

Modèles structuraux et fonctionnels du site actif des hydrogénases [NiFe]: de nouveaux catalyseurs bio-inspirés pour la production d'hydrogène

Yohan Oudart

Directeur de thèse: Pr. Marc Fontecave
Responsable de thèse: Dr. Vincent Artero

Laboratoire de Chimie et Biochimie des Centres Redox Biologiques
CEA Grenoble

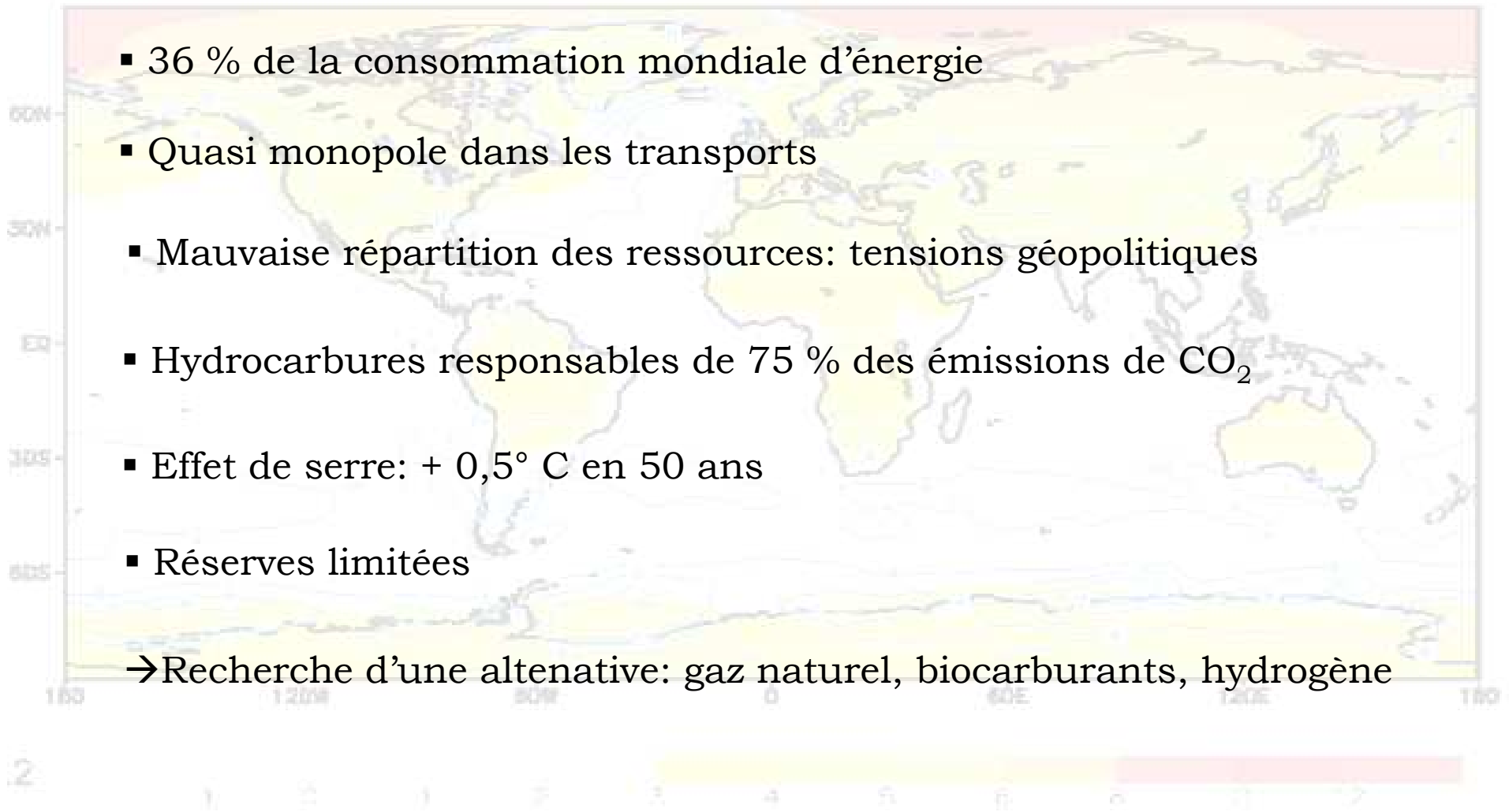
28 septembre 2006

Introduction

I.a. Contexte

Le pétrole comme source énergétique

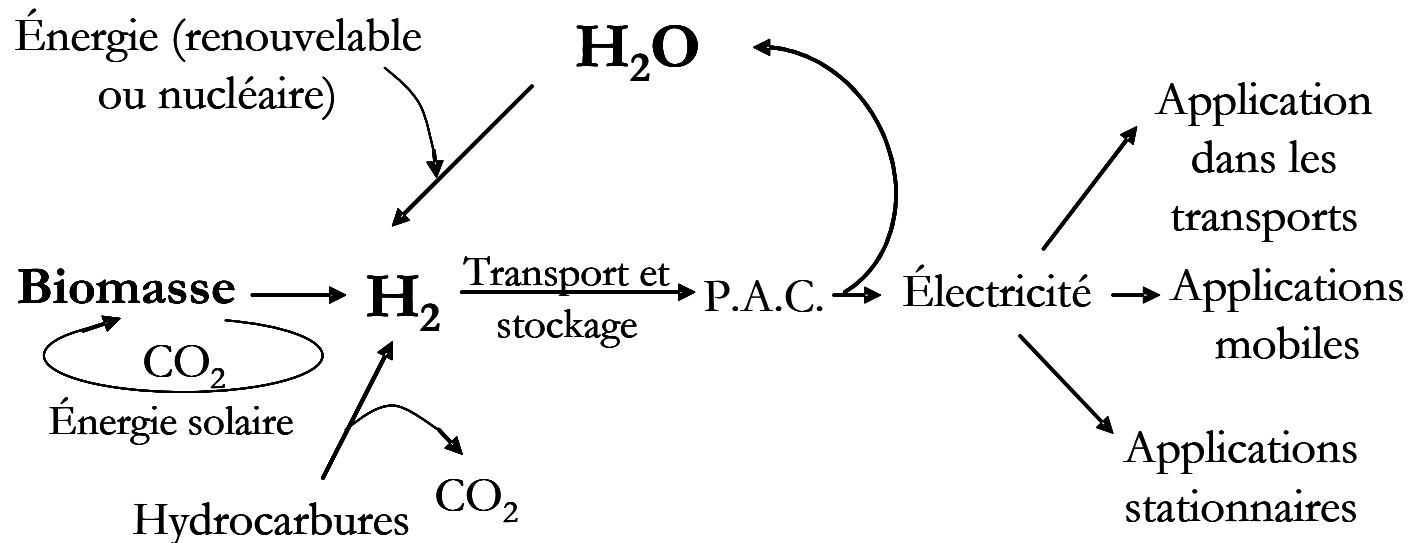
- 36 % de la consommation mondiale d'énergie
 - Quasi monopole dans les transports
 - Mauvaise répartition des ressources: tensions géopolitiques
 - Hydrocarbures responsables de 75 % des émissions de CO₂
 - Effet de serre: + 0,5° C en 50 ans
 - Réserves limitées
- Recherche d'une alternative: gaz naturel, biocarburants, hydrogène



Introduction

I.a. Contexte

L'économie de l'hydrogène comme vecteur énergétique



Introduction

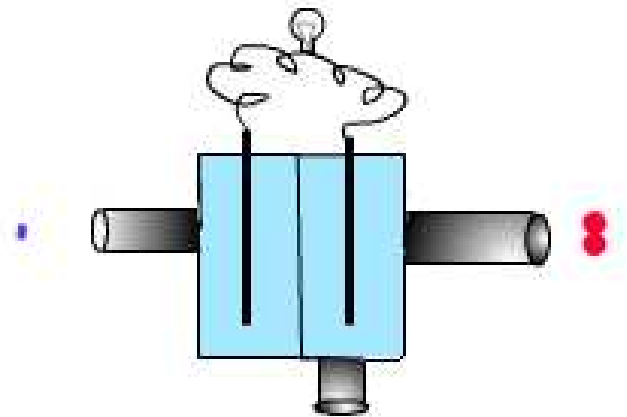
I.a. Contexte

Les piles à combustibles

- Principe:



- Fonctionnement:



Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (PEMFC)

- Problèmes de la production, du transport et du stockage de H_2

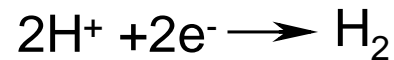
Introduction

I.b. La production d'hydrogène par électrolyse

- Principe:



A la cathode, en milieu acide:



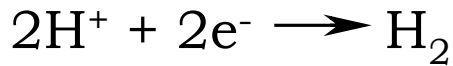
- Platine:

Réaction réversible à $E_{her} = -420\text{mV/ENH}$ (H_2O , 30°C , $\text{pH}=7$, 1 bar H_2)

- Problème: coût du platine ou dépense énergétique importante:
Au moins 3 x plus cher que le vaporéformage

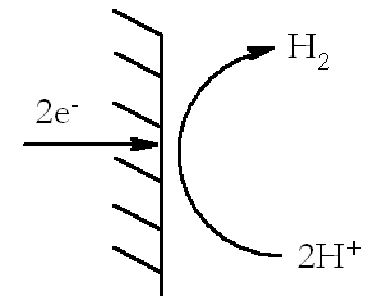
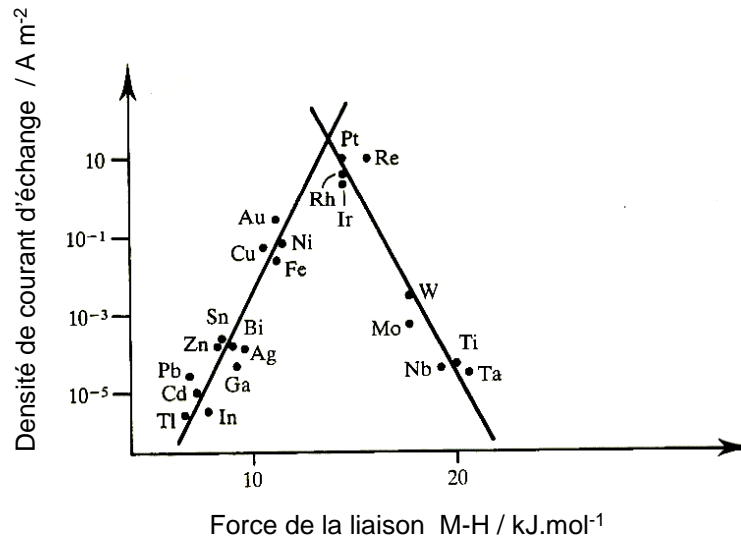
Introduction

I.b. La production d'hydrogène par électrolyse



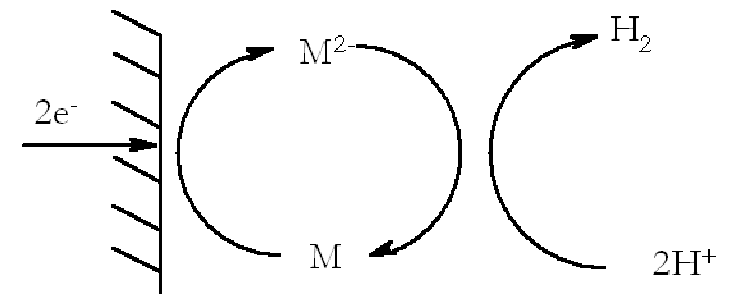
her pour *hydrogen evolution reaction*

- Réaction d'*her* très connue en catalyse hétérogène



Catalyse hétérogène

- Réaction moins courante en catalyse homogène
- Paramètres importants pour l'activité inconnus



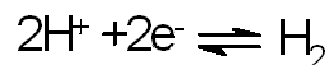
Catalyse homogène

- Solution : les hydrogénases ?

