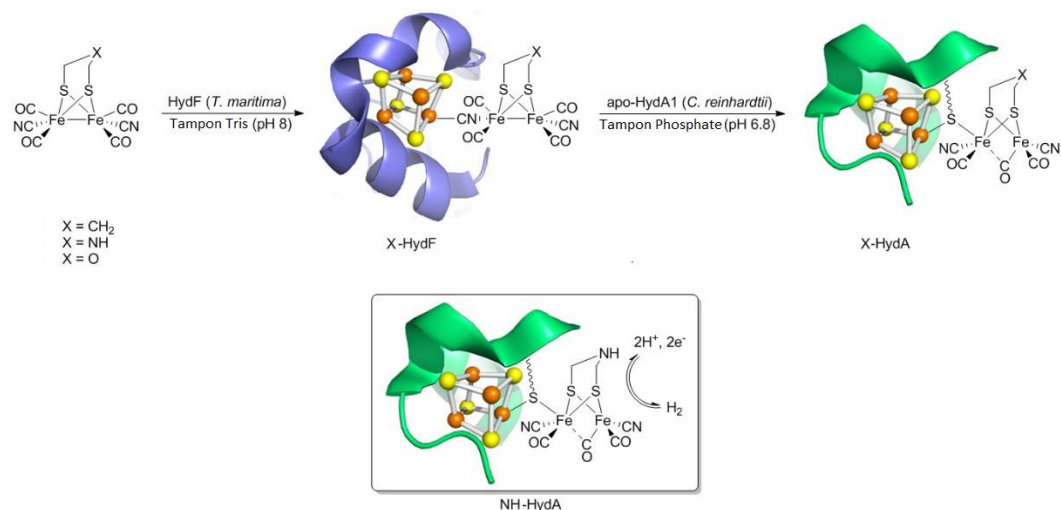


Figure 1.2 Modèles synthétiques justifiant le rôle de l'amine pontant pour le transfert de proton¹³

3 Le second atome de fer et le cluster $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ à proximité de ce dernier sont tous les deux des centres redox-actifs, facilitant l'étape de protonation de l'hydrure métallique et de dégagement d'hydrogène ou la réaction inverse d'activation de l'hydrogène moléculaire.^{14,15} Le mécanisme détaillé de la catalyse sera présenté en section II.A. La fonction du cluster $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ a été mimée par Rauchfuss et coll.,¹⁶ en incorporant un motif ferrocène à proximité d'un modèle d'hydrogénases $[\text{FeFe}]$ (Figure 1.3). Ce modèle a permis de montrer l'activation de H_2 assistée par le cluster $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ et est le seul modèle dinucléaire fer-fer connu pour catalyser l'oxydation de l'hydrogène.

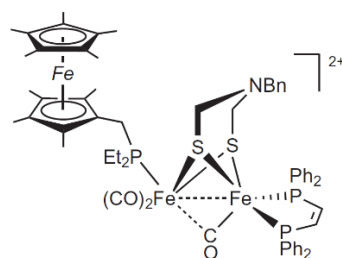


Figure 1.3 Modèle d'hydrogénases renfermant un ligand redox-actif¹⁶

Ces particularités structurales, comprenant site de coordination vacant sur le centre métallique, relais de protons et centres redox-actifs, constituent une base d'inspiration pour le développement de catalyseurs alternatifs, comme nous le décrivons dans la 16

section suivante.

B. Catalyseurs à base de métaux abondants

Dans ce chapitre, nous présenterons les familles de catalyseurs bio-inspirés de production d'hydrogène les plus importantes. Nous renvoyons les lecteurs à la revue de notre groupe publiée dans *Coord. Chem. Rev* en 2014 pour les modèles biomimétiques du site actif des hydrogénases.¹⁷

1. Des complexes bisdiphosphine de nickel

Ces catalyseurs sont constitués par un centre métallique de nickel coordonné à deux ligands diphosphine dans une géométrie plan-carré. Les deux ligands portent un ou deux groupes amino pendants. De telle manière, ces complexes sont notés respectivement $[\text{Ni}(\text{P}_2^{\text{R}}\text{N}^{\text{R}'})_2]^{2+}$ et $[\text{Ni}(\text{P}_2^{\text{R}}\text{N}_2^{\text{R}'})_2]^{2+}$ (Figure 1.4). Ce type de catalyseurs a été étudié durant les dix dernières années, notamment par le groupe de D. DuBois.¹⁸⁻²⁰

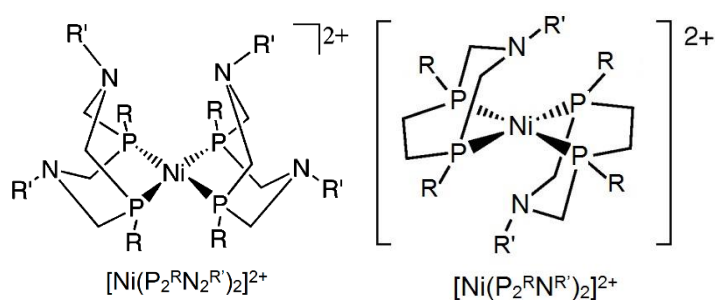


Figure 1.4 Exemples de catalyseurs de Dubois

Ces complexes sont des exemples typiques de catalyseurs bio-inspirés, à cause de la présence d'un relais de protons sous forme d'amines au voisinage du centre métallique. Cette fonction a été mise en évidence par un grand nombre d'études mécanistiques.²¹ Ces complexes sont des catalyseurs efficaces pour la production d'hydrogène, avec des fréquences de cycles (ou TOF pour turnover frequency en anglais) de 10^2 à 10^3 s^{-1} pour

les complexes $[\text{Ni}(\text{P}_2^{\text{R}}\text{N}_2^{\text{R'}})_2]^{2+}$ et des TOFs de l'ordre de 10^5 s^{-1} pour les complexes $[\text{Ni}(\text{P}_2^{\text{R}}\text{N}^{\text{R'}})_2]^{2+}$.^{21,22} Cette différence a été expliquée par l'existence d'une conformation inactive de la forme protonée du ligand diamino-diphosphine.²¹

Les complexes $[\text{Ni}(\text{P}_2^{\text{R}}\text{N}_2^{\text{R'}})_2]^{2+}$ ont été initialement conçus pour la production d'hydrogène en milieu organique ou un mélange de solvants organique et aqueux.^{18,19} Après incorporation de ligands hydrophiles, ces complexes peuvent être solubilisés dans l'eau. Le complexe $[\text{Ni}(\text{P}_2^{\text{Cy}}\text{N}_2^{\text{Arg}})_2]^{7+}$ (Cy=cyclohexane, Arg=arginine) peut à la fois catalyser l'oxydation et la production d'hydrogène dans l'eau à 75°C.²³ Son TOF est de l'ordre de 10^2 s^{-1} pour des pHs entre 0 et 1.

Le défaut principal de ces complexes vient de la surtension élevée requise pour la production d'hydrogène.²⁴ Ceci sera présenté en détail dans la *Figure 1.18*, section III.A.3. Une façon de contourner cet obstacle sera le greffage de tels complexes sur l'électrode. Dans ces conditions, et pour des raisons encore non définies dans le détail, ces complexes deviennent des catalyseurs réversibles, fonctionnant à pH acide et pouvant être intégré dans des piles à combustibles.²⁵

2. Catalyseurs à base de ligand polypyridinique

Dès 1981, Sutin et coll. ont étudié des complexes $[\text{Co}(\text{bpy})]_n$ ($n=1,2,3$; bpy=2,2'-bipyridine) au sein de systèmes photocatalytiques pour la production d'hydrogène.²⁶ Presque trente ans plus tard, C Chang et coll. ont développé des complexes à base de ligands polypyridiniques, construits autour d'atome de Mo²⁷ et de Co²⁸. Depuis, ce type de complexes a été intensivement étudié durant les dernières années.^{29,30}

Une première génération de complexe polypyridinique, $[(\text{PY}4)\text{Co}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+}$, renfermant un ligand tétradentate, a d'abord été montrée capable de catalyser la réduction d'un acide organique fort dans un mélange de solvants organique et aqueux.²⁸ Des ligands pentadentates PY5Me₂ ont à leur place permis la catalyse en milieu aqueux. Notamment, le complexe $[(\text{PY}5\text{Me}_2)\text{MoO}]^{2+}$ présente une bonne

stabilité à pH neutre, avec des TOFs de l'ordre de 10^1 s^{-1} .²⁷ Sa surtension élevée peut être largement réduit en remplaçant le groupe oxo par un groupe disulfure.³¹

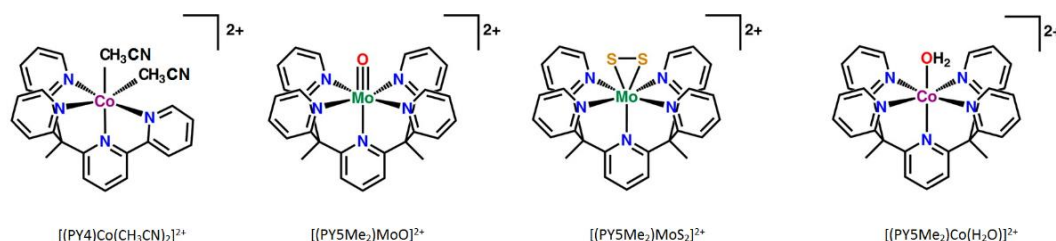


Figure 1.5 Exemples de complexes polypyridines³⁰

Les motifs bipyridine^{29,32} et phénantrolines³³ sont couramment utilisés pour construire des ligands polypyridiniques. Ces motifs ont par ailleurs la propriété d'être redox-actifs²⁹ et cela permet dans certains cas de diminuer la surtension requise pour la catalyse et réduire des protons issus d'acides plus faibles. Une autre étude s'est intéressée au remplacement de motif pyridine du ligand PY5Me₂ par un ou deux groupes redox-actif pyrazine (Figure 1.6)³⁴ Les fonctions pyrazine en position équatoriale permettent de diminuer la surtension de la catalyse alors que celle en position axiale n'a aucun effet. Cet exemple montre l'importance de la position des ligands redox-actifs pour que le transfert d'électron centré sur le ligand soit impliqué dans le cycle catalytique de la réduction de protons.

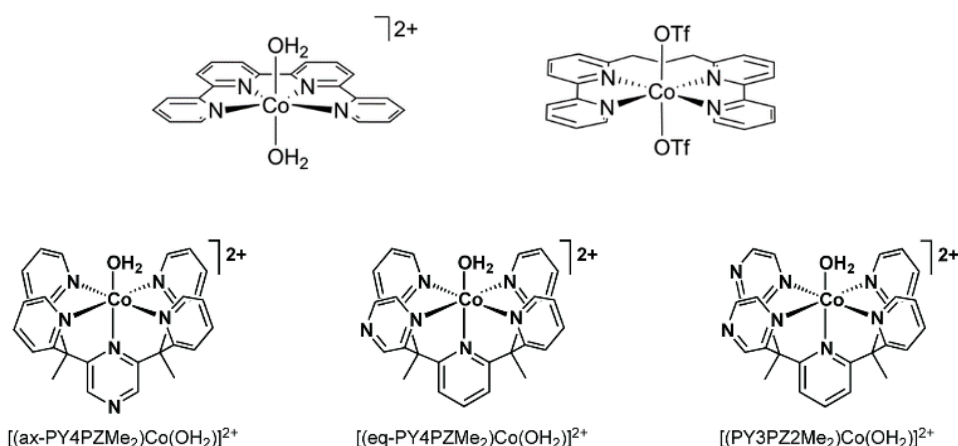


Figure 1.6 Exemples de complexes polypyridines renfermant des ligands redox-actifs^{29,34}

3. Catalyseurs à base de ligand macrocyclique

a) Un ligand tétradentate macrocyclique de type base de Schiff

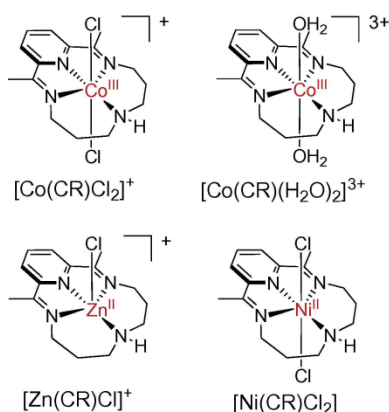


Figure 1.7 Exemple de complexes $[\text{M}(\text{CR})]^{n+}$ ³⁵

Le ligand CR (2,12-diméthyl-3,7,11,17-tétra-azabicyclo(11.3.1)-heptadeca-1(17),2,11,13,15-pentaène) est un ligand macrocyclique tétradentate comportant trois atomes azotés de type imine (1 pyridine et deux imines) et une amine secondaire, permettant de former des complexes avec des cations métalliques de nickel, cobalt, zinc, etc. Le premier pas vers ce type de complexes a été fait en 1966 par Karn et Busch, en synthétisant le complexe $[\text{Ni}(\text{CR})]^{2+}$.³⁶ Des complexes de cobalt et de nickel ont été étudiés par Tinnemans pour la réduction de CO_2 ,³⁷ par Thorp³⁸ et plus récemment par Lau³⁹ et Peters⁴⁰ pour la production électrocatalytique d'hydrogène. Ils ont été inclus dans des systèmes photocatalytiques par le groupe de Collomb.⁴¹

Ce ligand présente l'avantage d'être soluble en milieu aqueux, redox-actif, et modulable via des modifications chimiques en position para du pyridine⁴² et en ajoutant un ligand supplémentaire. Peters et coll. ont isolé $[\text{Co}(\text{CR})(\text{CH}_3\text{CN})]^+$, l'intermédiaire clé pour la réduction de proton, en réduisant chimiquement le complexe $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CR})(\text{Br})_2]\text{Br}$ en milieu organique. Des caractérisations expérimentales et des calculs **DFT** sur cet intermédiaire montrent qu'il est composé de cation Co^{II} couplé

à un ligand radical anionique $CR^{\cdot-}$.^{35,43} Ceci implique éventuellement que le ligand peut jouer un rôle dans le cycle catalytique. Des conclusions similaires sur la nature redox active du ligand CR ont été tirée de l'étude **RPE** du complexe de nickel.³⁸

b) Des complexes bisglyoximato de cobalt

Les cobaloximes sont des complexes de cobalt renfermant deux ligands équatoriaux de type glyoximato et deux ligands axiaux. Des travaux pionniers dans les années 80s par Lehn⁴⁴ et Espenson⁴⁵ ont montré la capacité de ces complexes à catalyser la production d'hydrogène en conditions photocatalytiques ou en présence de réducteurs chimiques. En 2005, la grande efficacité des cobaloximes pour la production catalytique électro-assistée d'hydrogène a été prouvée par Artero⁴⁶ et Peters⁴⁷ et la propriété de ces complexes a été étudiée en détail durant les dix dernières années.^{3,48} Ces complexes sont avantageux en particulier à cause de leur grande efficacité et de la faible surtension requise pour catalyser la production d'hydrogène par rapport aux autres catalyseurs (TOF de l'ordre de 10^4 s^{-1} à unesurtension de 300 mV, cf *Figure 1.18* pour la comparaison de l'activité des différents catalyseurs et des explications liées en section III.A.3).²⁴

Dans ces complexes (*Figure 1.8*), le centre métallique est souvent dans l'état Co^{II} ou Co^{III} . La neutralité de la molécule est assurée par des ligands axiaux neutres ou chargés. Les ligands axiaux les plus souvent utilisés sont des molécules des solvants, des ligands pyridiniques et des anions halogénées. Le rôle de ces ligands axiaux fait l'objet d'une étude détaillée en chapitre II. Les deux ligands glyoximato sont liés entre eux par des ponts d'hydrogène, qui peuvent se transformer en ponts de BF_2 par ajout de $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2$. Cette transformation résulte aussi d'un déplacement anodique de 200~300 mV du couple redox Co^{II}/Co^I . Il faut également noter que la nature du groupe substituant R du ligand équatorial a également un impact sur la catalyse.^{49,50} un groupement attracteur du type phényle peut rendre le centre cobalt plus facile à

réduire et donc diminuer la surtension requise pour la catalyse, mais en revanche la basicité et la nucléophilie du dérivé de cobalt(I) devient plus faible. La difficulté de protoner le centre cobalt diminue donc l'activité catalytique de tels complexes. De fait, la capacité du complexe $[\text{Co}(\text{dpgH})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ à catalyser la production d'hydrogène⁴⁷ a été controversée.⁵¹ Par conséquent, la modification des substituants du ligand équatorial n'est pas une bonne solution pour diminuer la surtension requise par la catalyse dans le cas des cobaloximes.

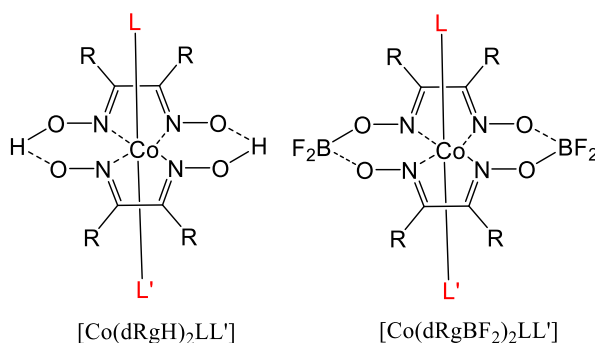


Figure 1.8 Structure générale des cobaloximes

Cependant, la faible stabilité de ces complexes limite largement leur utilisation. En milieu acide, l'hydrolyse du pont hydrogène et la décoordination des ligands équatoriaux bidentates qui en résulte entraînent la dégradation du catalyseur.⁵² Cette stabilité face à l'hydrolyse est améliorée en transformant le pont hydrogène en pont BF_2 ,⁵³ ou mieux encore, en utilisant une seconde génération de catalyseur : des complexes diimine-dioximes de cobalt.

c) Des complexes diimine-dioxime de cobalt

Les complexes diimine-dioxime de cobalt renferment un ligand tétradentate équatorial et deux ligands axiaux. Le ligand équatorial, noté $(\text{DOH})_2\text{R}$, se compose de deux fonctions de type butan-2-imine-3-oxime liées entre elles par un groupe alkyl pontant. On s'intéresse en particulier au $(\text{DOH})_2\text{pn}$, avec un groupe propyl pontant.

Ces complexes ont été synthétisés par Costa et coll. en 1969⁵⁴ en poursuivant les travaux de Friedrich sur la synthèse du ligand,⁵⁵ inspirés par la structure de la vitamine

B₁₂. En 2009, Artero et coll. ont démontré l'intérêt de tels complexes pour la production d'hydrogène.² Ces complexes sont étudiés intensivement pour la production d'hydrogène depuis les dix dernières années.^{56,57}

Le complexe adopte une configuration octaédrique avec quatre atomes azotés équatoriaux et deux ligands axiaux de type halogénés ou molécules neutres issus des solvants. En milieu non aqueux, la performance catalytique de [Co(DO)(DOH)pnBr₂] a été étudiée avec des acides de pK_as variant de 7,6 à 12,6 : la surtension de catalyse varie peu entre 220 et 290mV dans cette gamme de pKa et des TONs comparables aux cobaloximes dans des conditions similaires ont été observés.² Peters et coll. ont montré l'activité catalytique du complexe [Co(DO)(DOH)pn(H₂O)₂]²⁺ en milieu aqueux, avec une surtension de 260 mV dans un tampon phosphate à pH 2,2.⁴⁰ Cependant, une étude plus récente de notre groupe a montré que dans ces conditions, le complexe se dégrade en déposant des particules métalliques sur l'électrode.⁵⁷ Ce phénomène de dégradation avait déjà été observé pour des complexes de cobalt similaires⁵⁸ mais peut être évité si le complexe est greffé de manière covalente sur l'électrode.⁵⁹

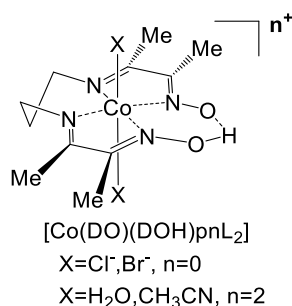


Figure 1.9 Structure des complexes diimine-dioxime de cobalt

La performance de [Co(DO)(DOH)pnBr₂] et [Co(DO)(DO)BF₂pnBr₂] en présence d'acides organiques en milieu non aqueux sera étudiée en détail dans le chapitre III.

II. Mécanisme de réduction de proton par des catalyseurs

Les premières études mécanistiques ont été menées sur la catalyse en milieu acide par des électrodes de métaux de transition.⁶⁰ Deux mécanismes sont généralement acceptés, chacun composé de deux étapes élémentaires dont la première commune (*Figure 1.10*). Un atome d'hydrogène adsorbé sur la surface métallique est généré par transfert de proton sur la surface d'électrode couplé au transfert d'un électron (étape Volmer). Ensuite, la recombinaison de deux H_{ads} (étape Tafel) ou bien la protonation de H_{ads} couplé au transfert d'un électron (étape Heyrovsky) permet de générer une molécule de H_2 , après désorption de la surface d'électrode.

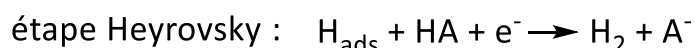


Figure 1.10 Mécanisme de production d'hydrogène catalysé par des métaux de transition⁶¹

La force de la liaison métal-H (M-H) joue un rôle essentiel sur l'activité catalytique des métaux. Une forte interaction M-H facilite la génération de H_{ads} , mais en revanche défavorise l'étape de désorption de H_2 . Ce compromis est clairement illustré par la relation entre la densité de courant catalytique et l'énergie de liaison M-H (*Figure 1.11*).⁶²

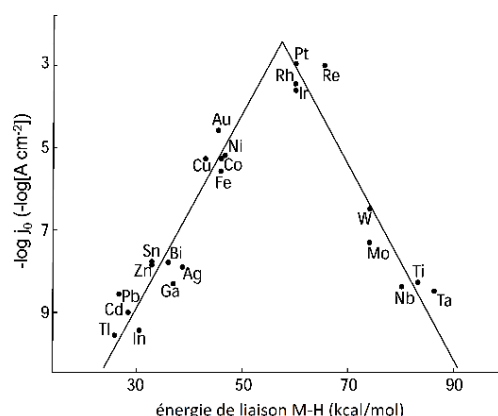


Figure 1.11 L'activité catalytique, mesurée par le courant d'échange j_0 , des métaux purs en solution acide en fonction de la force de liaison M-H⁶²

Des alliages et matériaux composites à base de métaux abondants ont été développés afin d'approcher le pic de ce « diagramme de volcan ». ⁶³ A cause de la diversité de paramètres concernés, notamment, la morphologie des surfaces de ces matériaux, l'étude mécanistique sur ces systèmes devient très compliquée et donc la conception de matériaux catalytiques efficaces n'est pas évidente. De ce fait, l'activité catalytique de ces systèmes reste toujours non comparable à celle des métaux nobles. Dans ce contexte, des catalyseurs moléculaires sont plus intéressants grâce à la grande variabilité structurale synthétiquement accessible et la relative simplicité du modèle d'étude mécanistique.

A. Hydrogénases

En tant que catalyseurs à base de métaux abondants les plus efficaces jusqu'à ce jour, les hydrogénases sont sans doute les plus étudiées. A l'aide de diverses méthodes spectroscopiques, incluant la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**IRTF**), les spectroscopies d'absorption des rayons X (**SAX**), la spectroscopie Mössbauer et notamment les spectroscopies de résonance paramagnétique électronique (**RPE**),¹⁵ des intermédiaires du cycle catalytique et des structures électroniques des hydrogénases activées ont été caractérisés.¹

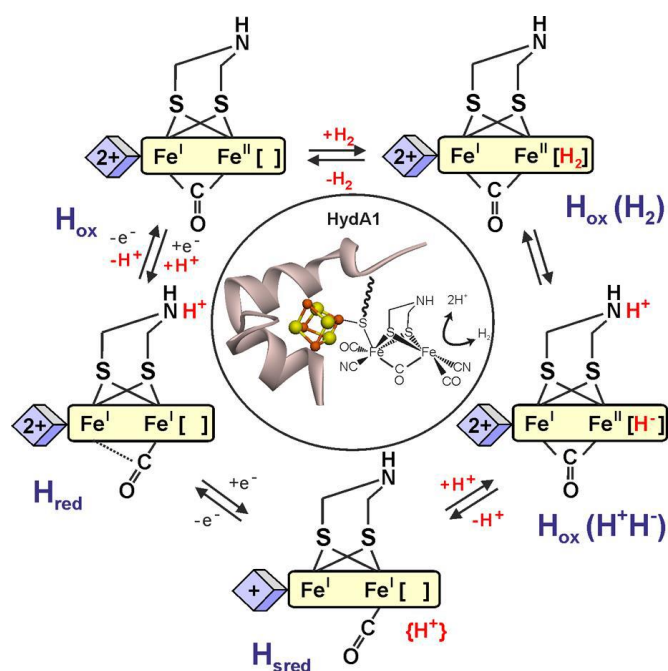


Figure 1.12 Mécanisme proposé pour la production d'hydrogène catalysée par le site actif d'une hydrogénase [FeFe]⁶⁴

Prenons l'exemple des hydrogénases [FeFe]. Comme présenté en I.A, ces hydrogénases possèdent des sites actifs dinucléaires, dont l'un des atomes de fer lié à un cluster redox-actif [4Fe-4S] et l'autre disposant un site de coordination vacant (Figure 1.1). Le cluster [4Fe-4S] a deux états redox possible : l'état oxydé [4Fe-4S]²⁺ et l'état réduit [4Fe-4S]⁺, tandis que le site dinucléaire en a trois : Fe^{II}Fe^{II}, Fe^{II}Fe^I et Fe^IFe^I. Le schéma réactionnel est présenté en Figure 1.12 :⁶⁴

Partant de l'intermédiaire H_{ox}, l'intermédiaire H_{red} est généré par un processus de type transfert de proton couplé au transfert d'électron (PCET –Proton-Coupled Electron Transfer). Ensuite, le cluster est réduit pour former H_{sred}, intermédiaire identifié par IRTF dans une expérience de spectro-électrochimie.⁶⁵ L'activité redox du cluster [4Fe-4S] et de l'atome de fer proximal facilite la génération de l'hydrure de Fe^{II}, à travers de l'étape de protonation de l'amine pontant du H_{sred}. Enfin, la combinaison de l'hydrure et le proton disponible sur l'amine génère H_{ox}(H₂), qui forme l'intermédiaire initial H_{ox} après le départ d'une molécule de H₂. Dans certaines études et dans la plupart des systèmes biomimétiques, on observe également la formation d'un hydrure pontant entre deux centres de fer, intermédiaire plus stable que H_{sred} mais beaucoup

moins réactif qu'un hydrure terminal. Des spectroscopies vibrationnelles de résonance nucléaire (ou **NRVS**, pour *Nuclear resonance vibrational spectroscopy* en anglais) sur les hydrogénases [NiFe] indiquent la forme d'hydrure pontant d'être intermédiaire,⁶⁶ supporté par des calculs **DFT**⁶⁷ et par de nombreux modèles biomimétiques, où très souvent la forme d'hydrure pontant est la seule observée.

Le mécanisme de catalyse par des hydrogénases peut aider à élucider le mécanisme catalytique des catalyseurs moléculaires, notamment, dans le contexte de ce travail, des catalyseurs de cobalt.

B. Des complexes de cobalt

La production d'hydrogène catalysée par des complexes de cobalt fait intervenir généralement la formation d'un hydrure de cobalt(III) par protonation de l'intermédiaire Co^{I} .⁴⁸ Cet hydrure, ainsi que l'hydrure de cobalt(II) résultant de sa réduction, sont tous les deux actifs pour la production d'hydrogène. Les hydrures de cobalt sont produits par des processus PCET. Dans le cas d'un mécanisme centré sur $\text{Co}^{\text{III}}\text{H}$, l'espèce catalytiquement active est produite à partir d'un centre Co^{II} , via un mécanisme de type EC (avec E, une étape de transfert d'électron et C, une étape de transfert de proton). S'il s'agit de $\text{Co}^{\text{II}}\text{H}$ en tant qu'espèce active, ce dernier est produit à partir d'un centre Co^{I} , via soit un mécanisme de type EC passant par Co^0 , soit un mécanisme de type CE passant par $\text{Co}^{\text{III}}\text{H}$. On distingue alors deux principales classes de mécanismes pour la production d'hydrogène : les mécanismes homolytiques et les mécanismes hétérolytiques (*Figure 1.13*) :²⁹

Dans un mécanisme homolytique (*Figure 1.13A*), deux hydrures de cobalt produisent une molécule de dihydrogène via une étape d'élimination réductrice. Au cours d'un mécanisme hétérolytique, la protonation d'un hydrure de cobalt conduit à la formation du complexe cobalt-dihydrogène, intermédiaire libérant une molécule de H_2 par clivage hétérolytique de la liaison chimique. Le cycle catalytique est alors constitué par

deux étapes de transferts mono-électroniques de protons et deux étapes chimiques de protonation. Partant du centre Co^{II} , selon le type d'hydrures actifs, on distingue du mécanisme de type ECCE centré sur $\text{Co}^{\text{III}}\text{H}$ (Figure 1.13B) et des mécanismes de type

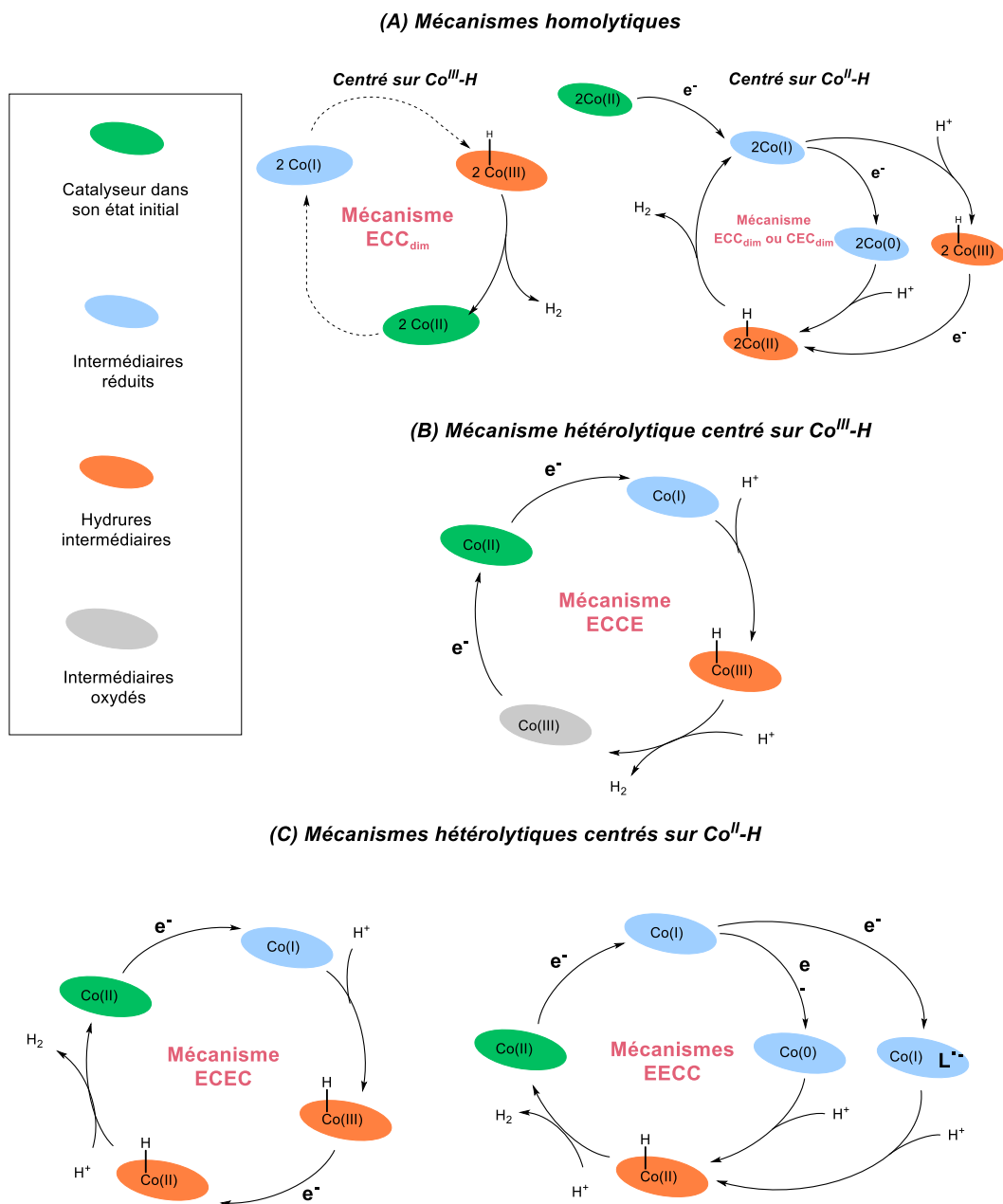


Figure 1.13 Mécanismes homolytiques et hétérolytiques proposés dans le cadre de la réduction des protons en H_2 par des complexes de cobalt²⁹

ECEC ou EECC centrés sur $\text{Co}^{\text{II}}\text{H}$ (Figure 1.13C). Il faut noter que le choix entre ces mécanismes est fortement influencé par la force de l'acide utilisé, sachant qu'un acide fort permet de protoner à la fois Co^{I} et $\text{Co}^{\text{III}}\text{H}$, favorisant un mécanisme de type ECCE ;

un acide moyen protone Co^{I} et $\text{Co}^{\text{II}}\text{H}$ mais pas $\text{Co}^{\text{III}}\text{H}$, favorisant un mécanisme de type ECEC ; et un acide faible protone uniquement Co^0 et $\text{Co}^{\text{II}}\text{H}$ donc deux étapes de transfert d'électron sont nécessaires avant des étapes de protonation.⁵³ Dans le cas du mécanisme de type EECC, l'utilisation d'un ligand redox-actif peut améliorer considérablement la performance catalytique du complexe. Le transfert d'électron centré sur le ligand génère une espèce doublement réduite donc aide à faciliter la protonation du centre Co^{I} (*Figure 1.13C Schéma de droite*). De cette manière, un choix approprié du ligand permet de catalyser la production de H_2 à un potentiel plus anodique que celui auquel Co^0 est produit.

Le mécanisme de catalyse a été étudié utilisant la théorie de la fonctionnelle de densité (ou **DFT**, pour *Density Functional Theory en anglais*), sur des cobaloximes et des complexes diimine-dioxime de cobalt.^{68,69} Pourtant, la discrimination expérimentale entre ces différents mécanismes s'avère généralement assez délicate. Notamment, deux méthodes expérimentales sont utilisées. L'une consiste à préparer ou caractériser des intermédiaires actifs via des diverses méthodes spectroscopiques, présentée en section suivante dans le cas des cobaloximes. L'autre s'appuie sur l'étude et l'analyse des phénomènes liés à l'activité catalytique par voltampérométrie cyclique. Cette méthode est au cœur de ce projet et sera détaillée en section III.

1. Cobaloximes

Dans ses premiers travaux, Schrauzer et coll. ont postulé la formation d'un intermédiaire $\text{Co}^{\text{III}}\text{H}$, appelé « hydridocobaloxime ». ⁷⁰ Ils ont suggéré que la stabilité de tel intermédiaire était fortement influencée par la nature du ligand axial en position trans de l'hydrure, et ils ont préparé un hydrure de cobalt(III) stabilisé par le groupement axial $\text{P}(\text{n-Bu})_3$ (*Figure 1.14A*), en réduisant le complexe $\text{Cl-Co}(\text{dmgH})_2\text{P}(\text{n-Bu})_3$ par un excès de NaBH_4 dans un mélange équimolaire du méthanol et de la solution aqueuse du tampon phosphate à pH 7. ⁷¹ Dans cette étude,

en absence de structure cristallographique, ils ont attribué le signal à 2240 cm^{-1} dans le spectre infrarouge à la liaison Co-H, et le signal RMN ^1H à +6 ppm dans $\text{d}_{14}\text{-n-hexane}$ au proton de l'hydrure. Cependant, cette valeur du déplacement chimique en ^1H RMN n'est pas compatible à la valeur typique négative d'un hydrure de métal de transition du type d^6 .⁷² Dans ce contexte, Artero, Field et coll. ont obtenu un signal à -5 ppm dans $\text{d}_3\text{-MeCN}$ pour un composé préparé de la même façon.⁷³ Cependant, l'absence de couplage $^{31}\text{P}\text{-}^1\text{H}$ n'est pas compatible avec une structure hydrure de ce composé. Des calculs DFT supportent la structure moléculaire initialement proposée, sans exclure cependant la possibilité d'un isomère de Co^{I} avec un pont d'hydrogène protoné (*Figure 1.14B*). De fait, la structure proposée par Schrauzer a récemment été controversée. Dans une étude à haute pression de H_2 (jusqu'à 70 atm), Norton et coll. ont mis en évidence un équilibre réversible entre un complexe bisglyoximato de cobalt(II) portant deux ligands axiaux CH_3CN et le complexe Co^{I} portant un ligand axial CH_3CN avec un pont de BF_2 protoné (*Figure 1.15*).⁷⁴ Ceci supporte la structure présentée en *Figure 1.14B* et requestionne l'attribution du signal RMN à l'hydrure. Plus récemment, Peters et coll. ont réussi à cristalliser un dimère de $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmgH})_2\text{P}(\text{n-Bu})_3]$ (*Figure 1.14C*). Ils ont mis en évidence l'équilibre entre le monomère, le dimère et le trimère, et ont montré que le signal RMN ^1H à -5,06 ppm provenait du trimère.⁷⁵ Ces résultats ont postulé la possibilité d'avoir des atomes d'hydrogène actifs portés par des ligands, mais n'ont pas exclu la génération d'hydrure par tautomérisation et puis la production d'hydrogène par protonation d'hydrure.

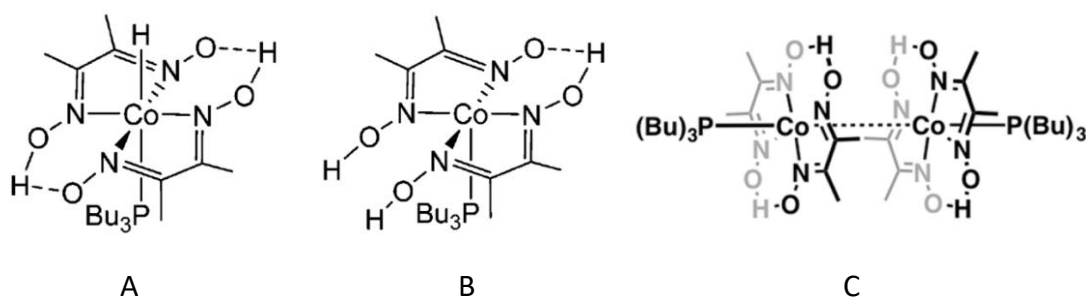


Figure 1.14 Evolution de la structure caractérisée des « hydridocobaloximes »^{71,73-75}

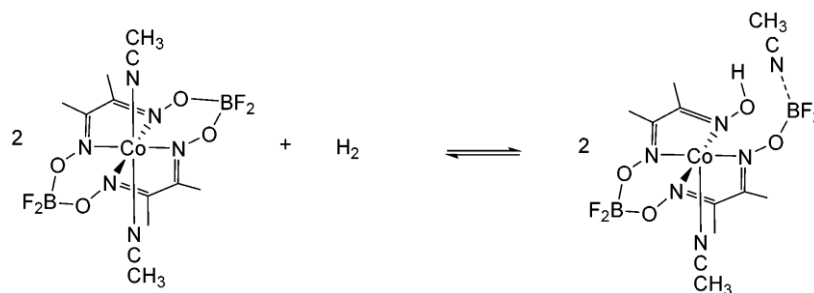


Figure 1.15 Produit de la réaction entre un cobaloxime et une molécule de dihydrogène⁷⁴

Malgré l'échec de préparation ou de caractérisation d'intermédiaires hydrures de cobalt, la formation d'hydrures est toujours considérée comme étape clé pour catalyser la production d'hydrogène, notamment à cause de la formation des hydrures dans le cas de catalyse par des métaux de transition, par des hydrogénases et par d'autres catalyseurs à base de métaux abondants.⁷⁶ Dans ce contexte, des débats persistent, entre le chemin homolytique et hétérolytique, et le choix de l'hydrure catalytiquement actif entre $\text{Co}^{\text{III}}\text{H}$ et $\text{Co}^{\text{II}}\text{H}$. Dans le cas de la catalyse par $[\text{Co}(\text{dmgBF}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ en présence de $\text{TsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Peters et coll. ont observé un couple redox quasi-réversible à un potentiel environ 500 mV plus cathodique que le potentiel de la vague catalytique.⁴⁹ Comparé au potentiel redox du couple $[\text{MeCo}^{\text{III}}(\text{dmgBF}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]/[\text{MeCo}^{\text{II}}(\text{dmgBF}_2)_2(\text{H}_2\text{O})]^-$ décrit par Espenson et coll.,⁷⁷ Peters et coll. ont attribué le couple redox observé au couple $\text{Co}^{\text{III}}\text{H}/\text{Co}^{\text{II}}\text{H}$. De telle manière, ils ont exclu la formation de $\text{Co}^{\text{II}}\text{H}$ dans le cycle catalytique des complexes cobaloximes. Ensuite, des calculs thermodynamiques par Peters⁴⁹ et Gray⁷⁸ ont permis de conclure sur le mécanisme homolytique favorisé par rapport au mécanisme hétérolytique. Dans une autres étude, Artero et coll. ont également favorisé $\text{Co}^{\text{III}}\text{H}$ comme intermédiaire actif, mais ses simulations des voltammogrammes était en faveur de la protonation hétérolytique de l'hydrure.⁵³ Les travaux par le groupe d'Eisenberg sur ses systèmes photocatalytiques ont supporté le mécanisme hétérolytique mais centré sur $\text{Co}^{\text{II}}\text{H}$.⁷⁹ Des calculs **DFT** par Hammes-Schiffer⁶⁸ et Muckerman⁸⁰ ont montré que pour la catalyse par $[\text{Co}(\text{dmgBF}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, $\text{Co}^{\text{III}}\text{H}$ était plus facile à réduire que Co^{II} , donc

l'évènement attribué par Peters au couple $\text{Co}^{\text{III}}\text{H}/\text{Co}^{\text{II}}\text{H}$ correspondrait plus probablement au couple $\text{Co}^{\text{II}}\text{H}/\text{Co}^{\text{I}}\text{H}$. Ces auteurs ont conclu sur la compétition entre un mécanisme hétérolytique centré sur $\text{Co}^{\text{II}}\text{H}$ et des mécanismes homolytiques en fonction de la force et la concentration d'acide utilisé. Plus récemment, une étude par Dempsey et coll. en analysant des voltammogrammes a supporté le mécanisme hétérolytique centré sur $\text{Co}^{\text{II}}\text{H}$ et des paramètres cinétiques des différentes étapes ont été calculées.⁸¹ Notons qu'à ce jour, aucune étude ne permet d'exclure la possibilité d'un mécanisme homolytique, ni l'implication de $\text{Co}^{\text{III}}\text{H}$ comme seul intermédiaire.

2. Des complexes diimine-dioxime de cobalt

Des calculs **DFT** ont été menés par Artero, Field et coll. pour élucider le chemin réactionnel possible pour la réaction de catalyse par $\text{Co}^{\text{III}}\text{LCl}_2$ ($\text{L}=(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}^-$).⁸² Les potentiels redox calculés sont en accord avec leurs valeurs expérimentales.⁵⁶ Selon ces calculs, les énergies de dissociation des ligands chlorures sont positives à l'état Co^{III} , mais négatives à l'état Co^{II} et Co^{I} , et les réactions de recombinaison de $\text{Co}^{\text{II}}\text{L}$ et $\text{Co}^{\text{I}}\text{L}$ avec un premier ligand axial MeCN sont thermodynamiquement favorables. Dans le cycle catalytique proposé en *Figure 1.16*, le complexe $\text{Co}^{\text{II}}\text{L}(\text{MeCN})$ est considéré

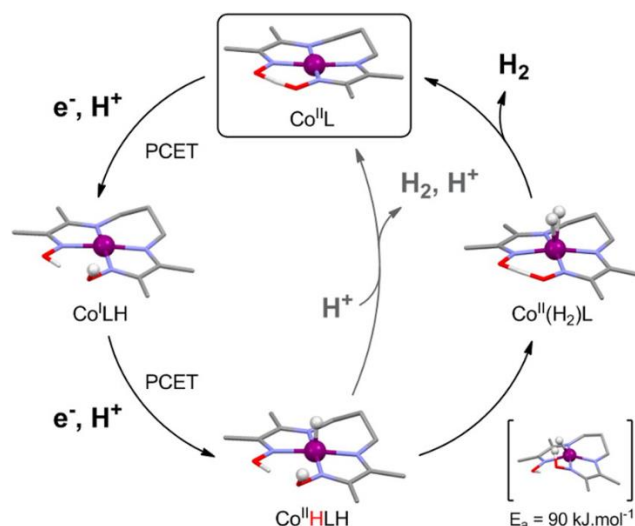


Figure 1.16 Mécanisme proposé à base des calculs DFT pour la production d'hydrogène catalysée par des complexes diimine-dioxime de cobalt ($\text{L}=(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}^-$)⁵⁶

comme le point de départ du cycle catalytique. Tous ces intermédiaires possèdent un

ligand axial MeCN, non présenté dans toute la suite pour des raisons de simplicité. A travers une étape de transfert mono-électronique couplé à la protonation du pont oxime du ligand L, $\text{Co}^{\text{II}}\text{L}$ est transformé en $\text{Co}^{\text{I}}\text{LH}$ ($\text{LH}=(\text{DOH})_2\text{pn}$). Le potentiel du couple $\text{Co}^{\text{II}}\text{L}/\text{Co}^{\text{I}}\text{LH}$ calculé dépend de la force de l'acide employé. Dans le cas d'un acide de $\text{pK}_a \sim 5$ dans l'acétonitrile, ce potentiel est plus anodique que celui du couple $\text{Co}^{\text{II}}\text{L}/\text{Co}^{\text{I}}\text{L}$, en accord avec des calculs par Hammes-Schiffer et coll.⁶⁹ Ensuite, un second processus PCET conduit à la formation de $\text{Co}^{\text{II}}\text{HLH}$, l'espèce catalytiquement active. Le potentiel du couple $\text{Co}^{\text{I}}\text{LH}/\text{Co}^{\text{II}}\text{HLH}$ calculé est encore plus anodique que celui du couple $\text{Co}^{\text{II}}\text{L}/\text{Co}^{\text{I}}\text{LH}$, ce qui valide le choix du mécanisme centré sur $\text{Co}^{\text{II}}\text{H}$. Enfin, l'intermédiaire $\text{Co}^{\text{II}}\text{HLH}$ est protoné pour former un complexe $\text{Co}^{\text{II}}\text{H}_2\text{L}$ (ou bien $\text{Co}^{\text{II}}\text{H}_2\text{LH}$), qui retourne au point de départ du cycle après libération d'une molécule de H_2 (et éventuellement une étape de déprotonation). La source de proton peut être l'acide en solution ou bien la fonction oximato, et cette dernière conduit à une protonation intramoléculaire pour laquelle un état de transition a pu être trouvé, mimant le mécanisme catalytique des hydrogénases. Des calculs ont donné une énergie d'activation de $90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour cette étape de protonation intramoléculaire, en accord avec des études similaires sur un catalyseur molybdène-oxo à base de ligand polypyridinique,⁸³ et un catalyseur tungstène-oxo renfermant des ligands dithiolène.⁸⁴

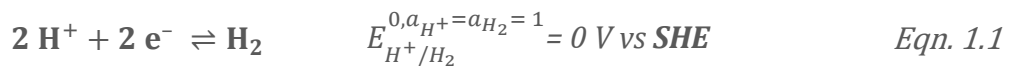
L'étude expérimentale de ce type de catalyseurs est nécessaire pour valider ces modèles théoriques, et puis dans l'objectif de « benchmarking » de ces catalyseurs. La section suivante sera dédiée à une présentation détaillée de la méthodologie de ces études.

III. Etude du mécanisme catalytique par voltampérométrie cyclique

A. Quelques notions de base en électrochimie

1. Potentiel d'oxydoréduction standard

Les potentiels électrochimiques sont exprimés par rapport à une référence absolue, définie comme le potentiel de l'électrode standard à hydrogène (**SHE** - *Standard hydrogen electrode*). Par définition, $E_{H^+/H_2}^{0,SHE} = 0$ V à toute température (Eqn.1.1).



Cependant, la réalisation d'une telle électrode n'est pas possible, car les coefficients d'activité du proton et de dihydrogène ne sont pas connus. Une solution alternative consiste à la réalisation d'une électrode normale à hydrogène (**NHE** - *Normal hydrogen electrode*), construite par une électrode de platine dans une solution avec une pression partielle P_{H_2} égale à 1 bar une concentration en H^+ égale à 1 M ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$). Le potentiel de l'électrode NHE à 25°C peut approximativement être considéré égal à 0 V vs SHE ($\gamma_{H^+} = \gamma_{H_2} = 1$) :

$$E_{H^+/H_2}^{0,NHE} = E_{H^+/H_2}^{0, c_{H^+}=1 M, P_{H_2}=1 \text{ bar}} \approx 0 \text{ V vs SHE à } 25^\circ\text{C} \quad \text{Eqn. 1.2}$$

Etant donné un solvant, une source de protons HA avec son pK_a lié au solvant, le potentiel thermodynamique du couple H^+/H_2 peut être calculé à l'aide de l'équation de Nernst :

$$E_{HA/H_2}^0 = E_{H^+/H_2}^{0,SHE} - 2,303 \frac{RT}{F} \cdot pK_a \quad \text{Eqn. 1.3}^{85}$$

où R est la constante des gaz parfaits, T est la température absolue et F est la constante de Faraday. La connaissance de ce potentiel est indispensable pour le calcul

de surtension, donc l'évaluation de la performance d'un catalyseur.

2. Surtension η

Par définition, la surtension est la différence entre le potentiel thermodynamique d'une réaction d'oxydoréduction et le potentiel auquel l'oxydoréduction est expérimentalement observée. Cette différence peut avoir plusieurs origines, telles que le transport de masse (surtension de diffusion), le transfert d'électrons (surtension d'activation) ou encore la résistance de la cellule (surtension de chute ohmique). Dans ce manuscrit, le terme « surtension » désigne uniquement la surtension d'activation. Dans le cas d'une réduction, il est défini par la formule suivante :

$$\eta = E_{HA/H_2}^0 - E_{cat} \quad \text{Eqn. 1.4}$$

où E_{cat} désigne le potentiel auquel la catalyse a lieu.

Cependant, la catalyse peut avoir lieu dans une large gamme de potentiel, donc la surtension n'est pas une valeur fixée. Il est lié à la cinétique électrochimique, représentée par la densité de courant i . Généralement, plus la surtension est élevée, plus la densité de courant est importante. En revanche, la surtension représente un écart à l'équilibre thermodynamique, impliquant une perte énergétique à chaque étape de conversion. C'est alors un paramètre essentiel pour évaluer la performance d'un catalyseur. Dans la littérature, la méthode de détermination de la surtension est souvent très confuse et pose beaucoup de problèmes lors de la comparaison des différents catalyseurs. En effet, par souci de simplicité, il est tentant de sélectionner une valeur de E_{cat} pour décrire le potentiel de catalyse. Dans ce contexte, les divers auteurs utilisent :

1. $E_{cat} = E_{redox}^0$, le potentiel redox du catalyseur en absence de substrat
2. $E_{cat} = E_{onset}$, le potentiel d'amorçage de la vague catalytique (*onset potential*)
3. $E_{cat} = E_p$, le potentiel de pic de la vague catalytique

4. $E_{\text{cat}} = E_{\text{cat}/2}$, le potentiel de demi-vague de la vague catalytique

Parmi ces considérations, E_{redox}^0 n'est pas directement lié à la cinétique électrochimique, donc il est difficile de dire à quelle vitesse la réaction de catalyse se déroule. E_{onset} nous indique la surtension la plus basse pour la catalyse, mais sa détermination dépend de l'expérimentateur et souvent nécessite des vérifications par des techniques plus compliquées, telle que l'électrolyse à potentiel fixe couplé à la chromatographie en phase gazeuse. E_p représente l'activité catalytique maximale mais dépend beaucoup de la concentration de substrat et l'échelle du temps de mesure. Enfin, $E_{\text{cat}/2}$ est le plus facile à mesurer de manière reproductible. Il varie peu en fonction de la condition d'acquisition et donc est peut-être le paramètre le plus fiable pour la comparaison de différents catalyseurs. Un exemple de cette méthode de détermination est présenté en Figure 1.17.⁸⁶ En présence d'un large excès d'acide, un voltammogramme avec un plateau de courant catalytique est obtenu (pour une explication détaillée, cf partie III.B). $E_{\text{cat}/2}$ correspond à la moitié du courant de plateau.