Introduction

I.C. Les hydrogénases

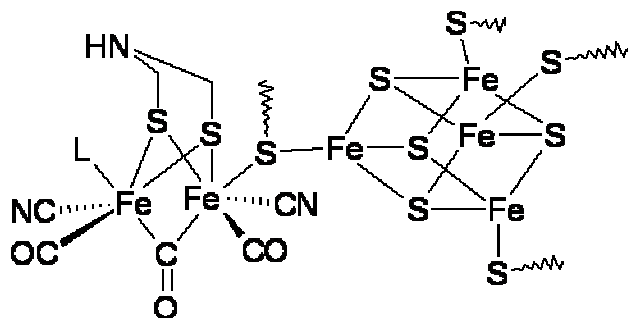
- Catalyse d'une réaction simple mais difficile:



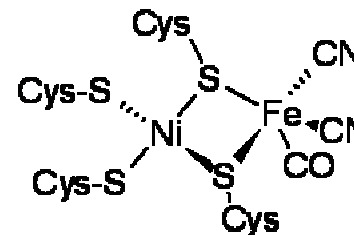
$$E = -400\text{mV/ENH (30}^\circ\text{C, pH=7, 0,1 bar H}_2\text{)}$$

- Des sites actifs originaux:

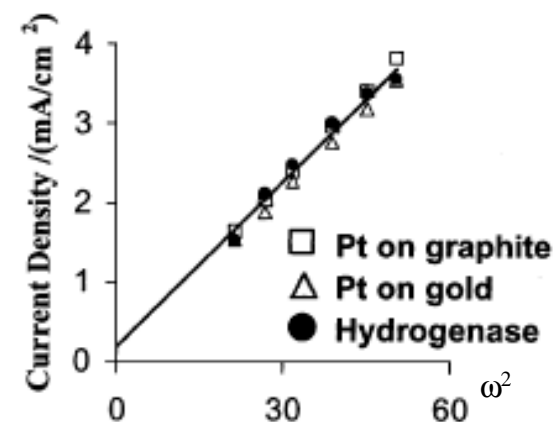
Deux grandes classes d'hydrogénases:¹



Site actif supposé des hydrogénases à fer, forme oxydée



Site actif des hydrogénases [NiFe],
forme réduite



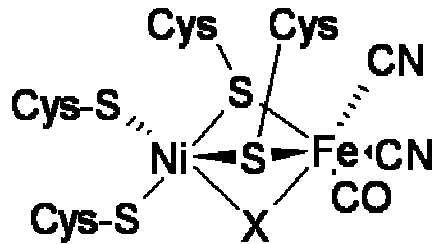
[NiFe]-H₂ase de *Allochromatium vinosum* adsorbé sur PGE

Jones et al., *Chem. Commun.* **2002**

Introduction

I.C. Les hydrogénases

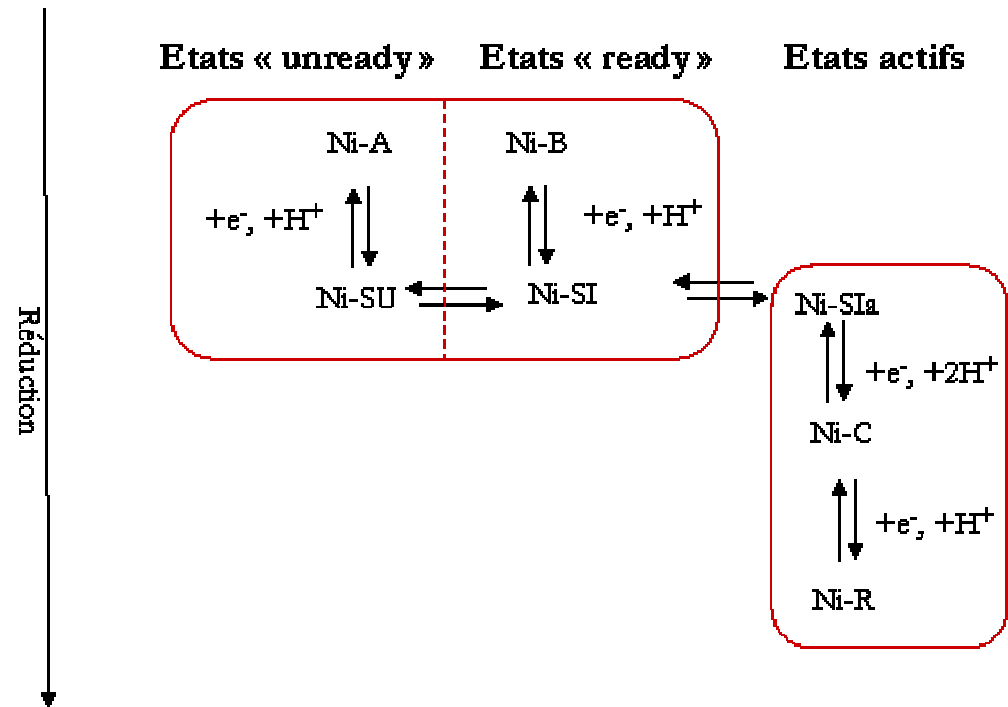
Les hydrogénases [NiFe]



X = H⁻, HOO⁻, HO⁻, ...

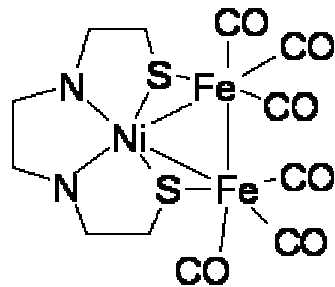
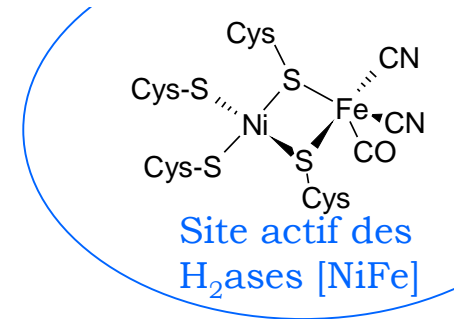
- Différents états d'oxydation:
 - Fer (+II)
 - Nickel (+I), (+II) et/ou (+III)

- Cystéines du nickel: environnement tétraédrique distordu

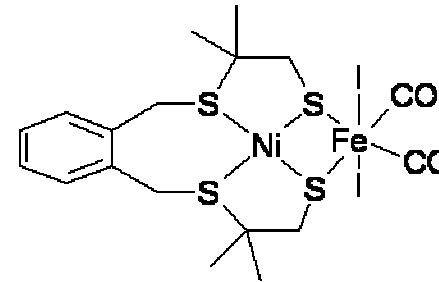


Introduction

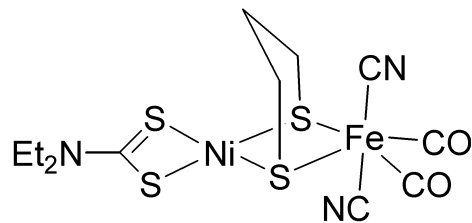
I.d. Les modèles structuraux du site actif des hydrogénases [NiFe]



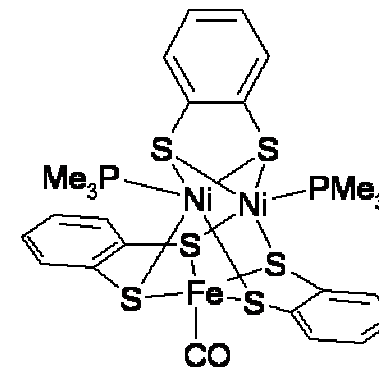
Chalbot et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**



Verhagen et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**



Li et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**



Sellmann et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**

- Pas de modèles fonctionnels au début de ces travaux

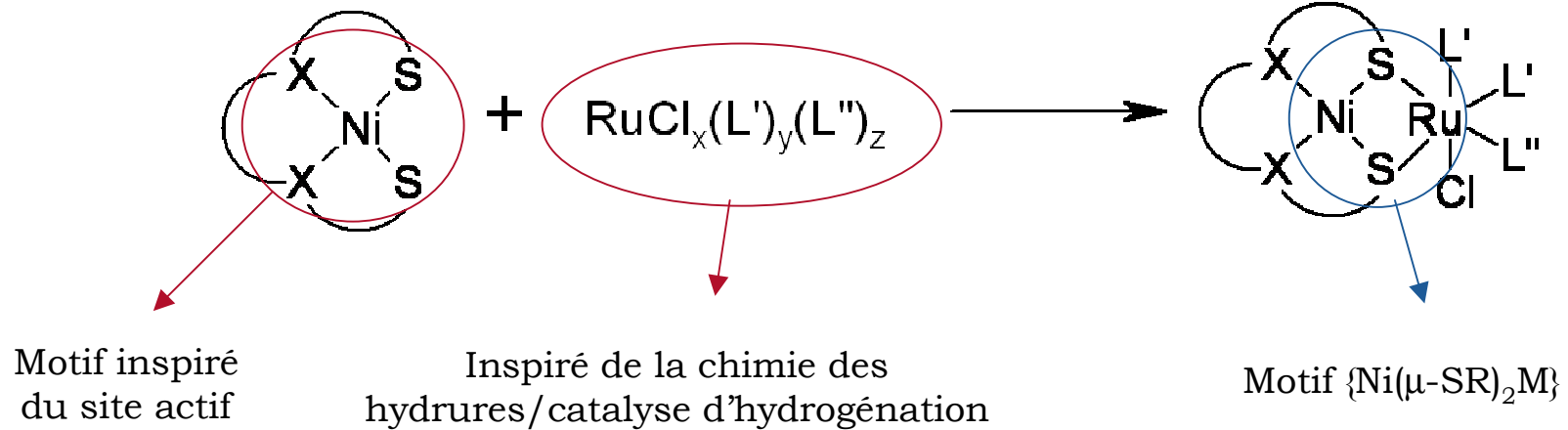
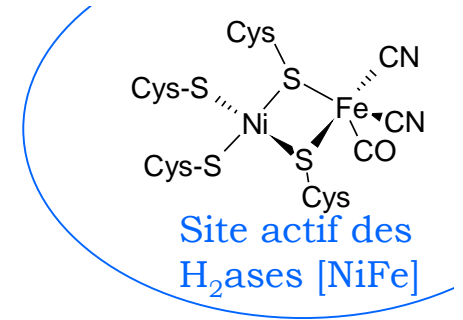
Introduction

Conception de catalyseurs en 3 étapes :

- 1.** Synthèse de nouveaux complexes bio-inspirés
- 2.** Caractérisations
- 3.** Activité catalytique: la réduction des protons

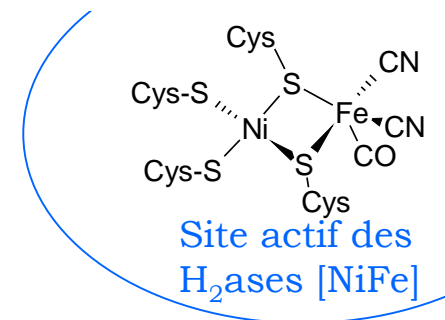
1. Synthèse de nouveaux complexes

1.a. Approche bio-inspirée

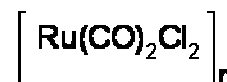
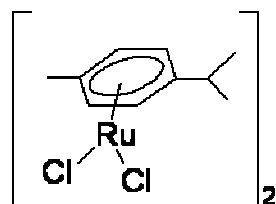


1. Synthèse de nouveaux complexes

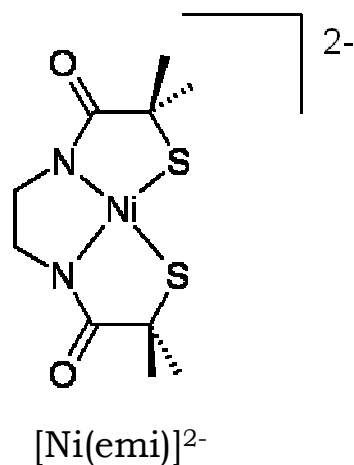
1.a. Approche bio-inspirée



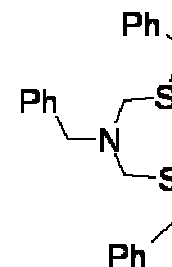
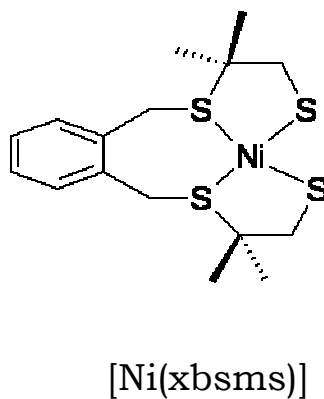
- Complexes de ruthénium (II) utilisés en catalyse d'hydrogénation



- Ligands soufrés du ruthénium:

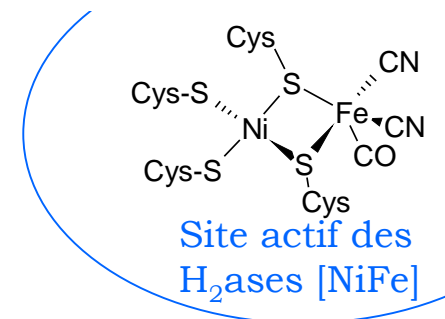


Ni(II)

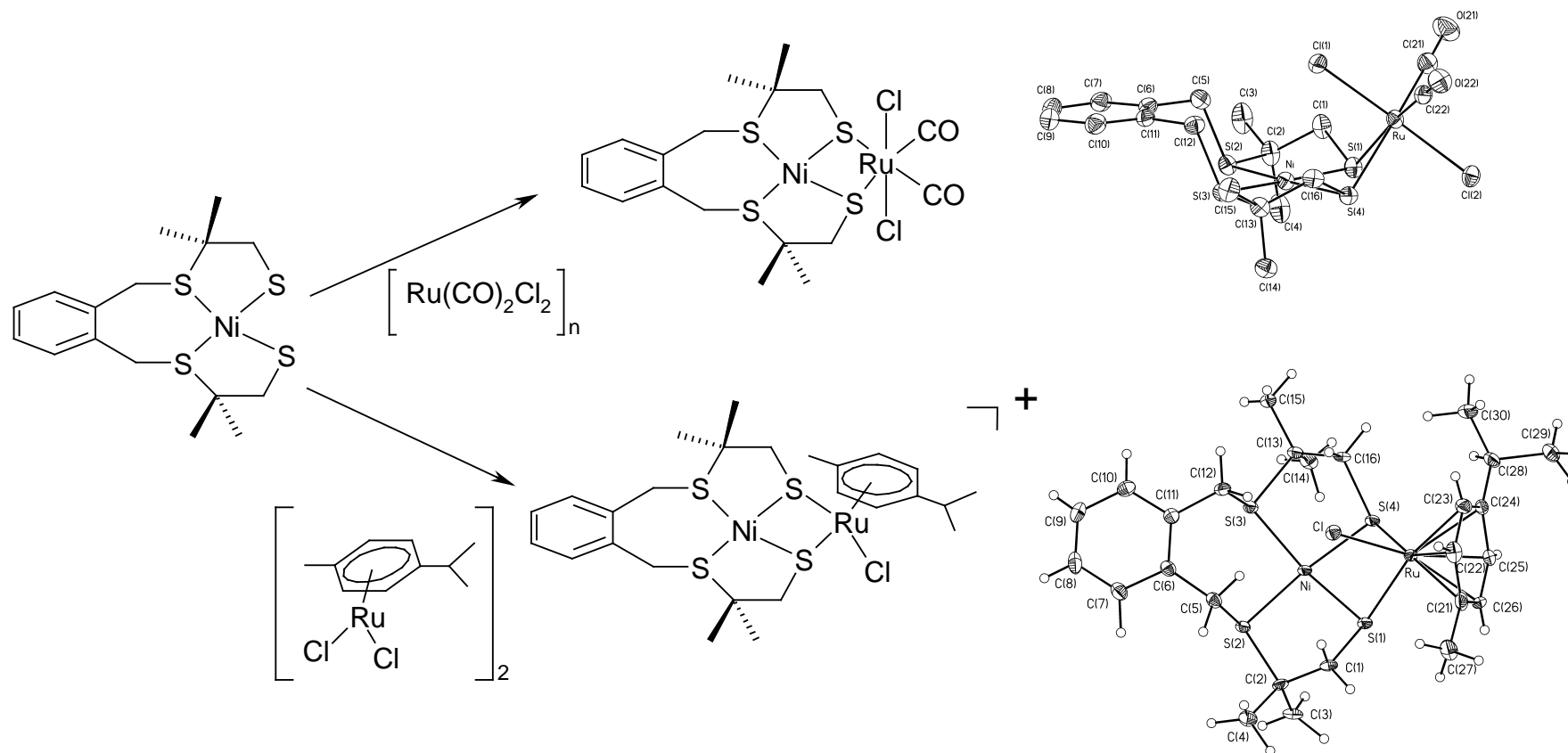


1. Synthèse de nouveaux complexes

1.b. Synthèses

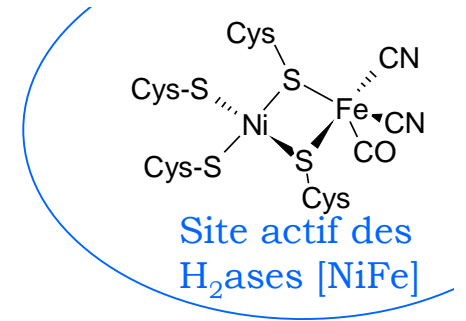


Dérivés du [Ni(xbsms)]:

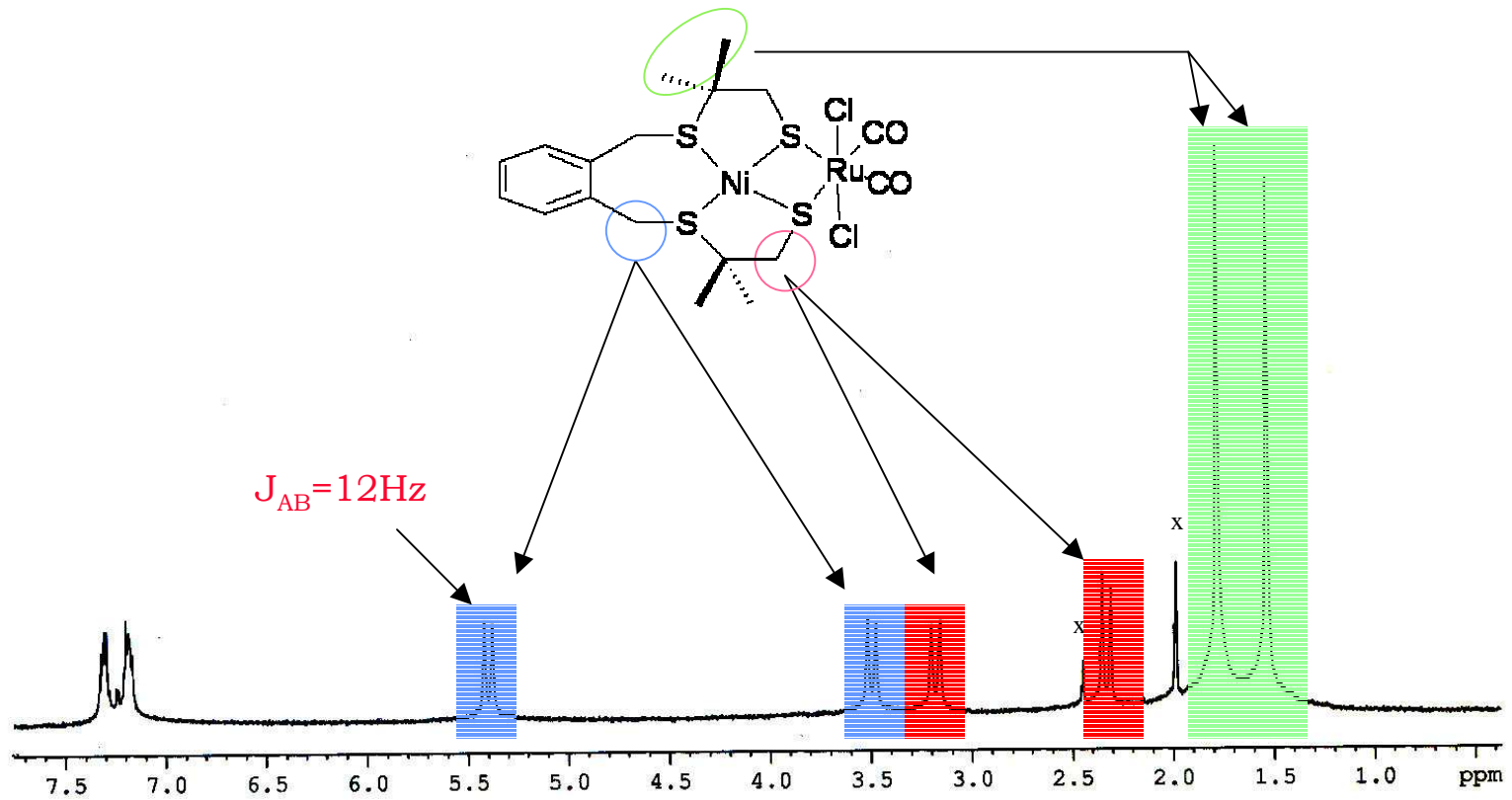


1. Synthèse de nouveaux complexes

1.b. Synthèses

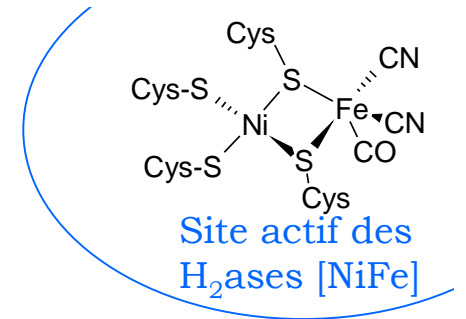


Rigidité en solution

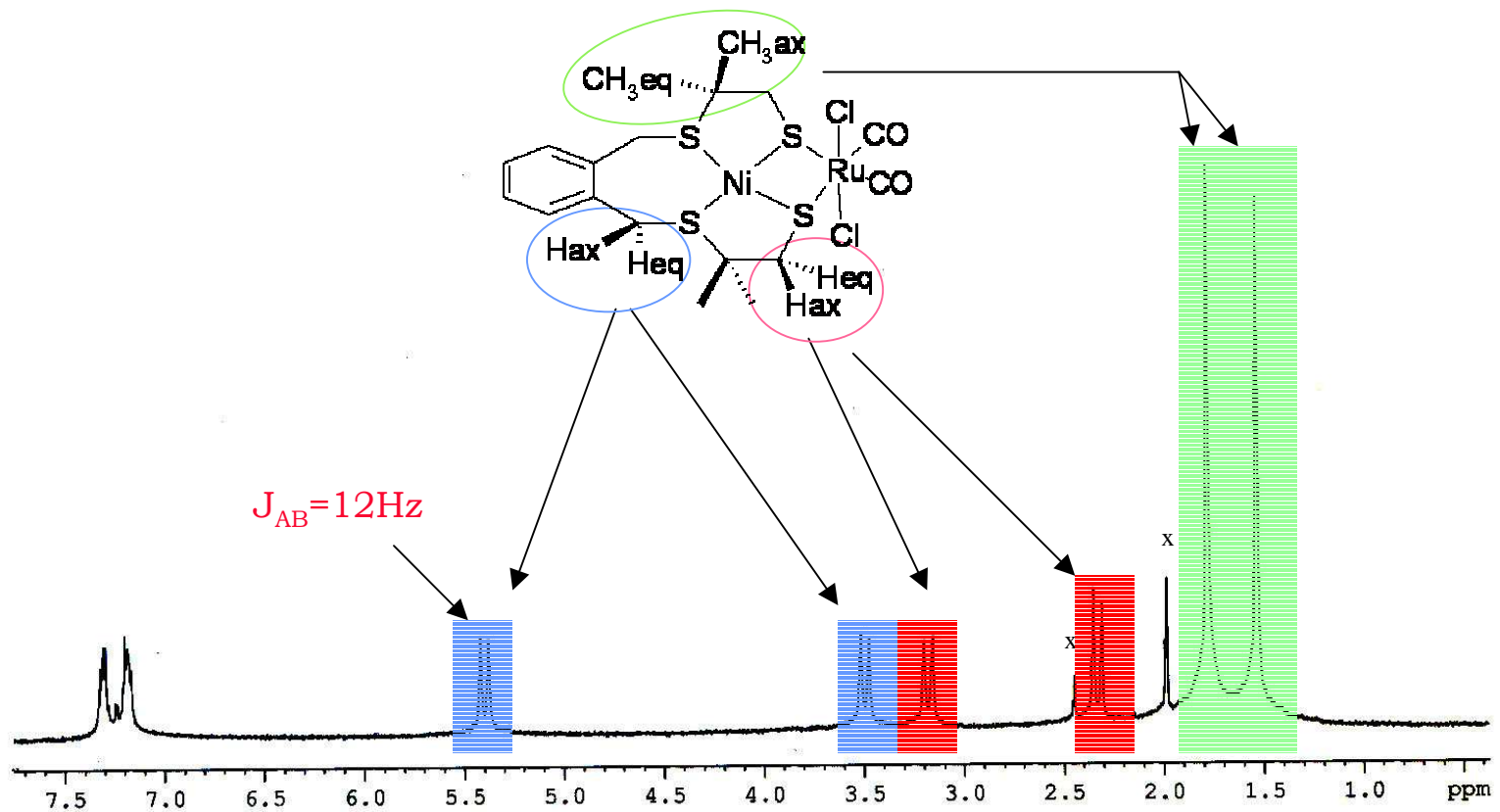


1. Synthèse de nouveaux complexes

1.b. Synthèses

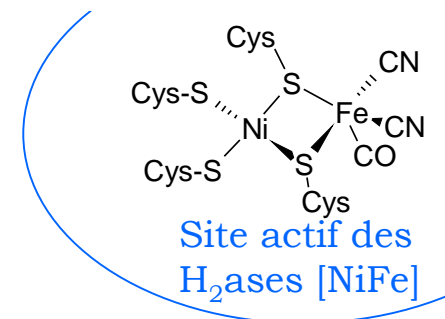


Rigidité en solution

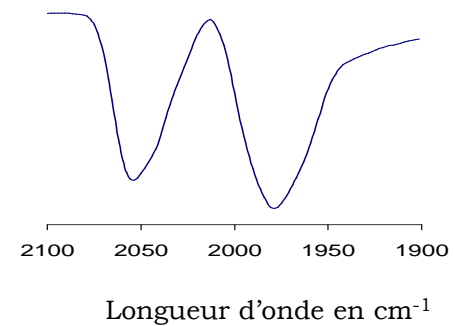
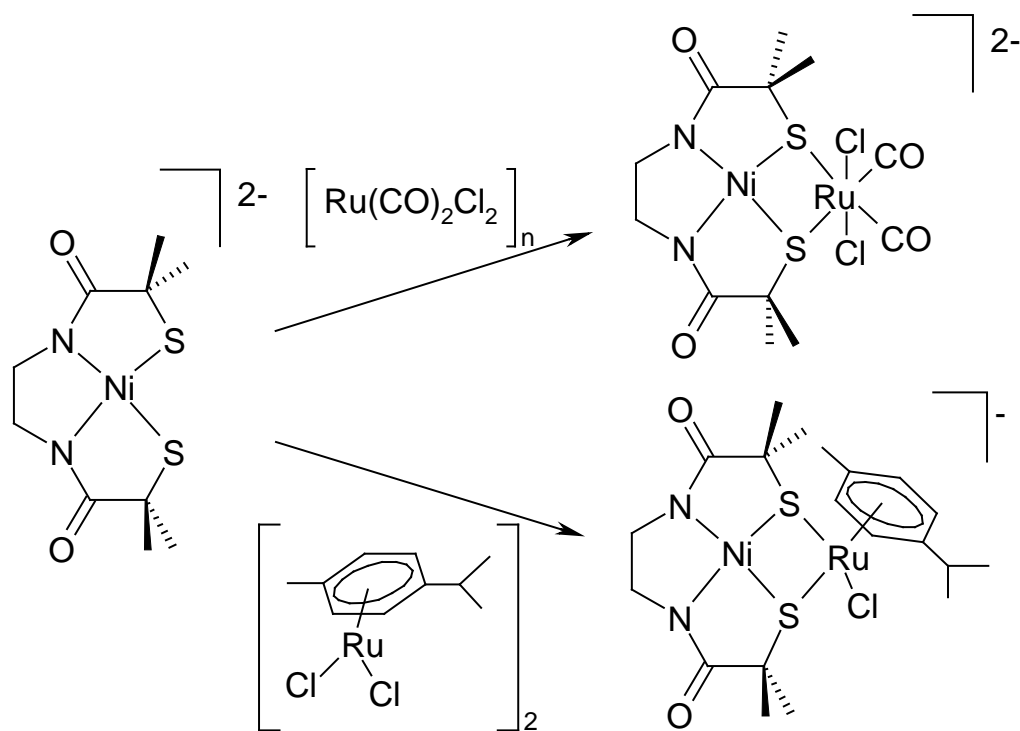


1. Synthèse de nouveaux complexes

1.b. Synthèses



Dérivés du [Ni(emi)]²⁻:

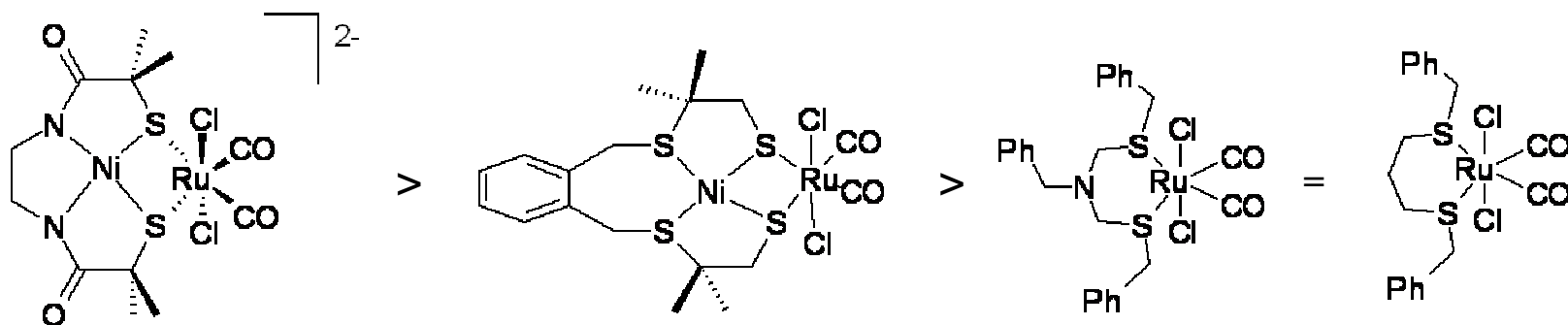


2. Caractérisations

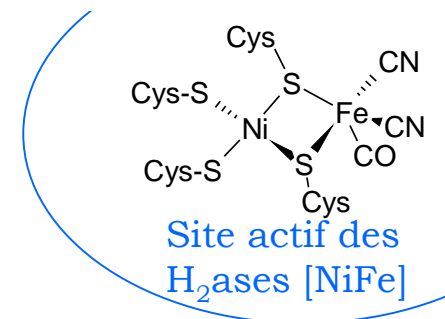
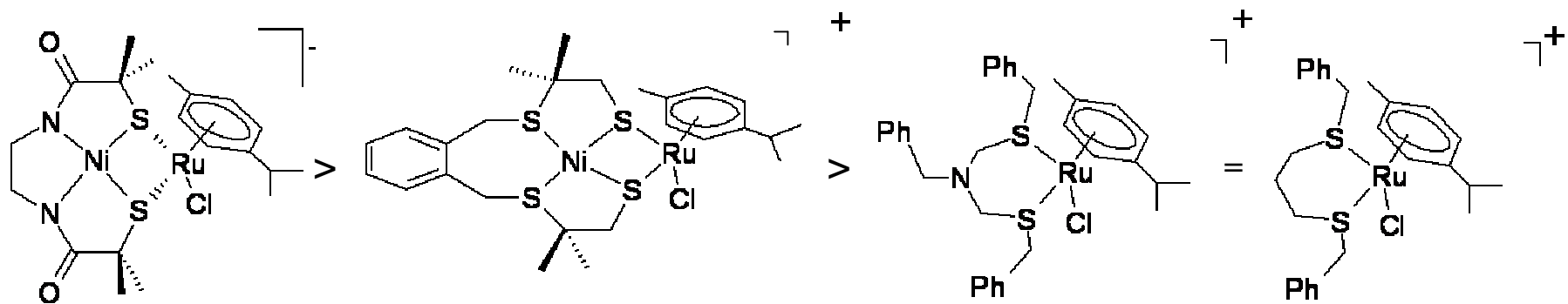
2.a. Caractérisations RMN et IR

Richesse en électrons des centres métalliques

- Sonde Infrarouge

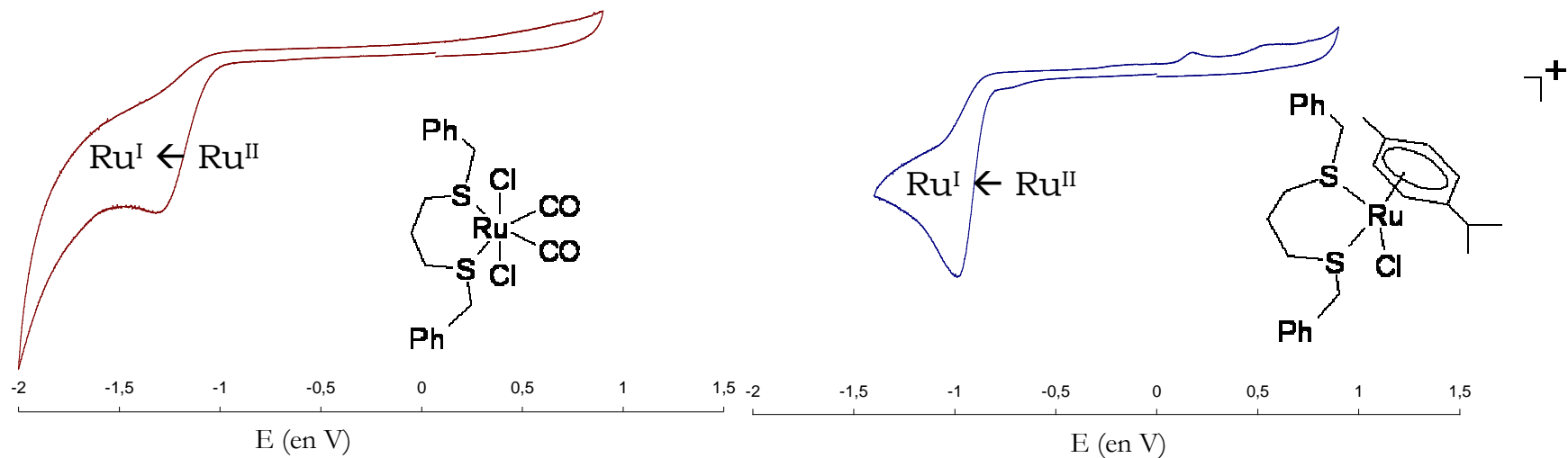


- Sonde RMN ^1H

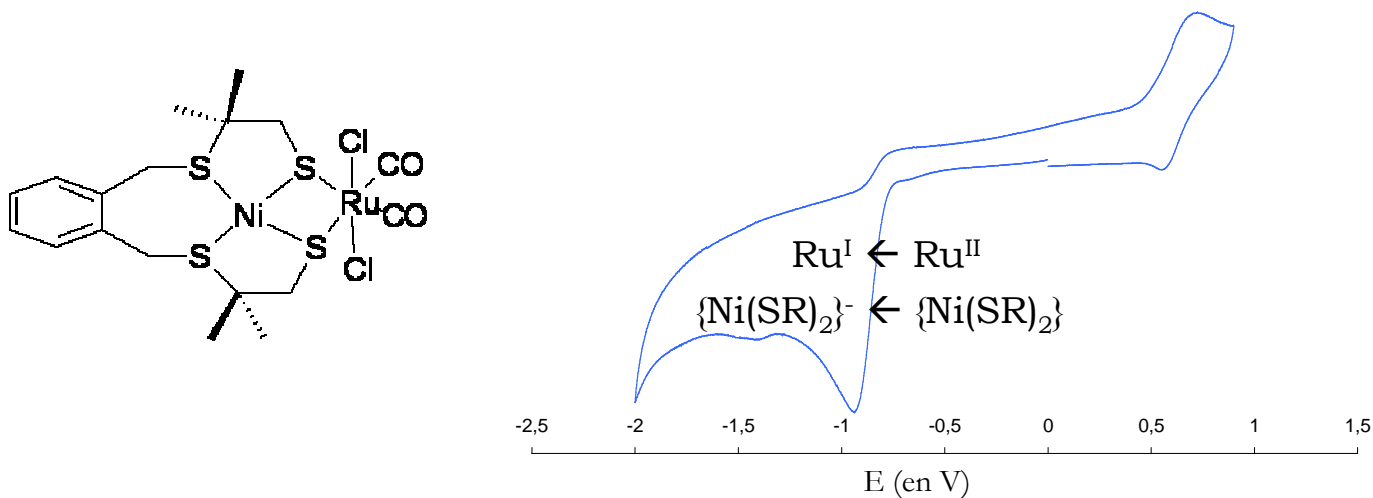


2. Caractérisations

2.b. Caractérisation électrochimique

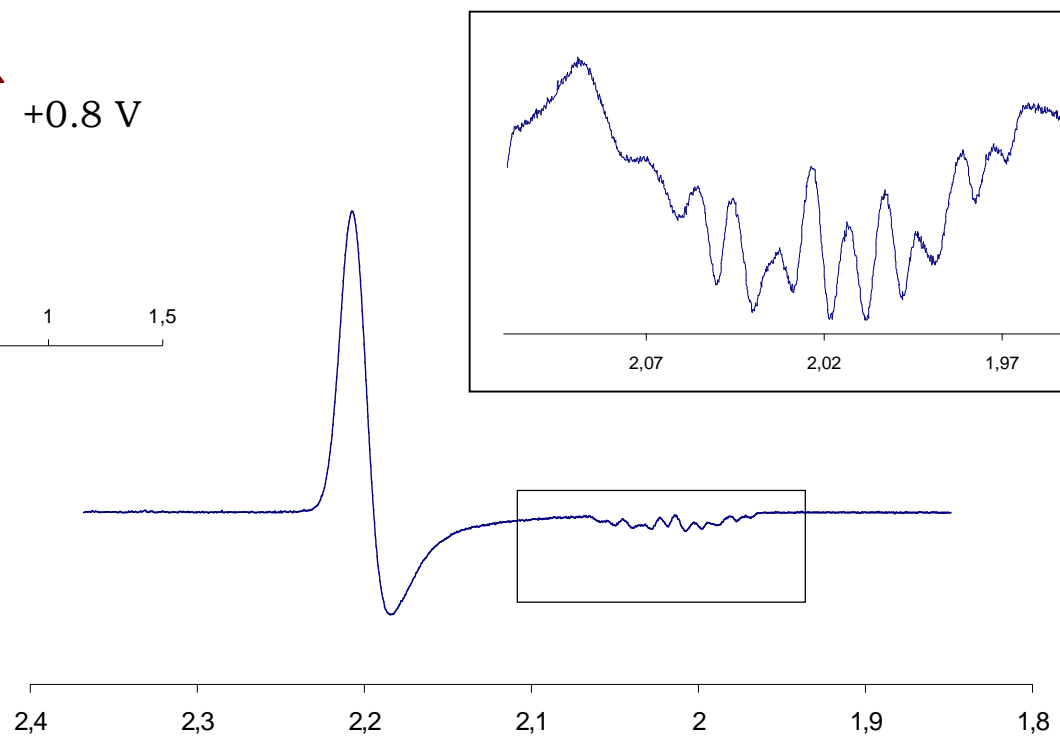
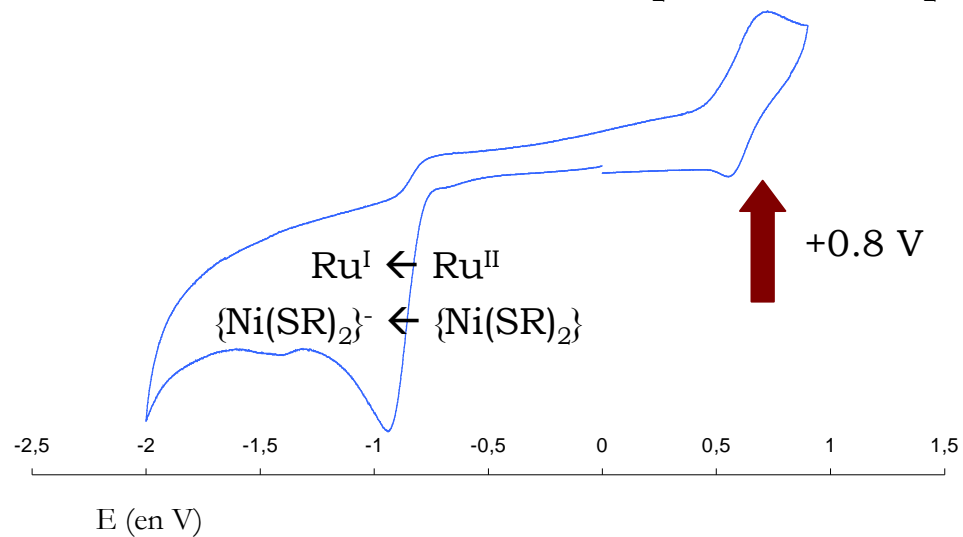
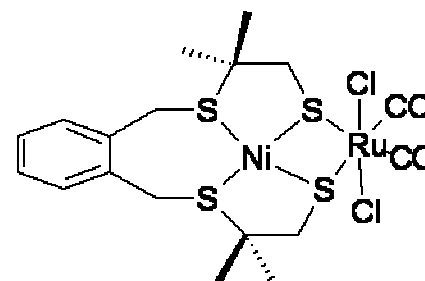
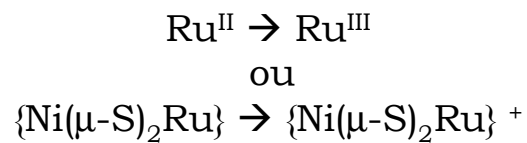


- $\{\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2\}$ plus riche en électrons que $\{\text{RuCl}(p\text{-cymène})\}^+$