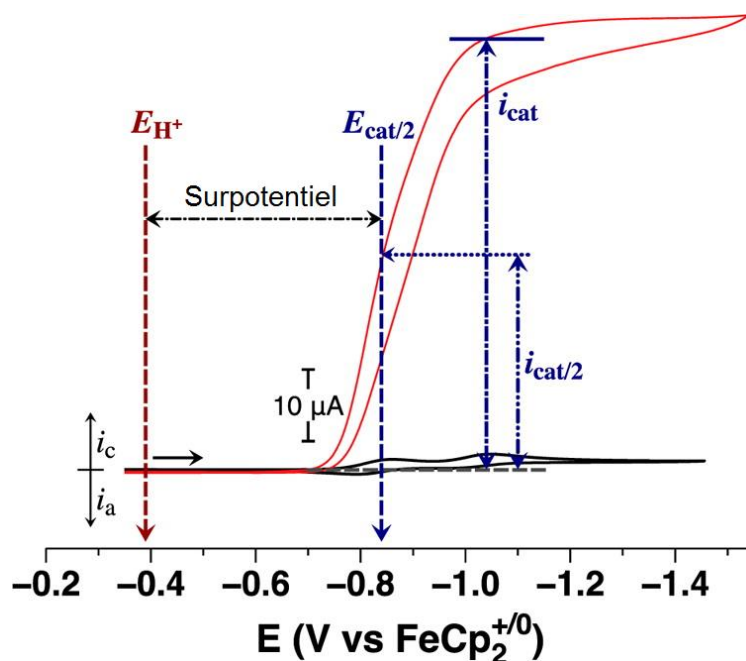


Figure 1.17 La détermination de surtension à l'aide de $E_{\text{cat}/2}$ dans le cas de la catalyse par $[\text{Ni}(\text{P}^{\text{Ph}}_2\text{N}^{\text{Ph}}_2)_2(\text{BF}_4)_2]$ en absence (courbe bleu) et en présence d'acide (courbe rouge)⁸⁶

Un bon catalyseur demande non seulement une surtension faible, mais aussi une activité catalytique élevée. Ces deux paramètres sont rassemblés dans un schéma, applé « courbe de Tafel catalytique », présentée en section suivante.

3. TOF et courbe de Tafel catalytique

L'activité catalytique d'un complexe est décrite par sa fréquence de cycle catalytique (ou **TOF** pour *turnover frequency* en anglais). Clairement évoqué par sa définition, le TOF est un paramètre cinétique qui dépend de la surtension appliquée au système. Une stratégie d'évaluation de TOF_{max} a été établie par Savéant et coll,⁸⁷ soit par des expériences d'électrolyse à potentiel contrôlé, soit en analysant des voltammogrammes cycliques via la mesure de courant de plateau catalytique ou bien, par la méthode d'analyse de pied de vague (**FOWA**, pour *foot-of-wave analysis en anglais*).

Par rapport à l'évaluation de TOF_{max} par électrolyse au potentiel contrôlé, l'exploration des voltammogrammes cycliques présente de nombreux avantages :⁸⁷

- La voltampérométrie cyclique fait intervenir une très petite fraction de substrat et catalyseur par acquisition, donc c'est une méthode non destructive par rapport à l'électrolyse.
- L'électrolyse est limitée par le transfert de masse mais aussi les phénomènes de chute ohmique et donc dépend de l'architecture de la cellule électrochimique et la géométrie des électrodes. A cause de la diversité de cellules et électrodes employées, il est alors très difficile de faire la comparaison entre les différents catalyseurs.
- La voltampérométrie cyclique mesure des TOF_{max} initiaux, alors que l'électrolyse mesure plutôt un TOF_{max} moyen incluant le phénomène de dégradation des catalyseurs.

Il faut noter que ces méthodes de détermination des TOF ne prend en considération que les molécules présentes dans la couche de diffusion. La relation suivante entre TOF et surtension a été établie par Artero et Savéant dans le cas de la production d'hydrogène :²⁴

$$TOF = \frac{TOF_{max}}{1 + \exp \left[\frac{F}{RT} (E_{HA/H_2}^0 - E_{cat/2}) \right] \cdot \exp \left(-\frac{F}{RT} \cdot \eta \right)} \quad Eqn. 1.5$$

La détermination de TOF_{max} ainsi que $E_{cat/2}$ nécessite la connaissance du mécanisme catalytique, dont la méthodologie est présentée en section III.B.

L'activité catalytique des différents catalyseurs moléculaires pour la production d'hydrogène est alors comparée en traçant log TOF en fonction de η (Figure 1.18). Le catalyseur le plus performant est celui possédant un grand TOF à faible surtension, donc se trouve en haut à gauche de la figure. Ceci justifie le choix des cobaloximes et leur analogues diimine-dioxime de cobalt, pour leurs études mécanistiques dans ce projet.

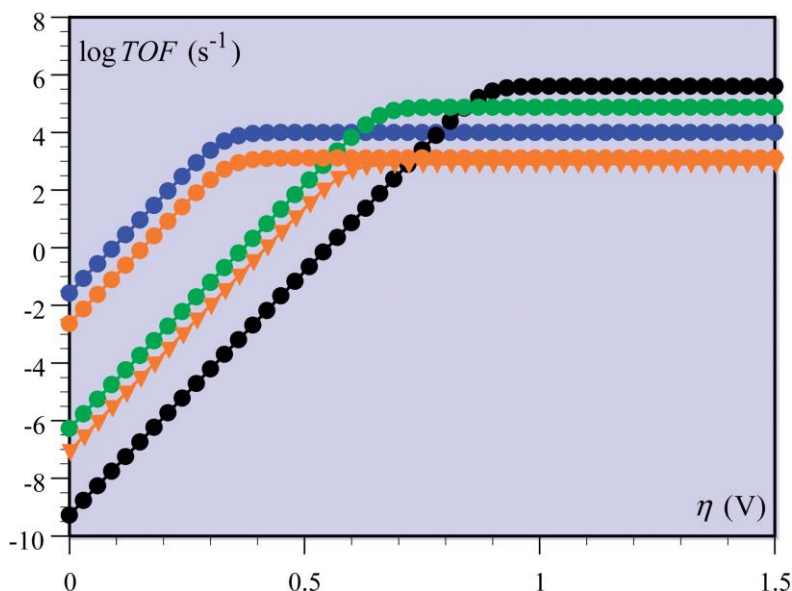


Figure 1.18 Courbes de Tafel catalytiques pour différents catalyseurs de production d'hydrogène. Dans l'ordre sont présenté le catalyseur, le solvant et l'acide dans chacun des cas :²⁴ Noir: $Fe^{II}TPP$ (TPP =tétraphénylporphyrine), DMF, et Et_3NH^+ .⁸⁸ Bleu: $Co^{II}(dmgh)_2Py$ (Py = pyridine), DMF, et Et_3NH^+ .⁴⁶ Vert: $[Ni(P_2^{Ph}N^{Ph})_2]^{2+}$, MeCN, et $DMFH^+$.²² Orange: $[Ni^{II}(P_2^{Ph}N_2C_6H_4X)_2]^{2+}$ et MeCN, $X=CH_2P(O)(OEt)_2$, $DMFH^+$ (points),²¹ $X=H$ et $TfOH$ (triangles).⁸⁹

En section suivante, le principe de l'étude du mécanisme catalytique par voltampérométrie cyclique sera présenté en détail.

B. Etude de l'électrocatalyse en solution par voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est un outil puissant pour l'étude des catalyseurs moléculaires. Elle s'intéresse à la compétition entre des processus électrochimiques et la diffusion. Des réactions chimiques couplées aux processus électrochimiques peuvent changer l'allure des voltammogrammes, donc l'étude des voltammogrammes peut révéler l'aspect cinétique des réactions chimiques et électrochimiques. Cette section est dédiée à expliquer des voltammogrammes, notamment dans le contexte des réactions catalytiques par des complexes moléculaires de cobalt pour la production d'hydrogène.

1. Réaction d'oxydoréduction monoélectronique

a) Transfert d'électron rapide

La *Figure 1.19* montre un voltammogramme cyclique typique, pour une réaction d'oxydoréduction mono-électronique réversible entre l'espèce oxydée P et l'espèce réduite Q, toutes les deux en solution. L'espèce P est progressivement réduite en l'espèce Q durant le balayage direct (de A à D) et puis cette dernière est réoxydée durant le balayage inverse (de D à G). Pour un processus de transfert d'électron rapide, c'est-à-dire que la cinétique de transfert d'électron est beaucoup plus rapide devant la cinétique de transfert de matière par diffusion, le système est dit nernstien. Dans de tel système, les concentrations des espèces sur la surface de l'électrode obéissent à l'équation de Nernst :

$$E = E_{P/Q}^0 + \frac{RT}{\mathcal{F}} \cdot \ln \frac{[P]_{x=0}}{[Q]_{x=0}} \quad \text{Eqn.1.6}$$

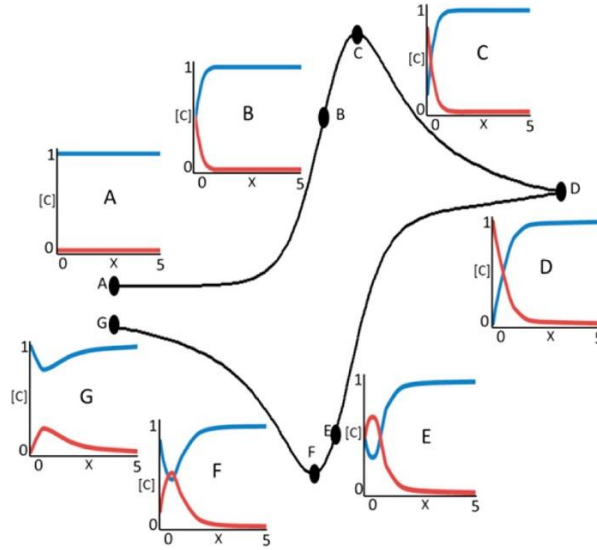


Figure 1.19 Distribution des espèces à proximité de l'électrode durant une réaction d'oxydoréduction réversible en solution : la concentration de l'espèce oxydée (bleu) et de l'espèce réduite (rouge) en fonction de la distance de l'électrode aux divers points⁹⁰

Le courant nernstien mesuré est égal à la quantité de charges transférées par unité du temps. Compte tenu des lois de Fick décrivant le phénomène de diffusion, le courant i peut être exprimé par l'expression suivante :

$$i = -\mathcal{F}SD \left(\frac{\partial [P]}{\partial x} \right)_{x=0} = \mathcal{F}SD \left(\frac{\partial [Q]}{\partial x} \right)_{x=0} \quad \text{Eqn. 1.7}$$

où S est l'aire de la surface de l'électrode, D est le coefficient de diffusion des espèces en solution.

Lors du balayage direct, un potentiel E plus négatif peut créer un gradient de concentration plus grand, résultant d'un courant plus fort. C'est ce qui est décrit par le segment AC de la Figure 1.19. Au point C, l'espèce P devient totalement réduite sur l'électrode, créant le gradient maximal de concentration. Le segment CD est dans un régime où la cinétique de la réduction de P est contrôlée par la diffusion. La concentration de P dans la couche de diffusion chute alors que la concentration de P sur l'électrode reste nulle. Ceci explique la forme du pic et la diminution de courant au

potentiel plus négatif. Lors du début du balayage inverse, le potentiel est toujours suffisamment négatif pour que P soit réduit. La contribution de l'oxydation de Q résulte d'un courant anodique de plus en plus fort. Contrairement à l'espèce oxydée P, abondante en solution, Q n'est disponible qu'en couche de diffusion. Cette différence explique la différence de diagrammes de concentration en fonction de la distance à l'électrode, et aussi la forme asymétrique du voltammogramme. Il faut noter qu'aux points B et E, la concentration de P sur l'électrode est égale à celle de Q. D'après l'équation de Nernst, le potentiel correspondant est égal à $E_{P/Q}^0$. Expérimentalement, $E_{P/Q}^0$ est mesuré en prenant la moyenne de E_{pc} (potentiel du pic cathodique) et E_{pa} (potentiel du pic anodique), définis dans la Figure 1.20.

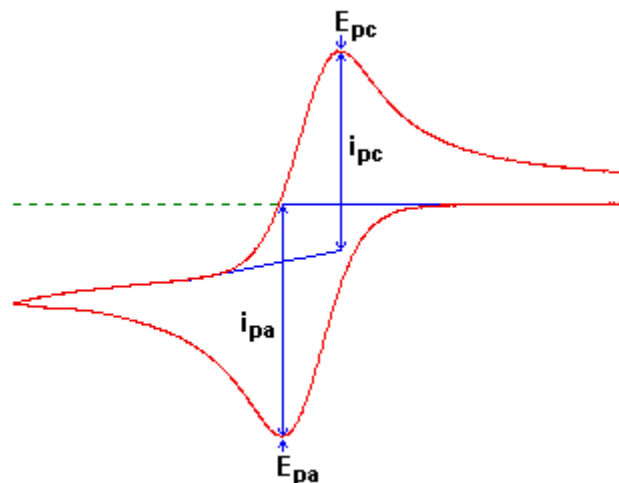


Figure 1.20 Définition de potentiel de pic cathodique E_{pc} , potentiel de pic anodique E_{pa} , courant de pic cathodique i_{pc} et courant de pic anodique i_{pa} sur un voltammogramme typique

La cinétique de transfert d'électron contrôle l'écart de potentiel entre le pic cathodique et le pic anodique, la largeur des pics, ainsi que le courant du pic. Pour une réaction d'oxydoréduction mono-électronique où le transfert d'électron est rapide :

$$E_{pa} - E_{pc} = 2,22 \frac{RT}{\mathcal{F}} \quad \text{Eqn. 1.8}$$

$$i_{pa} = -i_{pc} = 0,446FS C_P^0 \sqrt{D} \sqrt{\frac{Fv}{RT}} \quad \text{Eqn. 1.9}$$

où C_P^0 désigne la concentration initiale de P en solution et v est la vitesse de balayage. D'après *Eqn.1.8*, l'écart de potentiel entre ces deux pics est égal à 57 mV à 25°C dans le cas d'un transfert rapide. Dans le cas de transfert lent, la valeur de cet écart est plus grande. Ceci sera expliqué en section suivante.

b) Transfert lent



La validation de l'équation de Nernst est soumise à l'atteinte d'équilibre de la réaction d'oxydoréduction. Si la cinétique de cette réaction doit être prise en considération, la relation suivante est obéie :

$$\frac{i}{FS} = -k_f(E)[P]_{x=0} + k_b(E)[Q]_{x=0} \quad \text{Eqn.1.11}$$

où $k_f(E)$ et $k_b(E)$ sont des paramètres cinétiques de la réaction de transfert réversible d'électron. La dépendance de ces paramètres en fonction du potentiel est décrite par la loi de Butler-Volmer.^{91,92} Cette loi considère que la force motrice de la réaction est divisée en deux parties : une fraction α favorise le sens direct de la réaction et l'autre fraction $(1- \alpha)$ favorise la réaction inverse, où α est appelé coefficient de transfert. Cette loi est décrite par les relations suivantes :

$$k_f(E) = k_S \exp\left[-\frac{\alpha F}{RT} (E - E_{P/Q}^0)\right] \quad \text{Eqn. 1.12a}$$

$$k_b(E) = k_S \exp\left[\frac{(1 - \alpha) F}{RT} (E - E_{P/Q}^0)\right] \quad \text{Eqn.1.12b}$$

où $k_S = k_f(E_{P/Q}^0) = k_b(E_{P/Q}^0)$ est appelé la constante cinétique standard de la réaction.

En voltampérométrie cyclique, l'influence des paramètres cinétiques sur la forme des voltammogrammes est décrite en *Figure 1.21*, en définissant des paramètres sans dimension comme suit :⁹³

$$\Lambda_S = k_S \sqrt{\frac{RT}{\mathcal{F}vD}} \quad \text{Eqn.1.13a}$$

$$\Psi = -\frac{i}{\mathcal{F}SC_P^0 \sqrt{D} \sqrt{\frac{\mathcal{F}v}{RT}}} \quad \text{Eqn. 1.13b}$$

$$\xi = -\frac{\mathcal{F}}{RT} (E - E_{P/Q}^0) \quad \text{Eqn.1.13c}$$

Le cas de transfert rapide se traduit par $\log \Lambda_S \rightarrow \infty$. Quand Λ_S diminue, le courant de pic diminue et les vagues d'oxydation et de réduction deviennent plus étroites et plus distantes entre eux. Dans le cas de l'approximation de Butler-Volmer, les courants et potentiels de pic peuvent être calculés par les formules suivantes :

$$E_{pc} = E_{P/Q}^0 - 0,78 \frac{RT}{\alpha \mathcal{F}} + \frac{RT}{\alpha \mathcal{F}} \ln(k_S \sqrt{\frac{RT}{\alpha \mathcal{F} v D}}) \quad \text{Eqn. 1.14a}$$

$$E_{pa} = E_{P/Q}^0 + 0,78 \frac{RT}{\alpha \mathcal{F}} - \frac{RT}{(1-\alpha)\mathcal{F}} \ln(k_S \sqrt{\frac{RT}{(1-\alpha)\mathcal{F} v D}}) \quad \text{Eqn. 1.14b}$$

$$i_{pa} = -i_{pc} = 0,496 \mathcal{F} S C_P^0 \sqrt{D} \sqrt{\frac{\alpha \mathcal{F} v}{RT}} \quad \text{Eqn. 1.15}$$

Ces formules permettent de déterminer α et k_S dans le cas où une évolution des potentiels de pic en fonction de la vitesse de balayage est observée expérimentalement.

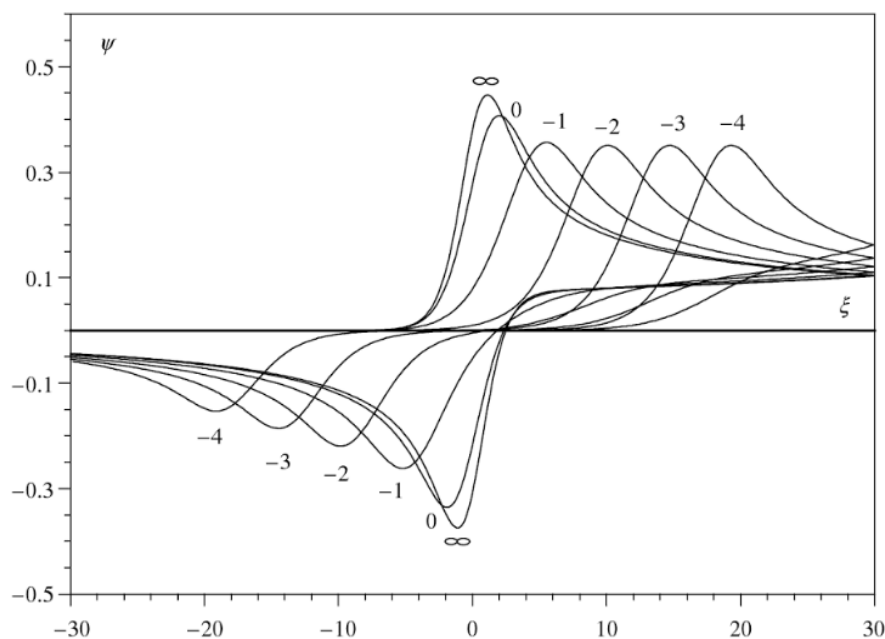


Figure 1.21 Influence des constantes cinétiques liées au transfert d'électron (le nombre sur chaque voltammogramme correspond à la valeur de $\log \Lambda_s$) sur la forme des voltammogramme, $\alpha=0,5$ ⁹³

2. Transfert d'électron couplé à une réaction chimique

Le transfert d'électron est souvent accompagné d'une réaction chimique, autrement dit, de la formation ou rupture de liaison chimique. Dans le contexte de cette étude, cette réaction chimique sera une réaction de transfert de proton et on parlera de processus couplé de transfert de proton et d'électron (ou PCET pour proton-coupled electron transfer). Pour effectuer un processus PCET, deux types de mécanismes sont envisagés : un mécanisme séquentiel où les transferts d'électron et de proton sont effectués dans des étapes élémentaires distinctes et un mécanisme concerté où les transferts d'électron et de proton sont effectués dans la même étape élémentaire. A cause de la complexité de l'étude du mécanisme concerté par voltampérométrie cyclique, seul le mécanisme séquentiel est décrit dans la suite.

Le mécanisme séquentiel est constitué d'une étape de transfert d'électron (E) et d'une réaction chimique (C). Suivant l'ordre de ces deux étapes, on distingue d'un mécanisme EC et d'un mécanisme CE. Quel que soit le mécanisme suivi, la réaction

chimique a un impact sur la forme des voltammogrammes. Pour un couple redox A/B, si la forme réduite B est en équilibre avec C (Mécanisme EC, *Figure 1.22*), la réduction de A est alors d'autant plus facile que la transformation de B en C est rapide.

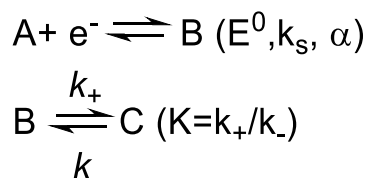


Figure 1.22 Schéma réactionnel d'un mécanisme EC

En faisant l'hypothèse de transfert d'électron rapide, la forme des voltammogrammes dépend des paramètres cinétiques de la réaction chimique et du phénomène de diffusion. Deux paramètres sans dimension gouvernent le diagramme des zones (Figure 1.23) des voltammogrammes : K (Figure 1.22), la constante d'équilibre de la réaction chimique et λ (Eqn. 1.16), paramètre mesurant la compétition entre la cinétique de la réaction chimique et la diffusion.

$$\lambda = \frac{RT}{\mathcal{F}} \frac{k_+ + k_-}{v} = \frac{RT}{\mathcal{F}} \frac{k}{v} \quad \text{Eqn. 1.16}$$

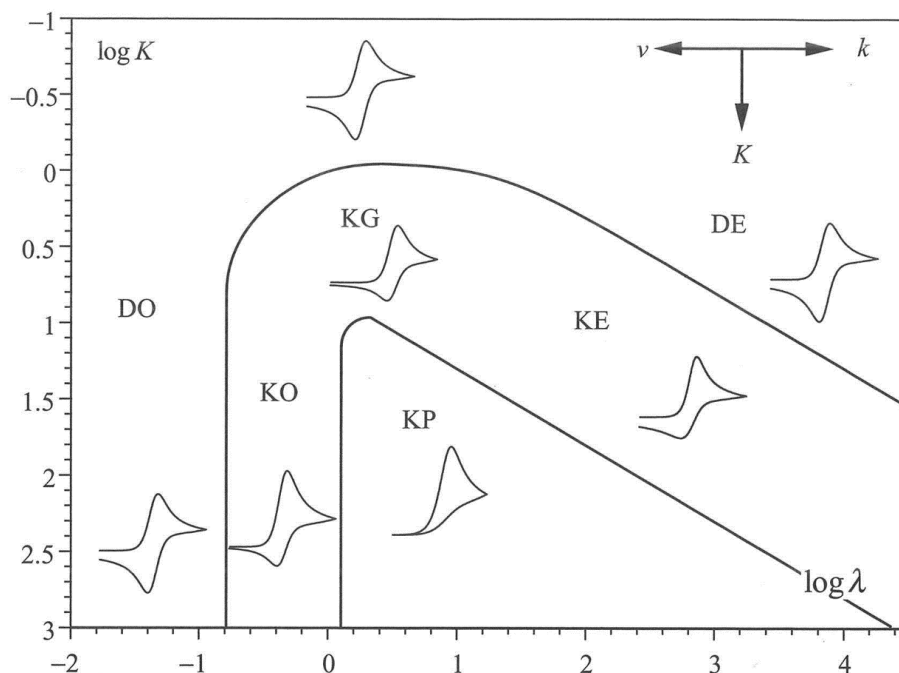


Figure 1.23 Diagramme de zone des voltammogrammes pour une réaction de type EC, où l'étape de réaction chimique est cinétiquement limitant⁹⁴

Pour des petites valeurs de K et λ , la quantité de C produite durant l'acquisition est négligeable, donc seule la vague d'oxydoréduction du couple A/B est observée (*Figure 1.23*, zone DO). Pour une valeur de K suffisamment importante (supérieur à 1), le voltammogramme perd progressivement sa réversibilité, en passant de la zone DO à la zone KP lorsque la valeur de λ augmente. En sens direct, ce passage conduit au déplacement anodique de la vague de réduction. En sens inverse, la situation devient plus compliquée. Dans la zone DO, l'équilibre entre B et C ne peut pas être établi. La concentration de C est négligeable donc la forme du voltammogramme est contrôlée par la diffusion de B . Pour une valeur de λ plus élevée, l'équilibre est alors établi, donc C devient l'espèce dominante par rapport à B . La vague d'oxydation de B dépend alors de la vitesse de transformation de C en B . Pour des petites valeurs de k_- , la vague d'oxydation de B n'est pas observée (*Figure 1.23*, zone KP). Pour des grandes valeurs de k_- , bien que la concentration de B reste négligeable, la transformation rapide de C peut assurer la disponibilité de B . Une vague réversible est alors observée (*Figure 1.23*, zone DE). Il faut remarquer que la zone DE est différente de la zone DO, car dans cette zone, le potentiel d'oxydoréduction dépend de K et le potentiel apparent du système correspond à celui du couple redox A/C .

Dans un mécanisme CE où l'espèce oxydée A s'intervient dans la réaction chimique, un diagramme de zones similaire peut être établi. Il ne sera pas détaillé ici.

Sous l'hypothèse de transfert d'électron rapide, des constantes cinétiques de la réaction chimique peuvent être déterminées si la zone KP est atteinte expérimentalement, via l'évolution du potentiel de pic en fonction de la vitesse de balayage. Pour un couple non nernstien, la cinétique de la réaction de transfert intervient et la résolution des équations différentielles devient plus compliquée. Dans ce cas, des voltammogrammes expérimentaux peuvent être comparés aux résultats de simulation afin d'obtenir l'ordre de grandeur des constantes cinétiques.

3. Electrocatalyse homogène

a) Electrocatalyse mono-électronique et mono-étape

L'électrocatalyse en milieu homogène fait intervenir la génération de l'espèce active, capable de transférer un ou des électrons aux substrats en solution. Pour la réaction de catalyse électro-assistée la plus simple, de type mono-électronique et mono-étape (Figure 1.24), la forme des voltammogrammes peut être très variée (Figure 1.24), dépendant de deux paramètres adimensionnés qui constituent les deux axes du diagramme suivant :⁹⁵

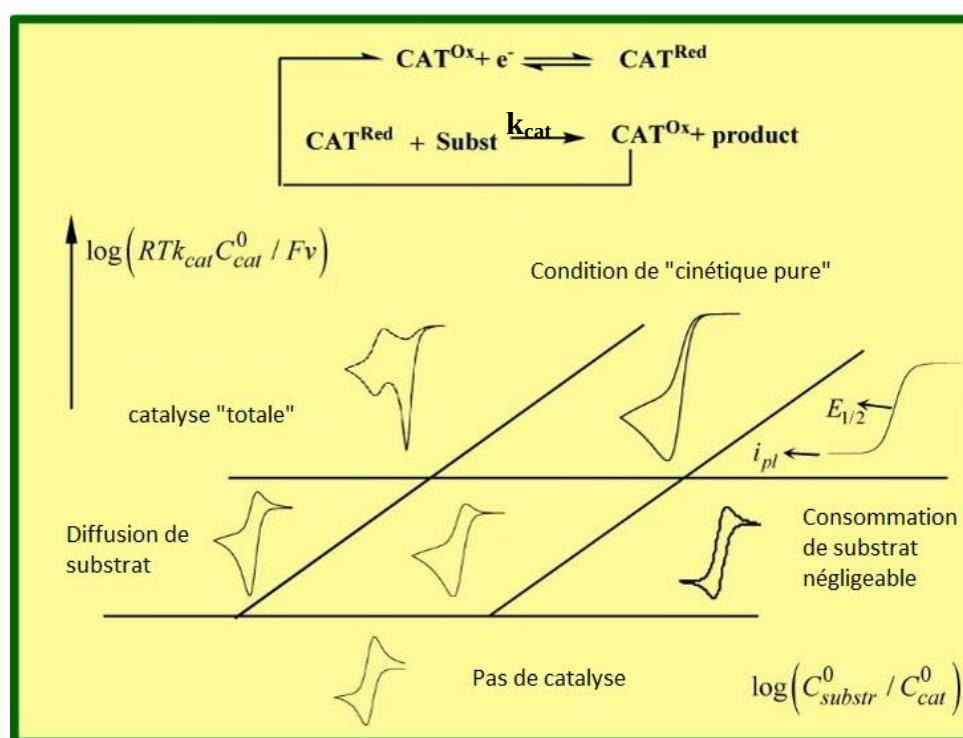


Figure 1.24 Diagramme de zone des voltammogrammes pour une réaction de catalyse homogène, où l'étape de réaction chimique avec le substrat en milieu homogène est cinétiquement limitant⁹⁶

En ordonnée, on trouve le paramètre cinétique, proportionnel à k_{cat} , la constante cinétique de la réaction chimique avec le substrat en milieu homogène. Si k_{cat} est très petit, le transfert d'électron au substrat ne peut pas être observé à l'échelle du temps d'acquisition. Ceci correspond à la zone basse du diagramme, où on observe le

voltammogramme d'un transfert réversible d'électron sur l'électrode. En faisant augmenter k_{cat} , une vague catalytique commence à se développer. On s'intéresse particulièrement à la partie haute de ce diagramme, où l'on considère que la condition de « cinétique pure » est atteinte, dans laquelle la réaction chimique entre l'espèce catalytique et le substrat est très rapide devant la diffusion de l'espèce catalytique hors la couche de réaction. Dans ces conditions, deux phénomènes intéressants peuvent être observés en fonction de la concentration de substrat.

A faible concentration de substrat, la réaction de catalyse est limitée par la diffusion de substrat. En condition de « cinétique pure », tout substrat présent en couche de diffusion est rapidement consommé, résultant d'une vague catalytique étroite. Ensuite, la réaction de catalyse en milieu homogène est limitée par la diffusion du substrat, donc une seconde vague réversible est observée, correspondant au couple redox du catalyseur. Ce phénomène est appelé « catalyse totale ».

A une concentration de substrat élevée, une vague catalytique large est observée. Si le temps d'acquisition est court, la consommation de substrat peut être négligée tout au long du voltammogramme. Un plateau catalytique indépendant de la vitesse de balayage est alors observé et les voltammogrammes sont superposables dans les deux sens de balayage.

La constante cinétique k_{cat} peut être extraite par plusieurs méthodes. En « catalyse totale », le courant de pic de la vague catalytique ne dépend que de la quantité de substrat en couche de diffusion, c'est-à-dire qu'il est fonction de la concentration initiale de substrat, du coefficient de diffusion de substrat et la vitesse de balayage. Cependant, une constante k_{cat} plus grande résulte d'une vague plus « relevée » ; en conséquence, des analyses de pied de vague et du potentiel du pic peuvent indiquer la valeur de k_{cat} . En cas de plateau catalytique, le courant de plateau et le potentiel de demi-vague sont fonction de k_{cat} . La manière d'extraire la constante cinétique des phénomènes « catalyse totale » et plateau catalytique sera détaillée en section III.B.4.

b) Electrocatalyse multi-électronique et multi-étape

La production électrocatalytique d'hydrogène catalysée par des complexes de cobalt fait intervenir deux étapes de transfert d'électrons, et diverses réactions chimiques couplées à ces dernières. Dans le cas de la catalyse par des cobaloximes et ses analogues diimine-dioxime, la vague catalytique se développe auprès du couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ ou du couple $\text{Co}^{\text{I}}/\text{Co}^0$. Dans cette étude, on s'intéressera uniquement aux phénomènes catalytiques liés au couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ qui ne demandent que de faibles surtensions électrochimiques pour être observables. De telle manière, les réactions de transfert d'électron et les réactions chimiques considérées sont les suivants (Figure 1.25) :

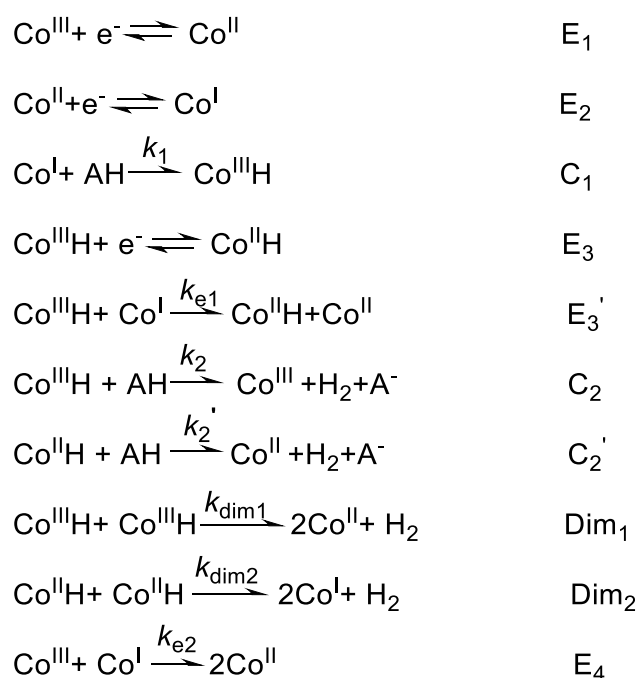


Figure 1.25 Réactions de transfert d'électron et réactions chimiques constituant le cycle catalytique de la production électrocatalytique d'hydrogène catalysée par des complexes de cobalt

La combinaison de ces réactions conduit aux différents mécanismes de production d'hydrogène par des complexes de cobalt, présentées en section II.B (Tableau 1.1):

Tableau 1.1 Combinaison des réactions de transfert d'électron et réactions chimiques

Mécanisme homolytique		Mécanisme hétérolytique	
Centré sur $\text{Co}^{\text{III}}\text{H}$	$\text{E}_2\text{C}_1\text{Dim}_1$	Centré sur $\text{Co}^{\text{III}}\text{H}$	$\text{E}_1\text{E}_2\text{C}_1\text{C}_2$
Centré sur $\text{Co}^{\text{II}}\text{H}$	$\text{C}_1\text{E}_3\text{Dim}_2$	Centré sur $\text{Co}^{\text{II}}\text{H}$	$\text{E}_2\text{C}_1\text{E}_3\text{C}_2'$

Certains points sont à noter :

- Ces réactions chimiques ne sont pas forcément des étapes élémentaires, c'est-à-dire qu'un processus chimique (C_1 , C_2 , C_2' , Dim_1 et Dim_2) peut éventuellement être décomposé en deux, voire plusieurs étapes élémentaires.
- $\text{Co}^{\text{II}}\text{H}$ peut non seulement être généré à l'électrode, mais aussi en solution par la réaction E_3' . Dans toute la suite, une réaction E' désigne une étape de transfert d'électron en solution homogène.

Le mécanisme catalytique réellement suivi dépend de plusieurs paramètres, notamment, les potentiels électrochimiques des couples et les constantes cinétiques des processus chimiques. La relation entre les potentiels électrochimiques permet de déterminer l'hydrure catalytiquement actif et le chemin réactionnel suivi dépend des constantes cinétiques, liées aux réactions de protonation des hydrures en cas de mécanisme hétérolytique, et aux réactions d'élimination réductrice impliquant deux hydrures en cas de mécanisme homolytique. Par ailleurs, la force de l'acide utilisé a une influence directe sur les constantes de protonation (k_1 , k_2 , k_2') et sa concentration intervient dans la cinétique des réactions de protonation. Selon le choix de l'acide et sa concentration, le mécanisme peut basculer entre un mécanisme hétérolytique et un mécanisme homolytique ou impliquer des hydrures métalliques de degré d'oxydation différents comme intermédiaires catalytiques clés.⁹⁷

Des calculs théoriques, établis dans le cadre de la cinétique chimique et des phénomènes de diffusion de masses, permettent de prédire l'allure exacte des voltammogrammes ainsi que la distribution des différents intermédiaires en fonction

de leur distances à l'électrode pour le mécanisme considéré, tandis que l'analyse des voltammogrammes permet en revanche d'élucider le mécanisme et de déterminer les constantes cinétiques dans le cadre du mécanisme considéré. La concentration d'un intermédiaire réactionnel P au point O et au temps t, notée $C_P(O, t)$, obéit l'équation différentielle générale suivante :

$$\frac{\partial C_P(O, t)}{\partial t} = D_P \nabla^2 C_P(O, t) + v_P^{\text{production}}(O, t) - v_P^{\text{consommation}}(O, t) \quad \text{Eqn. 1.17}$$

où $v_P^{\text{production}}(O, t)$ et $v_P^{\text{consommation}}(O, t)$ désignent respectivement la vitesse de production et de consommation de l'intermédiaire P au point O et au temps t. Elles dépendent des réactions chimiques qui font intervenir P, plus précisément, la constante cinétique et les concentrations des réactifs de ces réactions.

La résolution de l'ensemble de ces équations différentielles nécessite plusieurs hypothèses :

- Tous les couples redox sont considérés nernstiens. Les concentrations des deux espèces d'un couple redox peuvent alors être liées par l'équation de Nernst, et toutes ces relations constituent en partie des conditions aux limites des équations différentielles.
- La condition de « cinétique pure » (voir explication en *section III.B.3.a*) est atteinte. Ceci nécessite des constantes cinétiques élevées donc la diffusion de l'espèce catalytique hors la couche de réaction est compensée par ses réactions chimiques rapides. En conséquence, l'évolution de la concentration des espèces en fonction du temps peut être négligée :

$$\frac{\partial C_P(O, t)}{\partial t} = 0, \quad \forall P, O, t \quad \text{Eqn. 1.18}$$

- Parfois, la vitesse de consommation d'un intermédiaire réactionnel est limitée par sa production lente. L'intermédiaire considéré est alors immédiatement consommé après sa production, donc l'approximation des états

quasi-stationnaires peut être faite, c'est-à-dire, sa concentration peut être considérée quasi-nulle dans la couche de réaction, ce qui simplifie l'équation différentielle en égalité de sa vitesse de production et de consommation. Prenons l'exemple d'un mécanisme centré sur $\text{Co}^{\text{III}}\text{H}$, l'espèce active $\text{Co}^{\text{III}}\text{H}$ produite par la réaction C_1 est alors consommée par les réactions C_2 et Dim_1 (Figure 1.25). L'approximation peut être faite si $\frac{k_2}{k_1} \gg 1$ ou $\frac{k_{\text{dim}}}{k_1} \gg 1$. Au contraire, sa production rapide conduit à son accumulation au voisinage de l'électrode.

Des hypothèses supplémentaires peuvent être faites selon la méthode de détermination des constantes cinétiques. Trois méthodes de détermination seront présentées en section suivante.

4. Evaluation des paramètres cinétiques

a) Plateau catalytique et FOWA

L'atteinte du plateau catalytique en conditions de cinétique pure nécessite un large excès de substrat dont la consommation par la catalyse devient alors négligeable. Lors de la résolution des équations différentielles, la concentration du substrat peut alors être considérée égale à sa concentration initiale. Dans le cadre de la catalyse mono-électronique et mono-étape (Figure 1.24), en faisant l'hypothèse de transfert d'électron nernstien, le voltammogramme peut être décrit par la relation suivante :

$$i = \frac{\mathcal{F}SC_{\text{cat}}^0\sqrt{D_{\text{cat}}}\sqrt{k_{\text{cat}}C_{\text{substrat}}^0}}{1 + \exp\left[\frac{\mathcal{F}}{RT}(E - E_{\text{Cat}^{\text{Ox}}/\text{Cat}^{\text{Red}}}^0)\right]} \quad \text{Eqn. 1.19}$$

Lorsqu'on se place à un potentiel suffisamment cathodique pour négliger le terme $\exp\left[\frac{\mathcal{F}}{RT}(E - E_{\text{Cat}^{\text{Ox}}/\text{Cat}^{\text{Red}}}^0)\right]$, le courant i devient indépendant du potentiel appliqué.

La constante cinétique de l'étape de catalyse (k_{cat}) peut alors être extraite en

mesurant le courant de plateau. De cette formule, on peut également déduire que le potentiel de demi-vague de la vague catalytique est égal à $E_{Cat^{Ox}/Cat^{Red}}^0$.

Une autre méthode de calcul de k_{cat} est appelée FOWA (*Foot-of-the-wave analysis* ou analyse du pied de vague). Elle s'appuie sur la linéarité entre le courant i et le terme

$$\frac{1}{1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_{Cat^{Ox}/Cat^{Red}}^0)\right]}$$

. Cette linéarité est maintenue sous condition de consommation de substrat négligeable. Dans la zone d'amorçage de la vague catalytique, qu'on appelle le pied de vague la consommation de substrat reste négligeable, du fait de la petite portion de catalyseur réduit, même les conditions ne permettent pas d'observer un plateau catalytique. La méthode FOWA est utile, notamment lorsque le plateau catalytique en condition de cinétique pure ne peut pas être atteint expérimentalement, ou bien lorsque la présence d'effets secondaires, tels que la consommation de substrat, la désactivation du catalyseur et l'inhibition par des produits de la réaction, conduit à la déviation du plateau catalytique.

Dans le cas de l'électrocatalyse multi-électronique et multi-étape, les divers mécanismes possibles ont été étudiés par Costentin et Savéant, en établissant des formules décrivant la dépendance du courant catalytique en fonction du potentiel électrochimique.⁹⁸ En dehors du régime des états quasi-stationnaires, c'est-à-dire lorsque l'étape de formation de $Co^{III}H$ n'est pas cinétiquement déterminante,⁹⁷ quel que soit l'ordre des étapes de transfert d'électron et de réactions chimiques, dans un mécanisme hétérolytique, le courant de plateau est proportionnel à la concentration de catalyseur, alors que dans un mécanisme homolytique, le courant de plateau est proportionnel à la concentration de catalyseur à la puissance 3/2 si l'étape de dimérisation d'hydruure est cinétiquement déterminante. La constante cinétique du mécanisme homolytique peut être directement calculée via le courant de plateau. Dans un mécanisme hétérolytique, deux constantes cinétiques devront être calculées. Pour la production électro-assistée d'hydrogène, elles correspondent respectivement à la protonation de centre métallique et d'hydruure métallique. La constante cinétique

liée à la protonation de centre métallique peut être extraite par la méthode de FOWA. Ensuite, les formules du courant de plateau et du potentiel de demi-vague peuvent servir à déterminer l'ordre des étapes électrochimiques et calculer la constante cinétique de protonation de l'hydrure métallique.

b) Catalyse totale

En régime de « catalyse totale », la catalyse a lieu à un potentiel plus anodique que le potentiel électrochimique du catalyseur. Par conséquent, seule une petite portion du catalyseur est sous forme réduite au potentiel de catalyse. Pour observer le phénomène de « catalyse totale », la réaction entre le substrat et le catalyseur réduit doit être suffisamment rapide pour que toutes molécules de substrat en couche de réaction soient consommées. Due à la déplétion rapide de substrat, sa concentration est considérée uniforme en couche de réaction, dépendant uniquement du temps. Cette hypothèse est la base pour la résolution des équations différentielles.

Des formules suivantes ont été établies par Savéant et coll. dans le cadre de la catalyse mono-électronique et mono-étape (*Figure 1.24*) :⁹³

$$i_p = 0,609FS C_{substrat}^0 \sqrt{D_{substrat}} \sqrt{\frac{Fv}{RT}} \quad Eqn. 1.19a$$

$$E_p = E_{Cat^{Ox}/Cat^{Red}}^0 - 0,409 \frac{RT}{F} + \frac{RT}{2F} \ln\left(\frac{RT}{F} \frac{k_{cat} C_{cat}^0}{v C_{substrat}^0}\right) \quad Eqn. 1.19b$$

La mesure de courant de pic ne permet pas d'extraire la constante cinétique de la catalyse, puisque la catalyse est sous contrôle de diffusion. Cependant, la linéarité entre le courant de pic et la concentration de substrat permet de confirmer la validité du régime de « catalyse totale » et de déterminer le coefficient de diffusion du substrat.

Théoriquement, le potentiel de pic E_p est une fonction linéaire de $\ln(C_{substrat}^0)$. En pratique, une hyperbole est souvent obtenue. La valeur de E_p et sa valeur théorique

sont en accord à très faible concentration de substrat, mais elles s'éloignent de plus en plus lorsque la concentration de substrat augmente. Pour cela, une valeur de $C_{substrat}^0$ faible peut augmenter l'exactitude de k_{cat} calculée. En revanche, à très faible concentration de substrat, la vague catalytique devient difficile à identifier à côté de la vague de réduction du catalyseur, et ceci implique une erreur supplémentaire sur la valeur de E_p mesurée. Par conséquent, un choix approprié de la concentration de substrat est essentiel pour une bonne précision de la constante cinétique calculée.

Quant à l'électrocatalyse multi-électronique et multi-étape, Dempsey et coll. ont déterminé la constante cinétique de protonation du centre Co^I , dans un mécanisme ECEC'.⁸¹ Les expressions du potentiel de pic pour d'autres mécanismes ne sont pas disponibles dans la littérature. Des calculs théoriques sont nécessaires pour que cette méthode puisse nous fournir plus d'informations dans l'étude mécanistique de la production électro-assistée d'hydrogène.

État de l'art : un bref bilan

Depuis le début du siècle, de nombreux catalyseurs de production d'hydrogène à base de métaux abondants ont été développés. Afin de choisir le catalyseur le plus performant à intégrer dans des dispositifs de dissociation d'eau, le benchmarking des différentes classes de catalyseurs est primordial. Pour cela, le mécanisme catalytique doit être étudié, pour ensuite calculer les paramètres cinétiques des processus électrocatalytiques.

Les cobaloximes, et ses analogues diimine-dioxime, sont parmi les catalyseurs à base de métaux abondants les plus performants. Ces complexes ont été initialement développés en tant que catalyseurs de production d'hydrogène dans notre laboratoire. Ce travail consiste en premier lieu à identifier le mécanisme de catalyse de ses deux types de complexes et étudier les paramètres cinétiques associés. Ensuite, dans l'objectif d'amélioration de performance de ces catalyseurs, nous introduirons un motif

redox-actif à proximité du centre de cobalt. Pour cela, un complexe diimine-dioxime de cobalt renfermant un motif fullerène sera synthétisé, et caractérisé par des études électrocatalytiques et photocatalytiques.

Références :

- (1) Lubitz, W.; Ogata, H.; Rüdiger, O.; Reijerse, E. *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 4081.
- (2) Jacques, P.-A.; Artero, V.; Pécaut, J.; Fontecave, M. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2009**, *106*, 20627.
- (3) Dempsey, J. L.; Brunschwig, B. S.; Winkler, J. R.; Gray, H. B. *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 1995.
- (4) Higuchi, Y.; Yasuoka, N.; Kakudo, M.; Katsube, Y.; Yagi, T.; Inokuchi, H. *Journal of Biological Chemistry* **1987**, *262*, 2823.
- (5) Volbeda, A.; Charon, M.-H.; Piras, C.; Hatchikian, E. C.; Frey, M.; Fontecilla-Camps, J. C. *Nature* **1995**, *373*, 580.
- (6) Peters, J. W.; Lanzilotta, W. N.; Lemon, B. J.; Seefeldt, L. C. *Science* **1998**, *282*, 1853.
- (7) Xu, T.; Chen, D.; Hu, X. *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *303*, 32.
- (8) Cammack, R. *Nature* **1999**, *397*, 214.
- (9) Hatchikian, E. C.; Forget, N.; Fernandez, V. M.; Williams, R.; Cammack, R. *European Journal of Biochemistry* **1992**, *209*, 357.
- (10) Purec, L.; Krasna, A. I.; Rittenberg, D. *Biochemistry* **1962**, *1*, 270.
- (11) Ogata, H.; Mizoguchi, Y.; Mizuno, N.; Miki, K.; Adachi, S.-i.; Yasuoka, N.; Yagi, T.; Yamauchi, O.; Hirota, S.; Higuchi, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 11628.
- (12) Evans, R. M.; Brooke, E. J.; Wehlin, S. A. M.; Nomerotskaia, E.; Sargent, F.; Carr, S. B.; Phillips, S. E. V.; Armstrong, F. A. *Nat Chem Biol* **2016**, *12*, 46.
- (13) Berggren, G.; Adamska, A.; Lambert, C.; Simmons, T. R.; Esselborn, J.; Atta, M.; Gambarelli, S.; Mouesca, J. M.; Reijerse, E.; Lubitz, W.; Happe, T.; Artero, V.; Fontecave, M. *Nature* **2013**, *499*, 66.
- (14) Fontecilla-Camps, J. C.; Volbeda, A.; Cavazza, C.; Nicolet, Y. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 4273.
- (15) Lubitz, W.; Reijerse, E.; van Gestel, M. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 4331.
- (16) Camara, J. M.; Rauchfuss, T. B. *Nat Chem* **2012**, *4*, 26.
- (17) Simmons, T. R.; Berggren, G.; Bacchi, M.; Fontecave, M.; Artero, V. *Coordination Chemistry Reviews* **2014**, *270–271*, 127.
- (18) Rakowski Dubois, M.; Dubois, D. L. *Accounts of Chemical Research* **2009**, *42*, 1974.
- (19) Rakowski DuBois, M.; DuBois, D. L. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 62.
- (20) DuBois, D. L. *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 3935.
- (21) Kilgore, U. J.; Roberts, J. A. S.; Pool, D. H.; Appel, A. M.; Stewart, M. P.; DuBois, M. R.; Dougherty, W. G.; Kassel, W. S.; Bullock, R. M.; DuBois, D. L. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 5861.
- (22) Helm, M. L.; Stewart, M. P.; Bullock, R. M.; DuBois, M. R.; DuBois, D. L. *Science* **2011**, *333*, 863.
- (23) Dutta, A.; DuBois, D. L.; Roberts, J. A. S.; Shaw, W. J. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2014**, *111*, 16286.
- (24) Artero, V.; Saveant, J.-M. *Energy & Environmental Science* **2014**.
- (25) Le Goff, A.; Artero, V.; Jusselme, B.; Tran, P. D.; Guillet, N.; Métayé, R.; Fihri, A.; Palacin, S.; Fontecave, M. *Science* **2009**, *326*, 1384.

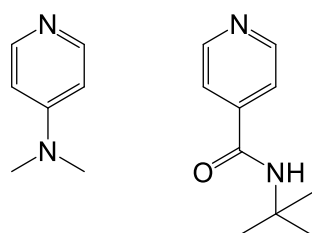
- (26) Krishnan, C. V.; Sutin, N. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 2141.
- (27) Karunadasa, H. I.; Chang, C. J.; Long, J. R. *Nature* **2010**, *464*, 1329.
- (28) Bigi, J. P.; Hanna, T. E.; Harman, W. H.; Chang, A.; Chang, C. J. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 958.
- (29) Queyriaux, N.; Jane, R. T.; Massin, J.; Artero, V.; Chavarot-Kerlidou, M. *Coordination Chemistry Reviews* **2015**, *304–305*, 3.
- (30) Zee, D. Z.; Chantarojsiri, T.; Long, J. R.; Chang, C. J. *Accounts of Chemical Research* **2015**, *48*, 2027.
- (31) Karunadasa, H. I.; Montalvo, E.; Sun, Y.; Majda, M.; Long, J. R.; Chang, C. J. *Science* **2012**, *335*, 698.
- (32) Nippe, M.; Khnayzer, R. S.; Panetier, J. A.; Zee, D. Z.; Olaiya, B. S.; Head-Gordon, M.; Chang, C. J.; Castellano, F. N.; Long, J. R. *Chemical Science* **2013**, *4*, 3934.
- (33) Tong, L.; Zong, R.; Thummel, R. P. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 4881.
- (34) Jurss, J. W.; Khnayzer, R. S.; Panetier, J. A.; El Roz, K. A.; Nichols, E. M.; Head-Gordon, M.; Long, J. R.; Castellano, F. N.; Chang, C. J. *Chemical Science* **2015**, *6*, 4954.
- (35) Gueret, R.; Castillo, C. E.; Rebarz, M.; Thomas, F.; Hargrove, A.-A.; Pécaut, J.; Sliwa, M.; Fortage, J.; Collomb, M.-N. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology* **2015**, *152, Part A*, 82.
- (36) Karn, J. L.; Busch, D. H. *Nature* **1966**, *211*, 160.
- (37) Tinnemans, A. H. A.; Koster, T. P. M.; Thewissen, D. H. M. W.; Mackor, A. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1984**, *103*, 288.
- (38) Efros, L. L.; Thorp, H. H.; Brudvig, G. W.; Crabtree, R. H. *Inorganic Chemistry* **1992**, *31*, 1722.
- (39) Leung, C.-F.; Chen, Y.-Z.; Yu, H.-Q.; Yiu, S.-M.; Ko, C.-C.; Lau, T.-C. *International Journal of Hydrogen Energy* **2011**, *36*, 11640.
- (40) McCrory, C. C. L.; Uyeda, C.; Peters, J. C. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 3164.
- (41) Varma, S.; Castillo, C. E.; Stoll, T.; Fortage, J.; Blackman, A. G.; Molton, F.; Deronzier, A.; Collomb, M.-N. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 17544.
- (42) Lee, C. H.; Villágran, D.; Cook, T. R.; Peters, J. C.; Nocera, D. G. *ChemSusChem* **2013**, *6*, 1541.
- (43) Lacy, D. C.; McCrory, C. C. L.; Peters, J. C. *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 4980.
- (44) Hawecker, J.; Lehn, J. M.; Ziessel, R. *Nouveau Journal De Chimie-New Journal of Chemistry* **1983**, *7*, 271.
- (45) Connolly, P.; Espenson, J. H. *Inorganic Chemistry* **1986**, *25*, 2684.
- (46) Razavet, M.; Artero, V.; Fontecave, M. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 4786.
- (47) Hu, X.; Cossairt, B. M.; Brunschwig, B. S.; Lewis, N. S.; Peters, J. C. *Chemical Communications* **2005**, 4723.
- (48) Artero, V.; Chavarot-Kerlidou, M.; Fontecave, M. *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 7238.
- (49) Hu, X.; Brunschwig, B. S.; Peters, J. C. *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 8988.
- (50) Solis, B. H.; Hammes-Schiffer, S. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 19036.
- (51) Anxolabéhère-Mallart, E.; Costentin, C.; Fournier, M.; Robert, M. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 13377.