2. Caractérisations

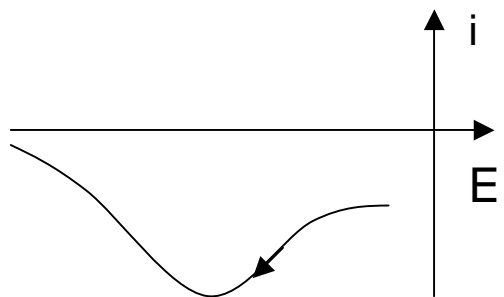
2.6. Caractérisation électronique



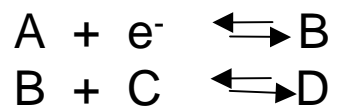
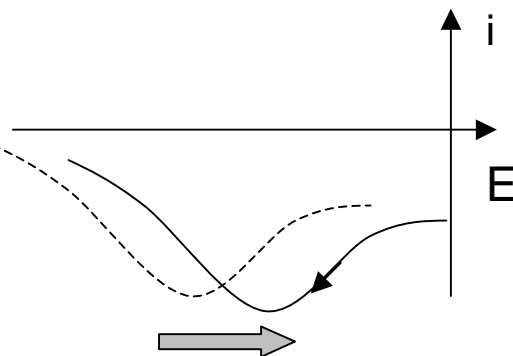
3. La catalyse de réduction des protons

3.a. Généralités

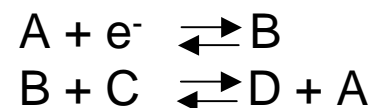
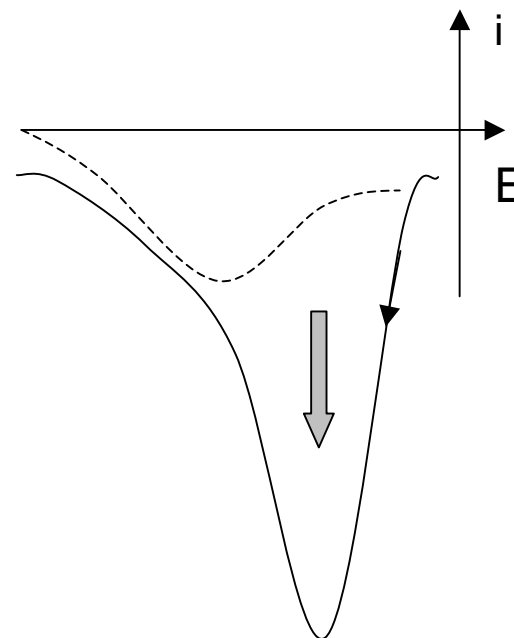
Mécanisme E



Mécanisme EC



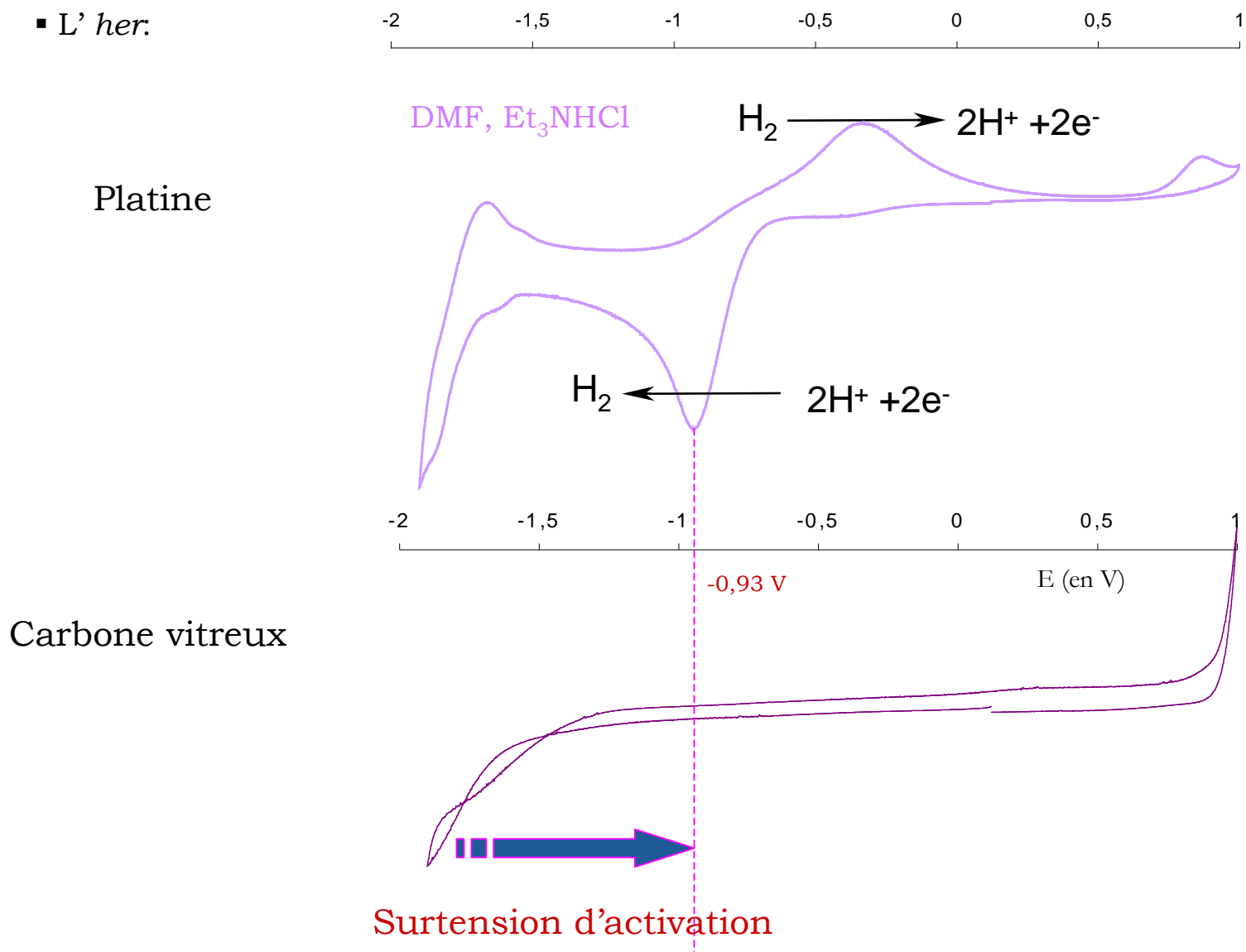
Mécanisme
EC électrocatalytique



3. La réduction des protons

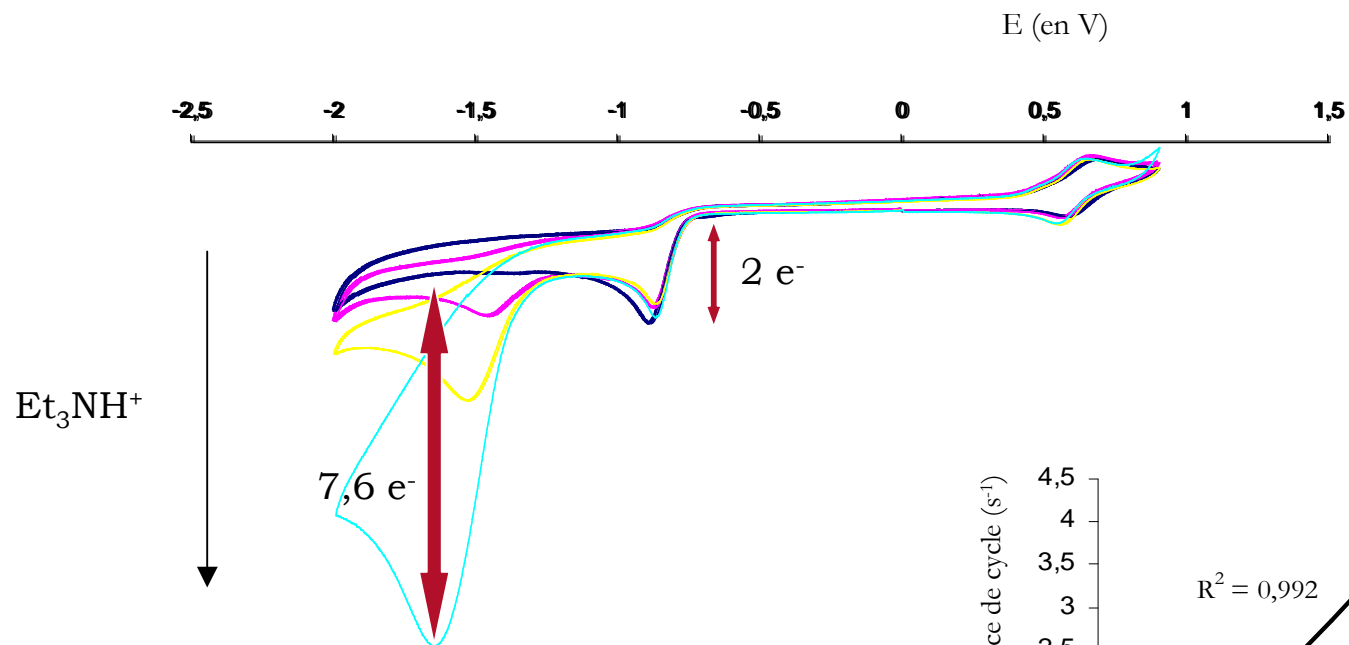
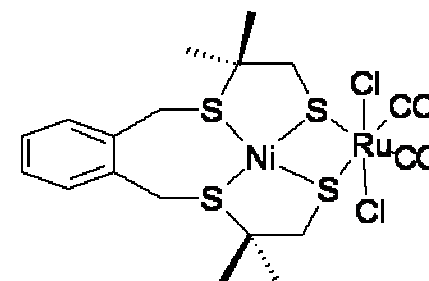
3.a. Généralités

▪ L'her:



3. La réduction des protons

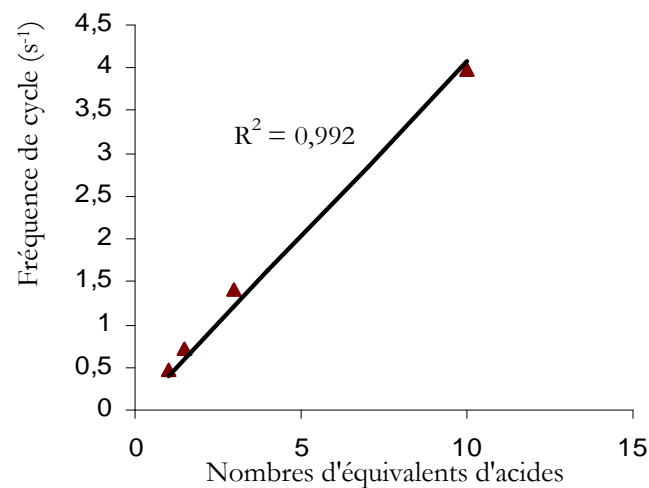
3.b. La voltampérométrie cyclique



▪ A $20 \text{ mv} \cdot \text{s}^{-1}$ et 10 équivalent d' Et_3NHCl :

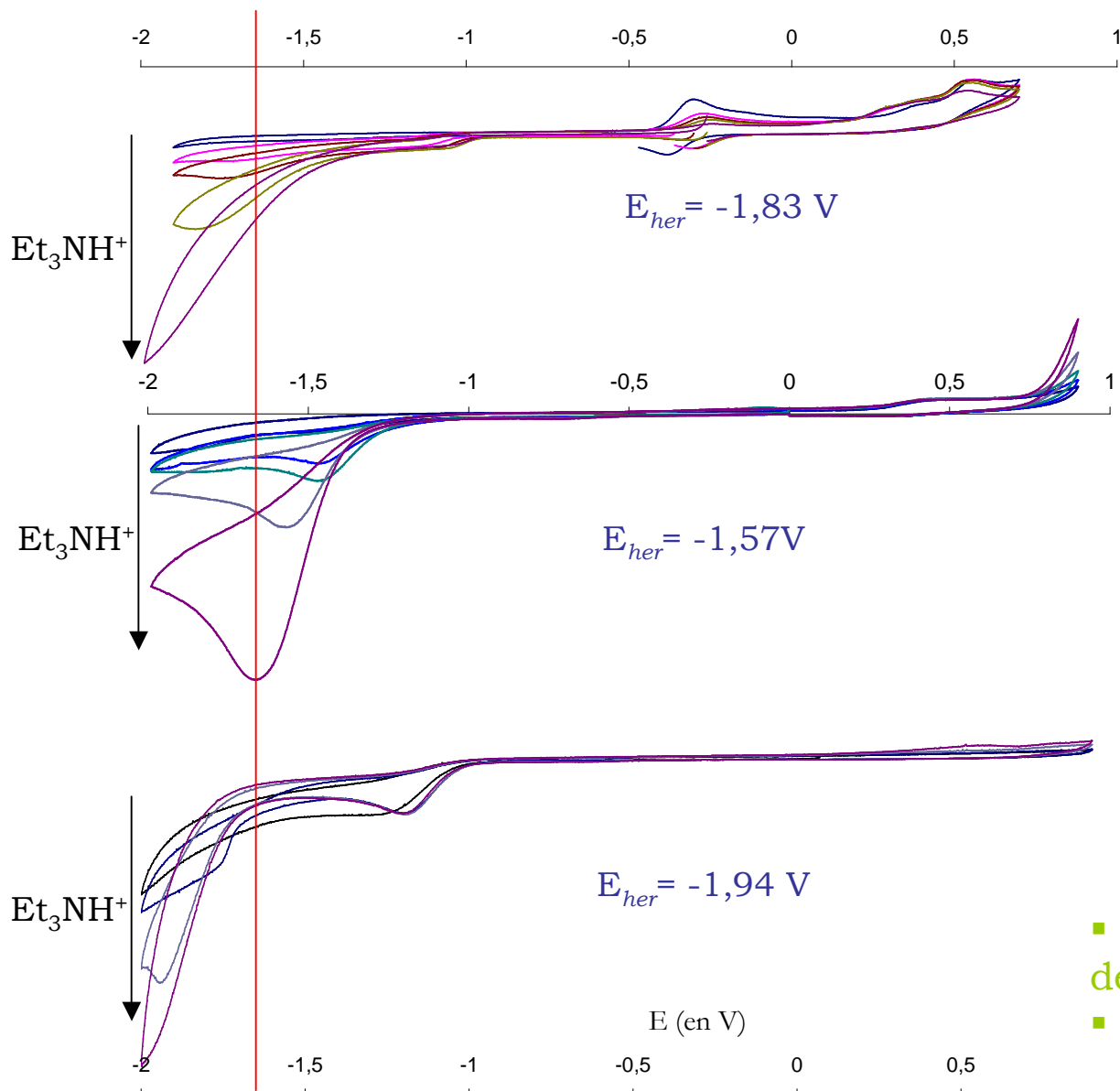
$$E_{her} = -1,66 \text{ V}$$

$$3,8 \text{ TON} \cdot \text{s}^{-1}$$

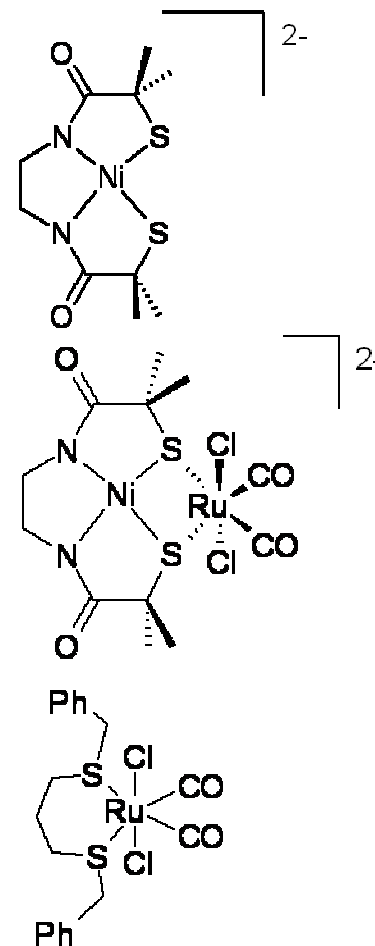


3. La réduction des protons

3.b. La voltampérométrie cyclique



Effet de la binucléarité

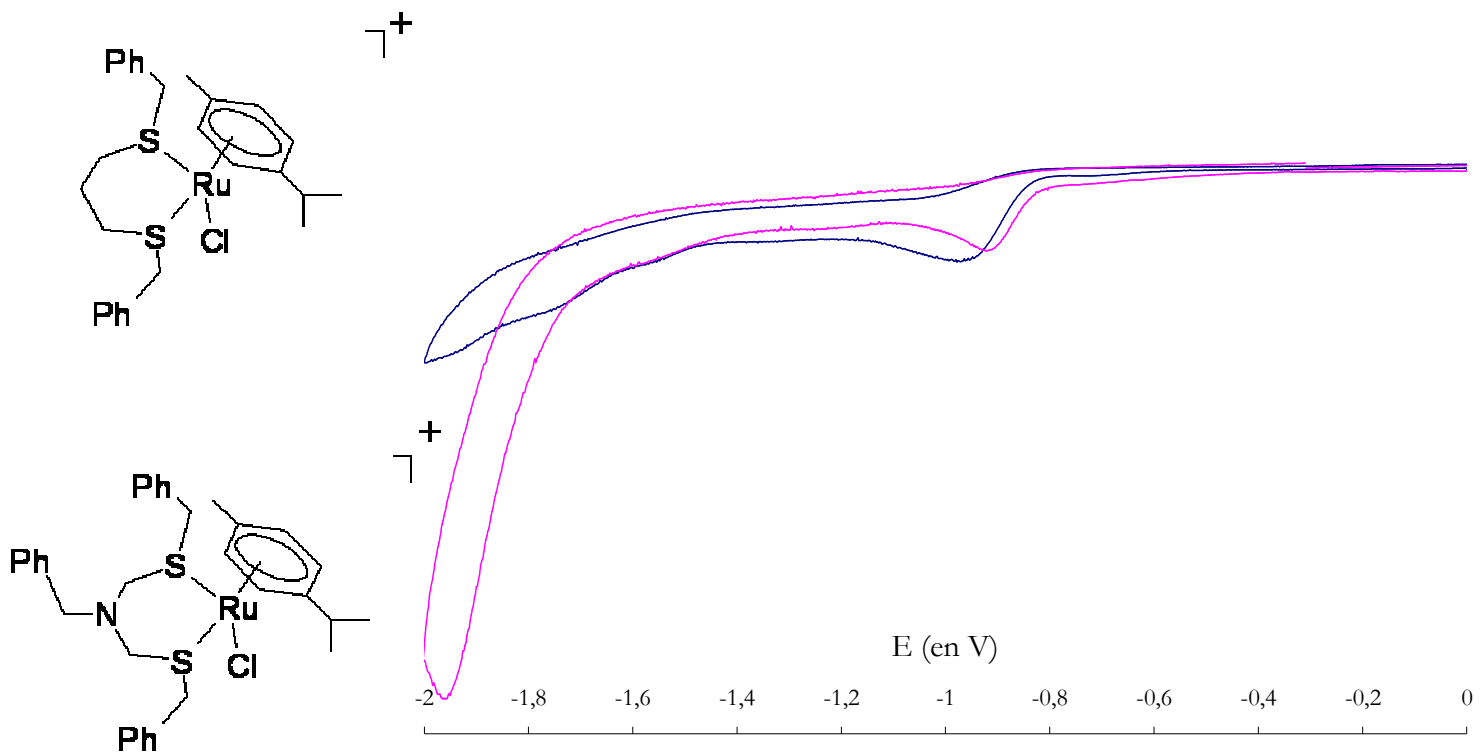


- Synergie entre les complexes de nickel et de ruthénium:
- Gain de 260 mV

3. La réduction des protons

3.b. La voltampérométrie cyclique

Effet d'un site de protonation

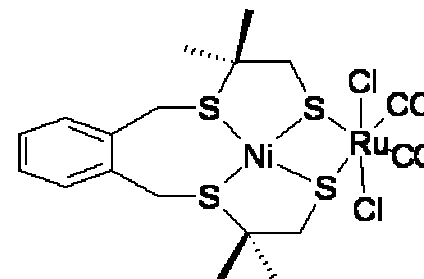


- Diminution de la surtension d'activation

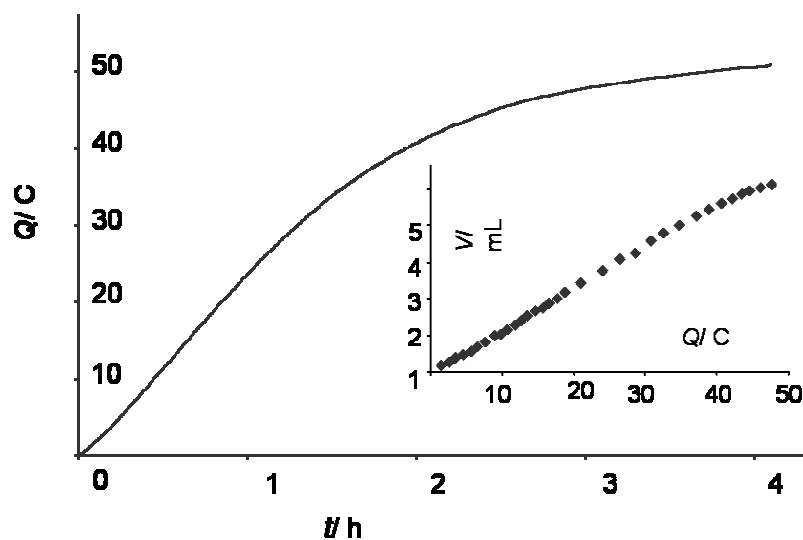
3. La réduction des protons

3.C. L'électrolyse

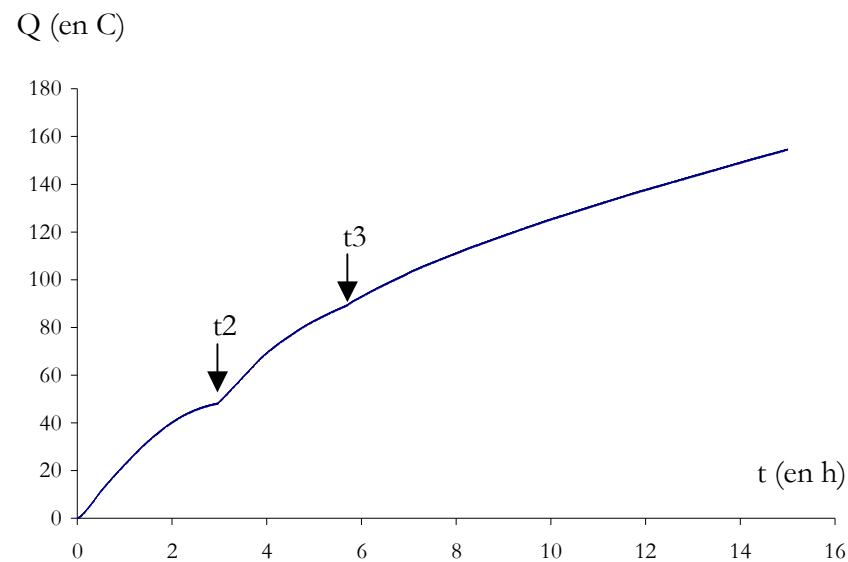
- Étude de la stabilité sur plusieurs heures
- Rendement faradique
- Détection de dihydrogène