- (52) Artero, V.; Fontecave, M. *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 1518.
- (53) Baffert, C.; Artero, V.; Fontecave, M. *Inorganic Chemistry* **2007**, *46*, 1817.
- (54) Costa, G.; Mestroni, G.; de Savorgnani, E. *Inorganica Chimica Acta* **1969**, *3*, 323.
- (55) Uhlig, E.; Friedrich, M. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1966**, *343*, 299.
- (56) Kaeffer, N.; Chavarot-Kerlidou, M.; Artero, V. *Accounts of Chemical Research* **2015**, *48*, 1286.
- (57) Kaeffer, N.; Morozan, A.; Fize, J.; Martinez, E.; Guetaz, L.; Artero, V. *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 3727.
- (58) Anxolabéhère-Mallart, E.; Costentin, C.; Fournier, M.; Nowak, S.; Robert, M.; Savéant, J.-M. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 6104.
- (59) Andreiadis, E. S.; Jacques, P.-A.; Tran, P. D.; Leyris, A.; Chavarot-Kerlidou, M.; Jusselme, B.; Matheron, M.; Pécaut, J.; Palacin, S.; Fontecave, M.; Artero, V. *Nat Chem* **2013**, *5*, 48.
- (60) Conway, B. E.; Salomon, M. *Electrochimica Acta* **1964**, *9*, 1599.
- (61) Cook, T. R.; Dogutan, D. K.; Reece, S. Y.; Surendranath, Y.; Teets, T. S.; Nocera, D. G. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6474.
- (62) Trasatti, S. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1972**, *39*, 163.
- (63) Safizadeh, F.; Ghali, E.; Houlachi, G. *International Journal of Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 256.
- (64) Adamska, A.; Silakov, A.; Lambert, C.; Rüdiger, O.; Happe, T.; Reijerse, E.; Lubitz, W. *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 11458.
- (65) Silakov, A.; Kamp, C.; Reijerse, E.; Happe, T.; Lubitz, W. *Biochemistry* **2009**, *48*, 7780.
- (66) Ogata, H.; Krämer, T.; Wang, H.; Schilter, D.; Pelmeshnikov, V.; van Gestel, M.; Neese, F.; Rauchfuss, T. B.; Gee, L. B.; Scott, A. D.; Yoda, Y.; Tanaka, Y.; Lubitz, W.; Cramer, S. P. *Nature Communications* **2015**, *6*, 7890.
- (67) Siegbahn, P. E. M.; Tye, J. W.; Hall, M. B. *Chemical Reviews* **2007**, *107*, 4414.
- (68) Solis, B. H.; Hammes-Schiffer, S. *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 11252.
- (69) Solis, B. H.; Yu, Y.; Hammes-Schiffer, S. *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 6994.
- (70) Schrauzer, G. N.; Windgassen, R. J.; Kohnle, J. *Chemische Berichte* **1965**, *98*, 3324.
- (71) Schrauzer, G. N.; Holland, R. J. *Journal of the American Chemical Society* **1971**, *93*, 1505.
- (72) Crabtree, R. H. *The organometallic chemistry of the transition metals*; John Wiley & Sons, 2009.
- (73) Bhattacharjee, A.; Chavarot-Kerlidou, M.; Andreiadis, E. S.; Fontecave, M.; Field, M. J.; Artero, V. *Inorganic Chemistry* **2012**, *51*, 7087.
- (74) Estes, D. P.; Grills, D. C.; Norton, J. R. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 17362.
- (75) Lacy, D. C.; Roberts, G. M.; Peters, J. C. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 4860.
- (76) Robinson, S. J. C.; Heinekey, D. M. *Chemical Communications* **2017**, *53*, 669.
- (77) Shi, S.; Bakac, A.; Espenson, J. H. *Inorganic Chemistry* **1991**, *30*, 3410.
- (78) Dempsey, J. L.; Winkler, J. R.; Gray, H. B. *Journal of the American Chemical Society* **2010**, *132*, 1060.
- (79) Du, P.; Schneider, J.; Luo, G.; Brennessel, W. W.; Eisenberg, R. *Inorganic Chemistry* **2009**, *48*, 4952.

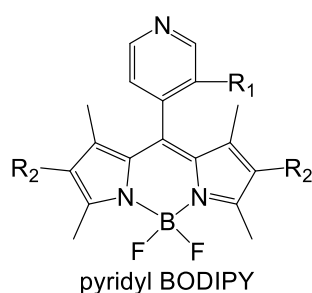
- (80) Muckerman, J. T.; Fujita, E. *Chemical Communications* **2011**, 47, 12456.
- (81) Rountree, E. S.; Martin, D. J.; McCarthy, B. D.; Dempsey, J. L. *ACS Catalysis* **2016**, 6, 3326.
- (82) Bhattacharjee, A.; Andreiadis, E. S.; Chavarot-Kerlidou, M.; Fontecave, M.; Field, M. J.; Artero, V. *Chemistry – A European Journal* **2013**, 19, 15166.
- (83) Sundstrom, E. J.; Yang, X.; Thoi, V. S.; Karunadasa, H. I.; Chang, C. J.; Long, J. R.; Head-Gordon, M. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 5233.
- (84) Gomez-Mingot, M.; Porcher, J.-P.; Todorova, T. K.; Fogeron, T.; Mellot-Draznieks, C.; Li, Y.; Fontecave, M. *The Journal of Physical Chemistry B* **2015**, 119, 13524.
- (85) Fourmond, V.; Jacques, P.-A.; Fontecave, M.; Artero, V. *Inorganic Chemistry* **2010**, 49, 10338.
- (86) Appel, A. M.; Helm, M. L. *ACS Catalysis* **2014**, 4, 630.
- (87) Costentin, C.; Drouet, S.; Robert, M.; Savéant, J.-M. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, 11235.
- (88) Bhugun, I.; Lexa, D.; Savéant, J.-M. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118, 3982.
- (89) Wilson, A. D.; Newell, R. H.; McNevin, M. J.; Muckerman, J. T.; Rakowski DuBois, M.; DuBois, D. L. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 128, 358.
- (90) Compton, R. G.; Banks, C. E. *Understanding voltammetry*; World Scientific, 2011.
- (91) Butler, J. A. V. *Transactions of the Faraday Society* **1924**, 19, 729.
- (92) Erdey-Grúz, T.; Volmer, M. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1930**, 150, 203.
- (93) Savéant, J.-M. *Elements of molecular and biomolecular electrochemistry: an electrochemical approach to electron transfer chemistry*; John Wiley & Sons, 2006; Vol. 13.
- (94) Savéant, J. M.; Vianello, E. *Electrochimica Acta* **1967**, 12, 629.
- (95) Savéant, J. M.; Su, K. B. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1984**, 171, 341.
- (96) Savéant, J.-M. *Chemical Reviews* **2008**, 108, 2348.
- (97) Costentin, C.; Dridi, H.; Savéant, J.-M. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, 136, 13727.
- (98) Costentin, C.; Savéant, J.-M. *ChemElectroChem* **2014**, 1, 1226.
- (99) Bartelmess, J.; Francis, A. J.; El Roz, K. A.; Castellano, F. N.; Weare, W. W.; Sommer, R. D. *Inorganic Chemistry* **2014**, 53, 4527.
- (100) Troglér, W. C.; Stewart, R. C.; Epps, L. A.; Marzilli, L. G. *Inorganic Chemistry* **1974**, 13, 1564.
- (101) Lakadamyali, F.; Reisner, E. *Chemical Communications* **2011**, 47, 1695.
- (102) Kalyanasundaram, K.; Neumann-Spallart, M. *The Journal of Physical Chemistry* **1982**, 86, 5163.
- (103) Simándi, L. I.; Szeverényi, Z.; Budó-Záhonyi, É. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* **1975**, 11, 773.
- (104) Simándi, L. I.; Budó-Záhonyi, É.; Szeverényi, Z. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* **1976**, 12, 237.

Chapitre 2 Influence des ligands azotés sur la performance photocatalytique des cobaloximes

Le cobaloxime $[\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{PyCl}]$ est l'un des catalyseurs de production d'hydrogène les plus couramment utilisés dans la littérature. Pourtant, peu d'études sont dédiées aux rôles des ligands axiaux durant la catalyse. Dans ses premiers travaux, Artero et coll. ont substitué le ligand pyridine du complexe $[\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{PyCl}]$ par 4-(diméthylamino)pyridine et N-(t-butyl)isonicotinamide, mais n'ont pas pu montrer un effet significatif sur le potentiel électrochimique du couple $\text{Co(II)}/\text{Co(I)}$.¹



Weare et coll. ont synthétisé une série de cobaloximes portant un ligand axial de type BODIPY (1,3,5,7-tetraméthyl-8-(4-pyridyl)-4,4'-difluoroboradiaza-indacene) et étudié l'influence des ligands sur la photocatalyse par ces catalyseurs.²



Dans ce chapitre, nous présenterons l'influence des ligands axiaux azotés sur les potentiels électrochimiques des cobaloximes. Ce travail a été réalisé en collaboration avec l'équipe de A. G. Coutsolelos, au laboratoire de chimie bio-inorganique, à l'Université de Crète en Grèce. L'objectif de cette étude était de s'assurer que ces ligands axiaux azotés restent coordonnés durant la catalyse, pour expliquer leur

influence sur les propriétés photocatalytiques observées en Crète.

I. Etudes électrochimiques

Une série de cobaloximes portant un ligand chlorure et un ligand azoté de type pyridine ou imidazole (*Figure 2.1, complexe 1-9*) ont été synthétisés par nos collaborateurs. Le complexe $[\text{Co}(\text{dmgH})(\text{dmgH}_2)\text{Cl}_2]$ (*Figure 2.1, complexe 10*) a été synthétisé selon un protocole dans la littérature³ et a servi de complexe de référence dans l'étude. Les voltammogrammes ont été enregistrés dans le DMF dégazé en absence de source de proton. Une sélection de voltammogrammes sont présentés en *Figure 2.2* : le premier processus non-nernstien est attribué au couple $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$, alors que le deuxième processus nernstien est attribué au couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$. Le potentiel de ces deux processus dépend de la nature du ligand azoté, ce qui implique que ce ligand reste coordonné à l'état Co^{II} et Co^{I} .

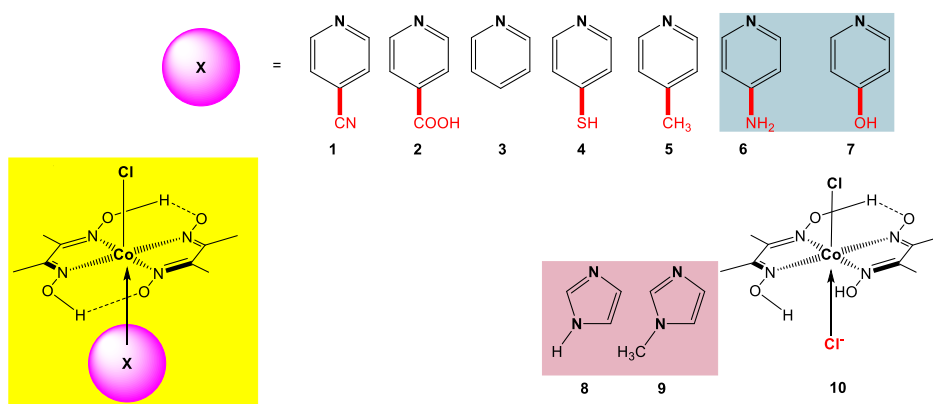


Figure 2.1 Structure d'une série de cobaloximes avec différents ligands axiaux

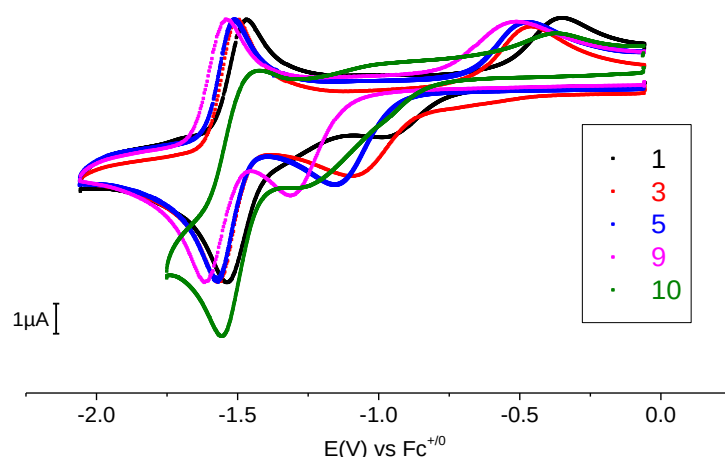


Figure 2.2 Voltammogrammes cyclique des cobaloximes (1mM) enregistré dans le DMF (+ 0.1 mol·L⁻¹ n-Bu₄NBF₄) à 100 mV·s⁻¹. Electrode : carbone vitreux. L'intensité du processus correspondant au couple Co^{II}/Co^I a été normalisé par rapport au complexe **3**.

Afin de comprendre la nature exacte du processus lié au couple Co^{III}/Co^{II}, plusieurs cycles ont été enregistrés pour le complexe **9** (Figure 2.3). Une différence majeure entre le premier cycle et les cycles suivants a été observée : au cours d'un premier cycle, une seule vague de réduction ($E_{pc} = -1,31$ V vs Fc^{+/0}) a été observée. Une nouvelle vague ($E_{pc} = -0,81$ V vs Fc^{+/0}) apparaît à partir du second cycle d'acquisition, accompagnée par l'atténuation de la vague à -1,31 V vs Fc^{+/0}. Cependant, on observe qu'une seule vague d'oxydation dans les deux cas. L'intégrale de la vague d'oxydation est égale à la somme des intégrales des deux vagues de réduction. Nous avons proposé l'explication suivante : lors de sa réduction, le complexe [Co(dmgh)₂(NMI)Cl] (NMI=N-méthylimidazole) perd son ligand axial chlorure. La vague redox qui suit correspond en fait au couple [Co^{II}(dmgh)₂(NMI)] / [Co^I(dmgh)₂(NMI)]⁻ (voir le schéma carré présenté en figure 2.3b). Au retour, la vague réversible composée d'une vague d'oxydation à -0,51 V vs Fc^{+/0} et une vague de réduction à -0,81 V vs Fc^{+/0} est alors attribuée au couple [Co^{III}(dmgh)₂(NMI)]⁺ / [Co^{II}(dmgh)₂(NMI)]. Par rapport à [Co^{II}(dmgh)₂(NMI)], [Co^{III}(dmgh)₂(NMI)]⁺ peut plus facilement récupérer un ligand chlorure libre en solution, à cause de sa charge positive. La coordination partielle du ligand chlorure conduit alors à la coexistence de [Co^{III}(dmgh)₂(NMI)]⁺ et

$[\text{Co}^{\text{III}}(\text{dmgH})_2(\text{NMI})\text{Cl}]$ à partir du second cycle du voltammogramme. Deux vagues de réduction en résultent, conduisant au même produit de réduction $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{dmgH})_2(\text{NMI})]$.

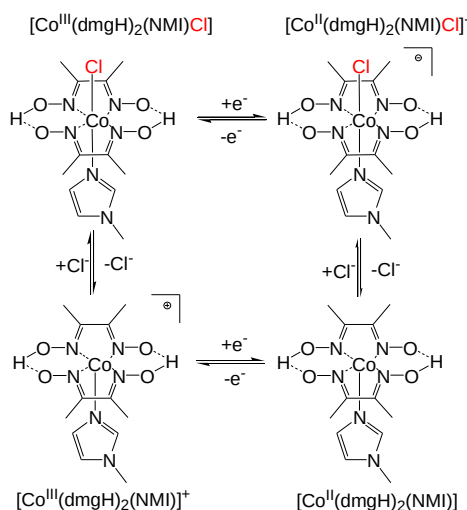
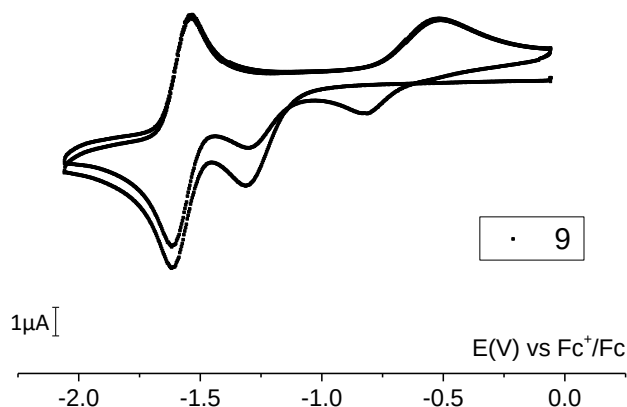


Figure 2.3 a) Deux premiers cycles du voltammogramme de la cobaloxime 9 (conditions d'acquisition indiquées dans la légende de la Figure 2.2) b) Schéma carré

Les spectres infrarouge ont été enregistrés et les fréquences vibrationnelles correspondant aux étirements (stretching) des liaisons $\text{Co-N}_{\text{axial}}$ et Co-Cl ont été présentées. Un ligand azoté plus basique (valeur de pK_a élevée) va également se comporter en base de Lewis plus forte, ce qui va renforcer la liaison entre le centre Co^{III} et le ligand azoté, et donc affaiblir la liaison entre le centre Co^{III} et le ligand chlorure en position opposée. Le *Tableau 2.1* regroupe l'ensemble des données sur la basicité des ligands azotés, l'énergie de liaison entre le centre Co^{III} et ces ligands axiaux, et les potentiels électrochimiques des couples $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ et $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ mesurés. Une

attention particulière a été portée au couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$, moins influencé par le processus d'élimination réductrice du ligand chlorure. La présence de substituants donneurs sur le ligand azoté augmente la basicité du complexe et en conséquence la densité électronique sur le métal. Ceci se traduit par un potentiel redox plus cathodique pour le couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$.

Tableau 2.1 pK_a de ces ligands axiaux dans l'eau, données infrarouges des liaisons axiales des complexes et potentiels électrochimiques des couples $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ et $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$

Catalyseur	pK_a	$\bar{\nu}$ Co-N _{axial} (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}$ Co-Cl (cm ⁻¹)	E (V vs Fc ⁺ /Fc)	
				E_{pc}^2 $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$	$(E_{pc}+E_{pa})/2$ $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$
1	1.90	435	428	-0.98	-1.50
2	4.18	441	428	-1.11	-1.55
3	5.22	455	420	-1.10	-1.53
4³	5.30	480	419	-1.09 ⁴	-1.59
5	6.02	483	418	-1.15	-1.54
6⁵	9.17	515	416	-1.08	-1.61
7^a	11.0	507	409	-1.17	-1.55 (-1.65) ⁶
8	6.90	495	413	-1.26	-1.58
9	7.40	503	412	-1.31	-1.57
10	-		414	-1.29	-1.52

² A cause de l'irréversibilité de cette vague, seul E_{pc} est présenté dans le tableau

³ Mauvaise solubilité

⁴ Processus supplémentaire attribué à la transition thiol/disulfure

⁵ Bonne solubilité mais vague redox peu intense

⁶ Deux processus redox réversibles dus à la présence d'isomères

II. Etudes photocatalytiques

Les expériences d'évaluation de performance photocatalytique pour la production d'hydrogène ont été effectuées par nos collaborateurs en Crète, en utilisant les complexes **1-10** comme catalyseurs. Le complexe $[\text{ZnTMPyP}]\text{Cl}_4$ (meso-tétrakis (1-méthylpyridinium-4-yl) porphyrine chloride de zinc) (*Figure 2.4*) a été utilisé en tant que photosensibilisateur (**PS**) et la triéthanolamine (**TEOA**) a été utilisée comme donneur d'électron sacrificiel. Les expériences ont été menées dans un mélange équivolume d'acétonitrile et d'eau, à pH 7.

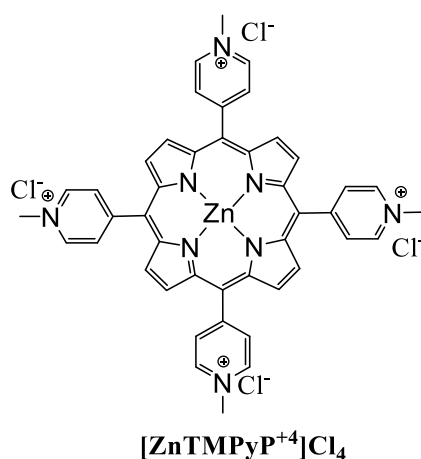


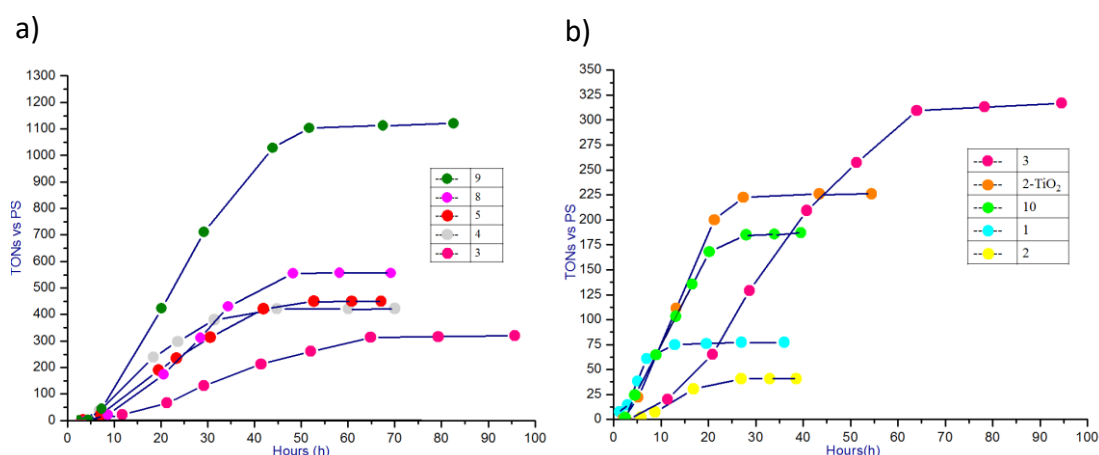
Figure 2.4 Structure du complexe $[\text{ZnTMPyP}]\text{Cl}_4$ (meso-tétrakis (1-méthylpyridinium-4-yl) porphyrine chloride de zinc), en tant que photosensibilisateur dans l'étude photocatalytique des cobaloximes

Le nombre de cycle catalytique (**TON**) mesuré est présenté en fonction du temps, en *Figure 2.4*. On remarque que les complexes **6** et **7** ne présentent pas d'activité catalytique, probablement à cause de la protonation des ligands axiaux dans les conditions expérimentales. Les autres complexes présentent deux types de comportements catalytiques :

Par rapport au complexe **3** servant de référence dans cette étude, la présence d'un substituant donneur sur le ligand (complexes **4**, **5**, **8**, **9**) augmente considérablement la stabilité du complexe. Ceci se traduit par les valeurs élevées de **TON**. Par contre, on remarque que la production de H_2 par cette série de complexes est assez lente en

dessous de cinq heures d'irradiation.

En revanche, lorsqu'un substituant attracteur est présent, ou dans le cas du complexe **10**, la catalyse démarre dès le début de l'irradiation et de manière beaucoup plus rapide que pour l'autre série de complexes. Cependant, le nombre de cycles catalytiques (**TON**) atteint une valeur de saturation moins importante (*Figure 2.5b*). Ceci indique que le catalyseur est à la fois plus actif et moins stable à cause de la présence de substituant attracteur. Dans cette série de complexe, on remarque une faible stabilité inattendue du complexe **2**, qu'on a attribué à la formation de carboxylate par déprotonation dans le milieu expérimental. L'ajout de nanoparticules de TiO_2 a permis d'attacher les complexes sur ces derniers par formation d'ester inorganiques,⁴ conduisant à un **TON** cinq fois plus important, ce qui correspond à sa stabilité attendue en fonction de son pK_a .



*Figure 2.5 Comparaison de performance photocatalytique des complexes **1-10** pour la production de H_2 . Conditions expérimentales: production de H_2 sous irradiation ($\lambda > 440\text{nm}$) dans une solution contenant $4.0 \times 10^{-5}\text{M}$ de **PS** et $4.9 \times 10^{-4}\text{M}$ de complexe cobaloxime, dans un mélange équivolume d'acétonitrile et de la solution aqueuse de **TEOA** à 10%, pH ajusté à 7 avec une solution concentrée d'**HCl**. a) complexe dont le ligand porte un substituant donneur ; b) complexe dont le ligand porte un substituant attracteur*

Au chapitre 1, l'influence des substituants du ligand glyoximato sur l'activité catalytique des cobaloximes a été discutée (section I.B.3.b). Un substituant attracteur peut rendre le complexe plus facile à réduire, mais aussi moins nucléophile donc plus

difficile à protoner. Si l'étape limitante n'est pas connue, il est cependant difficile de résonner sur la basicité du ligand pour expliquer son influence sur la cinétique de la catalyse. Lors d'une étude précédente, nos collaborateurs ont montré que l'état excité triplet de la porphyrine **PS*** contribuait à la production de H₂. En revanche, le potentiel électrochimique du couple **PS⁺/PS*** en solution aqueuse a été estimé à -0,45 V vs NHE et celui du couple **PS/PS⁻** à -0.85 V vs NHE.⁵ Par conséquent, la réduction de Co^{II} par **PS*** n'est pas favorable et la génération de **PS⁻** via réduction par **TEOA** doit être envisagée.

Dans cette étude, pour les ligands les moins basiques, le complexe associé (complexe **1**, **10**, **2-TiO₂**) catalyse la production d'H₂ avec une vitesse initiale plus élevée. Ceci implique que dans ces conditions, ce n'est pas une étape de protonation qui détermine la vitesse de la catalyse mais l'étape de formation de l'intermédiaire Co^I par réduction du Co^{II}.

La vitesse initiale lente de production d'H₂ par les complexes **3**, **4**, **5**, **8**, **9** peut être attribuée au fait que le potentiel électrochimique du couple Co^{II}/ Co^I est dans ce cas plus cathodique que le potentiel du couple **PS/PS⁻**. Une accumulation de **PS⁻** est alors nécessaire pour déplacer l'équilibre d'oxydoréduction et générer l'intermédiaire Co^I.

Les facteurs gouvernant la stabilité des complexes cobaloximes dans leur forme réduite et donc leur dégradation ne sont pas claires jusqu'à ce jour. Une proposition de mécanisme de dégradation implique le transfert d'hydrure du centre métallique vers le ligand.^{6,7} Dans ce contexte, un hydrure qui se protone plus facilement va alors préférentiellement produire de l'hydrogène, ce qui protège le complexe contre une dégradation par transfert sur le ligand. Lorsqu'un substituant donneur est présent sur le ligand, un hydrure plus nucléophile est formé, ce qui explique l'ordre des TONs mesurés à saturation pour cette série de complexe en fonction du pK_a des ligands azotés.

Conclusion et perspective

Au cours de ce travail, une série de cobaloximes portant un ligand chlorure et un ligand azoté de type pyridine ou imidazole ont été synthétisés. L'étude de ses voltammogrammes cycliques en solvant organique a montré que le ligand azoté reste coordonné au centre de cobalt à l'état Co^{II} et Co^{I} . La présence d'un substituant donneur sur le ligand conduit à un déplacement cathodique des couples redox du complexe. Le ligand chlorure est éliminé lors de la réduction des espèces de Co^{III} , d'où l'irréversibilité du couple $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$. L'allure du deuxième cycle des voltammogrammes a permis de mettre en évidence un processus réversible attribué au couple $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ sans ligand chlorure, et la recoordination partielle du ligand chlorure dans l'état Co^{III} .

La performance photocatalytique de ces complexes a été évaluée en présence de $[\text{ZnTMPyP}]\text{Cl}_4$ utilisé en tant que photosensibilisateur et de **TEOA** comme donneur d'électron sacrificiel, dans un mélange d'acétonitrile et d'eau, à pH 7. Il a été montré que des ligands plus basiques stabilisent le catalyseur, alors que des ligands moins basiques conduisent à une vitesse de production initiale plus importante.

Les résultats de ce présent chapitre ont été intégrés dans l'article «Photochemical hydrogen production and cobaloximes: the influence of the cobalt axial N-ligand on the system stability », publié a *Dalton Transactions* (2016, **45**, 6732-6738).

Référence :

- (1) Razavet, M.; Artero, V.; Fontecave, M. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 4786.
- (2) Bartelmess, J.; Francis, A. J.; El Roz, K. A.; Castellano, F. N.; Weare, W. W.; Sommer, R. D. *Inorganic Chemistry* **2014**, *53*, 4527.
- (3) Trogler, W. C.; Stewart, R. C.; Epps, L. A.; Marzilli, L. G. *Inorganic Chemistry* **1974**, *13*, 1564.
- (4) Lakadamyali, F.; Reisner, E. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 1695.
- (5) Bourgeteau, T.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Brisse, R.; Cornut, R.; Artero, V.; Jusselme, B. *ACS applied materials & interfaces* **2015**, *7*, 16395.
- (6) Simándi, L. I.; Szeverényi, Z.; Budó-Záhonyi, É. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* **1975**, *11*, 773.
- (7) Simándi, L. I.; Budó-Záhonyi, É.; Szeverényi, Z. *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* **1976**, *12*, 237.

Chapitre 3 Mécanisme de production d'hydrogène par des complexes diimine-dioxime de cobalt

Les complexes diimine-dioxime de cobalt présentent une meilleure stabilité face à l'hydrolyse par rapport aux cobaloximes. Pourtant, le mécanisme de catalyse par ces complexes reste très peu étudié. Des études mécanistiques sont alors nécessaires, dans l'objectif d'une évaluation comparative des performances de ces catalyseurs. Au cours de ce chapitre, l'activité catalytique de $[\text{Co}(\text{DO})_2\text{BF}_2\text{pnBr}_2]$ et $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2]$ en présence d'acides organiques en milieu non aqueux sera étudiée en détail. A travers des analyses des voltammogrammes cycliques, on tentera d'élucider le mécanisme de catalyse et on déterminera les paramètres cinétiques des différentes étapes catalytiques. Ce travail a été réalisé en collaboration avec Cyrille Costentin et Jean-Michel Savéant de l'université Paris Diderot.

I. Etude du mécanisme de production d'hydrogène par $[\text{Co}(\text{DO})_2\text{BF}_2\text{pnBr}_2]$

A. Synthèse du complexe

Le ligand $(\text{DOH})_2\text{pn}$ est synthétisé à partir d'un protocole décrit dans la littérature (Figure 3.1).¹ Un protocole « one pot » pour la synthèse de $[\text{Co}(\text{DO})_2\text{BF}_2\text{pnBr}_2]$ à partir de ce ligand a été décrite par Artero et coll. (Figure 3.2).² Cependant, en suivant ce même protocole, on obtient un mélange de $[\text{Co}(\text{DO})_2\text{BF}_2\text{pnBr}_2]$ et de $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2]$. La proportion de ce mélange n'est pas reproductible, le ratio entre les deux complexes variant entre 1 :1 et 3 :1. Contrairement à ce qui était décrit par Artero et coll.,² au lieu d'avoir la conversion totale de $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2]$ en $[\text{Co}(\text{DO})_2\text{BF}_2\text{pnBr}_2]$ lors de l'ajout de $\text{HBF}_4 \cdot \text{OEt}_2$ dans ce mélange de complexe, les spectres RMN ^1H indiquent une dégradation partielle de $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2]$.

Un autre protocole a donc été mis au point (Figure 3.3): $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2]$ est d'abord synthétisé à partir du ligand $(\text{DOH})_2\text{pn}$, suivant le protocole décrit dans la littérature.¹ Ensuite, l'ajout d'un large excès de $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ à une suspension de $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2]$ dans Et_2O conduit à la conversion quasi-totale en $[\text{Co}(\text{DO})_2\text{BF}_2\text{pnBr}_2]$. La trace d'impureté, observable en voltampérométrie cyclique, peut être éliminée par recristallisation dans dichlorométhane.

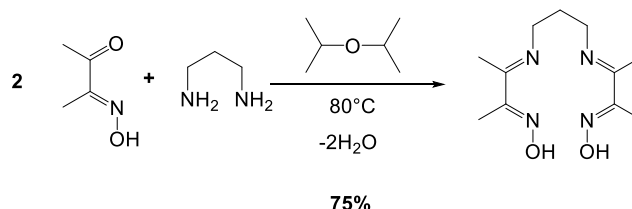


Figure 3.1 Synthèse du ligand $(\text{DOH})_2\text{pn}$: l'eau est éliminée au moyen d'un dispositif Dean-Stark

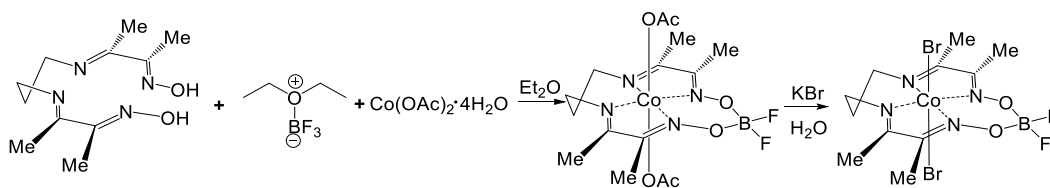


Figure 3.2 Synthèse du complexe $[Co(DO)(DOH)pnBr_2]$ décrite par Artero et coll.

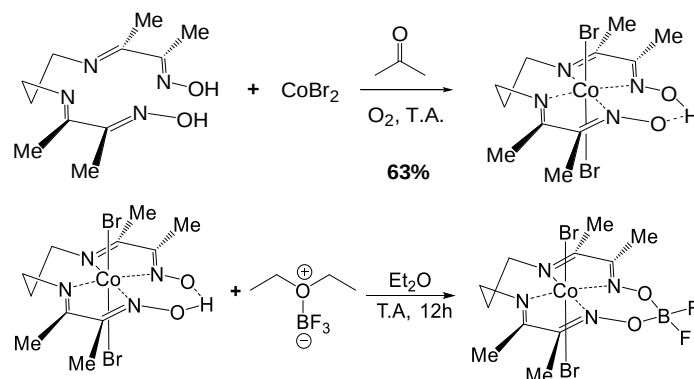


Figure 3.3 Synthèse du complexe $[Co(DO)_2BF_2pnBr_2]$

La structure du complexe est confirmée par RMN 1H et par diffraction des rayons X (cf Annexe I pour des données cristallographiques). Notamment, on remarque que le spectre RMN 1H dans la littérature [1H NMR (300 MHz, acetone- d_6): 4.17 (m, 4H), 2.82 (s, 6H), 2.77 (s, 6H), 2.64 (m, 2H)] n'a pas été correctement interprété. Le singulet à 2,77 ppm correspond à de l'eau résiduelle alors que les 6H des groupes méthyles correspondent à un singulet à 2,64 ppm, initialement attribué au solvant résiduel par ces auteurs.

B. Etude de la réduction électrocatalytique des protons par $[Co(DO)_2BF_2pnBr_2]$

1. Complexe sans présence d'acide

a) Potentiels électrochimiques et calcul du coefficient de diffusion

Le voltammogramme cyclique du complexe $[Co(DO)_2BF_2pnBr_2]$ est enregistré dans

CH₃CN à 100 mV·s⁻¹ sur une électrode de carbone vitreux. Trois processus réversibles sont observés, à -0,4089 V, -0,8383 V et -1,8049 V vs Fc^{+/0}, respectivement attribués aux couples Co^{III}/Co^{II}, Co^{II}/Co^I, et Co^I/« Co⁰ »⁷ (Figure 3.4). Des études de spectroscopie d'absorption des rayons X ont montré que des ligands axiaux halogénures sont substitués par des molécules de solvant dans les états Co^{II} et Co^I du complexe.³

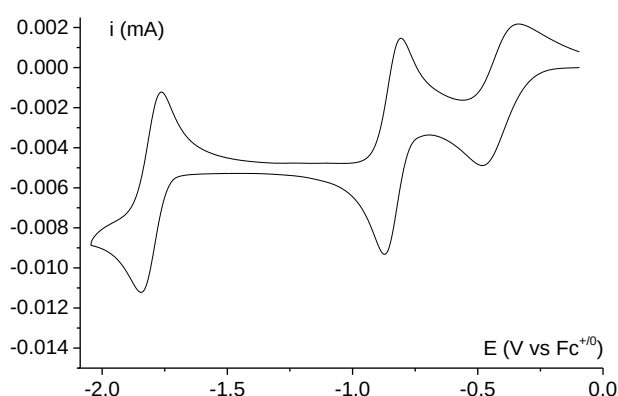


Figure 3.4 Voltammogramme cyclique de [Co(DO)₂BF₂pnBr₂] (1 mM) dans CH₃CN (+0,1 M n-Bu₄NBF₄ comme électrolyte support) à 100 mV·s⁻¹. Electrode de travail : carbone vitreux.

Le couple Co^{III}/Co^{II} correspond à un processus de transfert d'électron lent ($E_{pa}-E_{pc}= 142$ mV) tandis que les deux autres processus sont plutôt nernstiens ($E_{pa}-E_{pc}= 63$ mV et 78 mV).

$$i_{pa} = -i_{pc} = 0,446FSC_{cat}^0\sqrt{D_{cat}}\sqrt{\frac{Fv}{RT}} \quad Eqn.1.9$$

D'après Eqn. 1.9, le courant de pic d'une vague mono-électronique est proportionnel à la concentration initiale de catalyseur en solution en absence d'acide. Donc en enregistrant des voltammogrammes à différentes concentration de catalyseur (Figure 3.5), le coefficient de diffusion D_{cat} du complexe peut être calculé :

$$D_{cat} = 1,1 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$$

⁷ Pour le complexe « Co⁰ », l'électron est probablement localisé sur le ligand

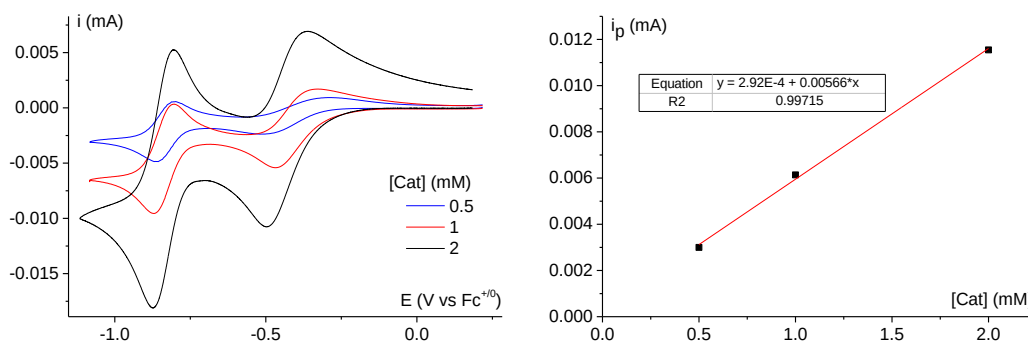


Figure 3.5 a) Voltammogramme cyclique de $[\text{Co}(\text{DO})_2\text{BF}_2\text{pnBr}_2]$ (0,5 1 2 mM) dans CH_3CN (+0,1M $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ comme électrolyte support) à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. b) linéarité entre i_p et C_{cat}^0 en absence d'acide, i_p désignant le courant de pic de la vague d'oxydoréduction liée au couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$

b) Tolérance à la présence d'oxygène

La présence d'oxygène peut avoir un effet majeur sur la forme des voltammogrammes, notamment sur le couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ (Figure 3.6). A 1mM de catalyseur, un dégazage insuffisant conduit à un épaulement au potentiel plus anodique sur la vague correspondant au couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$, alors qu'à 0,5 mM de catalyseur, un déplacement anodique significatif est observé et la vague devient irréversible. Ces phénomènes sont éventuellement dus à la formation du dimère $\text{Co}^{\text{II}}\cdots\text{O}-\text{O}\cdots\text{Co}^{\text{II}}$.^{4,5} En toute rigueur, une bonne protection par une atmosphère inerte doit être assurée durant l'acquisition des données.

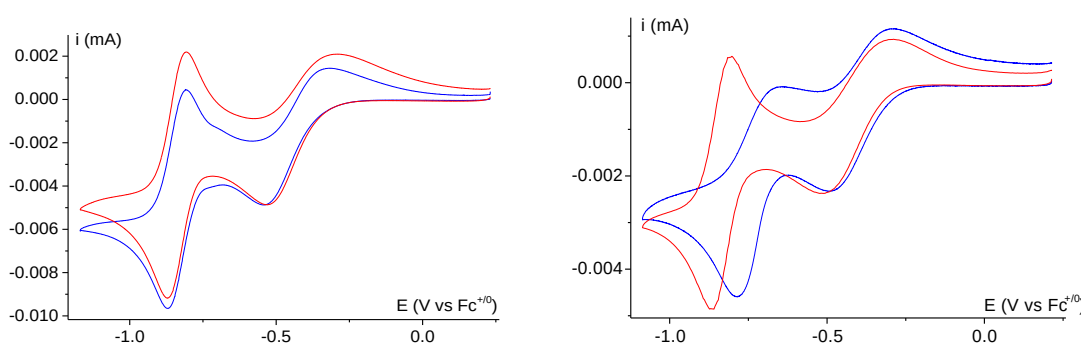


Figure 3.6 Voltammogrammes cycliques de $[\text{Co}(\text{DO})_2\text{BF}_2\text{pnBr}_2]$ (Gauche : 1 mM; Droite : 0.5 mM) dans CH_3CN (+0,1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$ comme électrolyte) à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.; Rouge : bon dégazage, Bleu : dégazage insuffisant. Electrode de travail : carbone vitreux.

2. Réduction électrocatalytique des protons

a) Choix de l'acide

Lors du choix de source de proton, le phénomène d'homoconjugaison des acides est un problème récurrent pouvant conduire à des difficultés d'interprétation quant à la nature des processus électrochimiques observés.⁶ La réduction d'un acide AH s'accompagne de la libération de sa base conjuguée A^- . Cette dernière peut interagir avec AH pour former une espèce homoconjuguée stable AHA^- , ce qui déplace l'équilibre initial et conduit à une acidité apparente de AH plus forte. AHA^- peut aussi être réduite, mais son acidité est plus faible par rapport à l'acide initial AH. Le milieu contient alors deux acides de force différente, ce qui complique l'interprétation des voltammogrammes des processus catalytiques.

Les acides à base d'aniline sont retenus pour l'étude électrochimique, notamment parce que le phénomène d'homoconjugaison est relativement faible pour ces acides, et donc la concentration en acide peut être contrôlée de manière précise. Dans ce chapitre, deux acides sont utilisés : les tétrafluoroborates d'anilinium ($pK_a=7,6$ dans l'acétonitrile) et de 4-cyanoanilinium ($pK_a=10,7$ dans l'acétonitrile).² Nous avons vérifié que les bases conjuguées de ces acides ne coordonnent pas le complexe diimine-dioxime de cobalt. En effet, en ajoutant un large excès de base conjuguée dans une solution contenant le complexe diimine-dioxime de cobalt, les vagues correspondant aux deux couples redox ne sont pas déplacées (*Figure 3.7*).

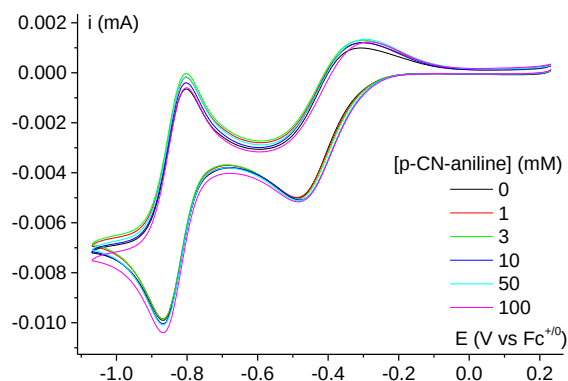


Figure 3.7 Voltammogrammes cycliques de $[\text{Co}(\text{DO})_2\text{BF}_2\text{pnBr}_2]$ (1 mM) dans CH_3CN (+0,1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$ comme électrolyte support) avec 0 1 3 10 50 100 mM de 4-CN- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$ à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux.

Par rapport au tétrafluoroborate d'anilinium, l'utilisation de tétrafluoroborate de 4-cyanoanilinium conduit à une vague catalytique beaucoup plus intense et présentant un potentiel catalytique à mi-vague 120 mV plus anodique (Figure 3.8). Des expériences complémentaires ont montré qu'avec l'anilinium, il n'était pas possible d'atteindre les conditions de cinétique pure (observation du phénomène de catalyse totale ou présence de plateau catalytique). De ce fait, l'acide choisi dans cette étude est le tétrafluoroborate de 4-cyanoanilinium.

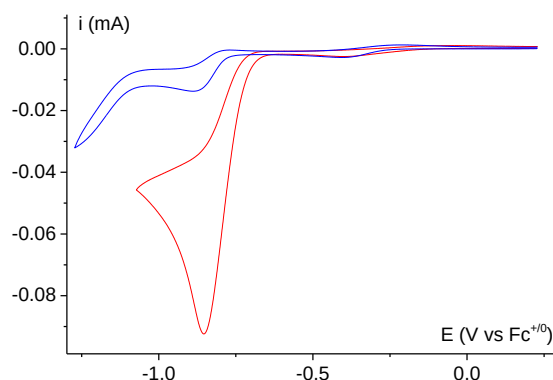


Figure 3.8 Voltammogrammes cycliques de $[\text{Co}(\text{DO})_2\text{BF}_2\text{pnBr}_2]$ (0,5 mM) dans CH_3CN (+0,1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$ comme électrolyte support) avec 15 mM de 4-CN- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3\text{BF}_4$ (rouge) ou $\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3\text{BF}_4$ (bleu) à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux.

b) Plateau catalytique- mécanisme hétérolytique versus homolytique

A forte concentration en acide, un plateau catalytique indépendant de la vitesse de balayage est observé (Figure 3.9).

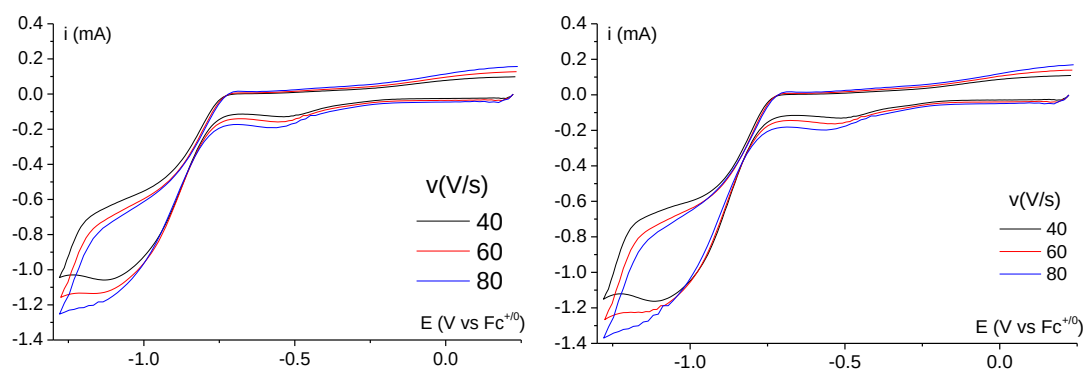


Figure 3.9 Voltammogrammes cycliques de $[\text{Co}(\text{DO})_2\text{BF}_2\text{pnBr}_2]$ (1 mM) dans CH_3CN (+0,1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$ comme électrolyte support) avec 30 mM (gauche) ; 40 mM (droite) de 4-CN- $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3(\text{BF}_4)$ (noir 40 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, rouge 60 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$, bleu 80 $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$). Electrode de travail : carbone vitreux.

Du fait de l'apparition de phénomènes additionnels à des potentiels plus négatifs, la région de travail où le courant de plateau peut être mesuré avec précision est cependant souvent limitée, ce qui nous a conduits à sélectionner des couples (concentration d'acide/vitesse de balayage) dans la Figure 3.10. Cette figure nous montre que le courant de plateau catalytique ne dépend pas de la concentration d'acide. Ceci indique que l'acide n'intervient pas dans l'étape cinétiquement déterminante du cycle catalytique.

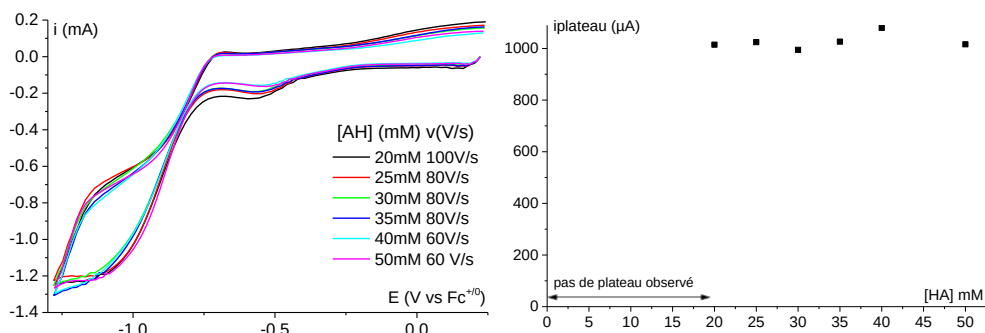


Figure 3.10 a) Voltammogrammes cycliques de $[\text{Co}(\text{DO})_2\text{BF}_2\text{pnBr}_2]$ (1 mM) dans CH_3CN (+0,1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$ comme électrolyte support) avec 20 25 30 35 40 50 mM de 4-CN- $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3(\text{BF}_4)$ aux vitesses de balayage optimisées. Electrode de travail : carbone vitreux. b) Evolution du courant de plateau en fonction de la concentration d'acide

Deux possibilités sont alors envisagées concernant le mécanisme catalytique :

- Un mécanisme homolytique où l'étape de libération d'hydrogène à partir de l'hydruire $\text{Co}^{\text{II}}\text{H}$ ou $\text{Co}^{\text{III}}\text{H}$ est cinétiquement déterminante (Figure 3.11a).
- Un mécanisme hétérolytique où la protonation de l'hydruire $\text{Co}^{\text{II}}\text{H}$ ou $\text{Co}^{\text{III}}\text{H}$ forme un intermédiaire réactionnel $\text{Co}^{\text{II}}\text{HLH}$ ou $\text{Co}^{\text{III}}\text{HLH}$ portant à la fois une fonction hydruire et un proton, et l'étape de génération intramoléculaire d'hydrogène à partir de cet intermédiaire est cinétiquement déterminante (Figure 3.11 b et b').

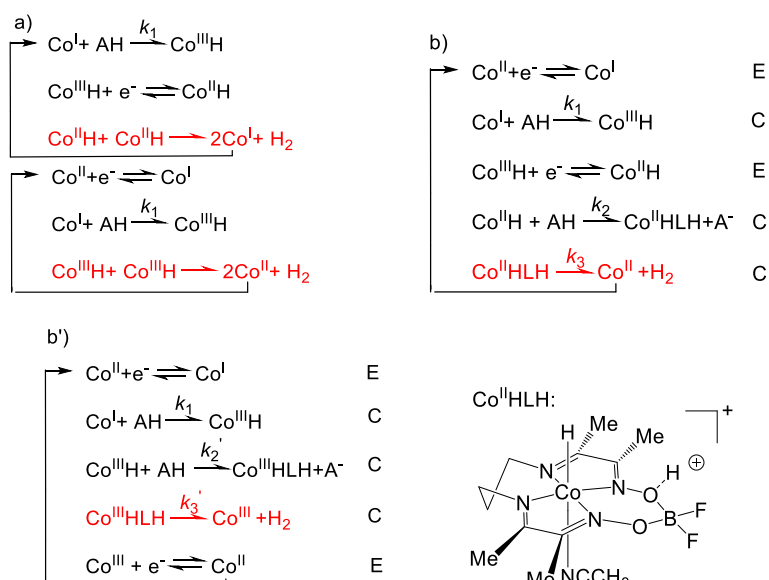


Figure 3.11 Mécanisme homolytique (a) et hétérolytique (b et b') avec l'étape cinétiquement déterminante indépendante de l'acide

Afin de décider entre mécanisme homolytique et hétérolytique, la dépendance du courant de plateau en fonction de la concentration de catalyseur a été étudiée (Figure 3.12) : Pour cela, une solution contenant 1 mM de $[\text{Co}(\text{DO})_2\text{BF}_2\text{pnBr}_2]$, 50 mM

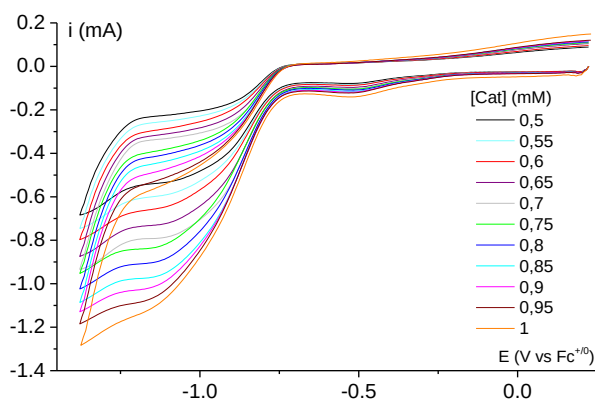


Figure 3.12 Voltammogrammes cycliques de $[\text{Co}(\text{DO})_2\text{BF}_2\text{pnBr}_2]$ (0.5; 0.55; 0.6; 0.65; 0.7; 0.75; 0.8; 0.85; 0.9; 0.95; 1.0 mM) dans CH_3CN (+0,1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$ comme électrolyte support) avec 50 équivalents de $4\text{-CN-C}_6\text{H}_4\text{NH}_3(\text{BF}_4)$ à $35 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux.

de $4\text{-CN-C}_6\text{H}_4\text{NH}_3(\text{BF}_4)$ et 0,1 M de $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ a été préparée dans CH_3CN . Cette solution est ensuite progressivement diluée avec une solution de 0,1M $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ dans CH_3CN . Cette procédure dilue à la fois le catalyseur et l'acide mais comme l'intensité du courant de plateau a été montrée indépendante de la concentration d'acide, seule les modifications de la concentration de catalyseur influe sur le courant mesuré. Ces expériences montrent alors que i_{plateau} est proportionnel à la concentration de catalyseur (Figure 3.13), ce qui indique que le mécanisme hétérolytique est dominant.

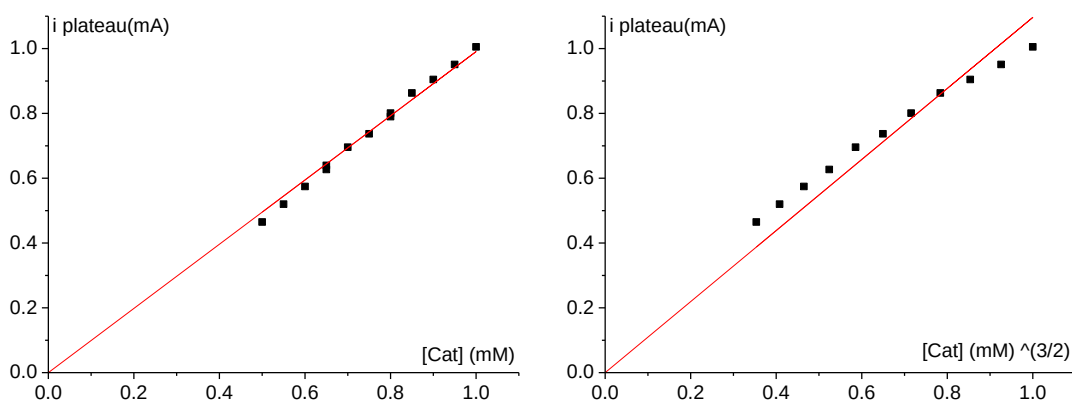


Figure 3.13 Dépendance du courant de plateau en fonction de la concentration de catalyseur

Dans le cadre du mécanisme hétérolytique proposé, des calculs ont été menés par nos collaborateurs, dans le cas de la catalyse totale et du plateau catalytique. Sur la base de calculs théoriques préalables sur le complexe $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2]$,⁷ la réduction de $\text{Co}^{\text{III}}\text{H}$ est considérée plus facile que celle de Co^{II} , ce qui nous a initialement conduit à éliminer le mécanisme de la *Figure 3.11b'*. Cette hypothèse a été récemment renforcée par des calculs réalisés par l'équipe de Sharon Hammes-Schiffer (Univ Illinois, USA) pour le complexe $[\text{Co}(\text{DO})_2\text{BF}_2\text{pnBr}_2]$ qui confirme que le couple $\text{Co}^{\text{III}}\text{H}/\text{Co}^{\text{II}}\text{H}$ a un potentiel redox 150 mV plus positif que le couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$. Selon la manière dont $\text{Co}^{\text{III}}\text{H}$ est réduit, deux mécanismes sont considérés : un mécanisme ECECC, où $\text{Co}^{\text{III}}\text{H}$ est réduit à l'électrode et un mécanisme ECE'CC, où $\text{Co}^{\text{III}}\text{H}$ est réduit en solution par un complexe de Co^{I} . Les formules suivantes sont obtenues (voir Annexe II pour le détail des calculs) :

Régimes de catalyse totale :

➤ Mécanisme ECECC :

$$E_p = E_{\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}}^0 - 0,409 \frac{RT}{\mathcal{F}} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left(\frac{RT D_{\text{cat}}}{\mathcal{F}v D_{\text{AH}}} \frac{4k_1 C_{\text{cat}}^0{}^2}{C_{\text{AH}}^0} \right) - \frac{RT}{\mathcal{F}} \ln \left(1 + \sqrt{\frac{k_1}{k_2} \frac{1}{\exp\left[\frac{\mathcal{F}}{RT} (E_{\text{Co}^{\text{III}}\text{H}/\text{Co}^{\text{II}}\text{H}}^0 - E_{\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}}^0)\right]}} \right) \quad \text{Eqn.3.1}$$

➤ Mécanisme ECE'CC :

$$E_p = E_{\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}}^0 - 0,409 \frac{RT}{\mathcal{F}} + \frac{RT}{2\mathcal{F}} \ln \left(\frac{RT D_{\text{cat}}}{\mathcal{F}v D_{\text{AH}}} \frac{2k_1 C_{\text{cat}}^0{}^2}{C_{\text{AH}}^0} \right) \quad \text{Eqn.3.2}$$

Régime de cinétique pure sans consommation de substrat (plateau catalytique) :

$$i_{\text{pl}} = 2\mathcal{F}SC_{\text{cat}}^0 \sqrt{D_{\text{cat}}} \sqrt{k_3} \quad \text{Eqn.3.3}$$

A partir des données montrées en *Figure 3.9-11* et de l'équation 3.3, on peut déterminer la valeur de k_3 d'environ $7 \cdot 10^3 \text{ s}^{-1}$

c) Analyse de pied de vague

D'après la formule suivante établie dans le cas du mécanisme ECEC avec un second transfert d'électron plus facile (Eqn.3.4),⁸ la valeur de k_1 peut être évaluée en utilisant la méthodologie d'analyse de pied de vague (Chapitre 1, section III.B.4.a), en analysant des voltammogrammes de la Figure 3.12. Les résultats sont présentés en Figure 3.14.

$$i = \frac{2FSC_{cat}^0 \sqrt{D_{cat}} \sqrt{k_1 C_{substrat}^0}}{1 + \exp\left[\frac{F}{RT}(E - E_{Co^{II}/Co^I}^0)\right]} \quad \text{Eqn.3.4}$$

$$k_1 = 2.3(\pm 1) \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

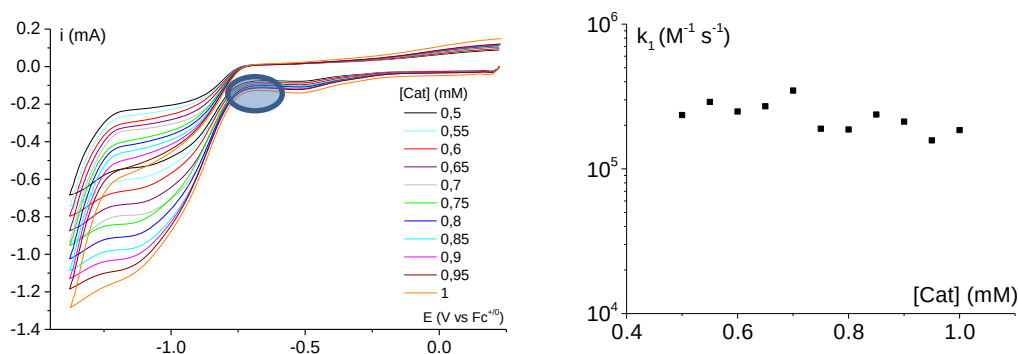


Figure 3.14 Calcul de k_1 par analyse de pied de vague en régime de cinétique pure des voltammogrammes de la Figure 3.12

d) Catalyse totale

A faible concentration en acide, un régime de catalyse totale est observé (Figure 3.15).

Si on trace le potentiel de pic E_p en fonction de $\log[AH]$, la tangente à l'origine de cette courbe a une pente de -30 mV/ décade. Cette valeur corrèle bien avec la valeur théorique des équations 3.1 et 3.2, ce qui permet de valider le mécanisme proposé.

D'après ces deux formules,

$$k_1 \approx 4 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

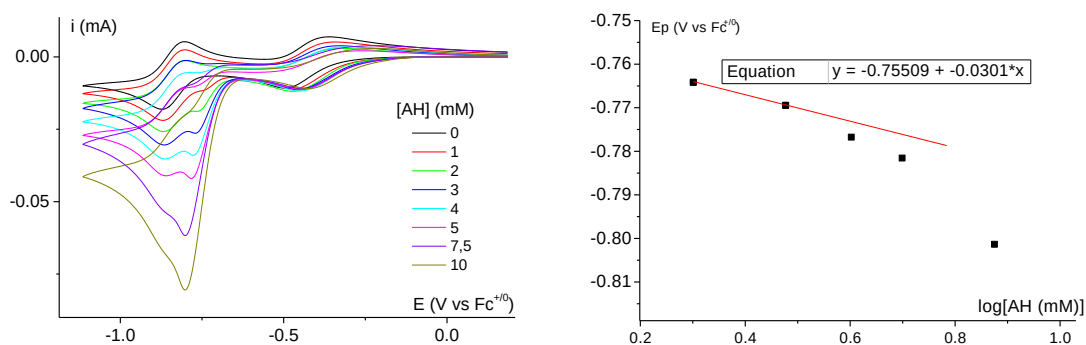


Figure 3.15 a) Voltammogrammes cycliques de $[\text{Co}(\text{DO})_2\text{BF}_2\text{pnBr}_2]$ (2 mM) dans CH_3CN (+0,1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$ comme électrolyte support) avec différentes concentrations de $4\text{-CN-C}_6\text{H}_4\text{NH}_3(\text{BF}_4)$ à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux. b) Evolution du potentiel de pic de la vague catalytique en condition de catalyse totale

Cette valeur est en accord avec celle calculée par l'analyse de pied de vague et permet de valider l'hypothèse que la libération d'hydrogène à partir de $\text{Co}^{\text{II}}\text{HLH}$ soit l'étape cinétiquement déterminante, puisque $k_1[\text{AH}] \sim 10^4 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1} \gg k_3$. Cette condition s'applique également à la seconde étape de protonation ($k_2[\text{AH}] \gg k_3$). Il n'est malheureusement pas possible de déterminer analytiquement la valeur de k_2 dans ce cas.

II. Etude du mécanisme de production d'hydrogène par $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2]$

A. Complexe sans présence d'acide

Le voltammogramme cyclique du complexe $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2]$ est enregistré dans CH_3CN à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sur une électrode de carbone vitreux. Les potentiels redox de couples $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$, $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$, et $\text{Co}^{\text{I}}/\text{Co}^0$ sont respectivement -0.5873V, -1.109V, -2.009V vs $\text{Fc}^{+/0}$ (Figure 3.16). Par rapport au complexe $[\text{Co}(\text{DO})_2\text{BF}_2\text{pnBr}_2]$, un déplacement cathodique des vagues d'environ 200 mV est observé. Comme on s'intéresse à une

catalse à faible surtension, la voie de génération de $\text{Co}^{\text{II}}\text{H}$ par un acide faible, en passant par la protonation de « Co^0 », ne sera pas considérée. Par conséquent, seuls les phénomènes concernant les couples $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ et $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ seront étudiés.

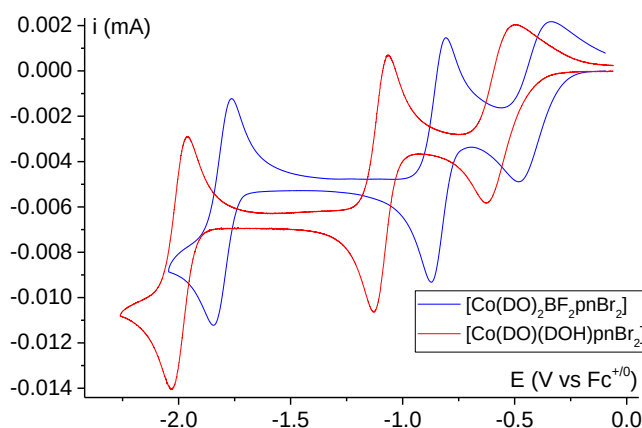


Figure 3.16 Voltammogramme cyclique de $[\text{Co}(\text{DO})_2\text{BF}_2\text{pnBr}_2]$ (1 mM) et de $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2]$ dans CH_3CN (+0,1 M $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ comme électrolyte support) à $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux.

B. Etude de la réduction électrocatalytique des protons par $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2]$

1. Production d'hydrogène à partir de tétrafluoroborate de d'anilinium

a) Régime d'acide concentré

A 20 mM de tétrafluoroborate d'anilinium et 1mM de $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2]$, les voltammogrammes cycliques à différentes vitesses de balayage sont présentés en Figure 3.17. La vague catalytique se développe au potentiel d'amorçage (E_{onset}) d'environ -0,8 V vs $\text{Fc}^{+/0}$. Cette vague se déplace dans le sens cathodique lorsqu'on augmente la vitesse de balayage. Pour une vitesse de balayage supérieure à $2 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, l'apparition d'une nouvelle vague vers -1,17 V vs $\text{Fc}^{+/0}$ est observée, accompagnée de

l'atténuation de la première vague. La première vague atteint un plateau catalytique vers $3 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, puis ce processus n'est plus visible sur le voltammogramme pour une vitesse de balayage supérieure à $10 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$, alors que la seconde vague atteint un plateau catalytique vers $15 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$.

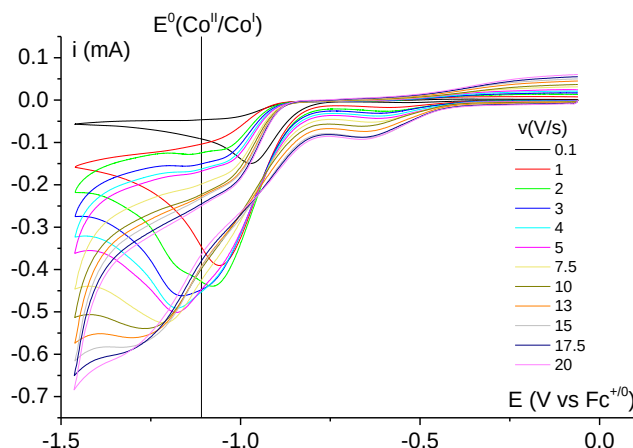


Figure 3.17 Voltammogrammes cycliques de $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2]$ (1 mM) dans CH_3CN (+0,1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$ comme électrolyte support) avec 20 mM $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3(\text{BF}_4)$ à des vitesses de balayage variant de 0,1 à $20 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux.

Des calculs **DFT** dans notre groupe ont montré qu'un mécanisme hétérolytique était prédominant pour ce complexe.⁷ Ce résultat a été confirmé par l'équipe de S. Hammes-Schiffer qui a déterminé un potentiel de $-1.05 \text{ V vs Fc}^{+/0}$ pour le couple $\text{Co}^{\text{III}}\text{H}/\text{Co}^{\text{II}}\text{H}$, plus positif que celui ($-1.11 \text{ V vs Fc}^{+/0}$) du couple $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$. Dans ce cadre, lors d'une première vague catalytique, les complexes de Co^{II} sont réduits puis protonés pour former $\text{Co}^{\text{III}}\text{H}$. Les calculs théoriques permettent de faire l'hypothèse que la réduction de cet hydrure est spontanée au potentiel de formation du complexe de Co^{I} . On obtient donc un hydrure de Co^{II} , $\text{Co}^{\text{II}}\text{H}$. La protonation de ce dernier conduit à la production d'hydrogène, ce qui entraîne le développement d'une première vague catalytique au potentiel du couple $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$. Ce premier mécanisme est similaire à celui proposé pour les cobaloximes.^{9,10} L'attribution de la vague de catalyse observée aux potentiels plus négatifs est plus délicate. On peut penser que $\text{Co}^{\text{II}}\text{H}$, ou une forme protonée de ce dernier $\text{Co}^{\text{II}}\text{HLH}$ est réduite pour former $\text{Co}^{\text{I}}\text{H}$ ou $\text{Co}^{\text{I}}\text{HLH}$. Les intermédiaires $\text{Co}^{\text{II}}\text{H}$ et $\text{Co}^{\text{I}}\text{H}$ sont des espèces respectivement neutre et anionique,

donc plus faciles à protoner que l'intermédiaire positivement chargé $\text{Co}^{\text{III}}\text{H}$. Le potentiel de la seconde vague catalytique (-1,17 V vs $\text{Fc}^{+/0}$) pourrait correspondre au potentiel du couple $\text{Co}^{\text{II}}\text{HLH}/\text{Co}^{\text{I}}\text{HLH}$ calculé à -1,23 V vs $\text{Fc}^{+/0}$ par l'équipe de S. Hammes-Schiffer alors que le potentiel du couple $\text{Co}^{\text{II}}\text{H}/\text{Co}^{\text{I}}\text{H}$ est calculé à -1.73 V vs $\text{Fc}^{+/0}$.

L'évolution relative des deux vagues est cependant inattendue car il est peu courant que l'augmentation de la vitesse de balayage conduise à la diminution d'un courant catalytique. Des études plus poussées sont nécessaires pour comprendre ce phénomène.

Une étude comparative montre que la différence entre le potentiel d'amorçage de la catalyse et le potentiel redox du couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ change significativement en passant du complexe $[\text{Co}(\text{DO})_2\text{BF}_2\text{pnBr}_2]$ (≈ 100 mV) au complexe $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2]$ (≈ 300 mV). Ceci implique que la réaction de protonation de Co^{I} est beaucoup plus rapide dans le cas où le ligand diimine-dioxime porte un pont d'hydrogène. Les voltammogrammes de la *Figure 3.17* ont été analysés par la méthode de FOWA, dans le cadre d'un mécanisme ECEC. La valeur de k_1 peut alors être évaluée par la formule *Eqn.3.4 (Figure 3.18)*:⁸

$$k_1 = 3 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Cette valeur est plus élevée que la vitesse de la diffusion, ce qui indique que l'hypothèse mécanistique faite plus haut est trop simpliste et que la formation de l'espèce catalytique active ne peut pas être décrite comme une simple étape de protonation de l'intermédiaire Co^{I} , au moins aux fortes concentrations en acide. Néanmoins, cette analyse confirme que le pont hydrogène joue un rôle important dans l'étape de protonation.

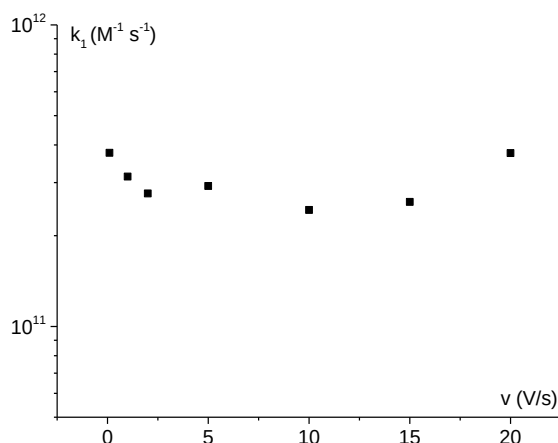


Figure 3.18 Calcul de k_1 , constante cinétique liée à la protonation de Co^{I} en présence de tétrafluoroborate d'anilinium, par la méthode FOWA. Les voltammogrammes ont été présentés en Figure 3.17.

L'analyse des plateaux catalytiques est également compliquée. Nonobstant le comportement relatif étrange des deux vagues, la valeur du premier courant de plateau ne peut pas être relevée de manière précise à cause du second processus. Dans nos études, seul le courant de plateau résultant de la somme des deux processus peut être analysé, et elle ne dépend pas de la concentration d'acide en solution (Figure 3.19). Ceci semble indiquer que dans les deux mécanismes, une étape indépendante de la concentration en acide intervient et est cinétiquement déterminante. Un mécanisme homolytique ne peut cependant pas être exclu.

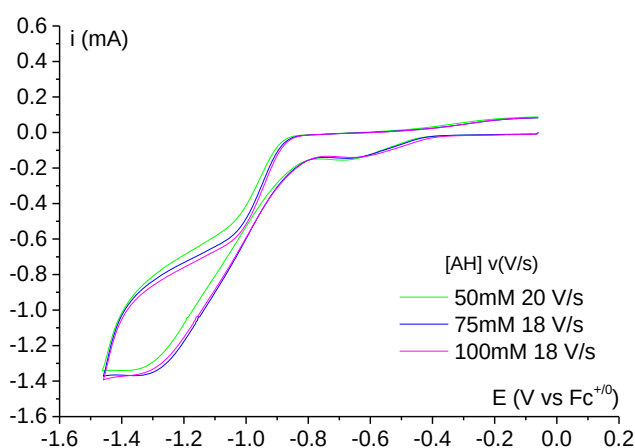


Figure 3.19 Voltammogrammes cycliques de $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2]$ (2 mM) dans CH_3CN (+0,1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$ comme électrolyte support) avec 50 75 100 mM $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3(\text{BF}_4)$ aux vitesses de balayage optimisées.. Electrode de travail : carbone vitreux.

b) Régime de faible concentration d'acide- catalyse totale

Le phénomène de catalyse totale peut être observé à faible concentration d'acide (Figure 3.20). Dans le cadre d'un mécanisme ECECC ou ECE'CC, les équations 3.1 et 3.2 s'appliquent, qui donnent une constante cinétique k_1 de l'ordre de $3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

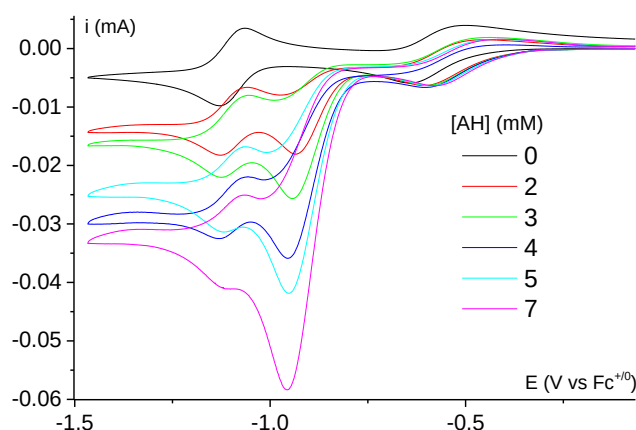


Figure 3.20 Voltammogrammes cycliques de $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2]$ (1 mM) dans CH_3CN (+0,1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$ comme électrolyte support) avec 0 2 3 4 5 7 mM $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3(\text{BF}_4)$ à $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux.

Les difficultés rencontrées lorsque l'anilinium est utilisé comme source de proton nous a conduit à considérer un autre acide pour compléter cette étude.

2. Production d'hydrogène à partir de tétrafluoroborate de 4-cyanoanilinium

a) Régime de faible concentration d'acide

A 1mM de $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2]$, les voltammogrammes cycliques à différentes concentrations de tétrafluoroborate de 4-cyanoanilinium sont présentés en Figure 3.21. En premier lieu, un déplacement anodique de la première vague, correspondant au couple $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$, est observé, ce qui indique une réaction chimique couplée au processus redox, soit un mécanisme EC (cf Chapitre 1, section III.B.2). Ensuite, une

vague catalytique se développe pour une concentration d'acide supérieur à 1 mM. L'écart entre le potentiel de pic de la vague catalytique et le potentiel redox du couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ s'élève à 350 mV. En fin, une troisième vague large est observée, au potentiel redox du couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$. En plus, cette vague perd progressivement sa réversibilité avec une concentration d'acide croissante.

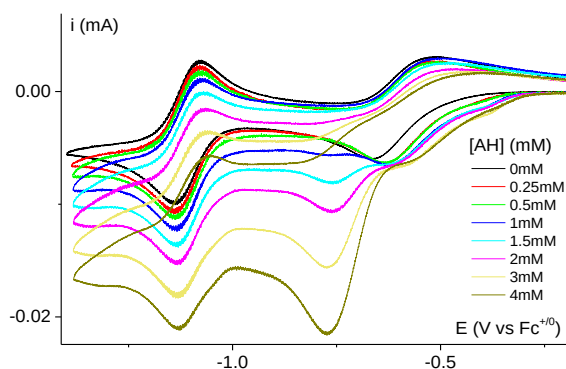


Figure 3.21 Voltammogrammes cycliques de $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2]$ (1 mM) dans CH_3CN (+0,1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$ comme électrolyte support) avec différentes concentrations de $4\text{-CN-C}_6\text{H}_4\text{NH}_3(\text{BF}_4)$ à 100 mV s^{-1} . Electrode de travail : carbone vitreux.

En fait, cet écart extraordinaire entre la vague catalytique et le potentiel du couple sans présence d'acide a été prédit par des calculs **DFT** de Solis et Hammes-Schiffer (Figure 3.22) :¹¹ En présence d'un acide fort ($\text{pK}_a \leq 10,7$ dans l'acétonitrile), la protonation du pont hydrogène du complexe $[\text{Co}^{\text{II}}\text{L}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$ ($\text{L}=(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}^-$) est thermodynamiquement favorable. Lors de sa réduction, le complexe perd un de ces ligands axiaux, conduisant à la formation de $[\text{Co}^{\text{I}}\text{L}(\text{CH}_3\text{CN})]$ qui possède un site de coordination vacant. Le potentiel redox du couple $[\text{Co}^{\text{II}}\text{L}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+ / [\text{Co}^{\text{I}}\text{L}(\text{CH}_3\text{CN})]$, noté $\text{Co}^{\text{II}}\text{L}^+/\text{Co}^{\text{I}}\text{L}$, est calculé et il correspond bien à sa valeur expérimentale. Le potentiel du couple $[\text{Co}^{\text{II}}\text{LH}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^{2+} / [\text{Co}^{\text{I}}\text{LH}(\text{CH}_3\text{CN})]^+$ ($\text{Co}^{\text{II}}\text{LH}^{2+} / \text{Co}^{\text{I}}\text{LH}^+$) est prédit à -0,73 V vs $\text{Fc}^{+/0}$ après calibration sur le couple $\text{Co}^{\text{II/I}}$, soit 380 mV plus anodique que le couple analogue non protoné. Donc une fois que la protonation du ligand a lieu, le complexe Co^{II} peut être réduit beaucoup plus facilement, d'où l'observation d'une vague catalytique aux alentours de -0,73 V vs $\text{Fc}^{+/0}$.

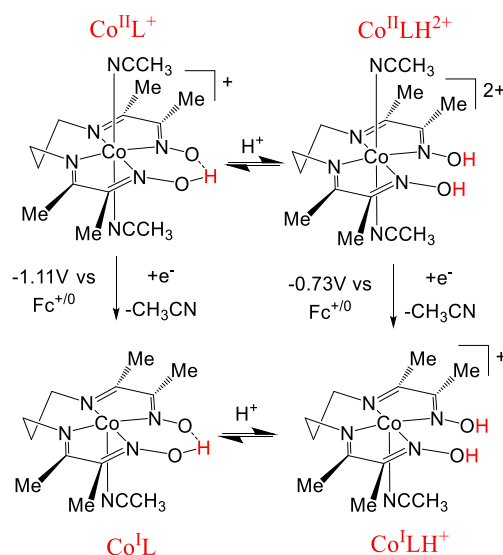


Figure 3.22 Protonation du ligand diimine-dioxime et potentiel redox de son complexe de cobalt, prédits par des calculs **DFT**¹¹

La vague redox correspondant au couple des complexes protonés ($\text{Co}^{\text{II}}\text{LH}^{2+}/\text{Co}^{\text{I}}\text{LH}^+$) n'est cependant pas observée avant que la concentration en acide ne dépasse 1 mM et que la catalyse ait lieu. Cela indique probablement que l'équilibre $\text{Co}^{\text{II}}\text{L}^+/\text{Co}^{\text{II}}\text{LH}^{2+}$ est déplacé vers l'espèce $\text{Co}^{\text{II}}\text{L}^+$. L'addition d'acide déplace cet équilibre et permet la formation de $\text{Co}^{\text{I}}\text{LH}^+$ au voisinage de l'électrode. Ce cation $\text{Co}^{\text{I}}\text{LH}^+$ est alors protoné, formant un hydrure $\text{Co}^{\text{III}}\text{HLH}^{2+}$. Ce dernier est immédiatement réduit pour générer $\text{Co}^{\text{II}}\text{HLH}^+$ à partir duquel H_2 est généré comme indiqué plus loin. Le potentiel du couple $\text{Co}^{\text{III}}\text{HLH}/\text{Co}^{\text{II}}\text{HLH}$ a en effet été calculé à $-0.60\text{ v vs Fc}^{+/0}$ par le groupe de S. Hammes-Schiffer. Par conséquent, quelle que soit la concentration d'acide en solution, la vague de réduction de $\text{Co}^{\text{II}}\text{LH}^{2+}$ est toujours accompagnée par un processus catalytique, et il n'est pas possible d'observer la reoxydation de $\text{Co}^{\text{I}}\text{LH}^+$. Cela empêche donc de mesurer le potentiel redox du couple $\text{Co}^{\text{II}}\text{LH}^{2+}/\text{Co}^{\text{I}}\text{LH}^+$ sur les voltammogrammes.

Enfin, la troisième vague (essentiellement non catalytique) correspond à la réduction du complexe de Co^{II} en Co^{I} . Les protons de la couche de réaction ont été consommés dans le processus catalytique du complexe protoné et, lorsqu'on arrive au voisinage du potentiel du couple $\text{Co}^{\text{II}}\text{L}^+/\text{Co}^{\text{I}}\text{L}$, seule une petite quantité de proton arrive par diffusion

dans la couche de réaction. Ils participent alors à la catalyse par $\text{Co}^{\text{II}}\text{HLH}^+$ (fin de vague) et peut être à un événement catalytique catalysé par $\text{Co}^{\text{II}}\text{H}$ et ne faisant pas intervenir la protonation du ligand. Ce dernier processus est peut être à l'origine de l'épaule visible vers $-1.05 \text{ V vs Fc}^{+/0}$ en *Figure 3.21*.

Lors d'ajouts successif d'acide, le phénomène de catalyse totale n'est pas observé. Il faut alors passer en régime d'acide concentré pour avoir plus d'informations sur le mécanisme suivi et extraire des constantes cinétiques.

b) Régime d'acide concentré- plateau catalytique

Un plateau catalytique peut être atteint pour des concentrations en acide supérieures à 10 mM . Les sections suivantes sont dédiées aux études de l'évolution du courant de plateau en fonction de la concentration d'acide et de catalyseur.

(1) i_{plateau} vs $[\text{AH}]$

A $0,5 \text{ mM}$ de catalyseur, l'évolution du courant de plateau catalytique en fonction de la concentration de tétrafluoroborate de 4-cyanoanilinium a été étudiée (*Figure 3.23*). Le courant de plateau semble initialement indépendant de la concentration d'acide (concentrations inférieures à 25 mM) puis augmente selon une fonction linéaire de la racine carrée de la concentration d'acide. On notera que la proportionnalité entre courant de plateau et concentration d'acide n'est jamais observée. Ce comportement ne peut être expliqué par aucun mécanisme simple précédemment décrit dans la littérature. Cependant, un croisement entre les courbes aller et retour à forte concentration d'acide fait suspecter de la décomposition de catalyseur dans de tel milieu et la formation d'un film de nanoparticules à l'électrode, comme précédemment observé en milieu aqueux¹² pour ce complexe ou en milieu non aqueux pour des complexes de cobalt de nature similaire.⁴ Ce phénomène a été confirmé en enregistrant plusieurs cycles successifs qui montrent une évolution du

courant de plateau et un redressement progressif de la vague catalytique. Des précautions supplémentaires ont donc été prises pour assurer un bon polissage de l'électrode lors de l'enregistrement des voltammogrammes cycliques. Pratiquement, ce dépôt est beaucoup plus difficile à enlever que dans le cas du complexe portant un pont BF_2 et des tapis abrasifs plus durs sont nécessaires. Malgré toutes ces précautions, il n'a cependant pas été possible de s'affranchir du phénomène de croisement de courbe sur le premier cycle enregistré.

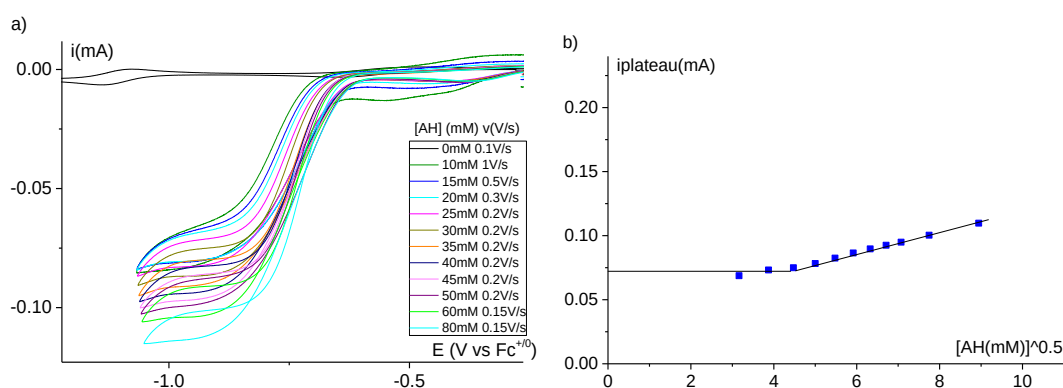


Figure 3.23 a) Voltammogrammes cycliques de $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2]$ (0,5 mM) dans CH_3CN (+0,1 M $(n\text{-Bu})_4\text{NBF}_4$ comme électrolyte support) avec différentes concentrations de 4-CN- $\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_3(\text{BF}_4)$ aux vitesses de balayage optimisées. Electrode de travail : carbone vitreux. b) L'évolution de i_{plateau} en fonction de la racine carrée de la concentration

Pour aller plus loin, et pour rendre compte de l'absence de proportionnalité entre le courant de plateau et la racine carrée de la concentration en acide, notre hypothèse de travail sera donc la suivante: le courant de plateau mesuré est en fait la somme d'un courant catalytique dû au catalyseur moléculaire en solution et d'un courant catalytique dû au dépôt d'un film hétérogène à la surface de l'électrode durant l'enregistrement des données. La vitesse de catalyse moléculaire est supposée indépendante de la concentration en acide, comme observé dans la partie précédente pour le complexe portant un pont BF_2 . En revanche, la catalyse hétérogène est gouvernée par la diffusion des protons à la surface et le courant associé dépend linéairement de la racine carrée de la concentration en acide, dépendance observée aux fortes concentrations en acide (Figure 3.23). Les droites portées sur la Figure 3.23

rendent compte d'une telle hypothèse. Comme plus haut pour le complexe portant un pont BF_2 , le mécanisme catalytique moléculaire dont la vitesse ne dépend pas de la concentration d'acide peut être soit:

- Un mécanisme homolytique où l'étape de libération d'hydrogène à partir de l'hydrure $\text{Co}^{\text{II}}\text{H}$ ou $\text{Co}^{\text{III}}\text{H}$ est cinétiquement déterminante (*Figure 3.11a*).
- Un mécanisme hétérolytique où la protonation de l'hydrure $\text{Co}^{\text{II}}\text{H}$ forme un intermédiaire réactionnel $\text{Co}^{\text{II}}\text{HLH}$ portant à la fois une fonction hydrure et un proton, et l'étape de génération intramoléculaire d'hydrogène à partir de cet intermédiaire est cinétiquement déterminante (*Figure 3.11b*).

(2) $E_{\text{cat}/2}$ vs $[\text{AH}]$

Les potentiels de demi-vague $E_{\text{cat}/2}$ à différentes concentrations d'acide ont été extraits des voltammogrammes de la *Figure 3.23a* et sont reportés en *Figure 3.24*. Ce potentiel est indépendant de la concentration d'acide. Selon les expressions de $E_{\text{cat}/2}$ établies dans le cadre des différents mécanismes considérés,^{8,13} le mécanisme homolytique où une étape d'élimination réductrice à partir de deux hydrures est cinétiquement déterminante peut être exclu. Cela confirme l'étude théorique de notre équipe qui a montré que le mécanisme homolytique n'était pas favorable.⁷ En effet, les hydrures $\text{Co}^{\text{III}}\text{HLH}^{2+}$ et $\text{Co}^{\text{II}}\text{HLH}^+$ sont tous les deux positivement chargés et la répulsion électrostatique entre cations défavorise le chemin homolytique.^{14,15}

Selon le mécanisme hétérolytique proposé plus haut, $E_{\text{cat}/2}$ devrait être égal à ou s'approcher du potentiel du couple $\text{Co}^{\text{II}}\text{LH}^{2+}/\text{Co}^{\text{I}}\text{LH}^+$. La valeur expérimentale de $E_{\text{cat}/2}$ (-0,742 V vs $\text{Fc}^{+/0}$) est en accord avec la valeur du potentiel du couple $\text{Co}^{\text{II}}\text{LH}^{2+}/\text{Co}^{\text{I}}\text{LH}^+$ déterminée par calculs **DFT** (-0,73 V vs $\text{Fc}^{+/0}$).¹¹

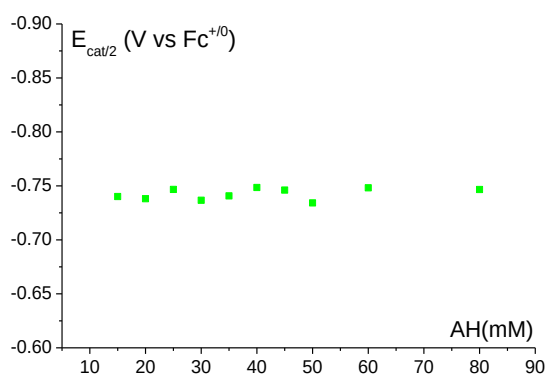


Figure 3.24 L'évolution de $E_{cat/2}$ en fonction de la concentration d'acide. Les voltammogrammes sont enregistrés à 0,5 mM de $[Co(DO)(DOH)pnBr_2]$ dans CH_3CN (+0,1 M $(n-Bu)_4NBF_4$ comme électrolyte support) avec différentes concentrations de 4-CN- $C_6H_4NH_3(BF_4)$ aux vitesses de balayage optimisées. Electrode de travail : carbone vitreux.

(3) $i_{plateau}$ vs [Cat]

La dépendance de $i_{plateau}$ en fonction de [Cat] a été étudiée dans l'acétonitrile, en faisant varier la concentration de $[Co(DO)(DOH)pnBr_2]$ de 0,5 à 1 mM, en présence de 50 mM de tétrafluoroborate de 4-cyanoanilinium (Figure 3.25).

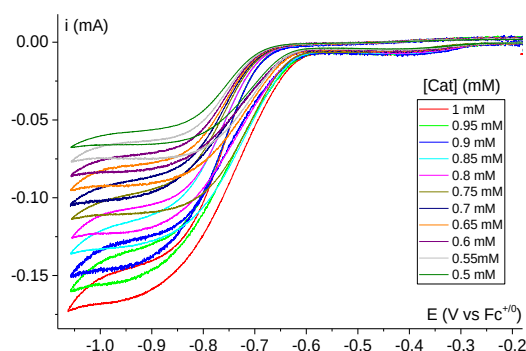


Figure 3.25 Voltammogrammes cycliques de $[Co(DO)(DOH)pnBr_2]$ (de 0,5 mM à 1 mM) dans CH_3CN (+0,1 M $(n-Bu)_4NBF_4$ comme électrolyte support) avec 50 mM de 4-CN- $C_6H_4NH_3(BF_4)$ à $0,2 V \cdot s^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux.

La proportionnalité entre $i_{plateau}$ et [Cat] est observée (Figure 3.26). Compte tenu du fait que la catalyse moléculaire compte pour 2/3 du courant de plateau à cette concentration d'acide, ces résultats nous confirment que la production électrocatalytique d'hydrogène par $[Co(DO)(DOH)pnBr_2]$ à partir de tétrafluoroborate

de 4-cyanoanilinium suit un mécanisme purement hétérolytique, information également tirée de la valeur constante de $E_{cat}/2$.

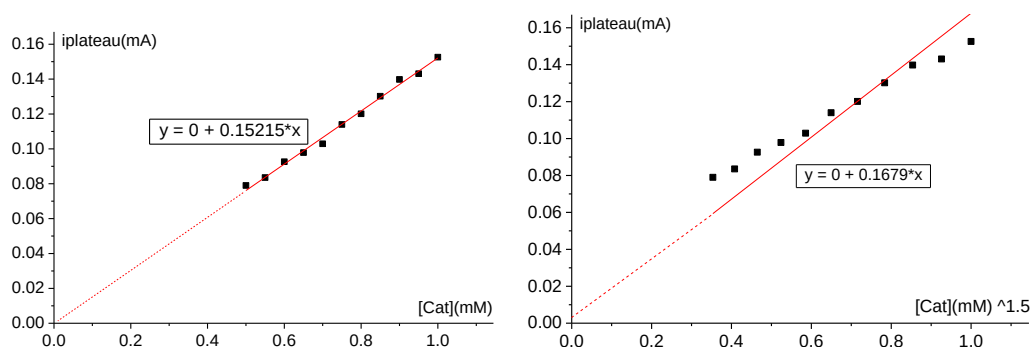


Figure 3.26 Dépendance du courant de plateau en fonction de la concentration de catalyseur. Des valeurs sont relevées à partir des voltammogrammes de la Figure 3.25

Ces résultats expérimentaux couplés aux calculs effectués par l'équipe de S. Hammes-Schiffer soutiennent donc l'hypothèse établie précédemment⁷ d'un mécanisme hétérolytique CECEC (Figure 3.27) contrôlé par un couplage (constante de vitesse k_2) entre un ligand hydrure porté par le centre métallique et un proton localisé sur une fonction dioxime du ligand.

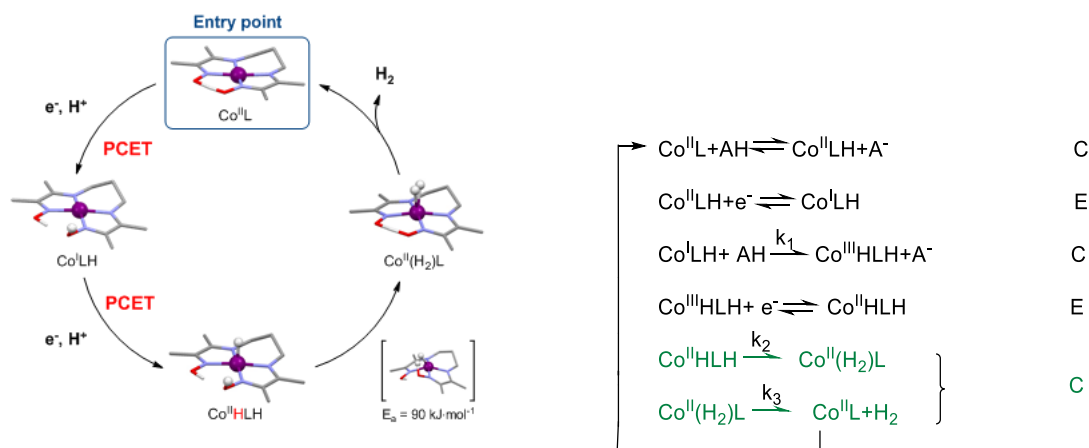


Figure 3.27 Mécanisme hétérolytique de type CECEC proposé à base des calculs **DFT** pour la production d'hydrogène catalysée par des complexes diimine-dioxime de cobalt ($\text{L}=(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}^-$).

c) Evaluation des paramètres cinétiques

Malgré la présence de deux processus catalytiques homogène et hétérogène, nous avons essayé de déterminer les constantes cinétiques du mécanisme CECEC catalysé par le complexe diimine-dioxime de cobalt. Certaines formules restent à calculer dans le cadre d'un mécanisme CECEC impliquant une réaction intramoléculaire comme étape cinétiquement déterminante, l'ordre de grandeur de la constante de vitesse (k_2 ou k_3 , en s^{-1}) de cette étape peut toutefois être estimé. Dans tout mécanisme hétérolytique étudié, i_{pl} est à un facteur (variant entre 1 et $2\sqrt{2}$) près égal à $\mathcal{F}SC_{cat}^0\sqrt{D_{cat}}\sqrt{k_{app}}$.

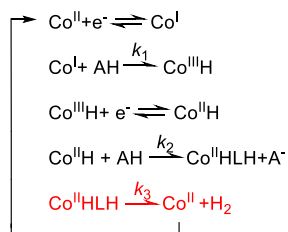
Dans le cadre du mécanisme CECEC, en se plaçant au régime de concentration d'acide relativement faible pour limiter au maximum l'effet de la catalyse hétérogène, on déduit de la formule $i_{pl} = \mathcal{F}SC_{cat}^0\sqrt{D_{cat}}\sqrt{k_{app}}$ une constante k_2 de l'ordre de $500\ s^{-1}$.

En absence de la valeur expérimentale de potentiel du couple $Co^{II}LH^{2+}/Co^ILH^+$, la méthode d'analyse de pied de vague ne s'applique pas à cette étude et la valeur de k_1 ne peut pas être déterminée avec précision.

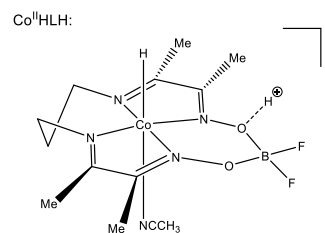
Conclusion et perspective

Dans cette étude, la catalyse électrocatalytique de production d'hydrogène par les complexes diimine-dioxime de cobalt, portant un pont BF_2 ou un pont H, a été étudiée :

Un mécanisme de la réduction électrocatalytique du tétrafluoroborate de 4-cyanoanilinium par $[Co(DO)_2BF_2pnBr_2]$ a été proposé :



E
C
E
C
C

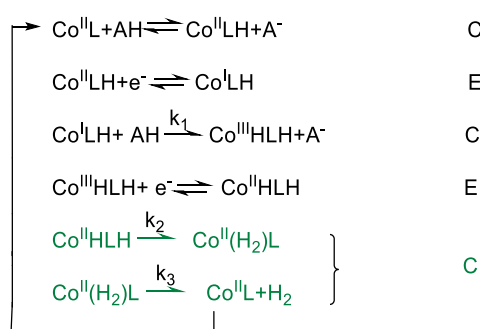


Il s'agit d'un mécanisme hétérolytique de type ECECC où l'étape de génération intramoléculaire d'hydrogène indépendante de l'acide est cinétiquement déterminante. La valeur de k_3 est calculée en condition de plateau catalytique ($k_3 = 7000 \text{ s}^{-1}$) et celle de k_1 est calculée en condition de catalyse totale et par la méthode de l'analyse de pied de vague ($k_1 = 2 \sim 4 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Ces valeurs valident l'hypothèse sur l'étape cinétiquement déterminante. Par contre, aucun moyen ne permet de déterminer k_2 . Notons que l'hypothèse que nous avons faite sur l'étape cinétiquement déterminante requière que k_2 soit au moins du même ordre de grandeur que k_1 . Cette dernière hypothèse manque de support expérimental, et contraste avec l'étude sur les cobaloximes par le groupe de Dempsey (Dans ces études de réduction électrocatalytique du tétrafluoroborate de 4-cyanoanilinium par les cobaloximes portant un pont BF_2 , l'étape cinétiquement déterminante est la seconde étape de protonation : $k_2 \sim 10^5 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $k_1 \sim 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).¹⁰

La réduction électrocatalytique du tétrafluoroborate d'anilinium par $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2]$ a été étudiée. Deux processus catalytiques ont été observés, le premier attribué au mécanisme ECEC centré sur $\text{Co}^{\text{II}}\text{H}$ et un second de mécanisme CECEC probablement centré sur $\text{Co}^{\text{I}}\text{HLH}$ comme espèce catalytiquement active. L'anilinium ne peut pas protoner le ligand des complexes aux états $\text{Co}(\text{I})$ et $\text{Co}(\text{II})$. La constante cinétique liée à la formation de $\text{Co}^{\text{III}}\text{H}$ par protonation de l'espèce $\text{Co}(\text{I})$ a été déterminée en conditions de catalyse totale et semble limitée par la diffusion. Aux plus fortes concentrations en acide nécessaire pour observer un courant de plateau, un comportement inattendu a été observé avec une diminution du courant de plateau d'un processus à la faveur du second lorsque la vitesse de balayage était modifiée. Le

courant de plateau, résultant d'une somme des deux processus, est cependant indépendant de la concentration d'acide. Ceci semble indiquer une étape cinétiquement déterminante indépendante de l'acide dans les deux mécanismes considérés. L'utilisation d'un acide plus fort, le tétrafluoroborate de 4-cyanoanilinium a alors été considérée. Dans ces conditions cependant, on ne peut pas s'affranchir de la dégradation partielle du complexe formant un film catalytiquement actif à l'électrode. Le courant catalytique résultant de ce processus hétérogène peut cependant être limité en travaillant à de faibles concentrations en acide. La protonation du ligand diimine-dioxime conduit à un déplacement anodique d'environ 350 mV du couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ et le courant de plateau correspondant au seul mécanisme de catalyse moléculaire homogène ne dépend pas de la concentration d'acide, comme observé pour $[\text{Co}(\text{DO})_2\text{BF}_2\text{pnBr}_2]$. Le mécanisme homolytique a été exclu par l'observation d'une relation proportionnelle entre le courant de plateau et la concentration de catalyseur, ainsi que l'indépendance du potentiel de demi-vague avec la concentration d'acide en conditions de plateau catalytique. Cette valeur est par ailleurs en accord avec la valeur calculée¹¹ du couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ en cas de ligand protoné.

Sur la base de nos études théoriques précédentes⁷ ainsi que de nouveaux calculs réalisés par l'équipe de S. Hammes-Schiffer, un mécanisme CECEC similaire à, celui présenté plus haut $[\text{Co}(\text{DO})_2\text{BF}_2\text{pnBr}_2]$ a été proposé. Il implique une étape de protonation d'hydrure par voie intramoléculaire comme étape cinétiquement déterminante pour laquelle une constante de vitesse de l'ordre de 500 s^{-1} a été déterminée.



La mise en évidence de cette indépendance du courant de catalyse avec la concentration d'acide est une conclusion importante de cette étude. Elle est commune aux deux complexes diimine-dioxime de cobalts étudiés. Un tel phénomène avait été noté par Dempsey dans son étude récente concernant la production d'hydrogène catalysée par $[\text{Co}(\text{dmgBF}_2)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ ¹⁰ et par DuBois dans son étude concernant la production d'hydrogène catalysée par un catalyseur dinucléaire de molybdène,¹⁶ mais attribué à une limitation due à la libération de la molécule d'H₂ coordonnée au cobalt. Une telle étape est exergonique pour des raisons à la fois enthalpique et entropique. Une variation de plus d'un ordre de grandeur dans sa constante de vitesse comme observé dans le cas des complexes diimine-dioxime de cobalt, est donc peu probable. Au contraire la modification de la nature du groupement pontant influe de manière importante sur la basicité des atomes d'oxygène des fonctions oxime, ce qui justifie notre proposition de mécanisme. Par ailleurs, le catalyseur dinucléaire de molybdène possède des ligands sulfidos jouant le rôle de relais de proton. Ceci confirmerait la nature intramoléculaire de l'étape de transfert de proton vers l'hydrure, attribué comme source de l'indépendance du courant de catalyse avec la concentration d'acide.

L'objectif final de ces études est de pouvoir évaluer les performances catalytiques des complexes diimine-dioxime de cobalt et de les comparer aux catalyseurs décrits dans la littérature via l'établissement d'une « courbe de Tafel catalytique » (chapitre 1, section III.A.3). De telles courbes sont tracées en *Figure 3.28*. La catalyse par les complexes diimine-dioxime de cobalt s'inscrit dans un régime très peu étudié dans la littérature, où des étapes indépendantes de la concentration d'acide en solution, participent au contrôle cinétique de la catalyse. Ceci peut conduire à remettre en question le choix de tracer les « courbes de Tafel catalytiques » à une unique concentration d'acide, choisie de manière arbitraire à 1 M dans la publication initiale concernant leur application à la production d'hydrogène.⁹ Dans le cas des complexes

diimine-dioxime de cobalt, la courbe de Tafel est peu dépendante de la concentration d'acide mais celles des autres catalyseurs le sont. La *Figure 3.28* montre que lorsque la courbe de Tafel est construite à 1 M d'acide, la performance catalytique de $[\text{Co}(\text{DO})_2\text{BF}_2\text{pnBr}_2]$ est similaire à celle de la cobaloxime $[\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{PyCl}]$ mais si la concentration d'acide choisie est 0,05 M, valeur à laquelle la plupart des études sont réalisées en milieu non-aqueux, la performance catalytique des deux complexes diimine-dioxime de cobalt devient nettement meilleure à celles de tous les autres catalyseurs.

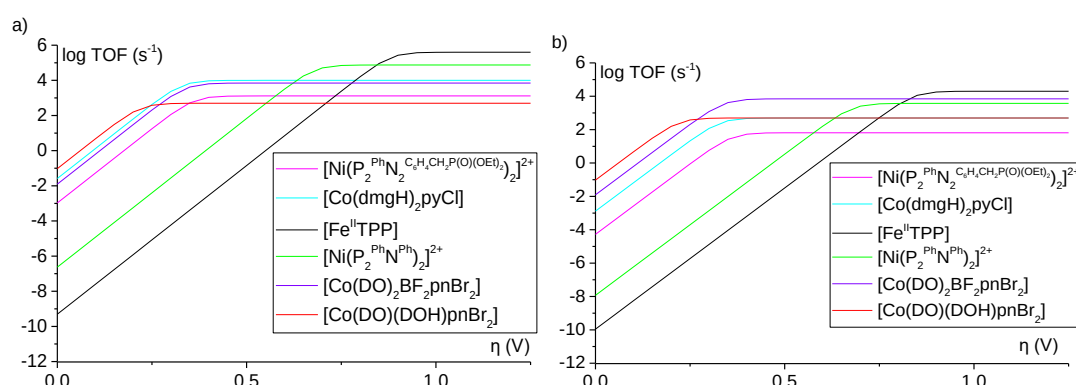


Figure 3.28 Courbes de Tafel catalytiques⁹ pour comparaison des performances catalytiques des complexes $[\text{Fe}^{\text{I}}\text{TPP}]$ (noir),¹⁷ $[\text{Co}(\text{dmgH})_2\text{pyCl}]$ (bleu clair),¹⁸ $[\text{Ni}(\text{P}_2^{\text{Ph}}\text{N}^{\text{Ph}})_2]^{2+}$ (vert),¹⁹ $[\text{Ni}(\text{P}_2^{\text{Ph}}\text{N}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OEt})_2)_2]^{2+}$ (magenta),²⁰ $[\text{Co}(\text{DO})_2\text{BF}_2\text{pnBr}_2]$ (violet) et $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2]$ (rouge). a) $[\text{AH}] = 1 \text{ M}$; b) $[\text{AH}] = 0,05 \text{ M}$

Dans ce contexte, la méthode de construction de la courbe de Tafel mérite d'être reconsidérée en vérifiant pour tous les complexes une saturation éventuelle de TOF_{max} à haute concentration d'acide. En tous cas, ces courbes de Tafel catalytiques montrent l'excellente performance catalytique des complexes diimine-dioxime de cobalt, par rapport à la grande majorité des catalyseurs de production d'hydrogène développés jusqu'à présent.