Electrolyses à $-1,6$ V dans le DMF



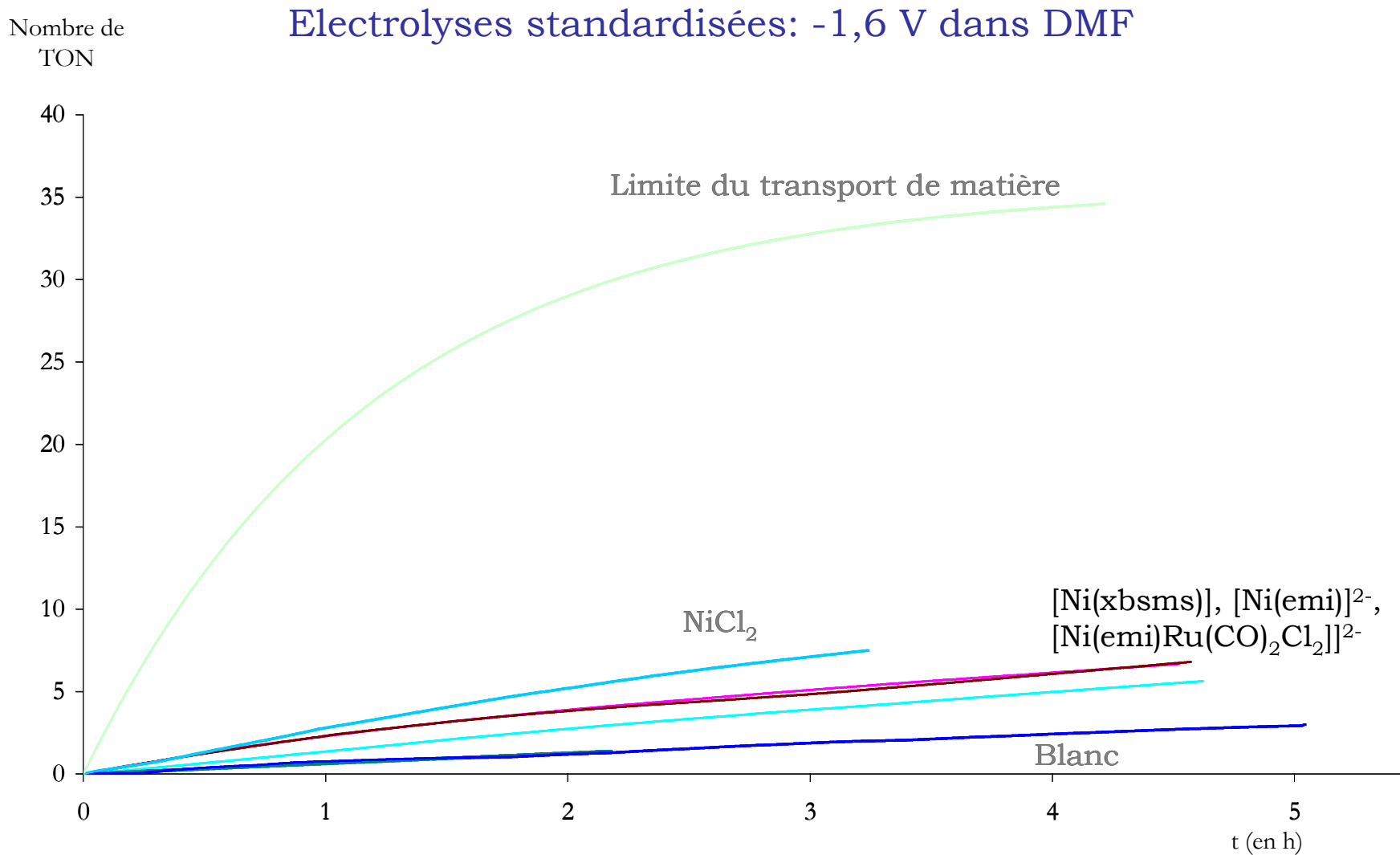
13,5 TON



50,5 TON

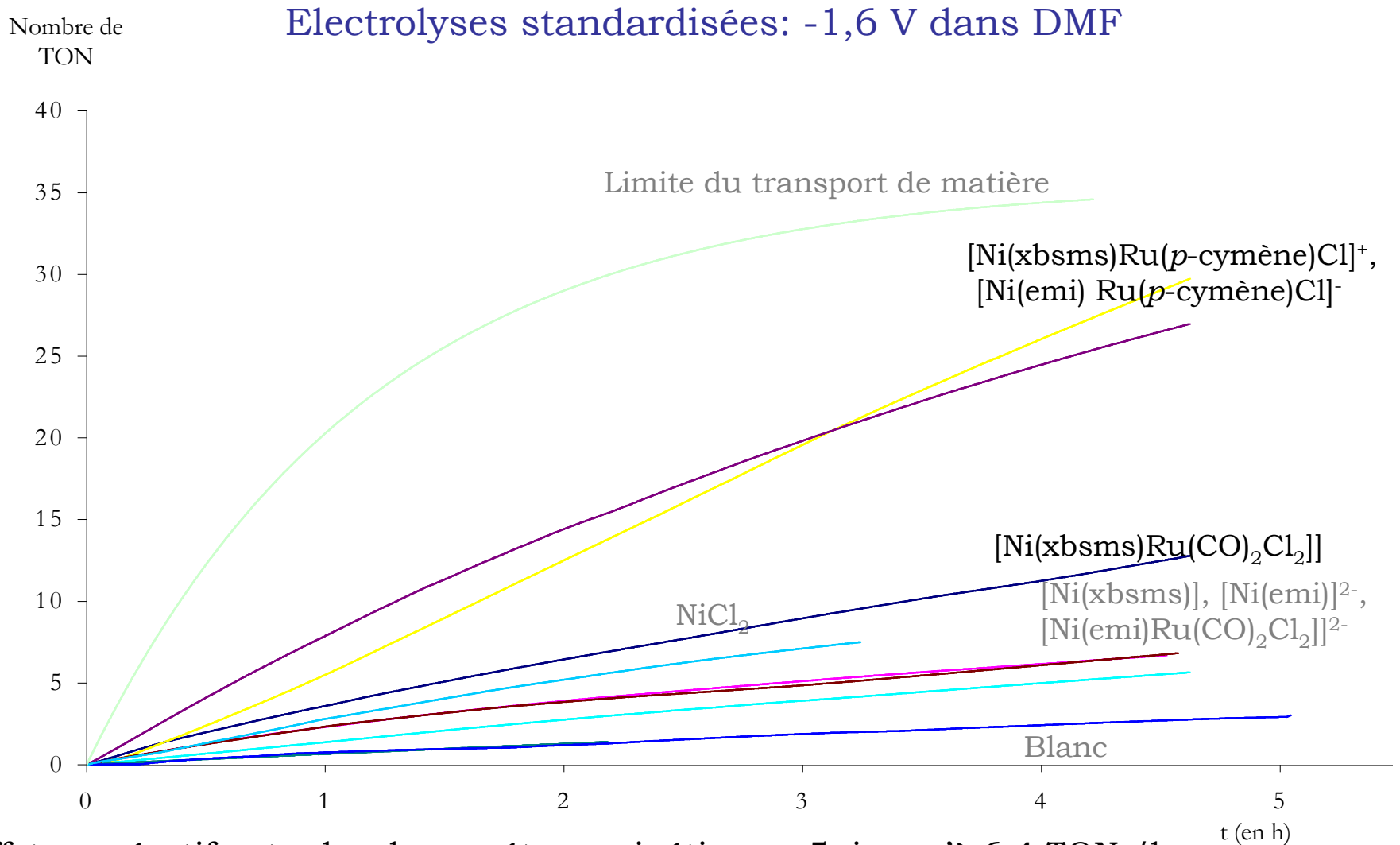
3. La réduction des protons

3.C. L'électrolyse



3. La réduction des protons

3.6. L'électrolyse

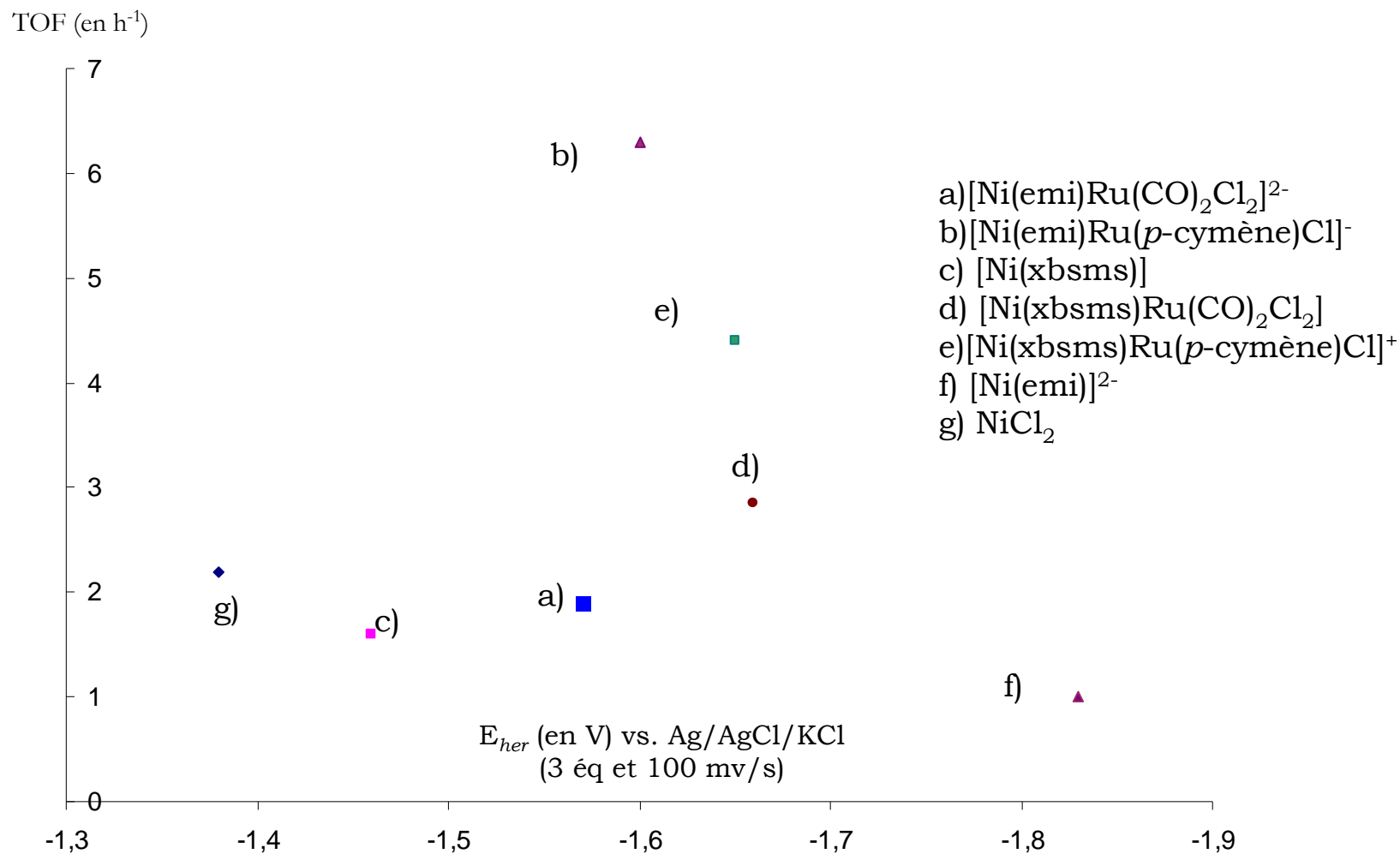


▪ Effet coopératif entre les deux métaux: cinétique x 5: jusqu'à 6,4 TON / h

▪ $\{\text{Ru}(\text{p-cymène})\text{Cl}\}^+$ important pour la cinétique

3. La réduction des protons

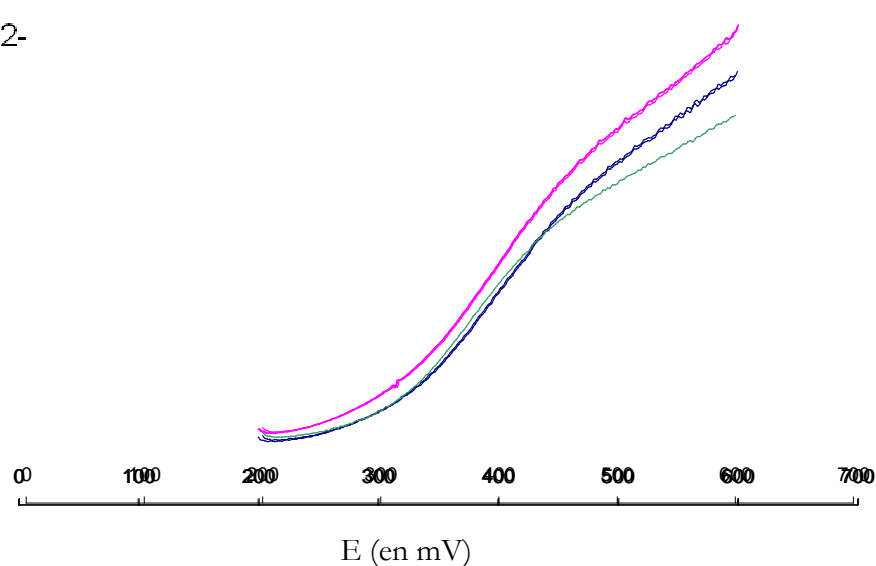
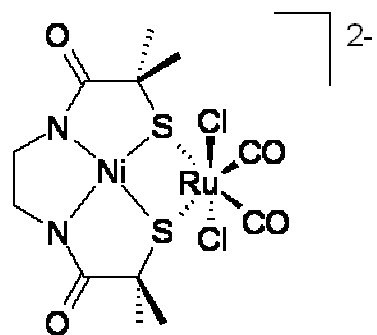
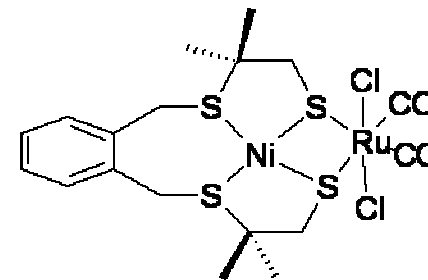
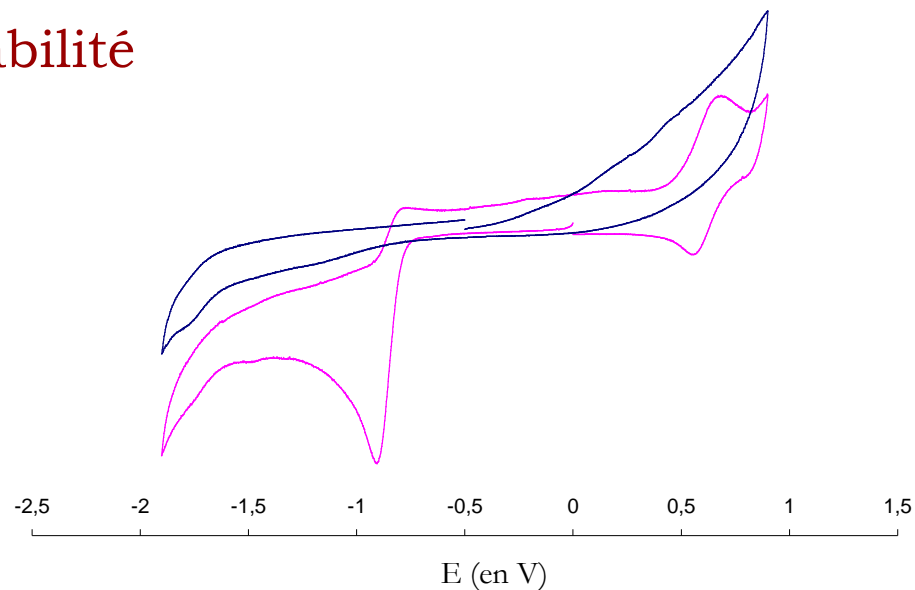
3.6. L'électrolyse



▪ Pas de corrélation entre E_{her} et vitesse catalytique

3. La réduction des protons

3.d. Stabilité



Avant électrolyse

Après électrolyse

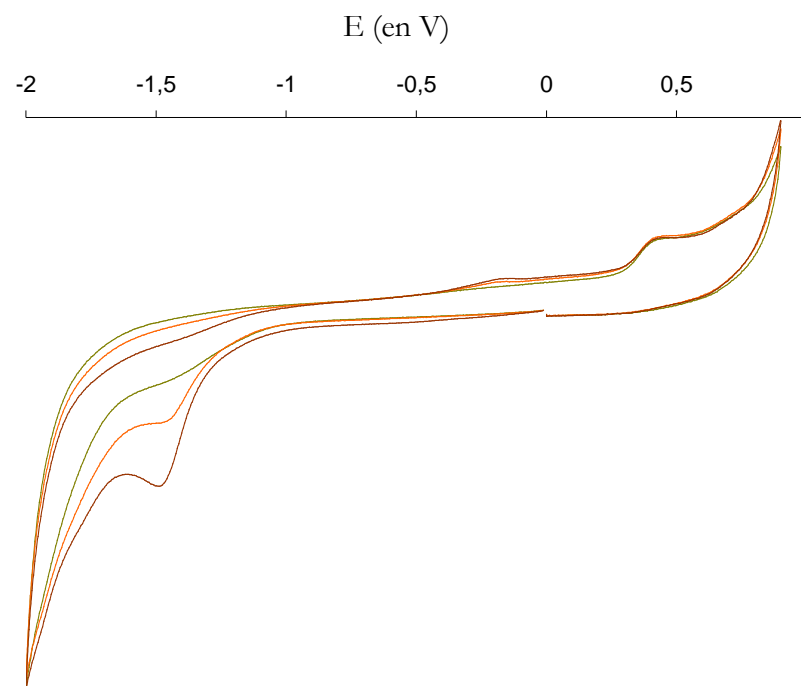
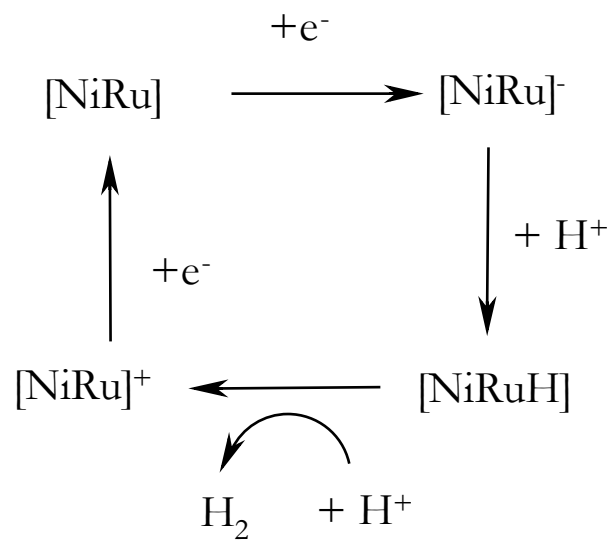
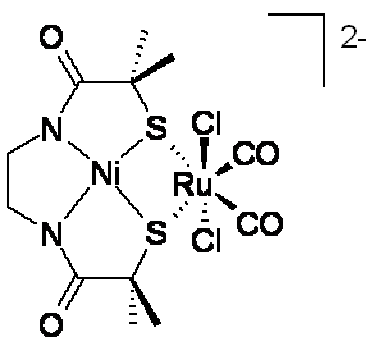
Après 27 TON