Références :

- (1) Yohannes, P. G.; Bresciani-Pahor, N.; Randaccio, L.; Zangrando, E.; Marzilli, L. G. *Inorganic Chemistry* **1988**, *27*, 4738.
- (2) Jacques, P.-A.; Artero, V.; Pécaut, J.; Fontecave, M. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2009**, *106*, 20627.
- (3) Giorgetti, M.; Berrettoni, M.; Ascone, I.; Zamponi, S.; Seeber, R.; Marassi, R. *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 4475.
- (4) Anxolabéhère-Mallart, E.; Costentin, C.; Fournier, M.; Nowak, S.; Robert, M.; Savéant, J.-M. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, *134*, 6104.
- (5) Cook, T. R.; Dogutan, D. K.; Reece, S. Y.; Surendranath, Y.; Teets, T. S.; Nocera, D. G. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6474.
- (6) Fourmond, V.; Jacques, P.-A.; Fontecave, M.; Artero, V. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 10338.
- (7) Bhattacharjee, A.; Andreiadis, E. S.; Chavarot-Kerlidou, M.; Fontecave, M.; Field, M. J.; Artero, V. *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 15166.
- (8) Costentin, C.; Savéant, J.-M. *ChemElectroChem* **2014**, *1*, 1226.
- (9) Artero, V.; Saveant, J.-M. *Energy & Environmental Science* **2014**.
- (10) Rountree, E. S.; Martin, D. J.; McCarthy, B. D.; Dempsey, J. L. *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 3326.
- (11) Solis, B. H.; Yu, Y.; Hammes-Schiffer, S. *Inorganic Chemistry* **2013**, *52*, 6994.
- (12) Kaeffer, N.; Morozan, A.; Fize, J.; Martinez, E.; Guetaz, L.; Artero, V. *ACS Catalysis* **2016**, *6*, 3727.
- (13) Costentin, C.; Dridi, H.; Savéant, J.-M. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 13727.
- (14) Muckerman, J. T.; Fujita, E. *Chemical Communications* **2011**, *47*, 12456.
- (15) Solis, B. H.; Hammes-Schiffer, S. *Inorganic Chemistry* **2011**, *50*, 11252.
- (16) Appel, A. M.; DuBois, D. L.; Rakowski DuBois, M. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 12717.
- (17) Bhugun, I.; Lexa, D.; Savéant, J.-M. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 3982.
- (18) Razavet, M.; Artero, V.; Fontecave, M. *Inorganic Chemistry* **2005**, *44*, 4786.
- (19) Helm, M. L.; Stewart, M. P.; Bullock, R. M.; DuBois, M. R.; DuBois, D. L. *Science* **2011**, *333*, 863.
- (20) Kilgore, U. J.; Roberts, J. A. S.; Pool, D. H.; Appel, A. M.; Stewart, M. P.; DuBois, M. R.; Dougherty, W. G.; Kassel, W. S.; Bullock, R. M.; DuBois, D. L. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 5861.

Chapitre 4 Nouveaux catalyseurs de production d'hydrogène renfermant des réservoirs d'électrons

Lors de la production d'hydrogène catalysée par les hydrogénases, l'activité redox du cluster $[4\text{Fe-4S}]$ joue un rôle essentiel pour la génération de l'hydrure de Fe^{II} à une surtension optimale (cf chapitre 1, section II.B). S'inspirant de la fonctionnalité de ce cluster, de nombreux catalyseurs renfermant des ligands redox-actifs ont été développés (cf chapitre 1, section I.B.2 et I.B.3.a).

Ce chapitre présente la synthèse et caractérisation de complexes diimine-dioxime de cobalt renfermant un motif fullerène comme réservoir d'électron. Ces assemblages originaux seront ensuite intégrés dans une architecture de photoélectrode de production d'hydrogène. Une étude comparative de ce complexe avec le complexe de référence mettra en évidence le rôle du fullerène sur la catalyse.

I. Synthèse d'un nouveau complexe diimine-dioxime de cobalt renfermant un motif fullerène

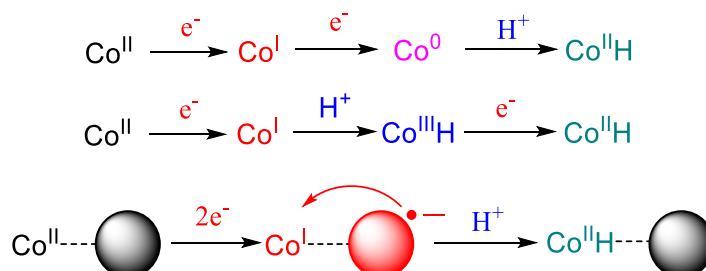
A. Contexte

1. Catalyse multi-électronique assistée par des motifs réservoirs d'électrons (MREs)

Nous avons présenté l'excellente performance des métaux nobles en tant que catalyseurs de production d'hydrogène, au travers d'un « diagramme en volcan » (Chapitre 1, section II.A). En catalyse moléculaire, du fait des spécificités de leurs configurations électroniques, les métaux nobles sont généralement impliqués dans des processus d'oxydoréduction à deux électrons, tandis que les métaux de transition de la première série sont généralement engagés dans des processus mono-électroniques. Dans ce cas, les réactions multi-électroniques sont catalysées via des étapes successives de transfert mono-électronique. Ceci nécessite une accumulation de charges sur le même site, et donc implique des intermédiaires de haute énergie qui ne peuvent être produits qu'aux fortes surtensions et peuvent conduire à des réactions parasites, donc à la perte d'efficacité et de stabilité du catalyseur.¹ Une solution alternative consiste à utiliser des motifs redox-actifs additionnels, capables de stocker des électrons et de les échanger avec les métaux de transition dans des processus coopératifs (ou synergétiques). De cette manière, ces motifs redox-actifs confèrent aux métaux de la première série, la capacité d'intervenir dans des processus à deux électrons.²

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de cette stratégie afin

d'améliorer la performance catalytique des complexes diimine-dioxime de cobalt. Pour cela nous avons choisi d'incorporer un motif redox-actif capable d'agir comme réservoir d'électron dans la proximité immédiate du centre métallique. La *Figure 4.1* montre l'influence attendue d'un tel motif réservoir d'électrons (**MRE**) sur le mécanisme catalytique des complexes de cobalt : en absence de **MRE**, l'espèce catalytiquement active, $\text{Co}^{\text{II}}\text{H}$, est générée suivant un mécanisme EEC ou ECE. Dans un mécanisme EEC, la réduction de Co^{I} se fait à un potentiel beaucoup plus cathodique que celle de Co^{II} , conduisant à une surtension de catalyse élevée. Dans un mécanisme ECE, la génération de l'intermédiaire $\text{Co}^{\text{III}}\text{H}$ peut être une source de réactions parasites.³ En présence de **MRE**, une étape de réduction à deux électrons pourrait générer directement un complexe de Co^{I} , couplé à un motif sous forme réduite. La protonation du centre Co^{I} peut alors être assistée par un transfert mono-électronique intramoléculaire du motif **MRE** vers le centre métallique conduisant à la formation directe de l'intermédiaire $\text{Co}^{\text{II}}\text{H}$.



*Figure 4.1 Mécanisme de génération de l'hydruure de cobalt(II), en absence et en présence de **MRE***

2. Choix du MRE

Lors de la conception d'un tel édifice, le critère le plus important pour le choix de du **MRE** est son potentiel d'oxydoréduction. Sous forme réduite, le centre Co^{I} est prêt à être protoné et en parallèle, MRE^- peut participer aux réactions parasites radicalaires, donc chacune de ces deux fonctions accepteurs d'électrons a une durée de vie limitée. Pour qu'une réduction à deux électrons ait lieu, les vitesses de réduction des deux

fonctions doivent être similaires, ce qui veut dire que les potentiels redox des couples $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ et de **MRE**/**MRE**⁻ doivent être proches l'un de l'autre.

C'est ce qui nous a conduit au choix du fullerène (C_{60}) en tant que **MRE**. Le C_{60} est un composé stable possédant une électrochimie très riche, et peut stocker de manière réversible jusqu'à 6 électrons. Le potentiel du premier couple redox des fulleropyrrolidine, une classe de fullerène fonctionnalisé via la réaction de Prato (cf section I.B.3), se place aux alentours de -1,05 V vs $\text{Fc}^{+/0}$, sur électrode de carbone vitreux dans un mélange de toluène et d'acétonitrile.⁴ Le potentiel du couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ du complexe $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pn}]\text{Br}_2$ est égal à -1,11 V vs $\text{Fc}^{+/0}$ sur électrode de carbone vitreux dans l'acétonitrile.⁵ Par conséquent, le fullerène est un **MRE** prometteur pour être associé aux complexes diimine-dioxime de cobalt.

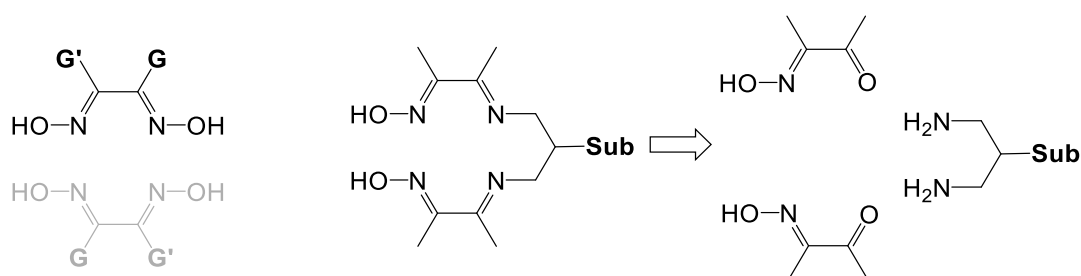
En outre, l'efficacité du nouveau catalyseur renfermant un **MRE** sera évaluée dans une architecture de photocathode (cf section III) développée dans notre équipe. Dans ce système, il semble raisonnable d'attendre une intégration optimale du catalyseur modifié à la surface de la photocathode considérée, dans la mesure où cette dernière incorpore déjà un dérivé de fullerène dans sa structure. Cela pourrait également favoriser le transfert de charge dans la couche photoactive vers le catalyseur modifié. L'ensemble de ces considérations nous a guidés vers le choix du fullerène en tant que **MRE** dans notre système.

B. Conception moléculaire du complexe diimine-dioxime de cobalt renfermant un motif fullerène

1. Fonctionnalisation du ligand diimine-dioxime : le dérivé d'azoture $(\text{DOH})_2\text{N}_3\text{pn}$

Les cobaloximes ne peuvent être fonctionnalisés de façon covalente que par introduction de substituants en alpha des fonctions oxime du squelette glyoximato.

Puisque la fonctionnalisation directe des complexes n'est pas aisée, les substituants souhaités doivent être introduits sur le ligand, avant la formation du complexe. Les cobaloximes résultant de l'association de deux ligands autour du centre métallique, ceci conduira nécessairement à la formation de complexes polysubstitués, ce qui complique leur utilisation. L'utilisation du ligand diimine-dioxime est plus avantageuse, car il peut être fonctionnalisé de manière sélective sur le fragment propyle du squelette organique (*Figure 4.2*).



*Figure 4.2 Sites de fonctionnalisation du ligand glyoximato (symbolisés par **G** et **G'**) et du ligand (DOH)₂pn (symbolisés par **Sub**), méthode générale de synthèse du ligand diimine-dioxime fonctionnalisé*

Lorsque la position de fonctionnalisation et le type de fonction à introduire sont choisis, le ligand visé peut être synthétisé par simple condensation de la propane-1,3-diamine adéquatement substituée/fonctionnalisée, avec la monoxime de butane-2,3-dione. Bien entendu il faut veiller à ce que la fonction choisie soit inerte ou puisse être protégée dans les conditions de condensation.

La synthèse d'un dérivé du complexe diimine-dioxime portant une fonction azoture a été mise au point dans notre équipe, dans l'objectif de greffer le catalyseur sur surface, à travers une réaction de cyclo-addition de Huisgen.³ La procédure de synthèse est schématisée en *Figure 4.3* et est brièvement décrite dans ce qui suit.

Partant du 1,3-diaminopropane-2-ol, les groupes amine sont protégés par amidification avec le di-tert-butyl dicarbonate (tBoc₂O). Ensuite, la fonction alcool est convertie en un ester de mésylate, qui est un bon groupe partant qui est facilement substitué par un azoture. Après déprotection par traitement à l'acide chlorhydrique, les amines sont condensées avec la monoxime de 2,3-butadione pour former le

ligand diimine-dioxime portant un azoture, noté $(DOH)_2N_3pn$. La métallation du ligand conduit à la formation des complexes diimine-dioxime de cobalt $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})N_3pn]L_2$, $L = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ et de cuivre $[\text{Cu}(\text{DO})(\text{DOH})N_3pn]\text{ClO}_4$. La fonction azoture du ligand permet alors la modification des complexes par des réactions de cyclo-additions.

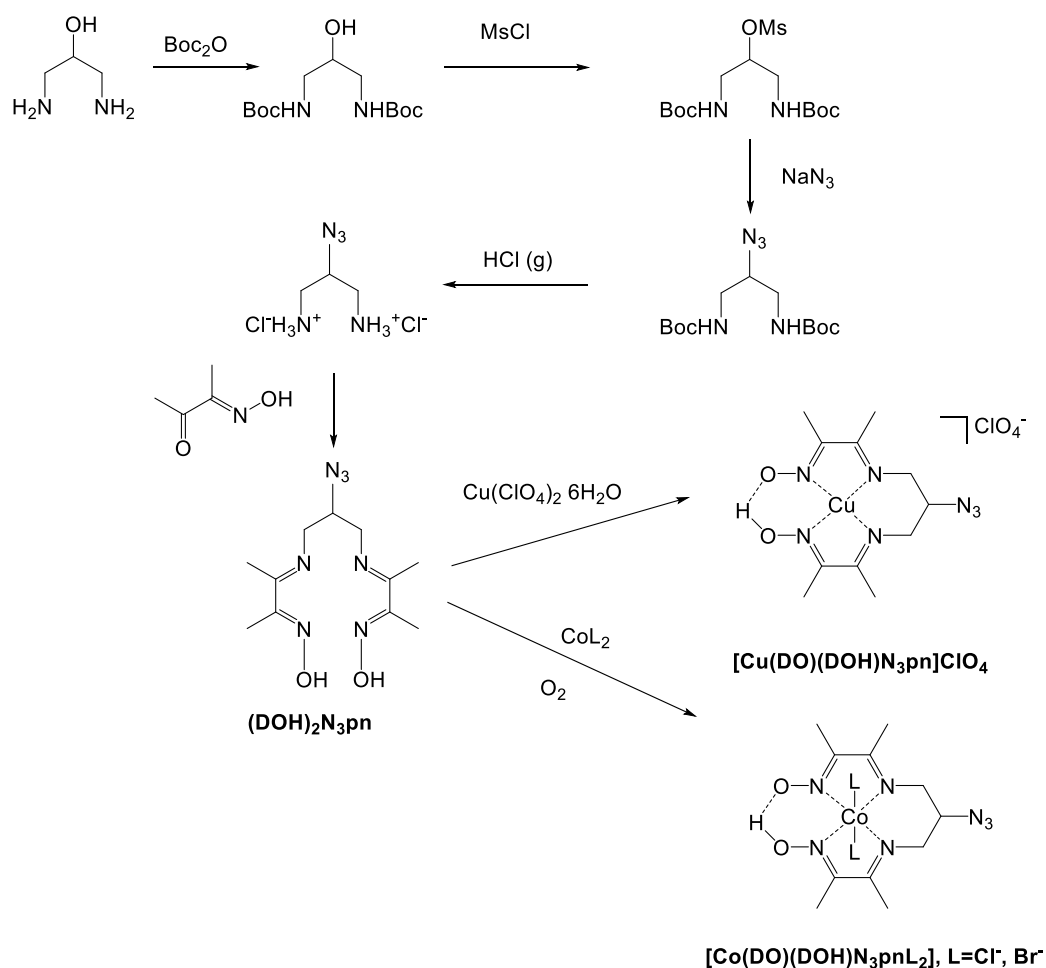


Figure 4.3 Synthèse du ligand $(DOH)_2N_3pn$. Boc: *tert*-butoxycarbonyl; Ms: *mésylate*

2. Cycloaddition azoture-alcyne

Lorsqu'on veut lier deux fragments moléculaires d'intérêt dans l'objectif de combiner leurs fonctions au sein d'un édifice covalent, la cyclo-addition azoture-alcyne de Huisgen,⁶ souvent considérée le prototype de réaction de « chimie click »,⁷ est l'une des méthodes les plus souvent employées. C'est une réaction quantitative et robuste,

et son produit, le 1,2,3-triazole, est un composé très stable, inerte aux réactions d'oxydation, de réduction, et d'hydrolyse.⁸

Deux types de de réactions sont principalement considérés, la cyclo-addition thermique⁹ et la cyclo-addition catalysée au cuivre (**CuAAC** pour *Copper-Catalyzed Azide Alkyne Cycloaddition en anglais*).^{10,11} La réaction de cyclo-addition thermique suit le mécanisme typique d'une cyclo-addition 1,3-dipolaire,¹² en formant un mélange de deux régiomères du 1,2,3-triazole disubstitués (*Figure 4.4*), selon les règles de régiosélectivité traditionnelles. En outre, elle est souvent conduite à de hautes températures, pouvant entraîner la dégradation des composés chimiques et des réactions secondaires.

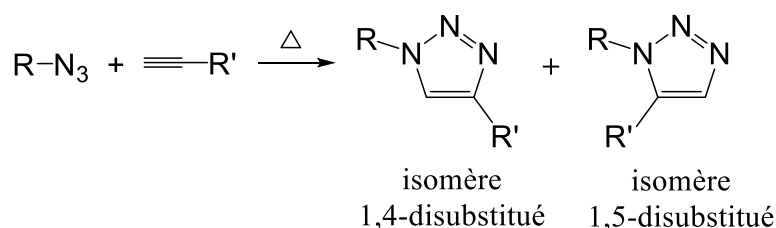


Figure 4.4 La réaction de cyclo-addition azoture-alcyne de Huisgen thermique

Par rapport à la réaction de cyclo-addition thermique, la réaction de couplage **CuAAC** présente de nombreuses avantages.¹¹ C'est une réaction régiospécifique, conduisant à la formation du 1,2,3-triazole 1,4-disubstitués comme seul produit (*Figure 4.5*). L'interaction entre le catalyseur et la fonction alcyne diminue l'acidité de l'alcyne terminal C-H,¹³ conduisant à réaction environ 10⁷ plus rapide que la réaction thermique. Par conséquent, elle peut généralement être conduite à température ambiante avec une vitesse de réaction satisfaisante.

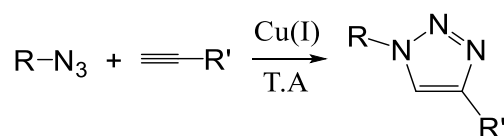


Figure 4.5 La réaction de cyclo-addition azoture-alcyne de Huisgen catalysée au cuivre

La réaction de couplage **CuAAC** peut avoir lieu dans divers solvants, allant des solvants organiques peu polaires comme le toluène, aux solvants protiques comme l'eau. Les

sources de catalyseurs de Cu(I) sont très variées. Ils peuvent être générés à partir de sels de Cu(I), de sels de Cu(II) en présence d'agent réducteur comme l'ascorbate de sodium (**NaAsc**), et aussi de nanoparticules de Cu(0) en présence d'agent oxydant comme l'oxygène ou CuSO₄.¹¹ Sous sa forme solvatée, l'ion Cu(I) est très sensible à la présence d'oxygène, donc le travail sous atmosphère inerte est indispensable en absence d'agent réducteur. En outre, lorsqu'un sel de Cu(I), typiquement un halogénure cuivreux, est employé, l'utilisation d'une base de type amine, possédant ou non un effet chélatant, est essentielle pour permettre la réaction. En fait, les halogénures cuivreux forment des clusters stables sous forme solide. Lorsqu'ils sont solvatés, des espèces catalytiquement actives peuvent être générées, en équilibre avec des espèces non actives. L'utilisation d'une base permet de stabiliser les espèces actives contre l'oxygène résiduel dans le milieu, jusqu'à ce que les espèces actives soient suffisamment concentré pour conduire la réaction.¹¹

A cause de sa polyvalence et surtout sa régiospécificité, la réaction de couplage **CuAAC** sera la méthode privilégiée dans la suite pour permettre l'assemblage du complexes diimine-dioxime avec le motif redox choisi.

3. Méthode de fonctionnalisation du fullerène

Une molécule sphérique de fullerène se compose de 12 pentagones et de 20 hexagones. De ce fait, elle comporte deux types de liaisons : celles partagées par un pentagone et un hexagone (jonctions [5,6]) et celles partagées par deux hexagones (jonction [6,6]). A cause de la géométrie sphérique de la molécule, les liaisons doubles s'écartent de leur forme planaire naturelles, ce qui renforce la réactivité du fullerène.¹⁴ En effet le passage à un état d'hybridation sp³ de ces liaisons est particulièrement favorable et permet de grandement diminuer l'énergie du système. Généralement, les jonction [6,6], sont enrichies en densité électronique,¹⁵ et sont plus réactives. Elles peuvent être fonctionnalisées via des réactions de cyclo-addition et par attaque

nucléophile. La *Figure 4.6* présente une sélection d'exemples de réactions de cyclo-addition (de a à d) et d'addition nucléophile (e et f).¹⁶

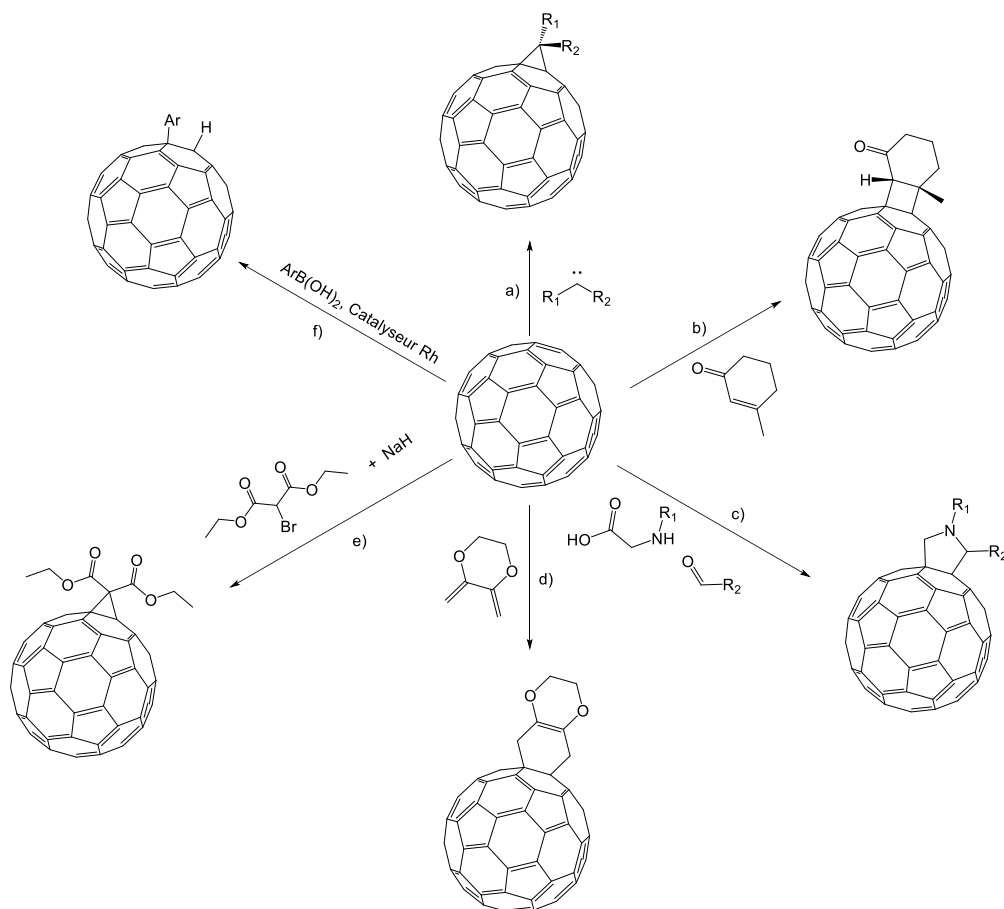


Figure 4.6 Réactions de fonctionnalisation de fullerène : a) cyclo-addition [1,2] ; b) cyclo-addition [2,2] ; c) cyclo-addition [3,2] (Réaction de Prato) ; d) cyclo-addition [4,2] (Réaction de Diels-Alder) ; e) Attaque nucléophile par un anion malonate (Réaction de Bingel-Hursh) ; f) Réaction d'arylation.¹⁶

Dans le contexte de cette étude, où le ligand diimine-dioxime est fonctionnalisé par un groupe azoture, une réaction de cyclo-addition [1,2] peut être envisagée (*Figure 4.7*). En effet, un azoture peut générer un nitrène par décomposition thermique, en libérant une molécule de N₂. Cela ouvre la voie à une réaction de cyclo-addition [1,2] entre le nitrène et le fullerène, pour conduire à la formation d'un azaméthanofullerène comme produit majoritaire. D'autre part, l'azoture est lui-même une fonction [1,3]-dipolaire, donc une réaction de cyclo-addition [3,2] doit être prise en compte. Dans le cas de cette condensation directe un intermédiaire instable de type fullerotriazoline est formé, lequel conduit à l'obtention d'un mélange d'azaméthanofullerène et

d'azafulleroïde.¹⁷ L'interconversion entre les deux composés est possible, sous irradiation lumineuse ou condition thermique.¹⁸

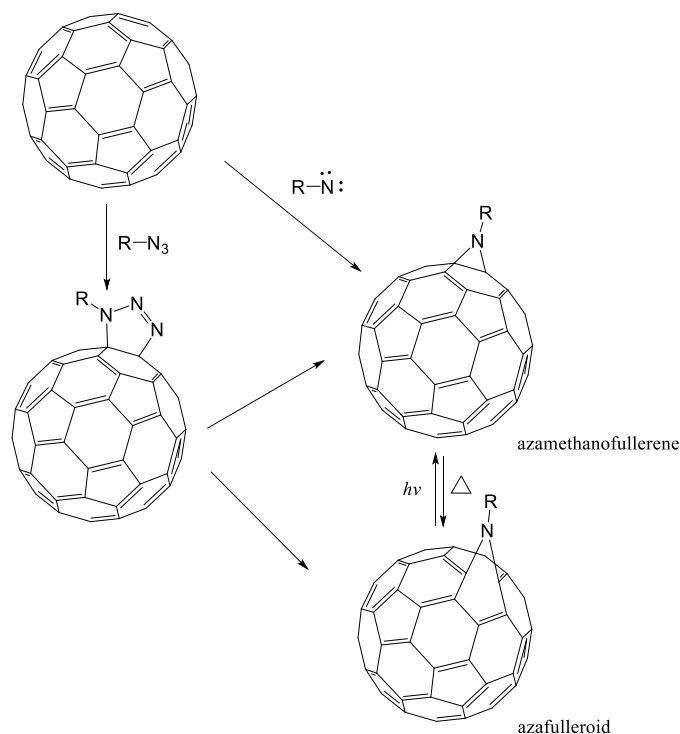


Figure 4.7 Cyclo-addition entre l'azoture et le fullerène, formation d'azaméthanofullerène et d'azafulleroïde.

La cyclo-addition d'ylure d'azométhine, connue sous le nom de réaction de Prato,¹⁹ est une méthode de fonctionnalisation plus couramment utilisée. L'ylure peut être généré par la décarboxylation de sel d'iminium, qui est formé en faisant réagir un aldéhyde et un acide α -aminé (Figure 4.8). La cyclo-addition d'ylure conduit à la formation de fulleropyrrolidine. Par rapport à la cyclo-addition d'azoture sur le fullerène, la réaction de Prato présente de nombreux avantages. C'est une réaction spécifique avec la jonction [6,6] du fullerène, qui nécessite souvent une température moins élevée et génère un produit très stable. Par conséquent, elle sera la stratégie choisie dans ce projet.

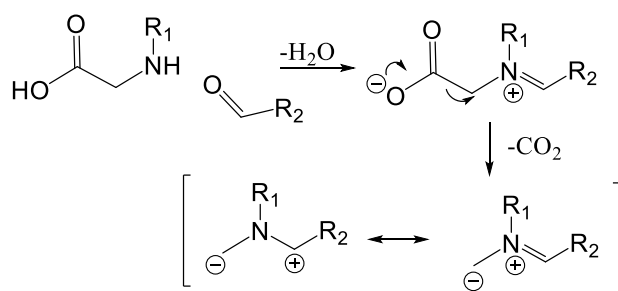


Figure 4.8 Formation d'un ylure d'azométhine en faisant réagir un aldéhyde et un acide α -aminé

4. Objectif

Pour assembler le complexe $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{N}_3\text{pn}]\text{L}_2$ ($\text{L} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$) et le motif fullerène, via une réaction de cyclo-addition de Huisgen et la réaction de Prato, un composé bifonctionnel, possédant à la fois une fonction alcyne terminal et une fonction aldéhyde est nécessaire. La molécule choisie dans cette étude est le 4-éthynylbenzaldéhyde. La structure du composé visé, ainsi qu'un schéma de rétro-synthèse, est présenté en Figure 4.9.

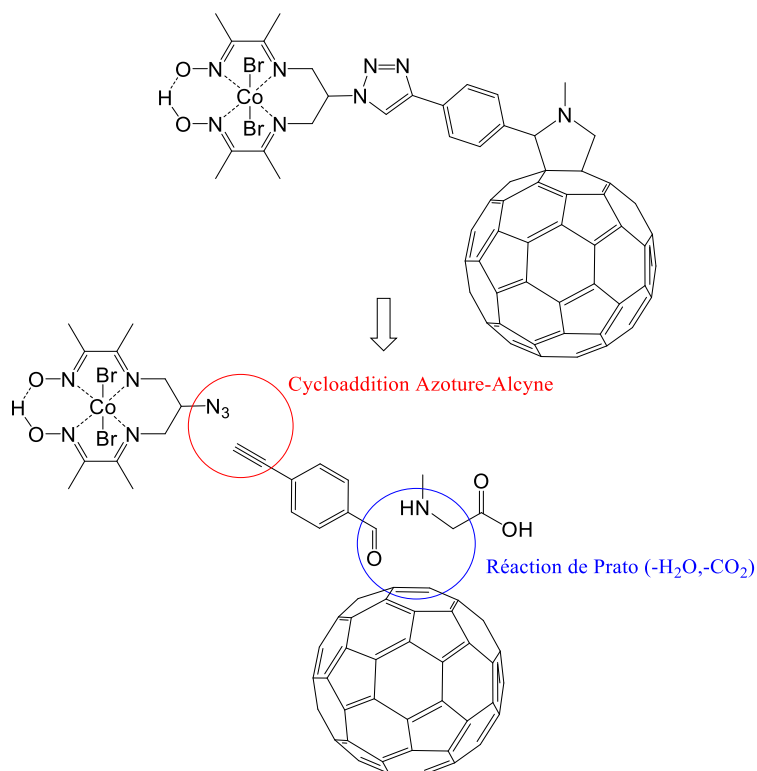


Figure 4.9 Structure du complexe diimine-dioxime de cobalt renfermant un motif fullerène à synthétiser et schéma de rétro-synthèse

C. Voie de synthèse : préparation du complexe modèle

Co(DO)(DOH)Br₂-ta-nmp-pC₆₀

Plusieurs voies de synthèse ont été envisagées. Suivant l'ordre des deux étapes clés de synthèse, la réaction de cyclo-addition de Huisgen et la réaction de Prato, les deux voies principales seront présentées :

1. Voie de synthèse A: partant d'une réaction de Prato

La réaction de Prato entre le fullerène et 4-éthynylbenzaldéhyde a été conduite en suivant un protocole légèrement modifié inspiré de celui décrit dans la littérature (Figure 4.10).¹⁹ La durée de la réaction a été réduite à trois heures, au lieu de 24 heures, car nous avons remarqué la formation de produits secondaires aux plus longs temps de réaction. Ces produits secondaires résultent probablement de réactions de cyclo-addition multiple sur le fullerène mais n'ont pas été caractérisés en détails. Le produit majoritaire de la réaction, le N-Méthyl-2-(4'-éthynyl)phényl-3,4-fulleropyrrolidine (**nmp-pC₆₀**), possède une fonction alcyne terminale, susceptible de participer à une réaction de cyclo-addition de Huisgen.

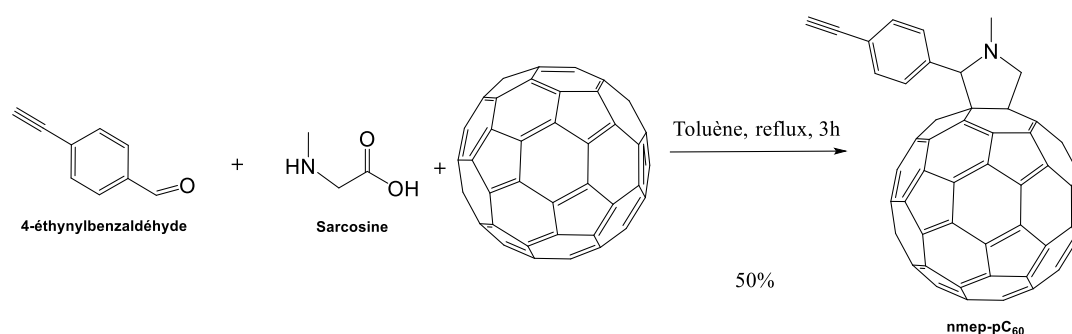


Figure 4.10 La réaction de Prato entre le fullerène et 4-éthynylbenzaldéhyde

Dans un deuxième temps nous nous sommes intéressés à la réaction de couplage **CuAAC** entre le ligand (DOH)₂N₃pn et le dérivé de fullerène **nmp-pC₆₀**. Un problème rencontré lors des essais préliminaires est la désactivation du catalyseur de cuivre par

le ligand diimine-dioxime libre. En effet ce dernier a une grande affinité pour le cuivre et conduit à l'inhibition du catalyseur dans les conditions expérimentales testées. Afin de contourner ce problème nous nous sommes alors intéressés à l'utilisation de dérivés préalablement métallés au cuivre ou au cobalt. Cependant, dans les conditions de couplage **CuAAC** préalablement décrites dans la littérature,¹¹ aucune réaction n'a été observée entre le **nmep-pC₆₀** et les azotures des complexes de diimine-dioxime (*Figure 4.11*). Ces échecs ont été principalement attribués à la mauvaise solubilité des deux réactifs dans des mélanges de solvants employés. En effet, dans un bon solvant des dérivés de fullerène, typiquement des solvants aromatiques, la solubilité des complexes diimine-dioxime est assez limitée, et inversement.

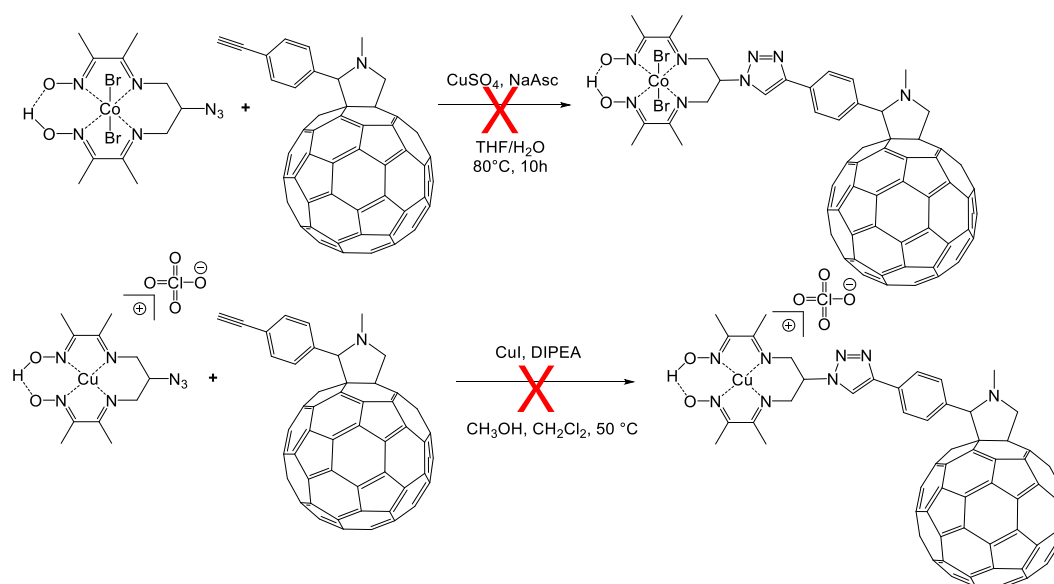


Figure 4.11 Réaction de couplage CuAAC entre des complexes de (DOH)₂N₃pn et nmep-pC₆₀. DIPEA étant la N, N-diisopropyléthylamine

Pour contourner le problème de solubilité nous avons envisagé d'utiliser l'intermédiaire protégé du 2-azo-1,3-diaminopropane ((**NHBoc**)₂N₃pn) dans la réaction de couplage **CuAAC** puisque la solubilité de ce dernier dans les solvants apolaires est beaucoup plus grande et que son utilisation devrait permettre d'éviter l'inhibition du catalyseur de Cu(I) par complexation. La *Figure 4.12* montre le schéma rétro synthétique envisagé pour cette approche. Cependant, très peu d'exemples étant disponibles dans la littérature, pour la réaction de couplage **CuAAC** conduite dans des

solvants aromatiques,^{20,21} la cyclo-addition entre **(NHBoc)₂N₃pn** et **nmep-pC₆₀** n'a pas été menée.

La synthèse du produit visé, nommé **(NHBoc)₂pn-ta-nmp-pC₆₀**, a cependant été réalisée en inversant l'ordre des réactions et en conduisant la réaction de Prato après la réaction de cyclo-addition. Cette approche sera présentée en section suivante.

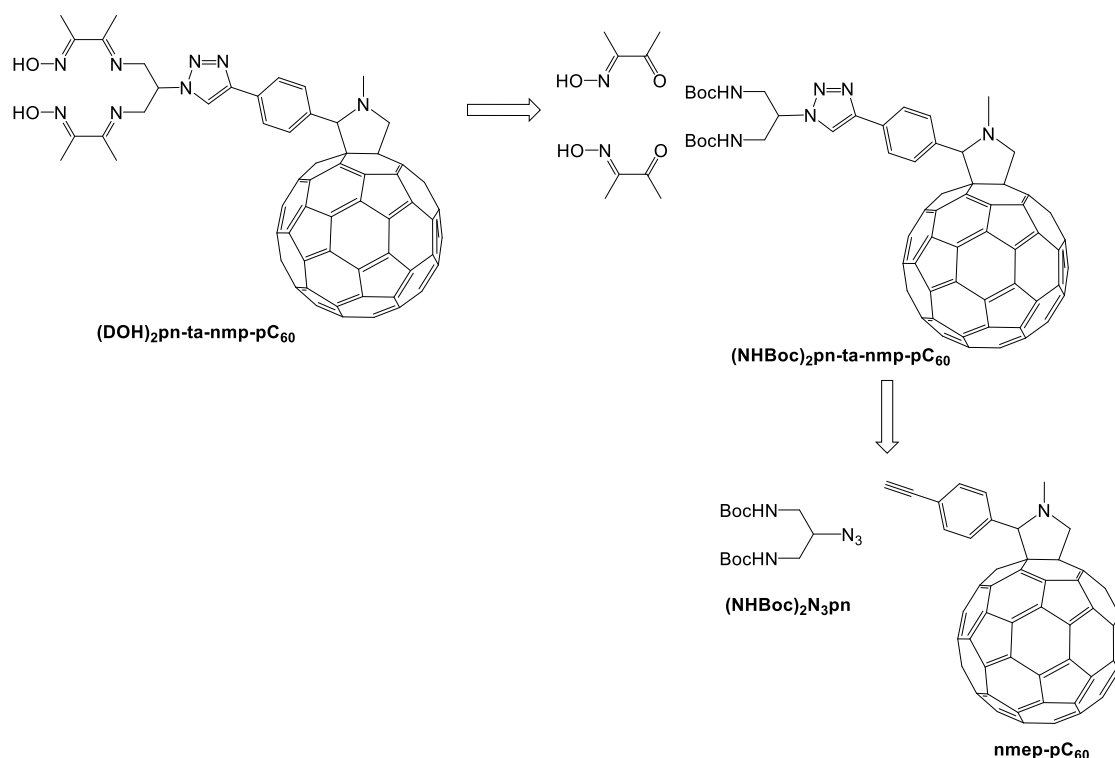


Figure 4.12 Schéma de rétrosynthèse utilisant **(NHBoc)₂N₃pn** dans la réaction de couplage **CuAAC**

2.Voie de synthèse B : partant d'une réaction de cyclo-addition azoture-alcyne de Huisgen

a) Méthode sans complexation du ligand

Deux stratégies ont été considérées. La première consiste à la cyclo-addition azoture-alcyne par voie thermique. Des tests préliminaires ont montré que cette réaction pouvait être conduite sous irradiation micro-onde entre **(NHBoc)₂N₃pn** et 4-éthynylbenzaldéhyde solubilisés dans le butanol, bien que le taux de conversion

116

n'était pas comparable à celui pouvant être attendu pour une approche **CuAAC**. Par ailleurs deux régiomères, qui sont difficilement séparables, sont obtenus dans les conditions thermiques, ce qui complique l'étude du produit obtenu (*Figure 4.3*). Malheureusement, aucune réaction n'a été observée entre **(DOH)₂N₃pn** et 4-éthynylbenzaldéhyde quel que soit le solvant de réaction (éthanol, n-butanol, DMF) et cette approche n'a pas été poursuivie.

L'autre stratégie est schématisée en *Figure 4.13*. La réaction de couplage **CuAAC** entre **(NHBoc)₂N₃pn** et 4-éthynylbenzaldéhyde a été réalisée selon un protocole décrit dans la littérature.²² Après isolation du produit visé **(NHBoc)₂pn-ta-fp** la réaction de Prato peut être menée conduisant à la formation de **(NHBoc)₂pn-ta-nmp-pC₆₀**. Après déprotection des groupes Boc, un sel d'ammonium est obtenu. Malheureusement, du fait de sa faible solubilité dans l'éther de diisopropyle, solvant utilisé pour la condensation des amines sur la monoxime de butane-2,3-dione, aucune réaction ultérieure n'a pu être observée. Deux voies alternatives peuvent être proposées pour essayer de s'affranchir de ce problème:

- Utiliser un mélange de solvants permettant d'augmenter la solubilité du fullerène, par exemple un mélange d'éther de diisopropyle et toluène. On notera que ce mélange de solvant doit également faire un heteroazéotrope avec l'eau pour permettre d'éliminer l'eau lors de la réaction de condensation au moyen d'un appareil de Dean-Stark.
- Inverser l'ordre de la réaction de condensation et de la réaction de Prato, en protégeant la fonction aldéhyde lors de l'étape de condensation.

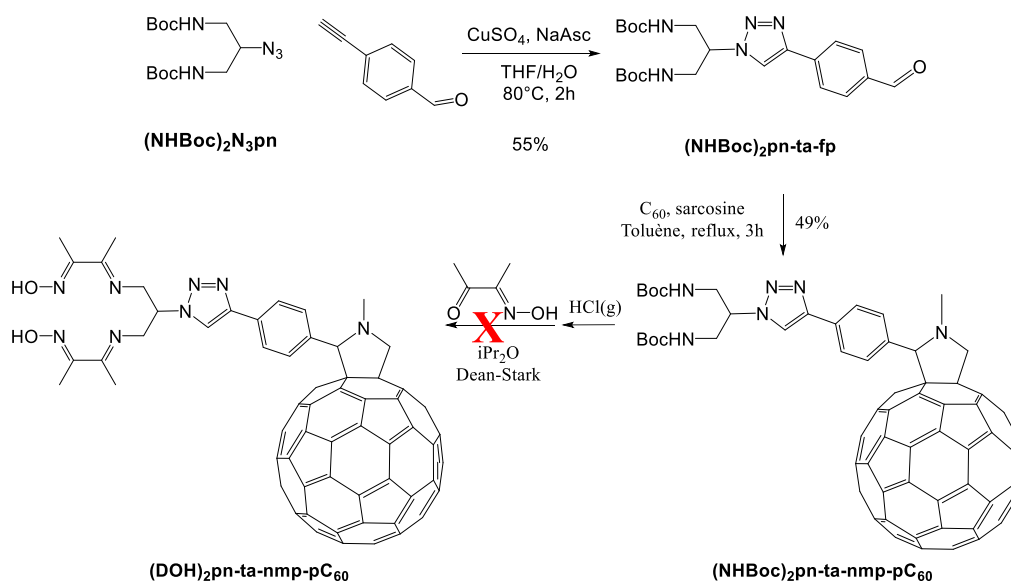


Figure 4.13 Schéma de synthèse de $(\text{DOH})_2\text{pn-ta-nmp-pC}_{60}$ sans complexation du ligand. THF : tétrahydrofurane

Ces idées cependant n'ont pas été testées, dû au succès d'une seconde voie de synthèse que nous avons développé en parallèle et dont l'étape clé est le couplage CuAAC entre le ligand diimine-dioxime et le 4-éthynylbenzaldéhyde. Ceci sera présenté en section suivante.

b) Méthode avec complexation du ligand

Deux stratégies ont été testées pour conduire la réaction de couplage **CuAAC** entre le complexe $[\text{Cu}(\text{DO})(\text{DOH})\text{N}_3\text{pn}]\text{ClO}_4$ et le 4-éthynylbenzaldéhyde (Figure 4.14):

- l'utilisation de CuSO_4 et d'ascorbate de sodium **NaAsc**, comme agent réducteur, afin de générer des ions Cu(I) *in situ*, Cette stratégie requière l'utilisation d'un mélange de dichlorométhane (**DCM**), méthanol (**MeOH**) et d'eau comme solvant.
- l'utilisation de CuI en tant que source d'ion Cu(I) et en présence de N, N-diisopropyléthylamine (**DIPEA**) pour stabiliser ce dernier. Cette stratégie permet l'utilisation d'un seul solvant, le THF, mais nécessite de travailler sous atmosphère inerte.

Malheureusement aucune réaction n'a été observée dans les deux conditions testées.

Deux raisons principales sont probablement à l'origine de ces difficultés :

- Le couplage d'un azoture secondaire est plus difficile qu'un azoture primaire¹¹
- Des fonctions alcyne en conjugaison avec un système aromatique sont connues d'être moins réactives dans la réaction de couplage CuAAC¹¹

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'utilisation de diéthylènetriamine-N,N,N',N'',N''-pentaméthyl (**PMDETA**), précédemment employé dans des réactions de CuAAC impliquant des polymères,²³ pour stabiliser le catalyseur. Cela nous a permis la mise au point de conditions réactionnelles optimisées permettant d'atteindre un rendement de 91% pour le produit visé. La formation de ce dernier, [Cu(DO)(DOH)pnClO₄-ta-fp], a été mise en évidence par la spectrométrie de masse avec source d'ionisation par électronébulisation (**ESI-MS** ou *electrospray ionisation mass spectrometry* en anglais).

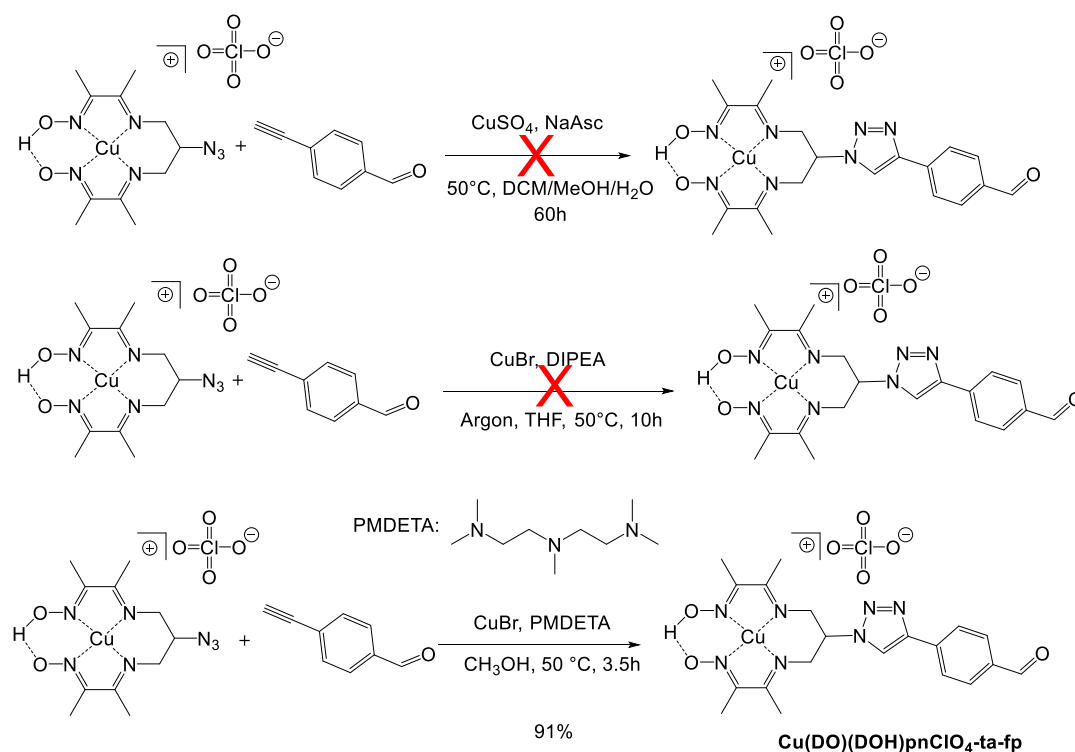


Figure 4.14 La réaction de couplage **CuAAC** entre le dérivé d'azoture d'un complexe diimine-dioxime de cuivre et 4-éthynylbenzaldéhyde

Du fait du paramagnétisme du centre Cu(II), la spectroscopie de résonance

magnétique nucléaire du proton (RMN ^1H) ne permet pas de caractériser ce complexe. A travers d'une de transmétallation avec du cobalt(II) (*Figure 4.15*) puis à l'oxydation de ce dernier afin de déplacer la réaction,²⁴ le complexe de cobalt $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2\text{-ta-fp}]$ a été obtenu. Sa structure a été confirmée par RMN ^1H , spectrométrie de masse **ESI** et analyse élémentaire (cf partie expérimentale). Ces résultats permettent de remplir partiellement les lacunes dues au manque de moyen d'identification du complexe de cuivre.

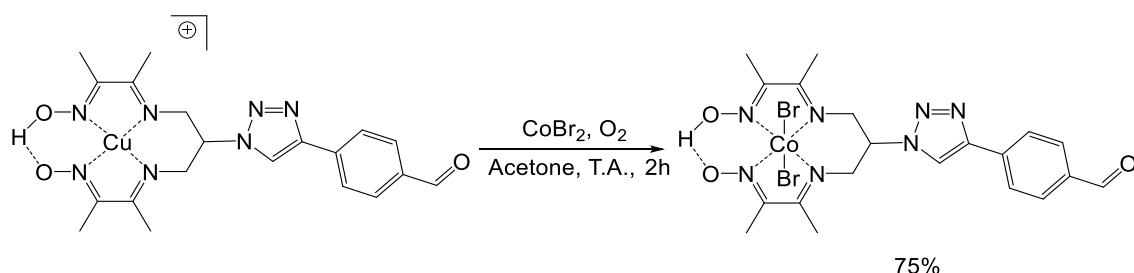


Figure 4.15 Réaction d'échange passant du complexe de cuivre au complexe de cobalt

Le complexe $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2\text{-ta-fp}]$ est peu soluble dans le toluène et ne s'est pas montré réactif dans les conditions standard de la réaction de Prato. L'ajout d'un solvant plus polaire, le 1,2-dichloroéthane, a amélioré sa solubilité, permettant la formation du composé visé : $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{Br}_2\text{-ta-nmp-pC}_{60}]$. Ce produit pu être caractérisé par RMN ^1H , spectrométrie de masse (MALDI-TOF) et analyse élémentaire (cf partie expérimentale). L'ensemble des démarches synthétiques discutées dans cette partie est repris sur la *Figure 4.16*.

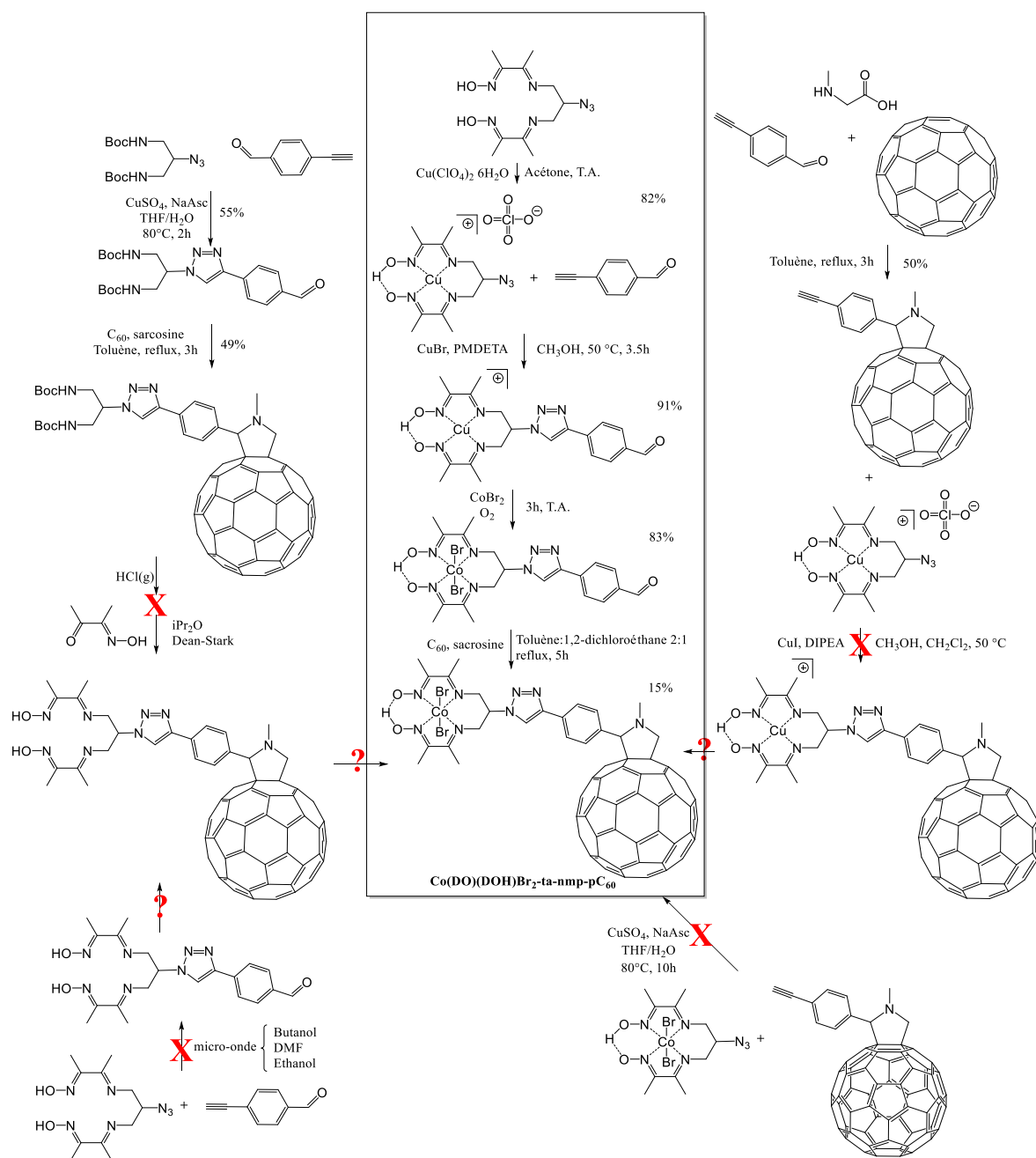


Figure 4.16 L'ensemble des démarches synthétiques conduisant à la synthèse du composé $\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{Br}_2\text{-ta-nmp-pC}_{60}$

II. Etudes catalytiques du complexe $\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{Br}_2\text{-ta-nmp-pC}_{60}$

A. Caractérisation électrocatalytique

1. Etudes électrochimiques en solution

Afin d'étudier le comportement électrochimique du complexe $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{Br}_2\text{-ta-nmp-pC}_{60}]$, peu soluble dans la plupart des solvants habituels, un mélange équivolume de CH_3CN et 1,2-dichlorobenzène a été choisi. Les deux premiers processus redox du fullerène et d'un de ses dérivés obtenu après réaction de Prato, nmep-pC_{60} , ont été enregistrés (*Figure 4.17*, courbes verte et bleue). L'écart entre la vague de réduction et d'oxydation indique des processus nernstiens. En passant de C_{60} à nmep-pC_{60} , un déplacement cathodique d'environ 100 mV est observé pour chacune des vagues, en bon accord avec des données de la littérature.⁴ La fonctionnalisation du complexe $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2]$ par couplage de son dérivé azoture avec l'4-éthynylbenzaldéhyde conduit à un déplacement cathodique d'environ 140 mV de la vague attribuée au couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$. Par conséquent, la différence de potentiel standard entre les couples $\text{nmep-pC}_{60}/\text{nmep-pC}_{60}^-$ et $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$ du complexe $\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2\text{-ta-fp}$ n'est que de 40 mV, correspondant à nos attentes lors du choix de fullerène en tant que **MRE**.

Le premier processus redox observé pour le complexe $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{Br}_2\text{-ta-nmp-pC}_{60}]$ peut être attribué au couple $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{II}}$ par comparaison avec le voltammogramme de son précurseur, $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2\text{-ta-fp}]$.

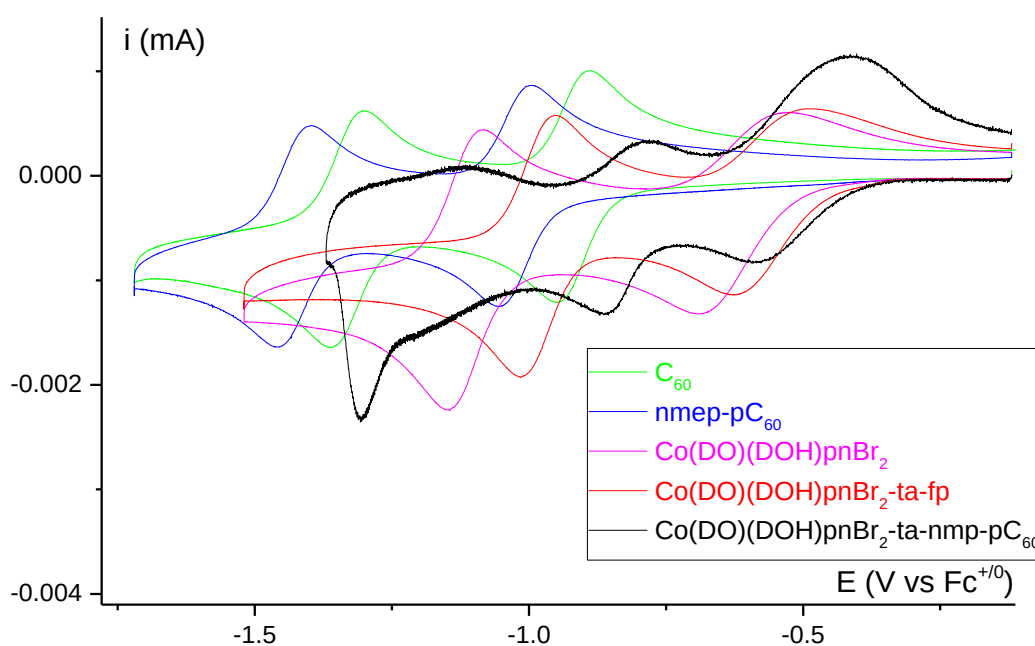


Figure 4.17 Voltammogrammes cycliques de C_{60} , $nmep-pC_{60}$, $[Co(DO)(DOH)pnBr_2]$, $[Co(DO)(DOH)pnBr_2-ta-fp]$ et $[Co(DO)(DOH)pnBr_2-ta-nmp-pC_{60}]$ (0,3 mM) dans un solvant mixte équivolume de CH_3CN et 1,2-dichlorobenzène (+0,1 M $n-Bu_4NBF_4$ comme électrolyte support) à $100\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Electrode de travail : carbone vitreux.

Cependant, il est difficile de clarifier la nature des autres processus redox par simple comparaison des voltammogrammes du fait de la proximité des potentiels redox des autres couples des précurseurs. Pour obtenir plus d'information, des expériences de spectro-électrochimie ont été menées. Lors de l'électrolyse à $-1,2\text{ V vs Fc}^{+/0}$ du complexe $[Co(DO)(DOH)pnBr_2]$ solubilisé dans un mélange équivolume de CH_3CN et 1,2-dichlorobenzène, trois nouvelles vagues d'absorption, à 487 nm, 589 nm et 685 nm, ont été observés. Une analyse conjointe de ces spectres d'absorption UV-visible et du voltammogramme cyclique associé a permis l'attribution des vagues aux états redox correspondants (cf Figure 4.18, gauche). De manière similaire, des pics d'absorption correspondant à C_{60} et ses trois premiers états réduits ont été identifiées.

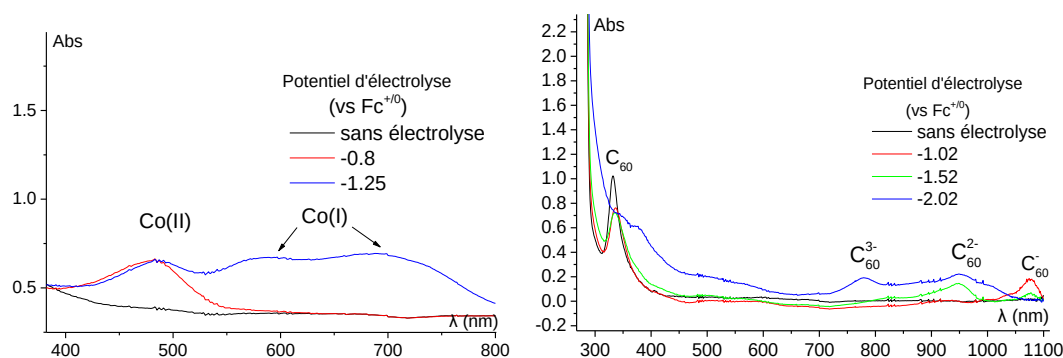


Figure 4.18 Etudes spectro-électrochimiques de 0,3 mM de $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2]$ (gauche, électrolyse à -1,2 V vs $\text{Fc}^{+/0}$ pendant 10 minutes) et C_{60} (droite, électrolyse à -2,02 V vs $\text{Fc}^{+/0}$ pendant 10 minutes) dans un mélange équivolume de CH_3CN et 1,2-dichlorobenzène (+0,1 M $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ comme électrolyte support). Electrode de travail : grille de platine

Malheureusement, aucune de ces vagues d'absorption n'a été observée lors de l'électrolyse de $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{Br}_2\text{-ta-nmp-pC}_{60}]$. En effet, un précipité brun se forme pendant l'électrolyse à -1 V vs $\text{Fc}^{+/0}$. Nous avons tenté de faire l'électrolyse avec une électrode de travail composée de lame de semi-conducteur transparent, sur laquelle on espérait déposer des espèces réduites peu solubles. Des dépôts bruns ont été observés sur la lame d'oxyde d'étain dopé au fluor (FTO, pour *Fluor-doped Tin Oxide* en anglais), mais ceci ne conduisait à aucune vague d'absorption intéressante.

2. Etudes électrochimiques de complexe déposé sur l'électrode

A cause de la formation de précipité lors de l'électrolyse de $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{Br}_2\text{-ta-nmp-pC}_{60}]$ en solution, nous avons été amenés à déposer ce complexe sur l'électrode de carbone vitreux pour étudier sa performance catalytique en présence d'acide dans l'acétonitrile, où ce dernier était très peu soluble.

La Figure 4.19 montre la capacité du complexe $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{Br}_2\text{-ta-nmp-pC}_{60}]$ déposé sur l'électrode à catalyser la réduction de proton. La vague catalytique a été observée à

environ -0,62 V vs $\text{Fc}^{+/0}$.

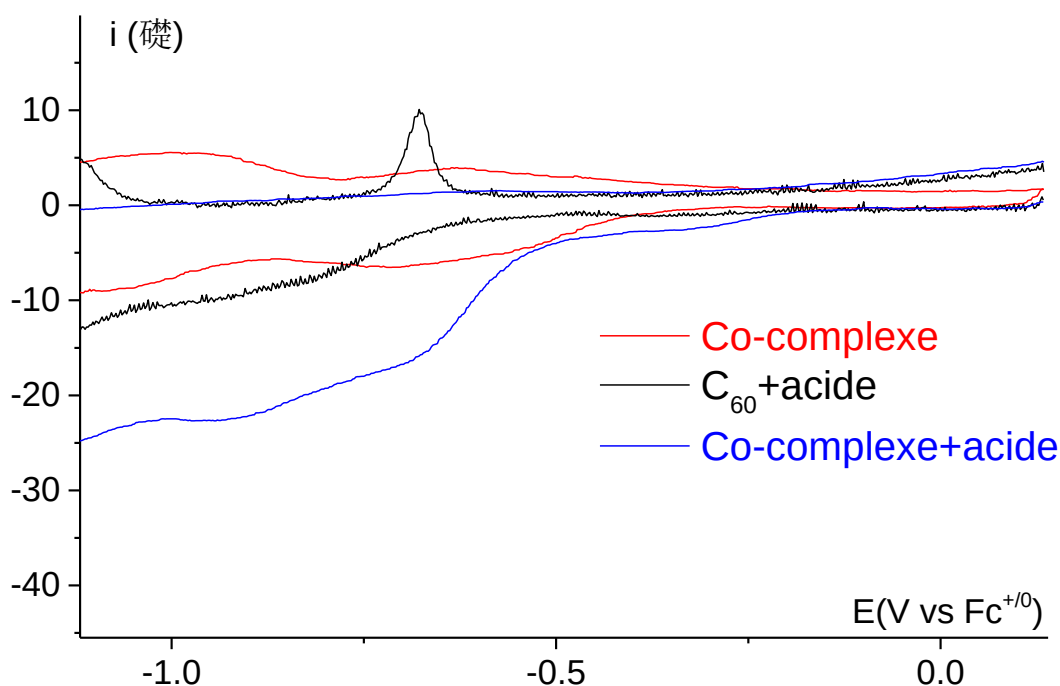


Figure 4.19 Voltammogrammes cycliques du complexe $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{Br}_2\text{-ta-nmp-pC}_{60}]$ déposé sur l'électrode de carbone vitreux (densité surfacique égale à $5,4 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$) dans CH_3CN (+0,1 M $n\text{-Bu}_4\text{NBF}_4$ comme électrolyte support) à $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ en absence (rouge) et en présence de 10 mM de 4-CN- $\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH}_3\text{BF}_4$ (bleu). Le voltammogramme noir correspond à la réduction directe de l'acide sur l'électrode

La comparaison du voltammogramme cyclique du complexe $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{Br}_2\text{-ta-nmp-pC}_{60}]$ déposé sur l'électrode en présence d'acide avec celui de son précurseur $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2\text{-ta-fp}]$ (Figure 4.20, courbes bleue et verte) a mise en évidence le rôle du motif fullerène à abaisser la surtension nécessaire à la catalyse. En intégrant le fullerène par réaction de Prato, le potentiel de demi-vague du premier processus catalytique passe de $-0,82 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$ à $-0,62 \text{ V vs Fc}^{+/0}$. En tenant compte de la valeur du potentiel thermodynamique de réduction de tétrafluoroborate de 4-cyanoanilinium dans l'acétonitrile, la surtension de catalyse à mi-vague du complexe $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{Br}_2\text{-ta-nmp-pC}_{60}]$ peut être estimée à 160 mV ($E_{\text{HA}/\text{H}_2}^0 = -0,46 \text{ V vs Fc}^{+/0}$)

pour une concentration de 10 mM de 4-CN-C₆H₄-NH₃BF₄ dans l'acétonitrile),²⁵ nettement inférieure à la surtension d'autres catalyseurs à base de métaux abondants dans la littérature.

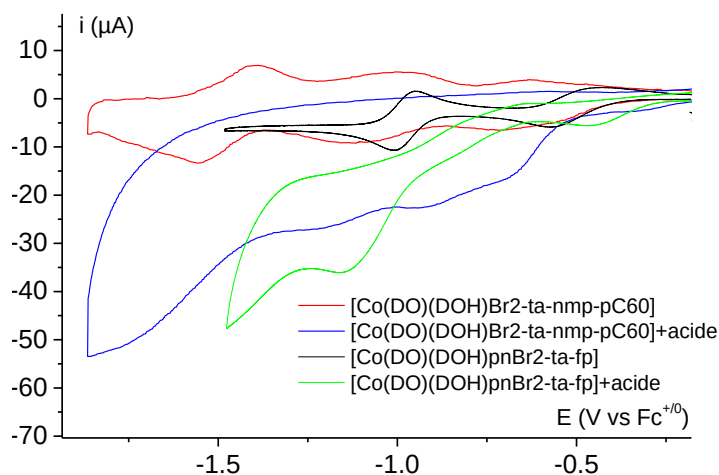


Figure 4.20 Voltammogrammes cycliques du complexe [Co(DO)(DOH)Br₂-ta-nmp-pC₆₀] déposé sur l'électrode de carbone vitreux (cf légende de la Figure 4.19 pour condition expérimentale), et du complexe [Co(DO)(DOH)pnBr₂-ta-fp] (0,5mM) dans CH₃CN (+0,1 M n-Bu₄NBF₄ comme électrolyte support) à 100 mV·s⁻¹, en absence et en présence de 10 mM de 4-CN-C₆H₄-NH₃BF₄. Les voltammogrammes du complexe [Co(DO)(DOH)pnBr₂-ta-fp] ont été normalisés pour que les courants correspondant à un processus mono-électronique soient d'intensité comparable.

B. Construction d'une photocathode

Nous avons alors envisagé l'intégration du catalyseur [Co(DO)(DOH)Br₂-ta-nmp-pC₆₀] dans l'architecture d'une photocathode telle que celle présentée en Figure 4.21 et consistant en un cœur de cellule solaire organique.^{26,27}

Le fonctionnement d'une telle photocathode est le suivant. Sous irradiation de la lumière, un exciton (paire électron-trou) est généré dans un des deux semi-conducteurs organiques, poly(3-hexylthiophène) (semi-conducteur de type p, noté **P3HT**) et phenyl-C₆₁-butanoate de méthyle (semi-conducteur de type n, noté **PCBM**). Cet exciton migre vers l'interface entre ces deux semi-conducteurs, où sa dissociation a lieu, conduisant à la génération d'un électron dans le semi-conducteur **PCBM**, et d'un trou dans le semi-conducteur **P3HT**. La couche d'oxyde de nickel (**NiO**),

semi-conducteur de type p, est un conducteur sélectif permettant de transférer des trous vers l'électrode **FTO** et donc d'éviter la recombinaison des électrons et des trous. L'électron est quant-à-lui alors transféré vers le complexe $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{Br}_2\text{-ta-nmp-pC}_{60}]$ qui catalyse la réduction des protons présents dans l'électrolyte.

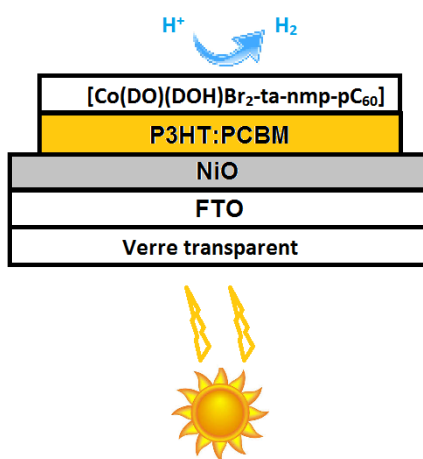


Figure 4.21 Conception de la photocathode comportant le complexe $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{Br}_2\text{-ta-nmp-pC}_{60}]$

Le protocole de préparation de ce type de photocathode est décrit en partie expérimentale. Lors du dépôt de catalyseur sur la couche de semi-conducteurs **P3HT :PCBM**, le solvant utilisé (1,2-dichlorobenzène) dissout partiellement la couche **P3HT :PCBM**. Afin de clarifier l'influence de cette dissolution, trois types de photocathodes ont été construites (Figure 4.22):

- Photocathode **FTO/NiO/P3HT:PCBM/Cat** : dépôt de catalyseur par la méthode de « spin-coating » d'une solution de catalyseur dans le 1,2-dichlorobenzène. La couche de catalyseur contient alors une certaine quantité de **P3HT :PCBM** dissout par le 1,2-dichlorobenzène et redéposé.
- Photocathode **FTO/NiO/P3HT:PCBM/BCP/Cat** : dépôt d'une couche protectrice de 2,9-diméthyl-4,7-diphényl-1,10-phénantroline (**BCP**) entre la couche de catalyseur et la couche de semi-conducteurs avant l'étape de spin-coating du catalyseur

- Photocathode **FTO/NiO/[P3HT:PCBM+CatCo]** : dépôt conjoint de catalyseur et de **P3HT :PCBM**

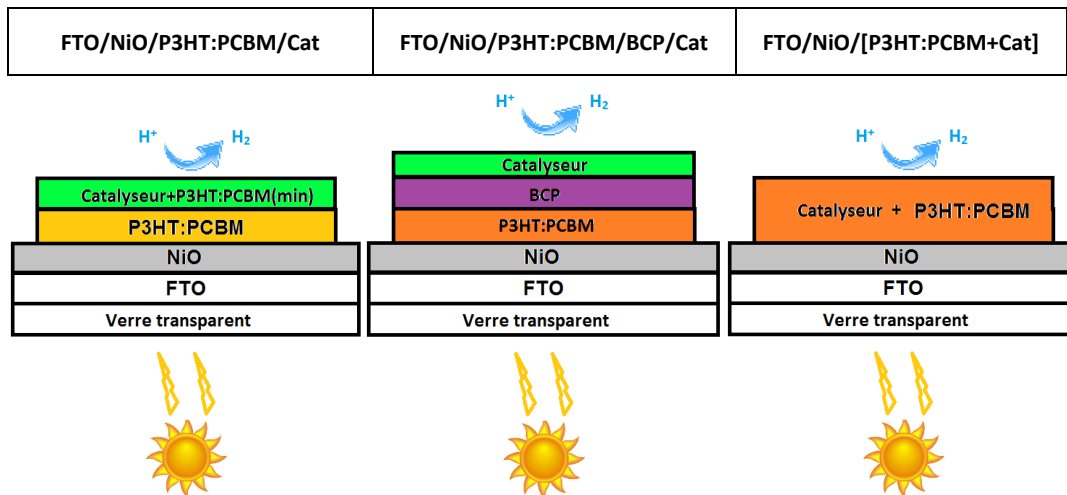


Figure 4.22 Architectures des trois types de photocathodes construits suivant le mode de dépôt du catalyseur (cf partie expérimentale pour leurs modes de préparation)

La Figure 4.23 montre les photocourants mesurés pour ces trois photocathodes en tampon acétate (CH_3COONa 0,1 M, pH = 4,5) et à un potentiel appliqué de -0.4 V vs Ag/AgCl soit -0,08 V vs RHE et sous irradiation par une lampe Xenon avec une puissance de $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, simulant en première approximation le rayonnement solaire. Le rôle du catalyseur a été mis en évidence par comparaison de ces trois photocourants ($j > 25 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) avec le photocourant en absence de catalyseur (courbe magenta, $j < 10 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$). La photocathode **FTO/NiO/[P3HT:PCBM+Cat]** paraît la plus efficace parmi les trois avec un photocourant d'environ $35 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

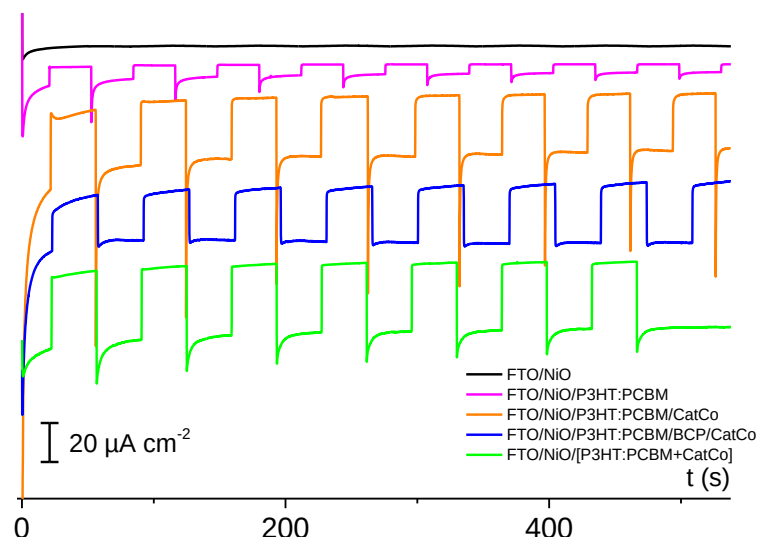


Figure 4.23 Mesures de photocourant enregistrés sous lumière alternée (lumière filtrée d'une lampe à Xe 100 mW.cm^{-2}) pour un potentiel appliqué de -0.4 V vs Ag/AgCl en tampon acétate (CH_3COONa $0,1 \text{ M}$, $\text{pH} = 4,5$) des architectures **FTO/NiO** (noire), **FTO/NiO/P3HT:PCBM** (magenta), **FTO/NiO/P3HT:PCBM/Cat** (rouge), **FTO/NiO/P3HT:PCBM/BCP/Cat** (bleue), **FTO/NiO/[P3HT:PCBM+Cat]** (verte).

Des mesures de chronoampérométrie couplées à la chromatographie en phase gaz ont permis de déterminer le rendement faradique de production d'hydrogène de chaque photocathode. La photocathode **FTO/NiO/[P3HT:PCBM+Cat]** a été toujours la plus performante, atteignant un rendement faradique de 10%.

Tableau 4.1 Mesure de rendement faradique des photocathodes contenant le complexe $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{Br}_2\text{-ta-nmp-pC}_{60}]$

Echantillon	Durée	Rendement faradique
FTO/NiO/P3HT:PCBM/Cat	1 h	0 %
	3 h	0.67 %
FTO/NiO/P3HT:PCBM/BCP/Cat	1 h	2.12 %
	3 h	1.76 %
FTO/NiO/[P3HT:PCBM+Cat] (Echantillon 1)	1 h	10.25 %
	3h30	10.25 %
FTO/NiO/[P3HT:PCBM+Cat] (Echantillon 2)	2 h	7.73 %
	3 h	5.11 %

Ce rendement ne prend en compte que l'hydrogène détecté en phase gaz dans la

cellule. Le faible rendement faradique obtenu peut venir à la fois de la présence d'H₂ solubilisé dans l'électrolyte voire le matériau d'électrode mais aussi de phénomènes de dégradation du catalyseur ou d'autres composants.

Conclusion et perspective

Au cours de ce travail, nous avons mis au point une voie de synthèse d'un complexe diimine-dioxime de cobalt renfermant un motif fullerène, en couplant une réaction de cyclo-addition azoture-alcyne catalysée au cuivre avec la réaction de Prato. Le rendement de la réaction de Prato est faible ; des solvants aromatiques plus polaires (chlorobenzène, par exemple) devront être testés afin d'améliorer la solubilité du complexe de cobalt et augmenter le rendement de cette réaction. L'étape de couplage **CuAAC** conduit quant-à-elle à la formation d'un complexe portant une fonction aldéhyde, pouvant permettre à l'avenir de coupler le complexe avec d'autres motifs intéressants ou bien de l'attacher à la surface d'électrodes. Par rapport aux travaux précédents sur des réactions de couplage, un système aromatique rigide est présent entre le complexe et le motif d'intérêt. Ainsi, la distance entre les deux peut être contrôlée de manière relativement aisée, ce qui est souvent recherché lors de la préparation d'assemblages photosensibilisateurs-catalyseurs pour la photosynthèse artificielle.

Lors des études électrochimiques du complexe [Co(DO)(DOH)Br₂-ta-nmp-pC₆₀], il n'a pas été possible d'attribuer les vagues observées dans son voltammogramme cyclique malgré les études de spectro-électrochimie entreprises. En effet, la formation d'un précipité inconnu a été observée lors de la réduction. Néanmoins, lorsque le complexe est déposé sur électrode de carbone, un déplacement anodique de la vague catalytique d'environ 200 mV a été observé par rapport à son précurseur avant réaction de Prato, solubilisé dans l'acétonitrile. Cette vague catalytique correspond à une surtension à mi-vague pour la production d'hydrogène prometteur, d'environ 160

mV.

Ce complexe a également été intégré dans une architecture de photocathode développé dans le groupe. Un photocourant de $35 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et un rendement faradique de 10% ont été obtenus. Par rapport au travail précédent dans le groupe, sur la photocathode construite par couplage entre les complexes diimine-dioxime de cobalt et les colorants organiques,²⁴ le photocourant obtenu dans ce travail est environ deux fois plus importants.

Des efforts supplémentaires sont nécessaires pour clarifier la raison de ce faible rendement faradique et éventuellement l'améliorer.

Références :

- (1) Anxolabéhère-Mallart, E.; Costentin, C.; Fournier, M.; Robert, M. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 13377.
- (2) Chirik, P. J.; Wieghardt, K. *Science* **2010**, *327*, 794.
- (3) Andreiadis, E. S.; Jacques, P.-A.; Tran, P. D.; Leyris, A.; Chavarot-Kerlidou, M.; Joussetme, B.; Matheron, M.; Pécaut, J.; Palacin, S.; Fontecave, M.; Artero, V. *Nat Chem* **2013**, *5*, 48.
- (4) Prato, M.; Maggini, M.; Giacometti, C.; Scorrano, G.; Sandona, G.; Farnia, G. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5221.
- (5) Jacques, P.-A.; Artero, V.; Pécaut, J.; Fontecave, M. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2009**, *106*, 20627.
- (6) Huisgen, R. *Proceedings of the Chemical Society* **1961**, 357.
- (7) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2004.
- (8) Wu, P.; Fokin, V. V. *Aldrichimica Acta* **2007**, *40*, 7.
- (9) Kumar, K. A. *International Journal of ChemTech Research* **2013**, *5*, 3032.
- (10) Tornøe, C. W.; Meldal, M. In *Peptides: The Wave of the Future: Proceedings of the Second International and the Seventeenth American Peptide Symposium, June 9–14, 2001, San Diego, California, U.S.A.*; Lebl, M., Houghten, R. A., Eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, 2001, p 263.
- (11) Meldal, M.; Tornøe, C. W. *Chemical Reviews* **2008**, *108*, 2952.
- (12) Firestone, R. A. *The Journal of Organic Chemistry* **1968**, *33*, 2285.
- (13) Himo, F.; Lovell, T.; Hilgraf, R.; Rostovtsev, V. V.; Noodleman, L.; Sharpless, K. B.; Fokin, V. V. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 210.
- (14) Varma, S.; Castillo, C. E.; Stoll, T.; Fortage, J.; Blackman, A. G.; Molton, F.; Deronzier, A.; Collomb, M.-N. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2013**, *15*, 17544.
- (15) Georgakilas, V.; Perman, J. A.; Tucek, J.; Zboril, R. *Chemical Reviews* **2015**, *115*, 4744.
- (16) Montellano Lopez, A.; Mateo-Alonso, A.; Prato, M. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 1305.
- (17) Prato, M.; Li, Q. C.; Wudl, F.; Lucchini, V. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 1148.
- (18) Nakahodo, T.; Okada, M.; Morita, H.; Yoshimura, T.; Ishitsuka, M. O.; Tsuchiya, T.; Maeda, Y.; Fujihara, H.; Akasaka, T.; Gao, X.; Nagase, S. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 1298.
- (19) Maggini, M.; Scorrano, G.; Prato, M. *Journal of the American Chemical Society* **1993**, *115*, 9798.
- (20) Lee, J. W.; Kim, B.-K. *Synthesis* **2006**, *2006*, 615.
- (21) Molteni, G.; Bianchi, C. L.; Marinoni, G.; Santo, N.; Ponti, A. *New Journal of Chemistry* **2006**, *30*, 1137.
- (22) Xia, Y.; Fan, Z.; Yao, J.; Liao, Q.; Li, W.; Qu, F.; Peng, L. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2006**, *16*, 2693.
- (23) Lutz, J.-F.; Börner, H. G.; Weichenhan, K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 6376.

- (24) Kaeffer, N.; Massin, J.; Lebrun, C.; Renault, O.; Chavarot-Kerlidou, M.; Artero, V. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 12308.
- (25) Fourmond, V.; Jacques, P.-A.; Fontecave, M.; Artero, V. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49*, 10338.
- (26) Kalyanasundaram, K.; Neumann-Spallart, M. *The Journal of Physical Chemistry* **1982**, *86*, 5163.
- (27) Morozan, A.; Bourgeteau, T.; Tondelier, D.; Geffroy, B.; Jusselme, B.; Artero, V. *Nanotechnology* **2016**, *27*, 355401.

Conclusion et perspectives

Les travaux décrits dans ce manuscrit de thèse s'inscrivent dans le cadre de l'étude mécanistique des complexes de cobalt à base de ligands macrocycliques. Des travaux précédents de notre groupe ont montré l'avantage des cobaloximes pour catalyser la production d'hydrogène par rapport aux autres catalyseurs à base de métaux abondants, du fait de leur grande fréquence de cycle et de la faible surtension requise pour catalyser cette réaction à une vitesse appréciable. Une seconde génération de complexes analogues, les complexes diimine-dioxime de cobalt, se sont ensuite montrés plus stables face à l'hydrolyse, et peuvent être fonctionnalisés sur le fragment propyle du ligand diimine-dioxime. Dans ce contexte, un premier objectif de ce travail était d'effectuer une évaluation comparative des performances de cette seconde génération de catalyseurs, à travers l'analyse des voltammogrammes cycliques enregistrés en condition de catalyse. Le second objectif a visé à améliorer la performance de ces catalyseurs via le couplage d'un motif réservoir d'électron inspiré de la structure du cluster H des hydrogénases [FeFe].

Dans un premier temps, l'influence des ligands azotés des cobaloximes sur leurs performances photocatalytiques a été étudiée. L'étude électrochimique d'une série de complexes portant un ligand axial chlorure et un ligand axial azoté a permis de confirmer la stabilité de la liaison entre le cobalt et le ligand azoté aux différents états redox du centre cobalt. L'influence de ce ligand sur les propriétés redox des complexes ont permis de rationaliser les effets observés lors d'études photocatalytiques menées par l'équipe de A. G. Coutsolelos, au laboratoire de chimie bio-inorganique de l'Université de Crète en Grèce.

Dans un second temps, la catalyse électro-assistée de production d'hydrogène par les complexes diimine-dioxime de cobalt, portant un pont BF_2 ou un pont H, a été étudiée,

en collaboration avec Cyrille Costentin et Jean-Michel Savéant (Université Paris Diderot), et Sharon Hammes-Schiffer (Univ Illinois, USA) :

- Un mécanisme de la réduction électrocatalytique du tétrafluoroborate de 4-cyanoanilinium par $[\text{Co}(\text{DO})_2\text{BF}_2\text{pnBr}_2]$ a été proposé. Il s'agit d'un mécanisme hétérolytique centré sur l'hydrure de cobalt(II). Par rapport au mécanisme ECEC proposé dans le cas des cobaloximes, nous avons observé une étape cinétiquement déterminante indépendante de la concentration d'acide en solution. Sur la base de nos études précédentes sur le complexe portant un pont hydrogène par des calculs **DFT**, nous avons proposé un mécanisme ECECC dans lequel la protonation du ligand a lieu après la formation de l'hydrure de cobalt(II). Une étape de protonation intramoléculaire de ce dernier forme l'étape cinétiquement déterminante.
- Lors de la réduction électrocatalytique du tétrafluoroborate de 4-cyanoanilinium par $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{pnBr}_2]$, la protonation du ligand diimine-dioxime à l'état Co^{II} du complexe conduit à un déplacement anodique d'environ 350 mV du couple $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{I}}$. En régime de forte concentration d'acide, nous avons constaté la dégradation partielle du complexe formant un film catalytiquement actif à l'électrode, conduisant à un processus catalytique hétérogène. Dans les conditions où ce processus peut être minimisé, nous avons réussi à étudier le mécanisme catalytique impliquant le catalyseur en solution et, sur la base de nos études théoriques précédentes ainsi que de nouveaux calculs réalisés par l'équipe de S. Hammes-Schiffer, nous avons proposé un mécanisme hétérolytique CECEC, similaire à celui présenté pour le complexe $[\text{Co}(\text{DO})_2\text{BF}_2\text{pnBr}_2]$. On notera que l'utilisation d'un acide plus faible, le tétrafluoroborate d'anilinium ne conduit pas à la protonation initiale du ligand et induit un mécanisme ECEC centré sur l'hydrure de cobalt (II) et un second processus au potentiel plus cathodique, pouvant éventuellement être expliqué par un mécanisme centré sur $\text{Co}^{\text{I}}\text{HLH}$.

Pour ces deux complexes, des constantes cinétiques de l'étape de protonation du

complexe Co^{I} (sans protonation du ligand) ont été calculées à travers des analyses des voltammogrammes en régime de catalyse totale et par la méthode d'analyse du pied de vague, et des constantes cinétiques de l'étape cinétiquement déterminante ont été calculées à partir du courant de plateau catalytique correspondant. La « courbe de Tafel catalytique » a ainsi pu être construite, mettant en évidence l'excellente performance catalytique des complexes diimine-dioxime de cobalt, par rapport à la grande majorité des catalyseurs de production d'hydrogène développés jusqu'à présent.

Dans cette étude, le phénomène de contrôle cinétique de la catalyse par des étapes indépendantes de la concentration d'acide en solution a été observé pour les deux complexes diimine-dioxime de cobalts étudiés. Ce régime est très peu fréquent dans la littérature. Cependant la plupart des études sont réalisées à faible concentration d'acide où une telle saturation de l'activité catalytique n'est pas observable. De nombreux systèmes méritent donc d'être revisités à haute concentration d'acide pour construire des courbes de Tafel catalytiques pertinentes et prenant en compte un tel effet de saturation.

Enfin, nous avons mis au point une voie de synthèse d'un complexe diimine-dioxime de cobalt renfermant un motif fullerène, en couplant une réaction de cyclo-addition azoture-alcyne catalysée au cuivre avec la réaction de Prato. Notamment, la réaction de couplage **CuAAC** ouvre la voie vers le couplage du complexe diimine-dioxime avec d'autres motifs intéressants, ou encore leur greffage à la surface d'électrodes, via l'intermédiaire d'un système aromatique rigide qui permet le contrôle de la distance de couplage de manière relativement aisée.

Malgré notre incapacité à attribuer de manière non-ambiguë les vagues redox du complexe $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{Br}_2\text{-ta-nmp-pC}_{60}]$ dans son voltammogramme cyclique, nous avons pu montrer le rôle du motif C_{60} par une étude comparative des vagues catalytiques du complexe déposé sur électrode de carbone et de son précurseur avant

réaction de Prato, solubilisé dans l'acétonitrile. La vague catalytique du complexe $[\text{Co}(\text{DO})(\text{DOH})\text{Br}_2\text{-ta-nmp-pC}_{60}]$ correspond à une surtension à mi-vague pour la production d'hydrogène prometteur, d'environ 160 mV soit divisé par un facteur 2 par rapport aux complexes diimine-dioxime de cobalt ou cobaloximes.

Ce complexe a finalement été intégré dans une architecture de photocathode développé dans le groupe. Un photocourant de $35 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ et un rendement faradique de 10% ont été obtenus. Des efforts supplémentaires sont nécessaires pour clarifier la raison de ce faible rendement faradique et éventuellement l'améliorer.

L'ensemble de ce travail a renforcé l'avenir prometteur des complexes diimine-dioxime de cobalt pour la production d'hydrogène. Néanmoins, la nature exacte de son processus de dégradation mérite d'être recherchée, pour éventuellement contourner ses problèmes de stabilité.

Les premiers résultats concernant le couplage de ces complexes avec des motifs réservoir d'électrons sont également encourageants et montrent la puissance de la chimie moléculaire pour ajuster de manière fine les propriétés catalytique. On pourra à l'avenir s'attacher à étudier l'effet de la distance (ou d'autre paramètres structuraux et électroniques) entre le complexe et le motif C_{60} . Au-delà des fullerènes, d'autres motifs intéressants (polyoxométallates, ligands aromatiques polycycliques...) peuvent également ouvrir des pistes prometteuses vers des catalyseurs de performances comparables aux catalyseurs à base de métaux nobles.

Partie expérimentale :

I. Solvants et produits chimiques

Tous les produits de départ et solvants ont été obtenus de sources commerciales (Aldrich, Acros Organics) et sont utilisés sans purification préalable. Sauf indication contraire, les solvants n'ont pas été distillés avant leur utilisation.

La synthèse du ligand diimine-dioxime fonctionnalisé par un azoture $(DOH)_2pnN_3$ a été réalisée par Oribase Pharma selon le protocole décrit dans la littérature.¹ $(NHBoc)_2pnN_3$ ¹ et $[Cu(DO)(DOH)N_3pn]ClO_4$ ² ont été préparés selon des procédures décrites dans la littérature.

II. Techniques et appareils de mesure

A. Chromatographie :

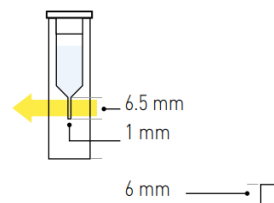
Les chromatographies séparatives ont été réalisées soit manuellement, sur gel de silice 60 M de granulométrie 0,04-0,063 μm (Macherey-Nagel), soit à l'aide d'un dispositif de colonne automatisée Puriflash 450 (Interchim), en utilisant des cartouches de silice pré-conditionnées (Interchim, Puriflash Silica HP 15 μm). L'introduction des composés sur les colonnes s'est faite par dépôt solide du produit imprégné sur Célite.

B. Synthèse par voie micro-onde :

Les synthèses par voie micro-onde ont été réalisées en tubes scellés (de 5 ou 20 mL) au sein d'un réacteur micro-onde Discover SP (CEM Corporation) disposant d'une sonde infrarouge permettant le contrôle de la température du mélange réactionnel.

C. Spectroscopie d'absorption UV-visible :

Les spectres d'absorption UV-visible ont été enregistrés sur un spectromètre Cary 60 UV-Vis (Agilent) dans des cellules en quartz de 3 mL, offrant un trajet optique de 1 cm. Une cellule



en quartz offrant un trajet optique de 1 mm, équipée d'une

grille de platine (électrode de travail) (cf Figure ci-contre), d'un fil de platine (contre électrode) et d'une microélectrode d'Ag/AgCl (électrode de référence) a été employée dans des expériences de spectro-électrochimie.

D. Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) :

Les spectres RMN (^1H , ^{13}C) ont été enregistrés à température ambiante sur un appareil Bruker Avance 300 MHz, équipé d'une sonde QNP. Les spectres obtenus sont traités en utilisant le logiciel Mestrenova. Les pics de solvant résiduels ont été utilisés comme référence pour calibrer les déplacements chimiques des spectres obtenus.

E. Spectrométrie de masse (ESI-MS) :

Les spectres de masse ont été enregistrés par Colette Lebrun au SCIB/INAC-CEA-Grenoble. Les spectres ont été obtenus sur un appareil Thermoquest Finnigan LCQ à piège d'ions de type « orbitrap », et utilisant la technique d'ionisation par électrospray (ESI-MS) en modes positif et négatif.

F. Spectrométrie de masse (MALDI-TOF)

Les spectres de masse (MALDI-TOF) ont été enregistrés par Laure Fort au PSM/ICMG, Université Grenoble Alpes. Ils ont été obtenus sur un appareil Bruker MALDI-TOF/TOF en modes positif et négatif.

G. Diffraction des rayons X :

La résolution des structures cristallographiques a été réalisée au SCIB/INAC/CEA-Grenoble par le Dr. Jacques Pécaut. Les diffractogrammes ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre Oxford-Diffraction XCalibur S kappa geometry (radiation $K\alpha^{Mo}$), utilisant un monochromateur monochromateur graphite $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$.

H. Analyses élémentaires :

Les analyses élémentaires ont été réalisées à l'Institut d'Analyses pour la Chimie de l'Université de Strasbourg sur un appareil "Flash 2000" (ThermoFisher Scientific) pour l'analyse simultanée des éléments C, H et N sur environ 1 mg d'échantillon.

I. Caractérisations électrochimiques et électrocatalytiques:

1. Voltampérométrie cyclique :

Les cellules de mesure utilisées reposent sur un dispositif classique à trois électrodes consistant en une électrode de travail (carbone vitreux), une électrode de référence Ag/AgCl préparée au laboratoire et une contre-électrode (fil de platine). Les

électrodes de références consistent en un fil d'argent, préalablement traité par une solution de FeCl_3 , qui est plongé dans une solution aqueuse de KCl 3 M saturée en AgCl , et séparé du mélange à analyser par un fritté Vycor. Entre chacune des mesures, la surface de l'électrode de travail est polie sur un tapis abrasif avec une pâte diamantée et rincée abondamment avec de l'eau ou de l'acétone (selon le solvant utilisé ultérieurement dans les mesures d'intérêt) puis séchée à l'air. L'addition de ferrocène dans un solvant organique (ou ferrocyanure de potassium dans une solution aqueuse) en fin d'expérience permet finalement une calibration interne du système contre la pseudo-référence Fc^+/Fc (ou respectivement $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$). Les ajouts d'acides ont été réalisés grâce à une seringue Hamilton depuis des solutions-mères de plus forte concentration.

Des mesures électrochimiques et électrocatalytiques ont été réalisées sur un potentiostat SP-300 (Bio-logic) et un potentiostat Autolab PGSTAT 100N, sous atmosphère d'argon et à température ambiante. Des modes de correction de chute ohmique utilisées sur ces deux potentiostats ont été respectivement la correction automatique par mesure d'impédance et la correction par « positive feedback ».

2. Electrolyse à potentiel contrôlé :

Les expériences d'électrolyses à potentiel contrôlé ont été relevés sur un potentiostat SP-300 (Bio-logic), sous atmosphère d'azote et à température ambiante. Les cellules de mesure utilisées reposent sur un dispositif classique à trois électrodes consistant en une électrode de travail à mercure, une électrode de référence Ag/AgCl de fabrication artisanale (consistant un fil d'argent plongé dans une solution de KCl 3 M saturée en AgCl , et séparé du mélange à analyser par un fritté Vycor) et une contre-électrode (fil de platine), placée dans un compartiment séparé par un fritté. La potentielle dérive de l'électrode de référence Ag/AgCl au cours d'une électrolyse à potentiel contrôlé est évaluée en enregistrant un voltampérogramme cyclique d'une solution de ferrocène au début et à la fin de l'expérience. Une détection de H_2 en continu est réalisée par chromatographie en

phase gaz sur un appareil Clarus 500 (Perkin Elmer) utilisant N₂ comme gaz vecteur, *via* une boucle d'injection de 100 µL analysant l'atmosphère du mélange réactionnel toutes les deux minutes.

J. Mesures de photocourants :

Les mesures de photocourants ont été réalisées dans des cellules spécifiques reposant sur un dispositif classique à trois électrodes. Une photocathode constitue l'électrode de travail et est fixée à la cellule électrochimique par un système de pinces. La surface d'électrode en contact avec l'électrolyte est de 0,50 cm². Une électrode de référence Ag/AgCl de fabrication artisanale (consistant un fil d'argent plongé dans une solution de KCl 3 M saturée en AgCl, et séparé du mélange à analyser par un fritté Vycor) et une contre-électrode (fil de platine) complètent le dispositif. Les expériences de chrono-ampérométrie ont été enregistrées sur un potentiostat SP-300 (Bio-logic), sous atmosphère d'azote et à température ambiante. Le tampon acétate (CH₃COONa 0,1 M, pH=4,5) a été utilisés comme électrolyte support et le complexe [Co(NH₃)₅Cl]Cl₂ comme accepteur d'électron irréversible en solution. Le dispositif a été illuminé sous irradiation alternée par une lampe Xe de 300 W (Newport), dont le faisceau était préalablement filtré pour éliminer les radiations IR (filtre liquide Spectra-Physics 6123 NS) et les radiations UV (filtre Spectra-Physics 59472 UV). La puissance lumineuse reçue par le dispositif a été ajustée pour correspondre à 1 sun (100 mW.cm⁻² lorsque les filtres sont retirés).

III. Synthèses

[Co(DO)₂BF₂pnBr₂] : 800 mg of [Co(DO)(DOH)pnBr₂] (1.75 mmol, 1 equivalent) were suspended in 30 mL Et₂O. 10.8mL BF₃·OEt₂ (87.3 mmol, 50 equivalents) was added under argon and the mixture was stirred overnight at room temperature. The solvent was removed in under reduced pressure. The resulting solid was washed with Et₂O and

recrystallized in dichloromethane to give the desired product as a green powder. Yield: 618 mg (1.22 mmol, 70%).

^1H NMR (300MHz, CD_3CN): 4.12 (m, 4H), 2.65 (d, 2H), 2.62 (s, 6H), 2.59 (m, 2H). See Annexe n°1 for X-ray crystallography structure.

N-Methyl-2-(4'-ethynyl)phenyl-3,4-fulleropyrrolidine (nmep-pC₆₀) : A solution of 500 mg of C₆₀ (0.693 mmol, 1 equivalent), 189.9 mg of 4-ethynylbenzaldehyde (1.39 mmol, 2 equivalents) and 630 mg of sarcosine (6.93 mmol, 10 equivalents) in 300 ml of toluene was refluxed for 3 hours then the solvent was removed under reduced pressure. The purification was performed by flash column chromatography using a mixture of cyclohexane and toluene. After complete elution of unreacted C₆₀ by cyclohexane, the product, brown solution, was eluted by a 1:1 mixture of cyclohexane and toluene. A third fraction followed, and corresponded to the products resulting from multiple cyclo-addition reactions. The desired product was obtained as a brown powder. Yield: 302.5g (0.35 mmol, 50%).

^1H NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ 1/1): 7.85 (d, 2H), 7.58 (d, 2H), 5.10 (d, 1H), 5.07 (s, 1H), 4.34 (d, 1H), 3.10 (s, 1H), 2.88 (s, 3H). MS (Maldi-TOF) : 876 (M-H)⁻.

di-tert-butyl(2-(4-(4-formylphenyl)-1H-1,2,3-triazol-1-yl)propane-1,3-diyl)dicarbamate ((NHBoc)₂pn-ta-fp) : 126 mg of (NHBoc)₂pnN₃ (0.4 mmol, 1 equivalent) and 65.8 mg of 4-ethynylbenzaldehyde (0.48mmol, 1.2 equivalents) were dissolved in a mixture of THF:H₂O (1:2, 10 mL). 39.6 mg of sodium ascorbate (0.2 mmol, 0.5 equivalent, freshly prepared solution in 1 mL water) was added, followed by 20.4 mg of CuSO₄·5H₂O (0.08 mmol, 0.2 equivalent, freshly prepared solution in 1 mL of water). The mixture was stirred at 80 °C, at which point TLC analysis indicated complete consumption of the azide (2h). The solvent mixture was evaporated and the residue was purified by column chromatography with toluene:AcOEt (8:2, R_f(product)=0.1, R_f(aldehyde)=0.8). The product was eluted as the second band. The solvent was evaporated under

144

reduced pressure to afford a white powder. Yield: 98.2 mg (0.22 mmol, 55%).

^1H NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ 1/1): 10.04 (s, 1H), 7.98 (m, 4H), 5.28 (s, 2H), 4.74 (t, 1H), 3.70 (m, 4H), 1.44 (s, 18H).

(NHBoc)₂pn-ta-nmp-pC₆₀: A solution of 139.5 mg of C₆₀ (0.193 mmol, 1.2 equivalents), 71.8 mg of **(NHBoc)₂pn-ta-fp** (0.161 mmol, 1 equivalent) and 44.0 mg of sarcosine (0.483 mmol, 3 equivalents) in 100 ml of toluene was stirred at reflux overnight then the solvent was removed under reduced pressure. Purification was performed by flash column chromatography. The unreacted C₆₀ was eliminated with toluene then the desired product was eluted with a mixture of toluene: EtOAc (7:3). Yield 93.6mg (0.079 mmol, 49%).

^1H NMR (300 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{CS}_2$ 1/1): 7.87 (m, 4H), 5.34 (s, 2H), 5.01 (d, 1H), 4.99 (s, 1H), 4.62 (t, 1H), 4.31 (d, 1H), 3.66 (m, 4H), 2.86 (s, 3H), 1.28 (s, 18H).

[Cu(DO)(DOH)pnClO₄-ta-fp] : 54 μl N,N,N',N'',N'''-pentamethyldiethylenetriamine (PMDETA, 0.226 mmol, 0.2 equivalent) was introduced in 10 mL oxygen-free CH₃OH, then 33.0 mg CuBr (0.226 mmol, 0.2 equivalent) was added under argon. The mixture was agitated and immediately after the complete dissolution of CuBr, this solution was added to a solution of 500 mg [Cu(DO)(DOH)N₃pnClO₄] (1.13 mmol, 1 equivalent) and 181.6mg 4-ethynylbenzaldehyde (1.35 mmol, 1.2 equivalents) in 140 ml of oxygen-free CH₃OH. The mixture was stirred for 3h at 50°C under argon. The solvent was evaporated in vacuum and the residue was purified by flash chromatography with CH₃CN:KNO₃ 10% saturated in water (95:5). The product was eluted as the second band. The solvent was removed under reduced pressure to yield the desired product as a dark red powder after a second chromatography on silica gel using the same eluent. Yield: 610mg (1.13mol, 94%).

MS (ESI-MS) : calc for C₂₀H₂₄ClCuN₇O₇ 473.1 [M- ClO₄]⁺, found =473.1

[Co(DO)(DOH)pnBr₂-ta-fp] : 610mg of **[Cu(DO)(DOH)pnClO₄-ta-fp]** (1.06 mmol, 1 equivalent) and 698 mg of CoBr₂ (3.19 mmol, 3 equivalents) were dissolved in 200 ml acetone. The mixture was stirred for 3h while bubbling air. The solvent was removed under reduced pressure to afford a crude solid, which was washed with H₂O and Et₂O. The filtrate was dried under vacuum to remove Et₂O and extracted with AcOEt. All residual salts were eliminated by column chromatography with acetone as first band, followed by product band. The desired product was obtained as a light green powder. Yield: 522 mg (0.88 mmol, 83%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 19.24 (s, 1H), 10.07 (s, 1H), 8.05 (m, 4H), 5.97 (tt, 1H), 4.76 (dt, 2H), 4.54(dd, 2H), 2.65 (s, 6H), 2.63(d, 2H), 2.17 (s, 6H).

MS (Maldi-TOF) : calc for C₂₀H₂₄Br₂CoN₇O₃ 469.0 [M- Br₂]⁺, found =469.0

Anal. Calc. for C₂₀H₂₄Br₂CoN₇O₃: C 38.18, H 3.84, N 15.58, found: C 38.60, H 3.95, N 15.34

[Co(DO)(DOH)Br₂-ta-nmp-pC₆₀] : 507.6 mg of C₆₀ (0.704 mmol, 1.2 equivalents), 369 mg of **[Co(DO)(DOH)pnBr₂-ta-fp]** (0.586 mmol, 1 equivalent) and 538.6 mg of sarcosine (5.86 mmol, 10 equivalents) were suspended in an oxygen-free mixture of 1.5 l of toluene:1,2-dichloroethane 2:1 (freshly distilled solvents). The mixture was stirred under reflux for 4h under argon. After removal of the solvent under reduced pressure, the crude mixture was purified by flash column chromatography with a gradient of cyclohexane:toluene and then of toluene:acetone. Compound was obtained as the third band as a brown powder. Yield: 121 mg (0.088 mmol,15%).

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): 19.24 (s, 1H), 7.98 (m, 4H), 5.90 (tt, 1H), 5.13 (m, 1H), 4.74 (m, 2H), 4.51 (d, 2H), 4.40 (d, 1H), 2.94(s, 3H), 2.63 (s, 6H), 2.61(m, 2H), 2.60 (s, 6H).

MS (Maldi-TOF) : calc for C₈₂H₂₉Br₂CoN₈O₂ 1375 [M-H]⁻, 1296 [M-Br]⁻, found =1376.0, 1297.1

Anal. Calc. for C₈₂H₂₉Br₂CoN₈O₂: C 71.53, H 2.12, N 8.14, found: C 69.74, H 2.57, N 9.03

IV. Mode de préparation des photocathodes

A. Cleaning of the substrates

FTO-coated glass substrates (20 mm × 40 mm × 1.1 mm; 80 Ω /sq) were placed in a sample holder and cleaned through (i) sonication for 15 minutes in an aqueous detergent solution (Gigapur 10 %), (ii) rinsing three times in deionized water, (iii) sonication for 10 min in deionized water, (iv) rinsing with ethanol, (v) sonication for 150 min in ethanol and (vi) 15 min treatment in UV-ozone cleaner.

B. Synthesis and deposition of NiO thin films³

1.5 g of anhydrous NiCl₂ and 1.5 g of F108 polymer were dissolved in a mixture of 4.5 mL of deionized water and 11.2 mL of ethanol. The resulting viscous solution was sonicated overnight, and then centrifuged for 30 min at 5000 rpm. After centrifugation, the supernatant

was collected for deposition by spin-coating onto substrates.

The solution was spin-coated at 3000 rpm during 30 seconds and at 5000 rpm during another 30 seconds. Contacts were cleaned with a cotton bud with ethanol. Two layers were deposited, each followed by immediate annealing at 100 °C for 2 min in air (on a hot plate). Finally, the substrates were then annealed at 450 °C in air for 30 min.

C. Deposition of P3HT:PCBM film

Solutions were prepared by weighing **P3HT** (first) and **PCBM** (second) in the same brown vial in air. The **P3HT:PCBM** weight ratio used during the thesis was always 1:1 for a total concentration of 25 mg/mL of each material (25 mg **P3HT** + 25 mg **PCBM** in 1 mL of anhydrous o-DCB). The vial is transferred in a glovebox, where anhydrous o-dichlorobenzene is added. The solution is stirred 2 h at 55 °C, then overnight at room

temperature and 1 h at 55 °C prior deposition. The solution is spin-coated in the glovebox at 500 rpm for 10 s then at 1500 rpm for 50 s. A **PVDF** (Polyvinylidene fluoride) filter (45 µm, 13 mm diameter) is used to remove particles, and it is better to let the first 3-4 drops fall off from the syringe before the first coating, and 1 drop before each following coating. Contact is cleaned with a cotton bud and o-DCB. Annealing is carried out at 140 °C for 5 min in the glovebox.

D. Deposition of catalyst

Catalyst layer was constructed in a similar way to the above-described deposition of **P3HT:PCBM** layer. A solution of 5 mg of catalyst in 1 mL o-DCB was prepared.

- Photocathode **FTO/NiO/P3HT:PCBM/Cat** : 10 µL of catalyst solution was spin-coated on the **P3HT:PCBM** layer.
- Photocathode **FTO/NiO/P3HT:PCBM/BCP/Cat** : 10 mg **BCP** was dispersed in 10 mL acetone, and sonicated during 30 minutes. 100 µL of dispersion was deposited on the **P3HT:PCBM** layer by top-casting. Then 10 µL of catalyst solution was spin-coated on the **BCP** layer.
- Photocathode **FTO/NiO/[P3HT:PCBM+CatCo]** : 10 µL of catalyst solution was added to the **P3HT&PCBM** solution in o-DCB, before deposition of the **P3HT:PCBM** layer by spin-coating.

Références:

- (1) Andreiadis, E. S.; Jacques, P.-A.; Tran, P. D.; Leyris, A.; Chavarot-Kerlidou, M.; Jousselme, B.; Matheron, M.; Pécaut, J.; Palacin, S.; Fontecave, M.; Artero, V. *Nat Chem* **2013**, *5*, 48.
- (2) Kaeffer, N.; Massin, J.; Lebrun, C.; Renault, O.; Chavarot-Kerlidou, M.; Artero, V. *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 12308.
- (3) D'Amario, L.; Boschloo, G.; Hagfeldt, A.; Hammarström, L. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118*, 19556.

Annexe

I. Données cristallographiques

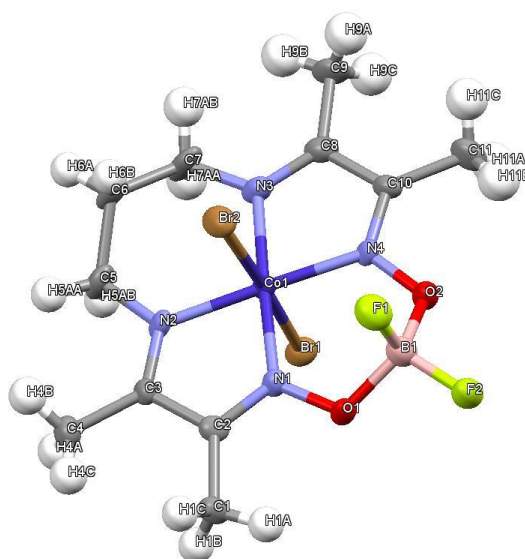
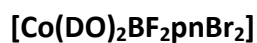


Table 1 Crystal data and structure refinement for ds054c.

Empirical formula	C _{11.67} H _{19.33} BBr ₂ Cl _{1.33} CoF ₂ N ₄ O ₂
Formula weight	562.47
Temperature/K	150.00(10)
Crystal system	monoclinic
Space group	I2/c
a/Å	15.2982(8)
b/Å	14.2464(8)
c/Å	26.9509(13)
α/°	90.00
β/°	90.897(4)

$\gamma/^\circ$	90.00
Volume/ $\text{\AA}^3$	5873.1(5)
Z	12
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}/\text{cm}^3$	1.908
μ/mm^{-1}	5.172
F(000)	3312.0
Crystal size/ mm^3	$0.5677 \times 0.5313 \times 0.0566$
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 θ range for data collection/ $^\circ$	4.92 to 52.88
Index ranges	$-15 \leq h \leq 19, -17 \leq k \leq 17, -33 \leq l \leq 33$
Reflections collected	17339
Independent reflections	5922 [$R_{\text{int}} = 0.0848, R_{\text{sigma}} = 0.0795$]
Data/restraints/parameters	5922/12/398
Goodness-of-fit on F^2	1.043
Final R indexes [$ I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0538, wR_2 = 0.1030$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.1001, wR_2 = 0.1212$
Largest diff. peak/hole / $e \text{ \AA}^{-3}$	1.22/-0.82

Table 2 Fractional Atomic Coordinates ($\times 10^4$) and Equivalent Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ds054c. U_{eq} is defined as 1/3 of the trace of the orthogonalised U_{ij} tensor.

Atom	x	y	z	U(eq)
Br1	2528.4(4)	2211.1(5)	5398.6(3)	27.40(18)
Br2	4445.2(5)	3867.6(5)	4333.7(3)	34.2(2)
Co1	3480.6(5)	3007.1(6)	4847.7(3)	18.9(2)

F1	4468(3)	1804(3)	3843.7(16)	38.7(11)
F2	3860(3)	370(3)	3968.7(16)	36.3(10)
O1	4258(3)	1201(3)	4660.4(17)	24.7(10)
O2	3010(3)	1640(3)	4100.9(18)	27.0(11)
N1	4287(3)	2018(4)	4922(2)	21.2(12)
N2	4115(3)	3484(4)	5405(2)	22.5(12)
N3	2633(4)	3983(4)	4762(2)	27.2(13)
N4	2863(3)	2506(4)	4301(2)	21.0(12)
C1	5450(4)	1309(5)	5445(3)	26.6(15)
C2	4839(4)	2071(5)	5291(2)	21.3(14)
C3	4750(4)	2965(5)	5563(2)	20.8(14)
C4	5365(5)	3205(5)	5983(3)	29.8(16)
C5	3885(5)	4371(5)	5659(3)	33.2(18)
C6	3462(7)	5081(7)	5313(5)	32(4)
C6B	2973(14)	4612(13)	5596(8)	36(7)
C7	2610(5)	4806(5)	5084(4)	42(2)
C8	2079(4)	3850(5)	4401(3)	27.3(16)
C9	1370(5)	4512(6)	4249(3)	38.1(19)
C10	2197(4)	2969(5)	4131(3)	23.7(15)
C11	1598(5)	2631(6)	3726(3)	37.5(19)
B1	3919(6)	1273(6)	4129(3)	30.7(19)
Br3	728.9(4)	3750.0(5)	8290.1(3)	27.76(18)
Co2	0	3731.4(9)	7500	20.3(3)
F3	-53(14)	592(6)	7363(4)	50(4)
F4	600(6)	1396(7)	8002(4)	46(2)
O21	736(14)	1868(15)	7363(6)	27(4)

O21B	677(14)	1959(14)	7184(6)	23(4)
N21	810(4)	2853(4)	7260(2)	26.8(13)
N22	854(4)	4593(4)	7261(2)	27.0(13)
C21	2214(5)	2587(6)	6844(3)	39.2(19)
C22	1518(4)	3181(5)	7066(3)	27.3(16)
C23	1541(4)	4205(5)	7079(3)	28.5(16)
C24	2336(5)	4708(6)	6893(3)	43(2)
C25	755(6)	5612(5)	7299(3)	40(2)
C26	-163(11)	5922(11)	7287(7)	35(4)
B2	151(19)	1471(14)	7550(20)	38(9)
Cl1	2892(2)	4740(2)	3198.5(11)	71.7(8)
Cl2	3690(8)	3297(8)	2518(4)	88(3)
Cl2B	3344(7)	3115(8)	2678(4)	73(3)
C31	3782(8)	4012(8)	3049(4)	64(3)

Table 3 Anisotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for ds054c. The Anisotropic displacement factor exponent takes the form: $-2\pi^2[h^2a^{*2}U_{11}+2hka^*b^*U_{12}+\dots]$.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Br1	19.2(3)	26.4(4)	36.7(4)	4.2(3)	5.6(3)	-0.4(3)
Br2	21.5(3)	37.7(4)	43.3(5)	11.3(4)	-0.8(3)	-8.7(3)
Co1	10.5(4)	16.4(4)	29.8(5)	0.8(4)	-1.8(3)	0.2(3)
F1	31(2)	48(3)	37(3)	0(2)	4.2(19)	4(2)
F2	36(2)	30(2)	43(3)	-5(2)	-9.8(19)	8.9(19)
O1	18(2)	19(2)	36(3)	-5(2)	-4.9(19)	5.0(19)
O2	20(2)	23(2)	38(3)	-3(2)	-6(2)	1.5(19)

N1	14(3)	21(3)	29(3)	-3(2)	0(2)	0(2)
N2	14(3)	16(3)	37(4)	-6(2)	0(2)	-2(2)
N3	16(3)	20(3)	46(4)	4(3)	-1(3)	1(2)
N4	12(2)	17(3)	34(3)	0(2)	-1(2)	-3(2)
C1	17(3)	31(4)	31(4)	2(3)	-1(3)	5(3)
C2	16(3)	27(4)	21(4)	3(3)	7(3)	3(3)
C3	15(3)	21(3)	26(4)	1(3)	-1(3)	-4(3)
C4	25(4)	31(4)	34(4)	-2(3)	-3(3)	-5(3)
C5	26(4)	19(4)	55(5)	-12(3)	2(3)	3(3)
C6	22(6)	13(6)	61(9)	-5(6)	0(6)	4(4)
C6B	43(13)	15(10)	48(15)	-4(9)	0(10)	2(9)
C7	28(4)	16(4)	82(7)	-7(4)	-3(4)	5(3)
C8	18(3)	27(4)	38(4)	10(3)	3(3)	1(3)
C9	22(4)	33(4)	59(6)	12(4)	-8(4)	7(3)
C10	15(3)	25(4)	30(4)	8(3)	-2(3)	0(3)
C11	22(4)	47(5)	44(5)	4(4)	-8(3)	5(3)
B1	28(4)	32(5)	32(5)	-2(4)	-2(4)	6(4)
Br3	21.9(3)	36.4(4)	24.9(4)	-3.6(3)	-2.3(3)	-2.0(3)
Co2	15.4(6)	21.1(6)	24.4(7)	0	-0.4(5)	0
F3	54(7)	30(4)	67(13)	-16(5)	19(12)	-6(6)
F4	39(5)	52(6)	46(6)	11(5)	-3(4)	9(4)
O21	27(6)	20(6)	35(9)	11(7)	-5(7)	4(5)
O21B	34(7)	14(6)	21(8)	9(7)	6(7)	-1(5)
N21	20(3)	27(3)	33(3)	-2(3)	-3(2)	1(2)
N22	21(3)	28(3)	32(3)	3(3)	4(2)	3(2)
C21	20(4)	49(5)	48(5)	-7(4)	4(3)	6(3)

C22	17(3)	42(4)	22(4)	2(3)	-4(3)	9(3)
C23	20(3)	39(4)	26(4)	6(3)	-3(3)	-2(3)
C24	29(4)	52(5)	48(5)	10(4)	12(4)	-1(4)
C25	43(5)	28(4)	51(5)	2(4)	8(4)	0(3)
C26	37(9)	20(7)	48(11)	1(7)	-4(7)	8(6)
B2	20(20)	43(10)	50(20)	-16(12)	6(19)	6(9)
Cl1	78.0(19)	71.3(17)	66.6(17)	7.1(14)	21.0(14)	1.6(15)
Cl2	124(10)	72(6)	67(7)	-27(5)	-35(6)	30(6)
Cl2B	89(6)	54(4)	76(7)	-11(4)	-2(4)	14(4)
C31	62(7)	75(7)	55(6)	-8(5)	-1(5)	-6(6)

Table 4 Bond Lengths for ds054c.

Atom Atom		Length/Å	Atom Atom		Length/Å
Br1	Co1	2.3833(11)	Co2	N21	1.883(6)
Br2	Co1	2.3798(11)	Co2	N22 ¹	1.911(6)
Co1	N1	1.882(5)	Co2	N22	1.911(6)
Co1	N2	1.902(6)	F3	F3 ¹	0.75(2)
Co1	N3	1.913(6)	F3	F4 ¹	1.718(16)
Co1	N4	1.878(6)	F3	B2	1.38(2)
F1	B1	1.374(10)	F3	B2 ¹	1.28(3)
F2	B1	1.360(10)	F4	F3 ¹	1.718(16)
O1	N1	1.360(7)	F4	B2 ¹	1.86(4)
O1	B1	1.519(10)	F4	B2	1.40(5)
O2	N4	1.366(7)	O21	N21	1.44(2)
O2	B1	1.486(9)	O21	B2 ¹	1.49(4)

N1	C2	1.297(9)	O21	B2	1.18(5)
N2	C3	1.288(8)	O21B	N21	1.31(2)
N2	C5	1.482(9)	N21	C22	1.297(10)
N3	C7	1.460(10)	N22	C23	1.291(9)
N3	C8	1.293(9)	N22	C25	1.463(10)
N4	C10	1.292(8)	C21	C22	1.492(10)
C1	C2	1.487(9)	C22	C23	1.460(11)
C2	C3	1.477(9)	C23	C24	1.503(11)
C3	C4	1.500(10)	C25	C26	1.472(18)
C5	C6	1.516(14)	C25	C26 ¹	1.513(19)
C5	C6B	1.45(2)	C26	C25 ¹	1.513(19)
C6	C7	1.486(14)	B2	F3 ¹	1.28(3)
C6B	C7	1.50(2)	B2	F4 ¹	1.86(4)
C8	C9	1.490(10)	B2	O21 ¹	1.49(4)
C8	C10	1.465(10)	B2	B2 ¹	0.52(5)
C10	C11	1.494(10)	Cl1	C31	1.764(12)
Br3	Co2	2.3883(7)	Cl2	C31	1.758(15)
Co2	Br3 ¹	2.3883(7)	Cl2B	C31	1.749(16)
Co2	N21 ¹	1.883(6)			

¹-X,+Y,3/2-Z

Table 5 Bond Angles for ds054c.

Atom	Atom	Atom	Angle/°	Atom	Atom	Atom	Angle/°
Br2	Co1	Br1	176.72(5)	N21 ¹	Co2	N22	178.0(3)
N1	Co1	Br1	89.08(17)	N21 ¹	Co2	N22 ¹	81.6(2)

N1	Co1	Br2	92.05(17)	N22	Co2	Br3	88.90(18)
N1	Co1	N2	81.9(2)	N22 ¹	Co2	Br3	90.28(18)
N1	Co1	N3	178.0(2)	N22	Co2	Br3 ¹	90.28(18)
N2	Co1	Br1	89.27(17)	N22 ¹	Co2	Br3 ¹	88.91(18)
N2	Co1	Br2	87.85(17)	N22	Co2	N22 ¹	100.1(4)
N2	Co1	N3	99.9(2)	F3 ¹	F3	F4 ¹	131.1(18)
N3	Co1	Br1	90.05(18)	F3 ¹	F3	B2	67(2)
N3	Co1	Br2	88.91(18)	F3 ¹	F3	B2 ¹	81(2)
N4	Co1	Br1	90.16(17)	B2	F3	F4 ¹	72.9(16)
N4	Co1	Br2	92.76(17)	B2 ¹	F3	F4 ¹	53(2)
N4	Co1	N1	96.8(2)	B2 ¹	F3	B2	22(2)
N4	Co1	N2	178.6(2)	F3 ¹	F4	B2 ¹	45.2(7)
N4	Co1	N3	81.4(2)	B2	F4	F3 ¹	47.3(10)
N1	O1	B1	115.9(5)	B2	F4	B2 ¹	9(4)
N4	O2	B1	117.1(5)	N21	O21	B2 ¹	118.4(17)
O1	N1	Co1	124.7(4)	B2	O21	N21	128(2)
C2	N1	Co1	117.0(4)	B2	O21	B2 ¹	18(4)
C2	N1	O1	117.6(5)	O21	N21	Co2	122.0(10)
C3	N2	Co1	115.4(4)	O21B	N21	Co2	126.9(10)
C3	N2	C5	121.3(6)	O21B	N21	O21	20.6(9)
C5	N2	Co1	123.2(4)	C22	N21	Co2	117.2(5)
C7	N3	Co1	122.3(5)	C22	N21	O21	119.9(10)
C8	N3	Co1	114.8(5)	C22	N21	O21B	114.6(11)
C8	N3	C7	122.9(6)	C23	N22	Co2	114.8(5)
O2	N4	Co1	124.7(4)	C23	N22	C25	122.5(6)
C10	N4	Co1	117.9(5)	C25	N22	Co2	122.7(5)

C10	N4	O2	117.0(5)	N21	C22	C21	124.3(7)
N1	C2	C1	124.7(6)	N21	C22	C23	111.7(6)
N1	C2	C3	111.6(5)	C23	C22	C21	124.0(7)
C3	C2	C1	123.6(6)	N22	C23	C22	114.6(6)
N2	C3	C2	113.9(6)	N22	C23	C24	126.2(7)
N2	C3	C4	125.4(6)	C22	C23	C24	119.2(7)
C2	C3	C4	120.7(6)	N22	C25	C26	113.4(9)
N2	C5	C6	112.7(7)	N22	C25	C26 ¹	113.9(9)
C6B	C5	N2	112.6(9)	C26	C25	C26 ¹	49.2(13)
C6B	C5	C6	50.6(10)	C25	C26	C25 ¹	118.5(12)
C7	C6	C5	116.3(9)	F3 ¹	B2	F3	32.5(10)
C5	C6B	C7	119.6(16)	F3	B2	F4 ¹	61.9(15)
N3	C7	C6	115.4(7)	F3 ¹	B2	F4	80(2)
N3	C7	C6B	112.7(9)	F3	B2	F4	111(2)
C6	C7	C6B	50.2(10)	F3 ¹	B2	F4 ¹	91.2(16)
N3	C8	C9	125.5(7)	F3	B2	O21 ¹	102(2)
N3	C8	C10	114.5(6)	F3 ¹	B2	O21 ¹	103(3)
C10	C8	C9	120.0(6)	F4	B2	F4 ¹	168(3)
N4	C10	C8	111.3(6)	F4	B2	O21 ¹	109(4)
N4	C10	C11	124.5(7)	O21	B2	F3	117(4)
C8	C10	C11	124.1(6)	O21	B2	F3 ¹	130(3)
F1	B1	O1	111.2(6)	O21	B2	F4	92.3(18)
F1	B1	O2	111.0(6)	O21	B2	F4 ¹	99(4)
F2	B1	F1	112.4(7)	O21 ¹	B2	F4 ¹	66.4(12)
F2	B1	O1	104.7(6)	O21	B2	O21 ¹	126(3)
F2	B1	O2	105.0(6)	B2 ¹	B2	F3 ¹	89(3)

O2	B1	O1	112.2(6)	B2 ¹	B2	F3	68(3)
Br3 ¹	Co2	Br3	178.73(7)	B2 ¹	B2	F4	147(10)
N21 ¹	Co2	Br3	90.13(18)	B2 ¹	B2	F4 ¹	24(10)
N21	Co2	Br3 ¹	90.13(18)	B2 ¹	B2	O21	118(10)
N21 ¹	Co2	Br3 ¹	90.71(18)	B2 ¹	B2	O21 ¹	44(10)
N21	Co2	Br3	90.71(18)	Cl2	C31	Cl1	118.3(7)
N21 ¹	Co2	N21	96.7(4)	Cl2B	C31	Cl1	105.6(7)
N21	Co2	N22 ¹	178.0(3)	Cl2B	C31	Cl2	24.2(4)
N21	Co2	N22	81.6(2)				

¹-X,+Y,3/2-Z

Table 6 Torsion Angles for ds054c.

A	B	C	D	Angle/°	A	B	C	D	Angle/°
Br1	Co1	N1	O1	83.6(5)	Br1	O2	N4	C10	155.6(6)
Br1	Co1	N1	C2	-87.0(5)	Br3	Co2	N21	O21	81.2(9)
Br1	Co1	N2	C3	89.5(5)	Br3 ¹	Co2	N21	O21	-99.7(9)
Br1	Co1	N2	C5	-88.1(5)	Br3 ¹	Co2	N21	O21B	-75.4(10)
Br1	Co1	N3	C7	89.4(6)	Br3	Co2	N21	O21B	105.5(10)
Br1	Co1	N3	C8	-89.9(5)	Br3	Co2	N21	C22	-88.0(5)
Br1	Co1	N4	O2	-84.4(5)	Br3 ¹	Co2	N21	C22	91.1(5)
Br1	Co1	N4	C10	88.5(5)	Br3	Co2	N22	C23	88.8(5)
Br2	Co1	N1	O1	-99.4(5)	Br3 ¹	Co2	N22	C23	-92.1(5)
Br2	Co1	N1	C2	89.9(5)	Br3 ¹	Co2	N22	C25	90.1(6)
Br2	Co1	N2	C3	-92.1(5)	Br3	Co2	N22	C25	-88.9(6)
Br2	Co1	N2	C5	90.3(5)	Co2	N21	C22	C21	-177.9(6)

Br2 Co1 N3 C7	-87.5(6)	Co2 N21 C22 C23	0.4(8)
Br2 Co1 N3 C8	93.2(5)	Co2 N22 C23 C22	2.8(8)
Br2 Co1 N4 O2	97.0(5)	Co2 N22 C23 C24	-176.0(6)
Br2 Co1 N4 C10	-90.0(5)	Co2 N22 C25 C26	-29.6(12)
Co1 N1 C2 C1	172.3(5)	Co2 N22 C25 C26 ¹	24.4(11)
Co1 N1 C2 C3	-4.2(7)	F3 ¹ F3 B2 F4 ¹	-152(4)
Co1 N2 C3 C2	-2.6(7)	F3 ¹ F3 B2 F4	19(4)
Co1 N2 C3 C4	177.6(5)	F3 ¹ F3 B2 O21	122(4)
Co1 N2 C5 C6	-30.0(9)	F3 ¹ F3 B2 O21 ¹	-97(4)
Co1 N2 C5 C6B	25.2(13)	F3 ¹ F3 B2 B2 ¹	-126(14)
Co1 N3 C7 C6	27.6(11)	F3 ¹ F4 B2 F3	-10(2)
Co1 N3 C7 C6B	-27.7(12)	F3 ¹ F4 B2 F4 ¹	37(10)
Co1 N3 C8 C9	-178.4(6)	F3 ¹ F4 B2 O21 ¹	101(3)
Co1 N3 C8 C10	0.9(8)	F3 ¹ F4 B2 O21	-130(3)
Co1 N4 C10 C8	2.3(7)	F3 ¹ F4 B2 B2 ¹	72(3)
Co1 N4 C10 C11	-175.0(6)	F4 ¹ F3 B2 F3 ¹	152(4)
O1 N1 C2 C1	0.9(9)	F4 ¹ F3 B2 F4	170(3)
O1 N1 C2 C3	-175.5(5)	F4 ¹ F3 B2 O21 ¹	55(2)
O2 N4 C10 C8	175.8(5)	F4 ¹ F3 B2 O21	-86(3)
O2 N4 C10 C11	-1.5(10)	F4 ¹ F3 B2 B2 ¹	25(12)
N1 Co1 N2 C3	0.3(5)	O21 N21 C22 C21	12.6(13)
N1 Co1 N2 C5	-177.3(6)	O21 N21 C22 C23	-169.0(9)
N1 Co1 N3 C7	154(7)	O21B N21 C22 C21	-9.8(12)
N1 Co1 N3 C8	-26(8)	O21B N21 C22 C23	168.6(10)
N1 Co1 N4 O2	4.6(5)	N21 ¹ Co2 N21 O21	-9.0(9)
N1 Co1 N4 C10	177.6(5)	N21 ¹ Co2 N21 O21B	15.3(9)

N1 O1 B1 F1	64.9(7)	N21 ¹ Co2 N21 C22	-178.2(6)
N1 O1 B1 F2	-173.4(5)	N21 Co2 N22 C23	-2.0(5)
N1 O1 B1 O2	-60.0(8)	N21 ¹ Co2 N22 C23	28(8)
N1 C2 C3 N2	4.4(8)	N21 ¹ Co2 N22 C25	-150(8)
N1 C2 C3 C4	-175.8(6)	N21 Co2 N22 C25	-179.8(6)
N2 Co1 N1 O1	173.0(5)	N21 O21 B2 F3	142.4(18)
N2 Co1 N1 C2	2.4(5)	N21 O21 B2 F3 ¹	179(3)
N2 Co1 N3 C7	0.1(6)	N21 O21 B2 F4	-103(2)
N2 Co1 N3 C8	-179.2(5)	N21 O21 B2 F4 ¹	79(3)
N2 Co1 N4 O2	-18(10)	N21 O21 B2 O21 ¹	12(6)
N2 Co1 N4 C10	155(10)	N21 O21 B2 B2 ¹	64(11)
N2 C5 C6 C7	63.1(12)	N21 C22 C23 N22	-2.1(9)
N2 C5 C6 B C7	-62.5(17)	N21 C22 C23 C24	176.8(7)
N3 Co1 N1 O1	19(8)	N22 Co2 N21 O21	170.0(9)
N3 Co1 N1 C2	-151(8)	N22 ¹ Co2 N21 O21	-39(8)
N3 Co1 N2 C3	179.4(5)	N22 Co2 N21 O21 B	-165.7(10)
N3 Co1 N2 C5	1.8(6)	N22 ¹ Co2 N21 O21 B	-15(8)
N3 Co1 N4 O2	-174.5(5)	N22 ¹ Co2 N21 C22	152(8)
N3 Co1 N4 C10	-1.5(5)	N22 Co2 N21 C22	0.8(5)
N3 C8 C10 N4	-2.1(9)	N22 ¹ Co2 N22 C23	178.9(6)
N3 C8 C10 C11	175.3(7)	N22 ¹ Co2 N22 C25	1.2(5)
N4 Co1 N1 O1	-6.4(5)	N22 C25 C26 C25 ¹	63.2(15)
N4 Co1 N1 C2	-177.1(5)	C21 C22 C23 N22	176.2(7)
N4 Co1 N2 C3	23(10)	C21 C22 C23 C24	-4.8(11)
N4 Co1 N2 C5	-154(10)	C23 N22 C25 C26	152.8(10)
N4 Co1 N3 C7	179.5(6)	C23 N22 C25 C26 ¹	-153.2(9)

N4 Co1 N3 C8	0.2(5)	C25	N22 C23 C22	-179.4(7)
N4 O2 B1 F1	-66.3(8)	C25	N22 C23 C24	1.7(12)
N4 O2 B1 F2	172.0(5)	C26 ¹	C25 C26 C25 ¹	-39.0(15)
N4 O2 B1 O1	58.8(8)	B2 ¹	F3 B2 F3 ¹	126(14)
C1 C2 C3 N2	-172.1(6)	B2 ¹	F3 B2 F4 ¹	-25(12)
C1 C2 C3 C4	7.7(10)	B2 ¹	F3 B2 F4	145(15)
C3 N2 C5 C6	152.5(7)	B2 ¹	F3 B2 O21	-111(15)
C3 N2 C5 C6B	-152.3(11)	B2 ¹	F3 B2 O21 ¹	30(10)
C5 N2 C3 C2	175.1(6)	B2 ¹	F4 B2 F3	-82(2)
C5 N2 C3 C4	-4.7(10)	B2 ¹	F4 B2 F3 ¹	-72(3)
C5 C6 C7 N3	-62.5(13)	B2 ¹	F4 B2 F4 ¹	-34(8)
C5 C6 C7 C6B	36.7(12)	B2 ¹	F4 B2 O21	158(5)
C5 C6BC7 N3	64.6(17)	B2 ¹	F4 B2 O21 ¹	29(5)
C5 C6BC7 C6	-40.3(12)	B2 ¹	O21 N21 Co2	28(3)
C6 C5 C6BC7	39.0(12)	B2	O21 N21 Co2	9(4)
C6BC5 C6 C7	-38.2(12)	B2	O21 N21 O21B	-101(6)
C7 N3 C8 C9	2.4(11)	B2 ¹	O21 N21 O21B	-83(5)
C7 N3 C8 C10	-178.4(6)	B2 ¹	O21 N21 C22	-164(3)
C8 N3 C7 C6	-153.2(9)	B2	O21 N21 C22	178(3)
C8 N3 C7 C6B	151.5(11)	B2 ¹	O21 B2 F3	79(11)
C9 C8 C10 N4	177.2(6)	B2 ¹	O21 B2 F3 ¹	115(13)
C9 C8 C10 C11	-5.4(10)	B2 ¹	O21 B2 F4 ¹	16(8)
B1 O1 N1 Co1	33.8(7)	B2 ¹	O21 B2 F4	-167(10)
B1 O1 N1 C2	-155.6(6)	B2 ¹	O21 B2 O21 ¹	-52(5)
B1 O2 N4 Co1	-31.4(7)			

¹-X,+Y,3/2-Z

Table 7 Hydrogen Atom Coordinates ($\text{\AA}\times 10^4$) and Isotropic Displacement Parameters ($\text{\AA}^2\times 10^3$) for ds054c.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U(eq)
H1A	5344	764	5243	40
H1B	5358	1155	5787	40
H1C	6041	1515	5404	40
H4A	5064	3154	6292	45
H4B	5573	3836	5943	45
H4C	5851	2779	5984	45
H5AA	4411	4643	5805	40
H5AB	3488	4233	5927	40
H5BC	4020	4310	6011	40
H5BD	4241	4876	5530	40
H6A	3378	5660	5496	38
H6B	3866	5215	5048	38
H6BA	2865	5164	5797	43
H6BB	2633	4105	5735	43
H7AA	2200	4686	5348	51
H7AB	2386	5332	4892	51
H7BC	2010	5019	5111	51
H7BD	2944	5307	4935	51
H9A	1458	4710	3913	57
H9B	1380	5049	4463	57
H9C	814	4202	4271	57
H11A	1068	2399	3867	56

H11B	1878	2137	3545	56
H11C	1464	3141	3504	56
H21A	2076	1937	6892	59
H21B	2766	2726	7002	59
H21C	2248	2717	6496	59
H24A	2852	4434	7040	65
H24B	2305	5359	6983	65
H24C	2359	4652	6539	65
H25A	1060	5906	7028	49
H25B	1028	5823	7607	49
H26A	-330(120)	5640(120)	6960(70)	42
H26B	-270(120)	6510(130)	7250(60)	42
H31A	4219	4362	2869	77
H31B	4052	3755	3347	77
H31C	4291	4410	3009	77
H31D	3900	3606	3331	77

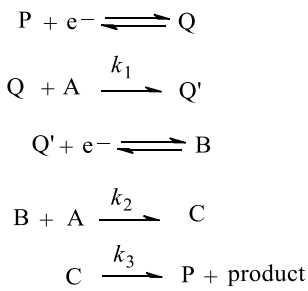
Table 8 Atomic Occupancy

Atom	Occupancy	Atom	Occupancy	Atom	Occupancy
H5AA	0.62(2)	H5AB	0.62(2)	H5BC	0.38(2)
H5BD	0.38(2)	C6	0.62(2)	H6A	0.62(2)
H6B	0.62(2)	C6B	0.38(2)	H6BA	0.38(2)
H6BB	0.38(2)	H7AA	0.62(2)	H7AB	0.62(2)
H7BC	0.38(2)	H7BD	0.38(2)	F3	0.50
F4	0.50	O21	0.50	O21B	0.50

C26	0.50 H26A	0.50 H26B	0.50
B2	0.50 Cl2	0.50 Cl2B	0.50
H31A	0.50 H31B	0.50 H31C	0.50
H31D	0.50		

II. Calculs théoriques dans le cadre d'un mécanisme hétérolytique ECECC et ECE'CC

Case 1 : ECECC Reaction Scheme with the second electron transfer easier than the first and taking place at the electrode



Governing equations:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial C_P}{\partial t} &= D_{cat} \frac{\partial^2 C_P}{\partial x^2} + k_3 C_C, \quad \frac{\partial C_Q}{\partial t} = D_{cat} \frac{\partial^2 C_Q}{\partial x^2} - k_1 C_A C_Q \\
 \frac{\partial C_{Q'}}{\partial t} &= D_{cat} \frac{\partial^2 C_{Q'}}{\partial x^2} + k_1 C_A C_Q, \quad \frac{\partial C_B}{\partial t} = D_{cat} \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} - k_2 C_A C_B \\
 \frac{\partial C_C}{\partial t} &= D_{cat} \frac{\partial^2 C_C}{\partial x^2} + k_2 C_A C_B - k_3 C_C \\
 \frac{\partial C_A}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - k_1 C_A C_Q - k_2 C_A C_B
 \end{aligned}$$

Boundary conditions: at $x=0, t>0$:

$$\frac{\partial (C_P + C_{Q'} + C_Q + C_B + C_C)}{\partial x} = 0, \quad \left[\frac{\partial C_P}{\partial x} \right]_0 = - \left[\frac{\partial C_Q}{\partial x} \right]_0 = - \frac{i_1}{FSD_{cat}}, \quad \left[\frac{\partial C_{Q'}}{\partial x} \right]_0 = - \left[\frac{\partial C_B}{\partial x} \right]_0 = \frac{i_2}{FSD_{cat}}, \quad i = i_1 + i_2$$

$$\frac{(C_P)_0}{(C_Q)_0} = \exp\left[f(E - E_{P/Q}^0)\right], \quad \frac{(C_{Q'})_0}{(C_B)_0} = \exp\left[f(E - E_{Q'/B}^0)\right]$$

Dimensionless formulation

We introduce the following dimensionless parameters

$$\psi = \frac{i}{FSC_{cat}^0 \sqrt{D_{cat} \frac{Fv}{RT}}} ; \quad \xi = -\frac{F}{RT}(E - E_{P/Q}^0) ; \quad \xi' = -\frac{F}{RT}(E - E_{Q'/B}^0) = \xi + \frac{F}{RT}(E_{Q'/B}^0 - E_{P/Q}^0) ;$$

$$j = \frac{C_j}{C_{cat}^0} ; \quad \tau = \frac{t}{RT/Fv} ; \quad y = \frac{x}{\sqrt{D_{cat} RT/Fv}} ; \quad \delta_D = \frac{D}{D_{cat}} ; \quad \gamma = \frac{C_A^0}{C_{cat}^0} ; \quad \lambda_1 = \frac{RT}{F} \frac{k_1 C_{cat}^0}{v} ;$$

$$\lambda_2 = \frac{RT}{F} \frac{k_2 C_{cat}^0}{v} ; \quad \lambda_3 = \frac{RT}{F} \frac{k_3}{v} ; \quad \psi = \psi_1 + \psi_2$$

$$5 \quad \text{parameters:} \quad \gamma = \frac{C_A^0}{C_{cat}^0} ; \quad \lambda_1 = \frac{RT}{F} \frac{k_1 C_{cat}^0}{v} ; \quad \lambda_2 = \frac{RT}{F} \frac{k_2 C_{cat}^0}{v} ; \quad \lambda_3 = \frac{RT}{F} \frac{k_3}{v} ;$$

$$K = \exp\left[\frac{F}{RT}(E_{Q'/B}^0 - E_{P/Q}^0)\right]$$

Resolution:

$$\frac{\partial(p+q+q'+b+c)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2(p+q+q'+b+c)}{\partial y^2} , \quad \text{leading to (after integration) :}$$

$$p_0 + q_0 + q'_0 + b_0 + c_0 = 1$$

$$\frac{\partial(q+q')}{\partial \tau} = \frac{\partial^2(q+q')}{\partial y^2} , \quad \text{leading to (after integration)} \quad (q+q')_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \frac{\psi_2 - \psi_1}{\sqrt{\tau - \zeta}} d\zeta$$

Pure kinetics conditions and large substrate consumption:

$$a \approx (a)_{y=0}$$

$$\frac{\partial^2 q}{\partial y^2} - \lambda_1(a)_0 q = 0, \quad \text{leading to (after integration):} \quad q = (q)_0 \exp(-\sqrt{\lambda_1(a)_0} y) \quad \text{and} \quad q_0 = \frac{\psi_1}{\sqrt{\lambda_1(a)_0}}$$

$$\frac{\partial^2 b}{\partial y^2} - \lambda_2(a)_0 b = 0, \quad \text{leading to (after integration):} \quad b = (b)_0 \exp(-\sqrt{\lambda_2(a)_0} y) \quad \text{and} \quad b_0 = \frac{\psi_2}{\sqrt{\lambda_2(a)_0}}$$

$$\frac{\partial^2 \left(b + \left(1 - \frac{\lambda_3}{\lambda_2(a)_0} \right) c \right)}{\partial y^2} = \lambda_3 \left[b + \left(1 - \frac{\lambda_3}{\lambda_2(a)_0} \right) c \right] \quad \text{leading to} \quad b_0 + \left(1 - \frac{\lambda_3}{\lambda_2(a)_0} \right) c_0 = \frac{\psi_2}{\sqrt{\lambda_3}} \quad \text{hence:}$$

$$c_0 = \psi_2 \frac{\sqrt{\lambda_2(a)_0}}{\sqrt{\lambda_3}} \frac{1}{\sqrt{\lambda_2(a)_0} + \sqrt{\lambda_3}}$$

$$(p)_0 = (q)_0 \exp(-\xi) \quad \text{and} \quad (q')_0 = (b)_0 \exp(-\xi')$$

At the level of the catalytic wave, $(q')_0 = 0$ because the second electron transfer is easier than the first one.

$$\text{This leads to: } (q)_0 = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \frac{\psi_2 - \psi_1}{\sqrt{\tau - \zeta}} d\zeta = \frac{\psi_1}{\sqrt{\lambda_1(a)_0}}$$

$$\text{Because } \lambda_1 \text{ is large, we obtain: } \psi_1 = \psi_2 = \frac{\psi}{2}$$

Then:

$$(p + q + b + q' + c)_0 = 1, \text{ i.e.:}$$

$$\frac{\psi}{2\sqrt{\lambda_1(a)_0}} (1 + \exp(-\xi)) + \frac{\psi}{2\sqrt{\lambda_2(a)_0}} (1 + \exp(-\xi')) + \frac{\psi}{2\sqrt{\lambda_3}} \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{\lambda_3}{\lambda_2(a)_0}}} = 1$$

We now have to obtain $(a)_{y=0}$

$$\frac{\partial(a - q - b)}{\partial \tau} \approx \frac{\partial \left(a - \frac{q}{\delta_D} - \frac{b}{\delta_D} \right)}{\partial \tau} = \delta_D \frac{\partial^2 \left(a - \frac{q}{\delta_D} - \frac{b}{\delta_D} \right)}{\partial y^2}$$

After integration:

$$(a)_0 = \gamma + \frac{(q)_0}{\delta_D} + \frac{(b)_0}{\delta_D} - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \frac{\psi}{\sqrt{\delta_D} \sqrt{\tau - \zeta}} d\zeta$$

$$\text{with } q_0 = \frac{\psi}{2\sqrt{\lambda_1(a)_0}} \quad \text{and} \quad b_0 = \frac{\psi}{2\sqrt{\lambda_2(a)_0}}$$

$$\text{i.e. } \frac{(q)_0}{\delta_D} + \frac{(b)_0}{\delta_D} = \frac{\psi}{\sqrt{(a)_0}} \frac{1}{2\delta_D} \left(\frac{1}{\sqrt{\lambda_1}} + \frac{1}{\sqrt{\lambda_2}} \right), \text{ hence:}$$

$$(a)_0 = \gamma + \frac{\psi}{2\delta_D \sqrt{\lambda_1(a)_0}} + \frac{\psi}{2\delta_D \sqrt{\lambda_2(a)_0}} - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \frac{\psi}{\sqrt{\delta_D} \sqrt{\tau - \zeta}} d\zeta$$

to be combined with:

$$\frac{\frac{\psi}{2\sqrt{\lambda_1(a)_0}}(1+\exp(-\xi)) + \frac{\psi}{2\sqrt{\lambda_2(a)_0}}(1+\exp(-\xi')) + \frac{\psi}{2\sqrt{\lambda_3}} \frac{1}{1+\sqrt{\frac{\lambda_3}{\lambda_2(a)_0}}}}{1} = 1$$

We introduce: $\psi' = \frac{\psi}{\gamma\sqrt{\delta_D}}$

$$\frac{(a)_0}{\gamma} = 1 + \frac{\psi'}{2\sqrt{\lambda_1\gamma}\frac{(a)_0}{\gamma}} + \frac{\psi'}{2\sqrt{\lambda_2\gamma}\frac{(a)_0}{\gamma}} - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \frac{\psi'}{\sqrt{\tau-\zeta}} d\zeta$$

Pure kinetics conditions correspond to: $\lambda_1\gamma \rightarrow \infty$ and $\lambda_2\gamma \rightarrow \infty$

$$\frac{(a)_0}{\gamma} = \left(1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \frac{\psi'}{\sqrt{\tau-\zeta}} d\zeta \right) = 1 - I_{\psi'}$$

Then:

$$\frac{\frac{\psi'}{2\sqrt{\lambda_1\gamma(1-I_{\psi'})}}(1+\exp(-\xi)) + \frac{\psi'}{2\sqrt{\lambda_2\gamma(1-I_{\psi'})}} \left(1 + \frac{\exp(-\xi)}{K} \right) + \frac{\psi}{2\sqrt{\gamma^2\frac{\lambda_3}{\delta_D}} \frac{1}{1+\sqrt{\frac{\lambda_3}{\lambda_2\gamma(1-I_{\psi'})}}}}}{1} = 1$$

In the total catalysis situation:

$$\frac{\psi}{2\sqrt{\lambda_1\gamma}}(\exp(-\xi)) + \frac{\psi}{2\sqrt{\lambda_2\gamma}} \left(\frac{\exp(-\xi)}{K} \right) = \sqrt{1-I_{\psi'}}$$

We introduce: $\xi^{tc} = \xi - \ln \left[\frac{1}{\sqrt{\frac{4\lambda_1}{\delta_D\gamma}}} + \frac{1}{\sqrt{\frac{4\lambda_2 K^2}{\delta_D\gamma}}} \right]$

the classical equation for total catalysis is recovered:

$$\psi^{tc} \exp(-\xi^{tc}) = \sqrt{1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \frac{\psi^{tc}}{\sqrt{\tau-\zeta}} d\zeta}$$

$$E_p = E_{P/Q}^0 - 0.409 \frac{RT}{F} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1}{\sqrt{\frac{4\lambda_1}{\delta_D\gamma}}} + \frac{1}{\sqrt{\frac{4\lambda_2 K^2}{\delta_D\gamma}}} \right)$$

i.e.

$$E_p = E_{P/Q}^0 - 0.409 \frac{RT}{F} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{1}{\sqrt{\frac{RT}{Fv} \frac{D_{cat}}{D} \frac{4k_1 C_{cat}^0{}^2}{C_A^0}}} + \frac{1}{\sqrt{\frac{RT}{Fv} \frac{D_{cat}}{D} \frac{4k_2 C_{cat}^0{}^2}{C_A^0} \exp \left[\frac{2F}{RT} (E_{Q'/B}^0 - E_{P/Q}^0) \right]}} \right)$$

Or equivalently:

$$E_p = E_{P/Q}^0 - 0.409 \frac{RT}{F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{RT}{Fv} \frac{D_{cat}}{D} \frac{4k_1 C_{cat}^0{}^2}{C_A^0} \right) - \frac{RT}{F} \ln \left(1 + \sqrt{\frac{k_1}{k_2}} \frac{1}{\exp \left[\frac{F}{RT} (E_{Q'/B}^0 - E_{P/Q}^0) \right]} \right)$$

if $\log \left(\frac{k_2}{k_1} \right) + \frac{2F}{RT \ln 10} (E_{Q'/B}^0 - E_{P/Q}^0) \gg 0$, (typically > 2.5) this equation simplifies into:

$$E_p = E_{P/Q}^0 - 0.409 \frac{RT}{F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{RT}{Fv} \frac{D_{cat}}{D} \frac{4k_1 C_{cat}^0{}^2}{C_A^0} \right)$$

In absence of substrate consumption: $(a)_0 = \gamma$

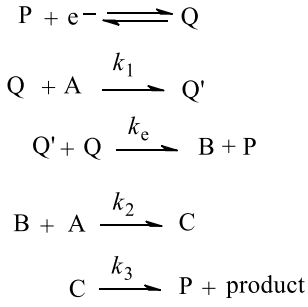
$$\frac{\psi}{2\sqrt{\lambda_1 \gamma}} (1 + \exp(-\xi)) + \frac{\psi}{2\sqrt{\lambda_2 \gamma}} (1 + \exp(-\xi')) + \frac{\psi}{2\sqrt{\lambda_3}} \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{\lambda_3}{\lambda_2 \gamma}}} = 1$$

Plateau current:

$$\psi_{pl} = \frac{1}{\frac{1}{2\sqrt{\lambda_1 \gamma}} + \frac{1}{2\sqrt{\lambda_2 \gamma}} + \frac{1}{2\sqrt{\lambda_3}} \frac{1}{1 + \sqrt{\frac{\lambda_3}{\lambda_2 \gamma}}}}$$

When $\gamma \rightarrow \infty$: $\psi_{pl} = 2\sqrt{\lambda_3}$

Case 2 : ECE'CC Reaction Scheme with the second electron transfer easier than the first and taking place in solution



Governing equations:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial C_P}{\partial t} &= D_{cat} \frac{\partial^2 C_P}{\partial x^2} + k_3 C_C + k_e C_Q C_{Q'}, \quad \frac{\partial C_Q}{\partial t} = D_{cat} \frac{\partial^2 C_Q}{\partial x^2} - k_1 C_A C_Q - k_e C_Q C_{Q'} \\
\frac{\partial C_{Q'}}{\partial t} &= D_{cat} \frac{\partial^2 C_{Q'}}{\partial x^2} + k_1 C_A C_Q - k_e C_Q C_{Q'}, \quad \frac{\partial C_B}{\partial t} = D_{cat} \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} - k_2 C_A C_B + k_e C_Q C_{Q'} \\
\frac{\partial C_C}{\partial t} &= D_{cat} \frac{\partial^2 C_C}{\partial x^2} + k_2 C_A C_B - k_3 C_C \\
\frac{\partial C_A}{\partial t} &= D_{cat} \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - k_1 C_A C_Q - k_2 C_A C_B
\end{aligned}$$

Steady state for Q': $k_1 C_A C_Q = k_e C_Q C_{Q'}$ leading to:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial C_P}{\partial t} &= D_{cat} \frac{\partial^2 C_P}{\partial x^2} + k_3 C_C + k_1 C_A C_Q, \quad \frac{\partial C_Q}{\partial t} = D_{cat} \frac{\partial^2 C_Q}{\partial x^2} - 2k_1 C_A C_Q \\
\frac{\partial C_B}{\partial t} &= D_{cat} \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} - k_2 C_A C_B + k_1 C_A C_Q, \quad \frac{\partial C_C}{\partial t} = D_{cat} \frac{\partial^2 C_C}{\partial x^2} + k_2 C_A C_B - k_3 C_C
\end{aligned}$$

Boundary conditions: at $x=0, t>0$:

$$\frac{\partial (C_P + C_{Q'} + C_Q + C_B + C_C)}{\partial x} = 0, \quad \left[\frac{\partial C_P}{\partial x} \right]_0 = - \left[\frac{\partial C_Q}{\partial x} \right]_0 = \frac{i}{FSD_{cat}}$$

$$\frac{(C_P)_0}{(C_Q)_0} = \exp \left[f(E - E_{P/Q}^0) \right]$$

Dimensionless formulation

We introduce the following dimensionless parameters

$$\psi = \frac{i}{FSC_{cat}^0 \sqrt{D_{cat} \frac{Fv}{RT}}} ; \quad \xi = -\frac{F}{RT} (E - E_{P/Q}^0) ; \quad j = \frac{C_j}{C_{cat}^0} ; \quad \tau = \frac{t}{RT / Fv} ; \quad y = \frac{x}{\sqrt{D_{cat} RT / Fv}} ;$$

$$\delta_D = \frac{D}{D_{cat}} ; \quad \gamma = \frac{C_A^0}{C_{cat}^0} ; \quad \lambda_1 = \frac{RT}{F} \frac{k_1 C_{cat}^0}{v} ; \quad \lambda_2 = \frac{RT}{F} \frac{k_2 C_{cat}^0}{v} ; \quad \lambda_3 = \frac{RT}{F} \frac{k_3}{v}$$

$$4 \text{ parameters: } \gamma = \frac{C_A^0}{C_{cat}^0} ; \quad \lambda_1 = \frac{RT}{F} \frac{k_1 C_{cat}^0}{v} ; \quad \lambda_2 = \frac{RT}{F} \frac{k_2 C_{cat}^0}{v} ; \quad \lambda_3 = \frac{RT}{F} \frac{k_3}{v}$$

Resolution:

$$\frac{\partial(p+q+q'+b+c)}{\partial \tau} = \frac{\partial^2(p+q+q'+b+c)}{\partial y^2} , \quad \text{leading to (after integration)} :$$

$$p_0 + q_0 + q'_0 + b_0 + c_0 = 1$$

In the following, we consider that $q'_0 \approx 0$

Pure kinetics conditions and large substrate consumption:

$$a \approx (a)_{y=0}$$

$$\frac{\partial^2 q}{\partial y^2} - 2\lambda_1(a)_0 q = 0 , \quad \text{leading to (after integration): } q = (q)_0 \exp\left(-\sqrt{2\lambda_1(a)_0} y\right) \quad \text{and}$$

$$q_0 = \frac{\psi}{\sqrt{2\lambda_1(a)_0}}$$

$$\frac{\partial^2 \left(q + \left(2 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right) b \right)}{\partial y^2} - \lambda_2(a)_0 \left(q + \left(2 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right) b \right) = 0 , \quad \text{leading to (after integration):}$$

$$\left(q_0 + \left(2 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right) b_0 \right) = \frac{\psi}{\sqrt{\lambda_2(a)_0}}$$

$$\text{Then: } b_0 = \frac{\psi}{\left(\sqrt{2\lambda_1(a)_0} + \sqrt{\lambda_2(a)_0} \right) \sqrt{2} \sqrt{\lambda_2(a)_0}}$$

$$\frac{\partial C_P}{\partial t} = D_{cat} \frac{\partial^2 C_P}{\partial x^2} + k_3 C_C + k_1 C_A C_Q , \quad \frac{\partial C_Q}{\partial t} = D_{cat} \frac{\partial^2 C_Q}{\partial x^2} - 2k_1 C_A C_Q$$

$$\frac{\partial C_B}{\partial t} = D_{cat} \frac{\partial^2 C_B}{\partial x^2} - k_2 C_A C_B + k_1 C_A C_Q , \quad \frac{\partial C_C}{\partial t} = D_{cat} \frac{\partial^2 C_C}{\partial x^2} + k_2 C_A C_B - k_3 C_C$$

$$\frac{\partial^2 \left(b + \left(1 - \frac{\lambda_3}{\lambda_2(a)_0} \right) c + \left(\frac{\lambda_1(a)_0}{2\lambda_1(a)_0 - \lambda_3} \right) q \right)}{\partial y^2} - \lambda_3 \left(b + \left(1 - \frac{\lambda_3}{\lambda_2(a)_0} \right) c + \left(\frac{\lambda_1(a)_0}{2\lambda_1(a)_0 - \lambda_3} \right) q \right) = 0$$

leading to (after integration): $b_0 + \left(1 - \frac{\lambda_3}{\lambda_2(a)_0} \right) c_0 + \left(\frac{\lambda_1(a)_0}{2\lambda_1(a)_0 - \lambda_3} \right) q_0 = \left(\frac{\lambda_1(a)_0}{2\lambda_1(a)_0 - \lambda_3} \right) \frac{\psi}{\sqrt{\lambda_3}}$

then: $c_0 = \frac{\left(\frac{\lambda_1(a)_0}{2\lambda_1(a)_0 - \lambda_3} \right) \frac{\psi}{\sqrt{\lambda_3}} - \frac{\psi}{\left(\sqrt{2\lambda_1(a)_0} + \sqrt{\lambda_2(a)_0} \right) \sqrt{2\sqrt{\lambda_2}}} - \left(\frac{\lambda_1(a)_0}{2\lambda_1(a)_0 - \lambda_3} \right) \frac{\psi}{\sqrt{2\lambda_1(a)_0}}}{\left(1 - \frac{\lambda_3}{\lambda_2(a)_0} \right)}$

$$(p)_0 = (q)_0 \exp(-\xi)$$

We now have to obtain $(a)_{y=0}$

$$\frac{\partial(a - q - b)}{\partial \tau} \approx \frac{\partial \left(a - \frac{q}{\delta_D} - \frac{b}{\delta_D} \right)}{\partial \tau} = \delta_D \frac{\partial^2 \left(a - \frac{q}{\delta_D} - \frac{b}{\delta_D} \right)}{\partial y^2}$$

After integration:

$$(a)_0 = \gamma + \frac{(q)_0}{\delta_D} + \frac{(b)_0}{\delta_D} - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \frac{\psi}{\sqrt{\delta_D} \sqrt{\tau - \zeta}} d\zeta$$

We have the following two coupled equations:

$$\frac{\psi}{\sqrt{2\lambda_1(a)_0}} (1 + \exp(-\xi)) + \frac{\frac{\psi}{\left(\sqrt{2\lambda_1(a)_0} + \sqrt{\lambda_2(a)_0} \right) \sqrt{2\lambda_2}} + \frac{\left(\frac{\lambda_1(a)_0}{2\lambda_1(a)_0 - \lambda_3} \right) \frac{\psi}{\sqrt{\lambda_3}} - \frac{\psi}{\left(\sqrt{2\lambda_1(a)_0} + \sqrt{\lambda_2(a)_0} \right) \sqrt{2\sqrt{\lambda_2}}} - \left(\frac{\lambda_1(a)_0}{2\lambda_1(a)_0 - \lambda_3} \right) \frac{\psi}{\sqrt{2\lambda_1(a)_0}}}{\left(1 - \frac{\lambda_3}{\lambda_2(a)_0} \right)} = 1$$

$$(a)_0 = \gamma + \frac{\psi}{\delta_D \sqrt{2\lambda_1(a)_0}} + \frac{\psi}{\delta_D \left(\sqrt{2\lambda_1(a)_0} + \sqrt{\lambda_2(a)_0} \right) \sqrt{2\lambda_2}} - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \frac{\psi}{\sqrt{\delta_D} \sqrt{\tau - \zeta}} d\zeta$$

We introduce: $\psi' = \frac{\psi}{\gamma \sqrt{\delta_D}}$

$$\frac{(a)_0}{\gamma} = 1 + \frac{\psi'}{\sqrt{2\lambda_1 \gamma \frac{(a)_0}{\gamma}}} + \frac{\psi'}{\left(\sqrt{2\lambda_1 \gamma \frac{(a)_0}{\gamma}} + \sqrt{\lambda_2 \gamma \frac{(a)_0}{\gamma}} \right)} \frac{\sqrt{\lambda_1}}{\sqrt{2\lambda_2}} - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \frac{\psi'}{\sqrt{\tau - \zeta}} d\zeta$$

Pure kinetics conditions correspond to: $\lambda_1 \gamma \rightarrow \infty$ and $\lambda_2 \gamma \rightarrow \infty$

$$\frac{(a)_0}{\gamma} = \left(1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \frac{\psi'}{\sqrt{\tau - \zeta}} d\zeta \right) = 1 - I_{\psi'}$$

In total catalysis:

$$\frac{\psi'}{\sqrt{\frac{2\lambda_1}{\delta_D \gamma}}} \exp(-\xi) = \sqrt{1 - I_{\psi'}}$$

We introduce: $\xi^{tc} = \xi + \ln \left[\sqrt{\frac{2\lambda_1}{\delta_D \gamma}} \right]$

the classical equation for total catalysis is recovered:

$$\psi^{tc} \exp(-\xi^{tc}) = \sqrt{1 - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^\tau \frac{\psi^{tc}}{\sqrt{\tau - \zeta}} d\zeta}$$

leading to:

$$E_p = E_{P/Q}^0 - 0.409 \frac{RT}{F} + \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{RT}{Fv} \frac{D_{cat}}{D} \frac{2k_1 C_{cat}^0}{C_A^0} \right)$$

Remark: in absence of substrate consumption: $\frac{(a)_0}{\gamma} = 1$, a plateau current is obtained:

$$\frac{\psi_{pl}}{\sqrt{2\lambda_1 \gamma}} \left(1 - \frac{\left(\frac{\lambda_1 \gamma}{2\lambda_1 \gamma - \lambda_3} \right)}{\left(1 - \frac{\lambda_3}{\lambda_2 \gamma} \right)} \right) + \frac{\psi_{pl}}{\left(\sqrt{2\lambda_1 \gamma} + \sqrt{\lambda_2 \gamma} \right) \sqrt{2\lambda_2}} \left(1 - \frac{1}{1 - \frac{\lambda_3}{\lambda_2 \gamma}} \right) + \frac{\left(\frac{\lambda_1 \gamma}{2\lambda_1 \gamma - \lambda_3} \right)}{\left(1 - \frac{\lambda_3}{\lambda_2 \gamma} \right)} \frac{\psi_{pl}}{\sqrt{\lambda_3}} = 1$$

$$\psi_{pl} = \frac{1}{\frac{1}{\sqrt{2\lambda_1\gamma}} - \frac{1}{(\sqrt{2\lambda_1\gamma} + \sqrt{\lambda_2\gamma})} \frac{\sqrt{\lambda_1}}{\sqrt{2\lambda_2}} \left(\frac{\lambda_3}{\lambda_2\gamma - \lambda_3} \right) + \frac{\lambda_2\gamma \times \lambda_1\gamma}{(\lambda_2\gamma - \lambda_3)(\sqrt{2\lambda_1\gamma} + \sqrt{\lambda_3})\sqrt{2\lambda_1\gamma}\sqrt{\lambda_3}}}$$

Limiting cases:

When $\gamma \rightarrow \infty$: (i.e. $k_2 C_A^0 \gg k_3$ and $2k_1 C_A^0 \gg k_3$) $\psi_{pl} = 2\sqrt{\lambda_3}$; $i_{pl} = 2FSC_{cat}^0 \sqrt{D_{cat}} \sqrt{k_3}$

When $\lambda_3 \rightarrow \infty$: $\psi_{pl} = \frac{\sqrt{2\lambda_1\gamma}}{1 + \frac{1}{\left(1 + \sqrt{\frac{\lambda_2}{2\lambda_1}}\right)} \frac{\sqrt{\lambda_1}}{\sqrt{2\lambda_2}}}$

III. Publication

«Photochemical hydrogen production and cobaloximes: the influence of the cobalt axial N-ligand on the system stability »,

A. Panagiotopoulos, K. Ladomenou, D. Sun, V. Artero and A.G. Coutsolelos

Dalton Transactions **2016**, 45, 6732-6738

DOI : 10.1039/c5dt04502a



Cite this: *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 6732

Photochemical hydrogen production and cobaloximes: the influence of the cobalt axial N-ligand on the system stability†

Athanassios Panagiotopoulos,^a Kalliopi Ladomenou,^a Dongyue Sun,^b Vincent Artero^{*b} and Athanassios G. Coutsolelos^{*a}

We report on the first systematic study of cobaloxime-based hydrogen photoproduction in mixed pH 7 aqueous/acetonitrile solutions and demonstrate that H₂ evolution can be tuned through electronic modifications of the axial cobalt ligand or through introduction of TiO₂ nanoparticles. The photocatalytic systems consist of various cobaloxime catalysts [Co(dmgH)₂(L)Cl] (L = nitrogen-based axial ligands) and a water soluble porphyrin photosensitizer. They were assayed in the presence of triethanolamine as a sacrificial electron donor. Optimal turnover numbers related to the photosensitizer are obtained with electron-rich axial ligands such as imidazole derivatives (1131 TONs with *N*-methyl imidazole). Lower stabilities are observed with various pyridine axial ligands (443 TONs for *para*-methylpyridine), especially for those containing electron-acceptor substituents. Interestingly, when L is *para*-carboxylatopyridine the activity of the system is increased from 40 to 223 TONs in the presence of TiO₂ nanoparticles.

Received 15th November 2015,
Accepted 26th February 2016

DOI: 10.1039/c5dt04502a

www.rsc.org/dalton

Introduction

The development and optimization of methods allowing the storage of renewable energy sources such as sunlight are major challenges to tackle both problems of decreasing stocks of fossil fuels and accumulating CO₂ greenhouse gas in the atmosphere.¹ A fairly promising path for the efficient conversion of solar energy into fuels, so-called solar fuels,² is to develop efficient photocatalytic systems for hydrogen (H₂) production from water,³ which constitutes a great endeavor of artificial photosynthesis. Typical photocatalytic systems contain a distinct photosensitizer and catalyst, the former achieving light harvesting and initial charge separation. The system is generally assessed in the presence of a sacrificial electron donor, which allows decoupling of the optimization of reductive and oxidative sides of water splitting. Great challenges in the field of photocatalytic hydrogen production include the development of systems based on earth-abundant materials together with the enhancement of their activity and durability.^{4,5} Bioinspiration is a key feature in the design of such

molecular systems. Water soluble porphyrins and metallated porphyrins, due to their similarity to natural photosynthetic dyes, are excellent candidates for efficient absorption of photons and charge separation in this context.^{6,7} In addition cobaloximes have gained great attention in the past ten years and have been used as catalysts in photocatalytic systems because of their low-cost, high activity and straightforward synthesis.^{8–30}

Recently our group reported a homogeneous system involving a porphyrin sensitizer and a cobaloxime catalyst [Co(dmgH)₂pyCl] (dmgH₂ = dimethylglyoxime) for photoinduced hydrogen evolution from water.³¹ Upon continuous visible irradiation of mixed 50/50 acetonitrile/H₂O solutions hydrogen was produced with the best result obtained at pH 7 with a TON of 320 with respect to the porphyrin after 35 h.^{9,10,12,32} In this study, we use the same conditions to examine the influence of different axial ligands on the cobaloxime catalyst.

Results and discussion

A series of cobalt bisdimethylglyoximate complexes [Co^{III}(dmgH)₂(L)Cl] (**1–10**) with different pyridine and imidazole axial ligands (Fig. 1) were synthesized according to the literature procedure by dissolving CoCl₂·6H₂O, 2 equivalents of dimethylglyoxime and 1 equivalent of NaOH in 95% ethanol at 70 °C.³³ Then, 1 equivalent of the appropriate ligand was added. All complexes were isolated in excellent yields after

^aLaboratory of Bioinorganic Chemistry, Department of Chemistry, University of Crete, Voutes Campus, 70013 Heraklion, Crete, Greece. E-mail: acoutsol@uoc.gr; <http://www.chemistry.uoc.gr/coutsololos>

^bLaboratoire de Chimie et Biologie des Métaux, Université Grenoble Alpes, CNRS, CEA, 17 rue des Martyrs, 38000 Grenoble, France. E-mail: vincent.artero@cea.fr; <http://www.solhycat.com>

† Electronic supplementary information (ESI) available: Additional photocatalytic measurements and spectroscopic data. See DOI: 10.1039/c5dt04502a

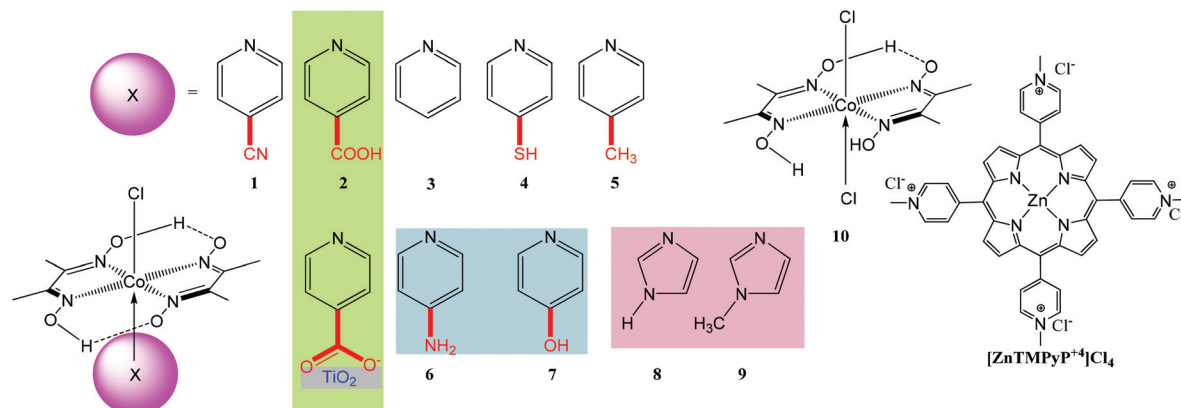


Fig. 1 Structures of *meso*-tetrakis (1-methylpyridinium-4-yl) porphyrin chloride ([ZnTMPyP]Cl₄) and of the series of cobaloxime complexes with different axial ligands **1–10** used in this study.

work-up (see the Experimental section for details). Compound [Co(dmgH)(dmgH₂)Cl₂] (**10**) was prepared and used as the reference.³⁴ Cyclic voltammograms (CVs) were recorded in DMF and displayed an irreversible reduction process assigned to the Co(III)/Co(II) transition and a reversible wave assigned to the Co(II)/Co(I) process. All cobalt complexes show similar behaviors (Table 1). Fig. 2 (top) shows cyclic voltammograms of selected compounds in the series. We first note that the potential of the reversible Co(II)/Co(I) process depends on the nature of the axial N ligand. Secondly, on a reverse scan a novel Co(II) to Co(III) process is observed, the position of which also depends on the nature of the axial ligand. In both cases, a more electron-donating (respectively electron-withdrawing) substituent of the pyridine axial ligand results in a cathodic (respectively anodic) shift of the potential of the redox process. Collectively, these data indicate that the chloride ligand is reductively eliminated in the Co(II) state and that the N-ligand remains coordinated in the Co(II) state and probably also in

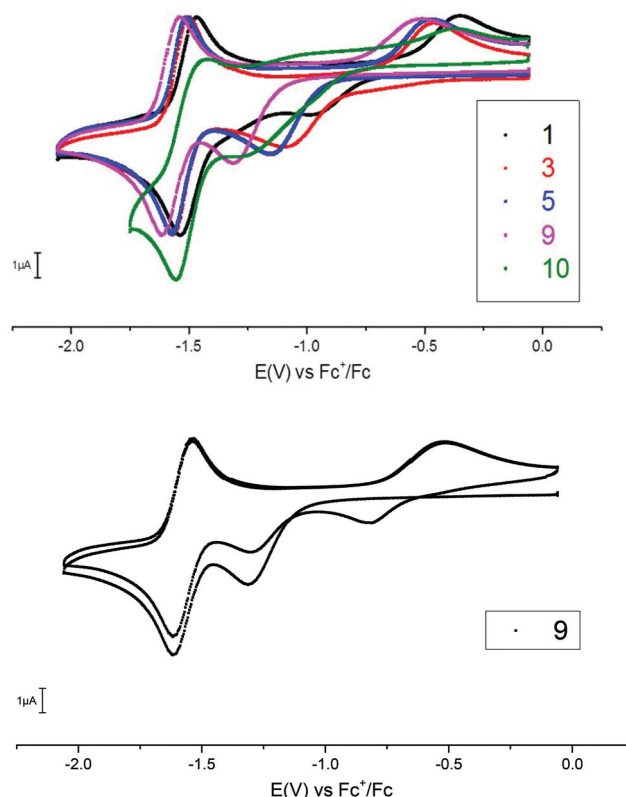


Fig. 2 Top: cyclic voltammograms of selected cobaloxime complexes (1 mM, normalized with regard to the Co(II)/Co(I) signal of **3**) recorded in DMF (+0.1 mol L⁻¹ *n*-Bu₄NBF₄) at a glassy carbon electrode (scan rate 100 mV s⁻¹); bottom: first two cycles recorded under similar conditions as above with cobaloxime complex **9**.

Table 1 IR spectroscopic data for catalysts, pK_a⁵² of the corresponding axial ligands in water, and redox potentials of their Co(III)/Co(II) (irrev) and Co(II)/Co(I) (rev.) processes

Catalyst	pK _a	$\bar{\nu}$ Co–N _{axial} (cm ⁻¹)	$\bar{\nu}$ Co–Cl (cm ⁻¹)	E (V vs. Fc ⁺ /Fc)	
				E_{pc} Co(III)/Co(II)	$(E_{pc} + E_{pa})/2$ Co(II)/Co(I)
1	1.90	435	428	−0.98	−1.50
2	4.18	441	428	−1.11	−1.55
3	5.22	455	420	−1.10	−1.53
4^b	5.30	480	419	−1.09 ^a	−1.59
5	6.02	483	418	−1.15	−1.54
6^c	9.17	515	416	−1.08	−1.61
7^b	11.0	507	409	−1.17	−1.55 (−1.65) ^d
8	6.90	495	413	−1.26	−1.58
9	7.40	503	412	−1.31	−1.57
10	—	—	414	−1.29	−1.52

^a Additional processes in this region assigned to the thiol/disulfide transition. ^b Low solubility. ^c Low electrochemical response despite good solubility. ^d Two reversible processes indicating the presence of isomeric species.

the Co(I) state since the process is electrochemically reversible. Multiple scan measurements indicate that the chloride ligand only slowly rebinds to the Co(III) center (Fig. 2, bottom).

Compounds **1–10** were characterized using FTIR spectroscopy. Table 1 shows the wavenumbers corresponding to the Co–N_{axial} and Co–Cl stretching vibrations.³⁵ It appears

clearly that the Co–Cl bond strength decreases when the Co–N_{axial} bond strength increases, following an increase of the basicity of the axial N-ligand.

Photocatalytic hydrogen production using **1–10** as catalysts, zinc *meso*-tetrakis (1-methylpyridinium-4-yl) porphyrin chloride [ZnTMPyP]Cl₄ as the photosensitizer (PS) and triethanolamine (TEOA) as the sacrificial donor was measured as a function of time. All experiments were carried out under similar conditions as in our previously published work but with a slightly different setup (detailed conditions are provided in the Experimental section).³¹ The pH was adjusted to 7 through addition of aqueous HCl. We note that, under such conditions, **10** is likely deprotonated with consequent detachment of (at least) one axial chloride ligand and ligation of neutral solvent molecule(s). Therefore this compound displays a H⁺-annulated structure similar to other cobaloximes. The activity of each photocatalytic system is measured in turnover numbers *versus* photosensitizer (TON), which evolves as a function of time. The results are gathered in Fig. 3 and 4. Two photocatalytic behaviors can be distinguished. First, cobaloximes containing an imidazole or pyridine ligand with donor substituents prove to be highly active and stable. By contrast, cobaloximes without pyridine ligands (for example with two chloride ligands) or with electron-withdrawing group-substituted pyridine ligands display significantly lower stability. Another difference is seen in the time-profile of H₂ evolution: while the less stable systems immediately produce H₂ on irradiation, the more stable systems display an S-shaped activity curve with lower initial rates of H₂ photoproduction.

The *N*-methyl imidazole-containing catalyst **9** proved to be the most stable one of the cobaloximes with 1135 turnovers achieved for H₂ production after 50 hours of irradiation. Moreover, catalyst **8**, containing an imidazole axial ligand, exhibits a total TON of 565 under similar conditions. Using pyridine

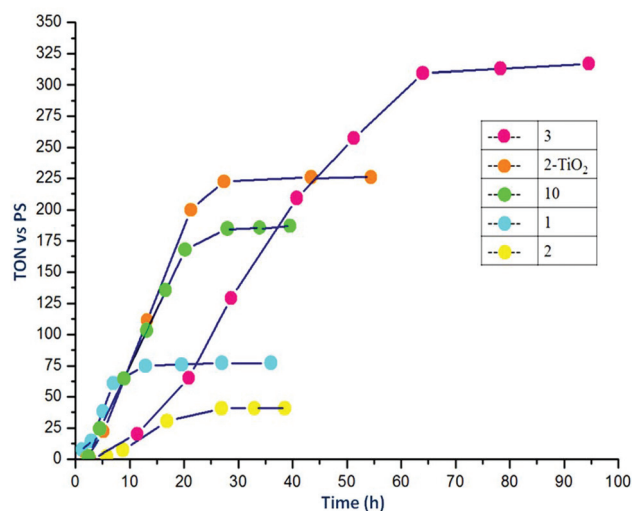


Fig. 4 Comparison of photocatalytic H₂ production of **3** with catalysts **1**, **2**, and **10**. Conditions used are listed in Table 2 and Experimental section.

ligands with electron donating groups as axial ligands also yields highly effective catalysts **4–7** exceeding the activity of **3** (TON = 320, Fig. 3). Such an activity can be rationalized on the basis of the basicity of these N-based aromatic ligands, resulting in various electron-donor abilities, after binding to cobalt. The higher p*K*_a of imidazole derivatives (Table 2) correlates well with the higher stability of the corresponding systems compared to pyridine-based ones. In addition, the performances of systems using **3–5** follow their p*K*_a values: the activity is increased following the order **5** (p*K*_a = 6.02) > **4** (p*K*_a = 5.30) > **3** (p*K*_a = 5.22).

Pyridine ligands with electron withdrawing groups and therefore lower p*K*_a values form less effective catalysts **1–2**

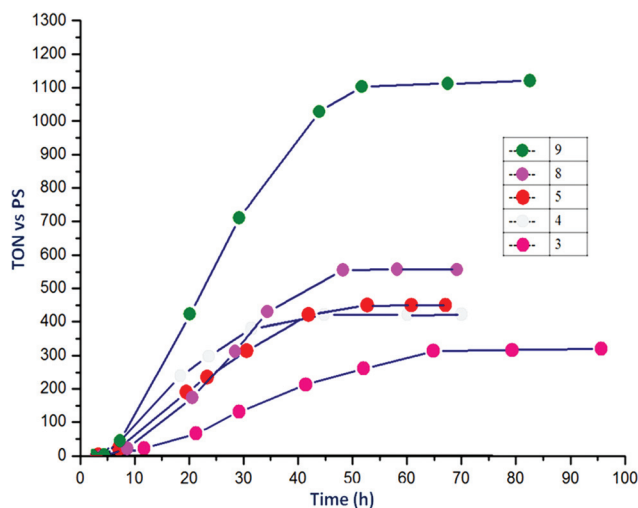


Fig. 3 Comparison of photocatalytic H₂ production of **3** with catalysts **4**, **5**, **8** and **9**. Conditions used are listed in Table 2 and Experimental section.

Table 2 Photocatalytic hydrogen production using different cobaloximes as the catalysts

Catalyst	p <i>K</i> _a	TON	TOF (h ^{−1})	Time for reaching plateau (h)
1	1.90	77	10	11
2	4.18	40	2	26
2-TiO₂	—	223	9	29
3 ^a	5.22	320	8	63
4	5.30	425	12	43
5	6.02	443	9	40
6	9.17	—	—	—
7	11.0	—	—	—
8	6.90	565	11	50
9	7.40	1135	23	50
10	—	290	10	23

^a Difference in the TON with respect to the previous work³¹ is due to the use of a slightly different setup for the photocatalytic process (a new reactor with 12 positions has been built). Therefore, the irradiation conditions are not exactly the same. Conditions: hydrogen production upon irradiation ($\lambda > 440$ nm) of solution (acetonitrile–10% aqueous solution of TEOA (1 : 1 v/v)) adjusted to pH = 7 using HCl_{conc.} containing PS (4.0×10^{-5} M) and the respective catalyst (4.9×10^{-4} M). The ratio PS/catalyst is 0.082.

(Fig. 3) compared to **3**. Because of its higher pK_a value **2** is expected to produce more H_2 than **1**. This is however not the case, maybe due to the formation of carboxylate species under the conditions used. Addition of TiO_2 nanoparticles into the solution allows the attachment of the catalysts at the surface of the particles²⁶ and the enhancement of the catalytic performance of **2** by a five-fold factor. Upon irradiation of the system, up to 223 turnovers of H_2 are achieved after 29 hours of irradiation. We posit that binding of the carboxylate group of the pyridine ligand to TiO_2 forms a mixed organic–inorganic ester²⁶ with lower electron-withdrawing properties but we cannot exclude the fact that TiO_2 particles partake in catalysis as electron reservoirs as previously demonstrated by Reisner, Durrant and coworkers.^{28,36} We note that cobaloxime **6** is proved to be inactive under such conditions. This can be attributed to the amine being protonated at $pH = 7$ ($pK_a = 9.12$) therefore resulting in a strong electron-withdrawing ammonium group.³⁷ The absence of catalytic activity observed with 4-hydroxypyridine derivative (**7**), may be due to the formation of a 4-pyridone tautomer.³⁸ The above results are in agreement with literature data reported by us¹⁸ and by Reisner and coworkers.³⁹ Both studies indeed demonstrated enhanced electrochemical H_2 evolution activity for cobaloximes with electron-enriched axial ligands.

Systems containing catalysts **1**, **10** and **2-TiO₂** rapidly produce H_2 immediately upon irradiation, but H_2 evolution stops after 10 h. By contrast, the other series of catalysts, achieving a higher turnover number, display a significantly lower initial rate for H_2 production than the second series. The highest TON is also achieved after a longer irradiation time (~50 hours).

The efficiency and stability of a homogeneous photochemical system for H_2 evolution is actually controlled by four main processes: (i) light harvesting, charge separation and generation of a reducing agent; (ii) catalyst reductive activation; (iii) H_2 evolution catalysis and (iv) deactivation processes. Under the conditions used, the efficiency of (i), as well as the rate of a possible deactivation of the photosensitizer are likely constant. This is quite different for process (ii). In our previous work involving the same porphyrin photosensitizer,³¹ we used transient absorption measurements to show that the triplet excited state of the porphyrin PS^* contributes to H_2 production. However, the potential of this state can be estimated to be -0.45 V vs. NHE⁴⁰ so that only electron transfer to $Co(III)$ generating the $Co(II)$ species is thermodynamically possible. The formation of the $Co(I)$ state of the catalyst can therefore only be possible from the reduced porphyrin photosensitizer PS^- ($E^\circ \sim -0.85$ V vs. NHE⁴⁰), generated through reductive quenching by TEOA. The catalytic mechanism for H_2 production mediated by cobaloximes indeed involves formation of $Co(III)$ –hydride intermediates by protonation of $Co(I)$. Next, $Co(III)$ –hydrides are reduced to $Co(II)$ –hydrides through electron transfer either from the photosensitizer or from the $Co(I)$ species.^{10,41–43} H_2 is then formed through protonation of these $Co(II)$ –H species regenerating the cobaloxime in the $Co(II)$ state.

Comparing redox potentials measured in distinct solvents is always challenging. In the present case, we use a mixture of water and acetonitrile in the presence of a high concentration of TEOA so that extrapolations are almost impossible. It seems however from the comparison of $E^\circ(PS^-/PS)$ and $E^\circ(Co^{II}/Co^I)$ that the driving force for the formation of $Co(I)$ from PS^- is quite small. Under such conditions, small variations of the redox potential of the $Co(II)/Co(I)$ process due to the influence of the axial ligand (Table 1) can control the reduction activation process (ii) and explain the large difference in reactivity observed within the series. In particular, the lower initial rates for H_2 evolution observed with the catalysts containing the stronger axial ligands correspond to a lower driving force for electron transfer from the reduced photosensitizer to the $Co(II)$ catalyst.

In addition, the nature of the axial ligand alters the properties of the intermediate $Co(III)$ –hydride derivative, both through a modification of the $Co(III)$ –H/ $Co(II)$ –H redox potential and through a modification of the nucleophilicity of the $Co(II)$ –H derivative.^{18,44–46} In particular, as said above, electron-donating axial ligands enhance the rate of H_2 evolution catalysis (process iii).^{18,39} This effect is however not observed here since (ii) is the rate determining process. We note that this behavior contrasts with that described for a related photocatalytic diimine–dioxime cobalt system, in which the introduction of an electron-withdrawing axial ligand capable of stabilizing low oxidation states was observed to slow down the rate of photocatalytic hydrogen evolution.^{47,48} In that system, the potential of the $Co(II)/Co(I)$ couple is however more positive than for cobaloxime so that process (iii), not (ii), is rate-determining. Consequently, the electron-withdrawing phosphine ligand decreases the rate of H_2 evolution catalysis and initial rates for light-driven H_2 evolution.

Factors governing the stability against degradation (process iv) of reduced cobaloxime derivatives, including hydridocobaloximes are still unclear. We recently showed using time-resolved X-ray absorption spectroscopy that, in some cases, $Co(I)$ species that accumulate under photocatalytic conditions²² are not catalytically active. The mechanism for such degradation is still under investigation, although it may be attributed to hydride transfer from the metal center to the ligand, competing catalytic H_2 evolution.^{49,50} In this prospect, the fastest catalysts are less prone to degradation. The more nucleophilic hydride species indeed preferably reacts with protons, rather than migrating to the ligand, causing deactivation. This results in an increased total turnover number, as observed with the stronger axial ligands in this study.³⁹ Such a rationale however does not apply to the diimine–dioxime cobalt system,^{47,48} in which stabilization of the low valent redox states by the electron-withdrawing phosphine ligand is accompanied by an increase of the total turnover number. While more studies are needed to fully understand the reactivity of intermediate species in this popular, though complex, series of catalysts, it seems clear that electron-rich ligands positioned in the *trans* position to the hydride enhance its electron density and therefore its nucleophilicity/hydridicity, favoring protonation and H_2 evolution over

hydride transfer and resulting in higher stability of the catalytic system.

Conclusions

In this study we have for the first time investigated different cobaloximes with various axial ligands as catalysts in light-driven hydrogen production. This systematic study shows a subtle influence of axial ligands on the performances of the system, both in terms of the initial catalytic rate and overall catalytic stability. Weak axial ligands display rapid initial catalysis but result in low stability. By contrast, stronger axial ligands induce a reduced initial rate, but a better long-term stability. Further studies are still needed to fully understand the nature of the degradative process. In this prospect, the use of various techniques such as time-resolved X-ray absorption spectroscopy^{20–22} may be very valuable to identify all species at work during catalysis.

Experimental section

Materials

All chemicals were purchased from the usual commercial sources and used as received.

Spectroscopy

¹H NMR spectra were recorded on Bruker AMX-500 MHz and Bruker DPX-300 MHz spectrometers with solutions in deuterated solvents by using the solvent peak as the internal standard. UV-Vis absorption spectra were recorded on a Shimadzu UV-1700 spectrophotometer using 10 mm path-length cuvettes. IR spectra were recorded on a Bruker IFS 66 spectrometer.

Electrochemistry

Cyclic voltammetry experiments were carried out at room temperature using an SP-300 Bio-Logic potentiostat. All measurements were carried out in DMF with a solute concentration of *ca.* 1.0 mM in the presence of tetrabutylammonium tetrafluoroborate (0.1 M) as the supporting electrolyte. A three-electrode cell setup was used with a glassy carbon working electrode, a silver/silver chloride reference electrode, and a platinum wire as the counter electrode. All potentials are reported *versus* the ferrocene/ferricinium couple added in the electrolyte at the end of each measurement.

Synthesis of the photosensitizer

The dye [ZnTMPyP]⁴⁺Cl[−]₄ (PS) was synthesized according to the literature.⁵¹

General synthesis of catalysts 1–10

The general synthesis of cobalt complexes with dimethylglyoxime, [Co(dmgH)₂(L)(L')] is described in the literature.³³ CoCl₂·6H₂O (500 mg, 2.15 mmol), dimethylglyoxime (551 mg,

4.70 mmol), and NaOH (86.0 mg, 2.15 mmol) were dissolved in 95% ethanol (20 mL) and heated to 70 °C. The ligand (L) (2.15 mmol) was then added and the resulting solution was cooled to room temperature. A stream of air was then passed through the solution for 30 min, which caused precipitation of a brown solid. The suspension was stirred for 1 h and filtered. The precipitate was successively washed with water (5 mL), ethanol (2 × 5 mL), and diethyl ether (3 × 5 mL). The product was then extracted with acetone. The removal of the solvent from the extracts yielded the pure complex.

Synthesis of the [Co(dmgH)₂(4-CN-py)Cl] (1). 4-Cyano-pyridine was used as the axial ligand giving the desired complex in 87% yield. Anal. Calcd for C₁₄H₁₈ClCoN₆O₄: C, 39.22; H, 4.23; N, 19.60. Found: C, 39.14; H, 4.28; N, 19.53. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 18.12 (broad, OH), 8.53 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H), 7.47 (d, *J* = 6.7 Hz, 2H), 2.41 (s, 12H). ¹³C NMR (125 MHz, CDCl₃): δ = 153.27, 152.51, 127.32, 123.73, 114.57, 13.37.

Synthesis of [Co(dmgH)₂(4-COOH-py)Cl] (2). 4-Carboxy-pyridine was used as the axial ligand giving the desired complex in 58% yield. Anal. Calcd for C₁₄H₁₉ClCoN₅O₆: C, 37.56; H, 4.28; N, 15.64. Found: C, 37.44; H, 4.35; N, 15.72. ¹H NMR (300 MHz, DMSO): δ = 18.44 (s, 2H, OH), 14.14 (s, 1H, OH), 8.21 (d, *J* = 6.1 Hz, 2H), 7.85 (d, *J* = 6.0 Hz, 2H), 2.31 (s, 12H). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO): δ = 164.61, 152.73, 151.37, 141.17, 125.17, 12.70.

Synthesis of [Co(dmgH)₂(py)Cl] (3). Pyridine was used as the axial ligand giving the desired complex in 52% yield. Anal. Calcd for C₁₃H₁₉ClCoN₅O₄: C, 38.68; H, 4.74; N, 17.35. Found: C, 38.74; H, 4.61; N, 17.30. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 18.20 (broad, OH), 8.27 (d, *J* = 5.4 Hz, 2H), 7.70 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.22 (d, *J* = 7.0 Hz, 2H), 2.40 (s, 12H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 152.73, 151.21, 139.03, 125.78, 13.24.

Synthesis of [Co(dmgH)₂(4-SH-py)Cl] (4). 4-Thiolo-pyridine was used as the axial ligand giving the desired complex in 61% yield. Anal. Calcd for C₁₃H₁₉ClCoN₅O₄S: C, 35.83; H, 4.39; N, 16.07. Found: C, 35.93; H, 4.23; N, 16.12. ¹H NMR (300 MHz, DMSO): δ = 18.25 (broad, 4H), 14.45 (broad, 1H), 8.12 (d, *J* = 5.9 Hz, 2H), 7.52 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H), 2.25 (s, 12H). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO): δ = 173.88, 150.33, 149.25, 127.36, 12.38.

Synthesis of [Co(dmgH)₂(4-CH₃-py)Cl] (5). 4-Methyl-pyridine was used as the axial ligand giving the desired complex in 89% yield. Anal. Calcd for C₁₄H₂₁ClCoN₅O₄: C, 40.25; H, 5.07; N, 16.77. Found: C, 40.32; H, 4.99; N, 16.65. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 18.30 (broad, OH), 8.07 (d, *J* = 6.1 Hz, 2H), 7.01 (d, *J* = 5.8 Hz, 2H), 2.36 (d, *J* = 15.1 Hz, 12H), 2.32 (s, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃): δ = 152.56, 151.47, 150.34, 126.77, 21.00, 13.20.

Synthesis of [Co(dmgH)₂(4-NH₂-py)Cl] (6). 4-Amino-pyridine was used as the axial ligand giving the desired complex in 28% yield. Anal. Calcd for C₁₃H₂₀ClCoN₆O₄: C, 37.29; H, 4.81; N, 20.07. Found: C, 37.20; H, 4.94; N, 19.99. ¹H NMR (300 MHz, DMSO): δ = 19.33 (broad, OH), 7.61 (s, 2H), 6.74 (s, 2H), 6.33 (s, 2H, NH₂), 2.47 (s, 12H). ¹³C NMR (75 MHz, DMSO): δ = 165.53, 152.73, 150.57, 115.11, 12.67.

Synthesis of [Co(dmgH)₂(4-OH-py)Cl] (7). 4-Hydroxy-pyridine was used as the axial ligand giving the desired complex in

26% yield. Anal. Calcd for $C_{13}H_{19}ClCoN_5O_5$: C, 37.20; H, 4.56; N, 16.69. Found: C, 37.12; H, 4.65; N, 16.65. 1H NMR (300 MHz, DMSO): δ = 18.49 (s, 2H, OH), 11.80 (s, 1H, OH), 7.65 (s, 2H), 6.79 (s, 2H), 2.32 (s, 12H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO): δ = 166.60, 152.18, 150.68, 114.17, 12.55.

Synthesis of $[Co(dmgh)_2(imidazole)Cl]$ (8). Imidazole was used as the axial ligand giving the desired complex in 77% yield. Anal. Calcd for $C_{11}H_{18}ClCoN_6O_4$: C, 33.64; H, 4.62; N, 21.40. Found: C, 33.52; H, 4.73; N, 21.30. 1H NMR (300 MHz, DMSO): δ = 18.67 (s, 2H, OH), 12.78 (s, 1H), 7.28 (s, 1H), 7.08 (s, 1H), 6.43 (s, 1H), 2.30 (s, 12H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO): δ = 151.40, 136.21, 125.84, 118.98, 12.42.

Synthesis of $[Co(dmgh)_2(N\text{-methyl-imidazole})Cl]$ (9). *N*-Methyl-imidazole was used as the axial ligand giving the desired complex in 78% yield. Anal. Calcd for $C_{12}H_{20}ClCoN_6O_4$: C, 35.44; H, 4.96; N, 20.66. Found: C, 35.36; H, 4.98; N, 20.55. 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 18.46 (broad, OH), 6.69 (d, J = 15.7 Hz, 2H), 3.60 (s, 3H), 2.38 (s, 12H). ^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$): δ = 151.93, 137.89, 128.60, 122.05, 35.20, 13.06.

Synthesis of $[Co(dmgh)_2(dmgh)Cl_2]$ (10). $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (500 mg, 2.15 mmol) was dissolved in acetone (17 mL). Dimethylglyoxime (551 mg, 4.70 mmol) was then added and the resulting solution was stirred at room temperature for 20 minutes and filtered. The product was then extracted with acetone. The removal of the solvent from the extracts yielded pure **10** with 72% yield. Anal. Calcd for $C_8H_{14}Cl_2CoN_4O_4$: C, 26.69; H, 3.92; N, 15.56. Found: C, 26.79; H, 3.84; N, 15.42. 1H NMR (300 MHz, DMSO): δ = 7.98 (broad, OH), 2.34 (s, 12H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO): δ = 149.60, 12.31.

Hydrogen production measurements

For photoinduced hydrogen evolution, each sample was prepared in a 30 mL Schlenk flask. Prior to sample preparation, an aqueous solution of TEOA (10 vol%) was adjusted to pH = 7 using conc. HCl. The components were then dissolved in 10 mL of a 1 : 1 (v/v) mixture of acetonitrile and the aqueous TEOA (10%) solution. The sample flask was sealed with a Suba-Seal septum and degassed by bubbling nitrogen through the solution for 20 min at room temperature. The samples were irradiated with a 500 W Xenon lamp using a cutoff filter designed to remove all light with $\lambda < 440$ nm. The amounts of hydrogen evolved were determined by gas chromatography (external standard technique) using a Shimadzu GC-2010 plus chromatograph with a TCD detector and a molecular sieve 5 Å column (30 m–0.53 mm). Control experiments were run under the same conditions as the hydrogen evolution experiments with the removal of one of the components of the hydrogen generating samples.

For some control experiments a filter assembly was used consisting of a narrow bandpass filter at 572 nm (bandwidth about 10 nm FWHM) and a color-glass filter KG5. The color-glass filter transmits almost everything between 330 and 700 nm but blocks the deep UV and IR radiation of the lamp. Extra care was taken to prevent stray UV light from reaching

the sample by covering the area around the filter assembly with a large black carton.

An excess of mercury (*ca.* 30 eq.) was added to our system in order to investigate the formation of metallic particles during hydrogen production. Hydrogen production was not affected by the presence of mercury in the reaction mixture indicating that metallic cobalt particles are not formed as active catalytic species during the experiment. Metallic mercury remains shiny without forming an amalgam.

For the hydrogen evolution experiments the reaction conditions used were as follows: hydrogen production upon irradiation ($\lambda > 440$ nm) of solution (acetonitrile–TEOAaq (10%, pH 7) (1 : 1 v/v) containing **1** (4.0×10^{-5} M) and the respective catalyst (4.9×10^{-4} M). In the case of the experiments involving TiO_2 the procedure was as follows. A solution of **2** (0.1 μ mol in 0.5 mL of TEOA, 10% v/v, pH 7) was added to a stirred dispersion of TiO_2 (20 mg in 1 mL TEOA). The mixture was left stirring for 1 h, was then centrifuged, and the filtered, clear supernatant was then analysed by UV-vis spectrophotometry. The amount of **2** adsorbed onto TiO_2 was quantified by the absorbance difference at 244 nm before and after exposure to TiO_2 nanoparticles. The amount adsorbed onto TiO_2 particles after 1 h was $89 \pm 2\%$.²⁶

Acknowledgements

This work was supported by the European Commission's Seventh Framework Programme (FP7/2007–2013) under grant agreement no. 229927 (FP7-REGPOT-2008-1, Project BIOSOLE-NUTI) and ERC Grant Agreement no. 306398 (Project photocatH₂ode), Heraklitos grant from the Ministry of Education, Special Research Account of the University of Crete, GSRT and the French National Research Agency (Labex program, ARCANÉ, ANR-11-LABX-0003-01). The COST Action CM1202 PERSPECT-H₂O is also acknowledged for support *via* a short term scientific mission to France for AP.

References

- 1 N. S. Lewis and D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2006, **103**, 15729–15735.
- 2 A. Thapper, S. A. Styring, G. Saracco, A. W. Rutherford, B. Robert, A. Magnuson, W. Lubitz, A. A. Llobet, P. Kurz, A. R. Holzwarth, S. Fiechter, G. H. J. M. De, S. Campagna, A. Braun, H. Bercegol and V. Artero, *Green*, 2013, **3**, 43–57.
- 3 T. R. Cook, D. K. Dogutan, S. Y. Reece, Y. Surendranath, T. S. Teets and D. G. Nocera, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6474–6502.
- 4 M. Wang and L. Sun, *ChemSusChem*, 2010, **3**, 551–554.
- 5 P. Du and R. Eisenberg, *Energy Environ. Sci.*, 2012, **5**, 6012–6021.
- 6 K. Ladomenou, M. Natali, E. Iengo, G. Charalampidis, F. Scandola and A. G. Coutsolelos, *Coord. Chem. Rev.*, 2015, **304–305**, 38–54.

- 7 J. R. Darwent, P. Douglas, A. Harriman, G. Porter and M.-C. Richoux, *Coord. Chem. Rev.*, 1982, **44**, 83–126.
- 8 V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou and M. Fontecave, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 7238–7266.
- 9 X. Wang, S. Goeb, Z. Ji, N. A. Pogulaichenko and F. N. Castellano, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 705–707.
- 10 T. Lazarides, T. McCormick, P. Du, G. Luo, B. Lindley and R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 9192–9194.
- 11 P. Zhang, M. Wang, C. Li, X. Li, J. Dong and L. Sun, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 8806–8808.
- 12 P. Du, J. Schneider, G. Luo, W. W. Brennessel and R. Eisenberg, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 4952–4962.
- 13 M. Guttentag, A. Rodenberg, C. Bachmann, A. Senn, P. Hamm and R. Alberto, *Dalton Trans.*, 2013, **42**, 334–337.
- 14 K. Peuntinger, T. Lazarides, D. Dafnomili, G. Charalambidis, G. Landrou, A. Kahnt, R. P. Sabatini, D. W. McCamant, D. T. Gryko, A. G. Coutsolelos and D. M. Guldi, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **117**, 1647–1655.
- 15 A. Fihri, V. Artero, M. Razavet, C. Baffert, W. Leibl and M. Fontecave, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 564–567.
- 16 A. Fihri, V. Artero, A. Pereira and M. Fontecave, *Dalton Trans.*, 2008, 5567–5569.
- 17 C. Baffert, V. Artero and M. Fontecave, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 1817–1824.
- 18 M. Razavet, V. Artero and M. Fontecave, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 4786–4795.
- 19 C. N. Valdez, J. L. Dempsey, B. S. Brunschwig, J. R. Winkler and H. B. Gray, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2012, **109**, 15589–15593.
- 20 G. Smolentsev, A. Guda, X. Zhang, K. Haldrup, E. S. Andreiadis, M. Chavarot-Kerlidou, S. E. Canton, M. Nachtegaal, V. Artero and V. Sundstrom, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 17367–17375.
- 21 G. Smolentsev, A. A. Guda, M. Janousch, C. Friehe, G. Jud, F. Zamponi, M. Chavarot-Kerlidou, V. Artero, J. A. van Bokhoven and M. Nachtegaal, *Faraday Discuss.*, 2014, **171**, 259–273.
- 22 G. Smolentsev, B. Cecconi, A. Guda, M. Chavarot-Kerlidou, J. A. van Bokhoven, M. Nachtegaal and V. Artero, *Chem. – Eur. J.*, 2015, **43**, 15158–15162.
- 23 J. L. Dempsey, B. S. Brunschwig, J. R. Winkler and H. B. Gray, *Acc. Chem. Res.*, 2009, **42**, 1995–2004.
- 24 S. C. Marinescu, J. R. Winkler and H. B. Gray, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2012, **109**, 15127–15131.
- 25 J. L. Dempsey, J. R. Winkler and H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 1060–1065.
- 26 F. Lakadamyali and E. Reisner, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 1695–1697.
- 27 Y. Lv, J. Willkomm, M. Leskes, A. Steiner, T. C. King, L. Gan, E. Reisner, P. T. Wood and D. S. Wright, *Chem. – Eur. J.*, 2012, **18**, 11867–11870.
- 28 F. Lakadamyali, A. Reynal, M. Kato, J. R. Durrant and E. Reisner, *Chem. – Eur. J.*, 2012, **18**, 15464–15475.
- 29 M. Natali, R. Argazzi, C. Chiorboli, E. Iengo and F. Scandola, *Chem. – Eur. J.*, 2013, **19**, 9261–9271.
- 30 M. Natali, M. Orlandi, C. Chiorboli, E. Iengo, V. Bertolasi and F. Scandola, *Photochem. Photobiol. Sci.*, 2013, **12**, 1749–1753.
- 31 T. Lazarides, M. Delor, I. V. Sazanovich, T. M. McCormick, I. Georgakaki, G. Charalambidis, J. A. Weinstein and A. G. Coutsolelos, *Chem. Commun.*, 2013, **50**, 521–523.
- 32 T. M. McCormick, B. D. Calitree, A. Orchard, N. D. Kraut, F. V. Bright, M. R. Detty and R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 15480–15483.
- 33 G. N. Schrauzer, G. W. Parshall and E. R. Wonchoba, in *Inorganic Syntheses*, John Wiley & Sons, Inc., 2007, pp. 61–70.
- 34 P. Ramesh, A. SubbiahPandi, P. Jothi, C. Revathi and A. Dayalan, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online*, 2008, **64**, m300–m301.
- 35 P. E. Rutherford and D. A. Thornton, *Spectrochim. Acta, Part A*, 1979, **35**, 711–714.
- 36 A. Reynal, J. Willkomm, N. M. Muresan, F. Lakadamyali, M. Planells, E. Reisner and J. R. Durrant, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 12768–12771.
- 37 I. Kaljurand, A. Kütt, L. Sooväli, T. Rodima, V. Mäemets, I. Leito and I. A. Koppel, *J. Org. Chem.*, 2005, **70**, 1019–1028.
- 38 M. W. C. Chen, A. Yeh and T. Y. R. Tsai, *Inorg. Chim. Acta*, 1998, 81–86.
- 39 D. W. Wakerley and E. Reisner, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 5739–5746.
- 40 K. Kalyanasundaram and M. Neumann-Spallart, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 5163–5169.
- 41 J. T. Muckerman and E. Fujita, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 12456–12458.
- 42 B. H. Solis and S. Hammes-Schiffer, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 11252–11262.
- 43 V. Artero, M. Chavarot-Kerlidou and M. Fontecave, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2011, **50**, 7238–7266.
- 44 A. C. Benniston, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2007, **9**, 5739–5747.
- 45 B. H. Solis, Y. Yu and S. Hammes-Schiffer, *Inorg. Chem.*, 2013, **52**, 6994–6999.
- 46 B. H. Solis and S. Hammes-Schiffer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 19036–19039.
- 47 N. Kaeffer, M. Chavarot-Kerlidou and V. Artero, *Acc. Chem. Res.*, 2015, **48**, 1286–1295.
- 48 P. Zhang, P.-A. Jacques, M. Chavarot-Kerlidou, M. Wang, L. Sun, M. Fontecave and V. Artero, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 2115–2120.
- 49 L. I. Simándi, É. Budó-Záhonyi and Z. Szeverényi, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1976, **12**, 237–241.
- 50 L. I. Simándi, Z. Szeverényi and É. Budó-Záhonyi, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 1975, **11**, 773–777.
- 51 P. A. Christensen, A. Harriman, G. Porter and P. Neta, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 1984, **80**, 1451–1464.
- 52 H. C. Brown and X. R. Mihm, *J. Am. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 1723–1726.

Abstract

The production of H_2 through sunlight-driven water splitting appears to be a promising solution for our future energy supply. Earth-abundant catalysts should be developed to replace platinum as water splitting catalysts. Bio-inspired cobalt diimine-dioxime complexes have emerged as one of the most versatile series of non-noble metal catalysts. In this work, the mechanism for H_2 evolution mediated by this series of catalysts has been reinvestigated, and kinetic information have been determined thanks to recent advancements in electrochemical methodology. Their superior hydrogen evolution performance has been shown through comparative catalytic Tafel plots. Secondly, a synthetic route towards the incorporation of fullerene moieties, as electron reservoirs, in the vicinity of the catalytic center, has been developed. The resulting catalyst has shown improved catalytic activity and has been implemented in an operational H_2 -evolving photocathode based on organic semi-conductors.

Résumé

La production de H_2 , à partir d'eau et d'énergie solaire, est probablement une solution d'avenir pour le stockage des énergies renouvelables. Pour éviter l'utilisation de platine, des catalyseurs à base de métaux abondants doivent être développés. Les complexes diimine-dioxime de cobalt sont parmi les catalyseurs bio-inspirés les plus performants. Dans ce travail, nous avons dans un premier temps élucidé le mécanisme de production d'hydrogène par ces complexes et extrait les paramètres cinétiques des différentes étapes en utilisant les méthodes et techniques électrochimiques les plus récentes. Une étude comparative via l'établissement d'une « courbe de Tafel catalytique » a mis en évidence l'excellente performance catalytique de ces complexes. Ensuite, une voie de synthèse permettant le couplage de ces complexes avec un motif fullerène réservoir d'électron a été développée, et a permis d'améliorer encore les performances catalytiques. Enfin, ce complexe a été intégré dans une photocathode à base de semi-conducteurs organiques.