80% du signal initial
après 27 TON

3. La réduction des protons

3.d. Mécanismes

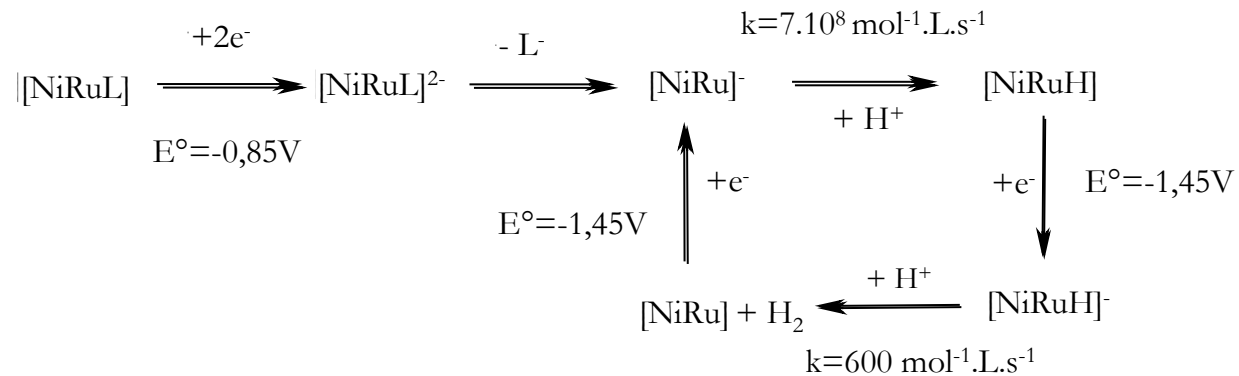
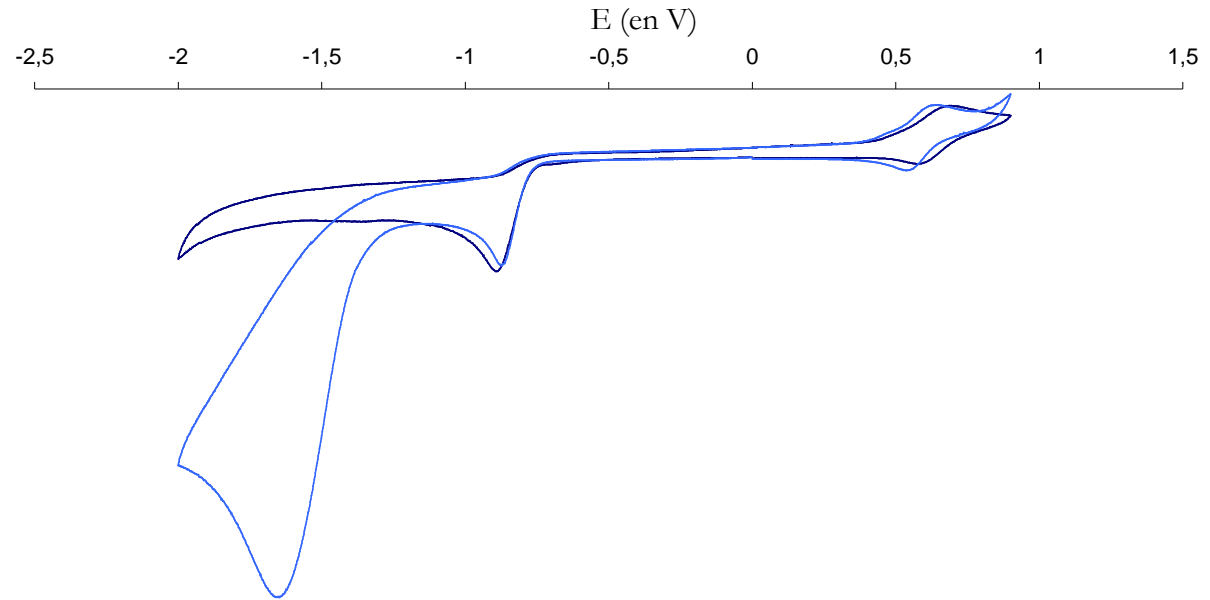
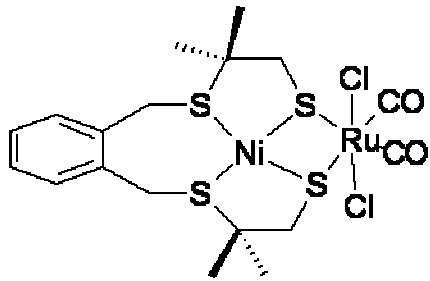
- Mécanisme ECCE



3. La réduction des protons

3.e. Mécanismes

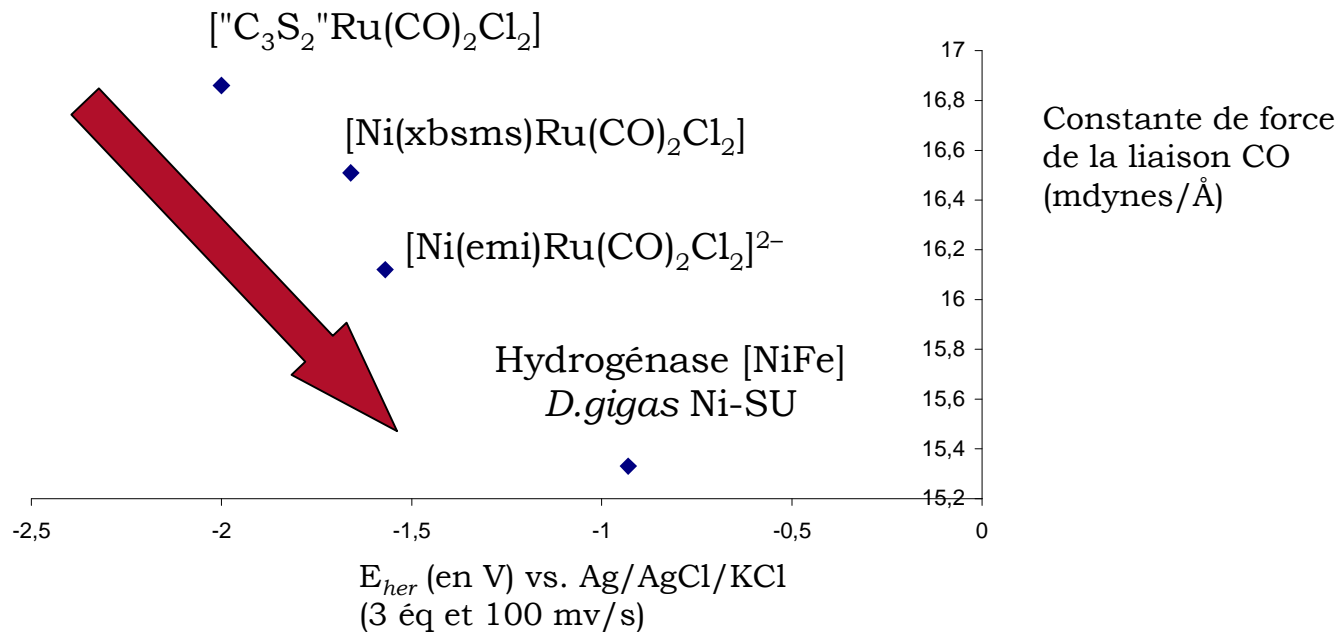
- Mécanisme CECE avec induction EC



3. La réduction des protons

3.e. Mécanismes

Richesse en électron et E_{her}

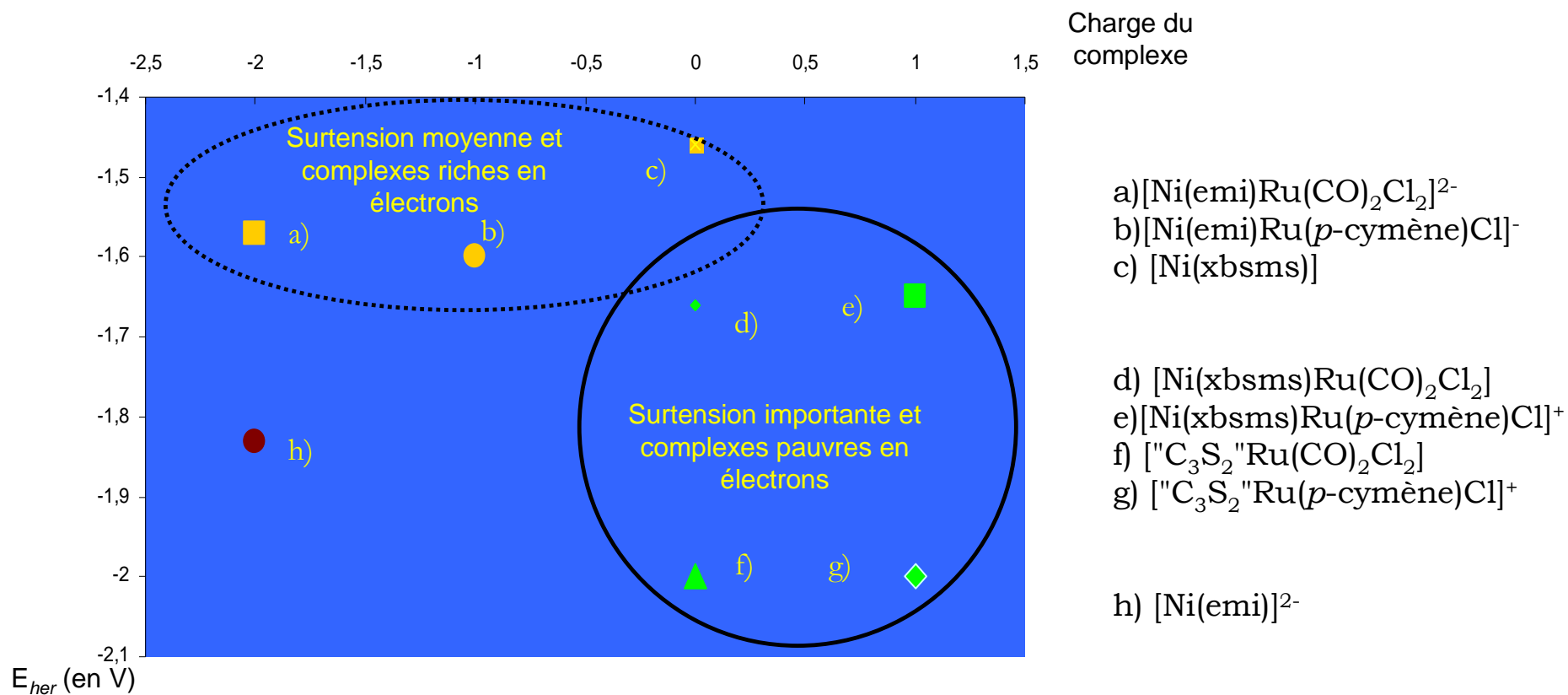


- Richesse en électrons croissantes et surtension décroissante

3. La réduction des protons

3.e. Mécanismes

Richesse en électron et E_{her}



- Richesse en électrons croissantes et surtension décroissante

3. La réduction des protons

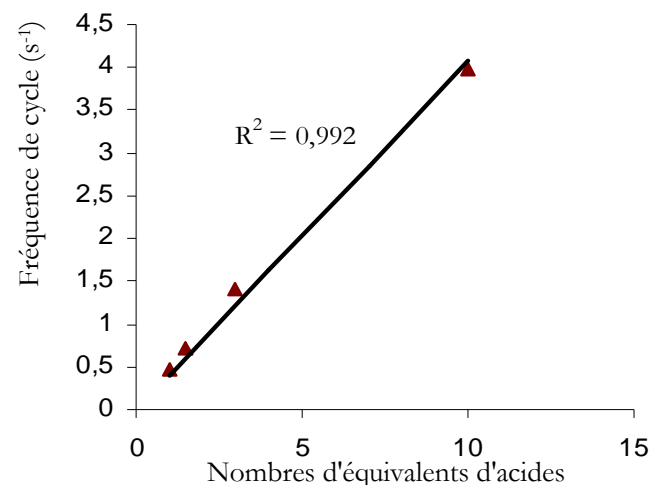
3.e. Mécanismes

La protonation comme étape limitante

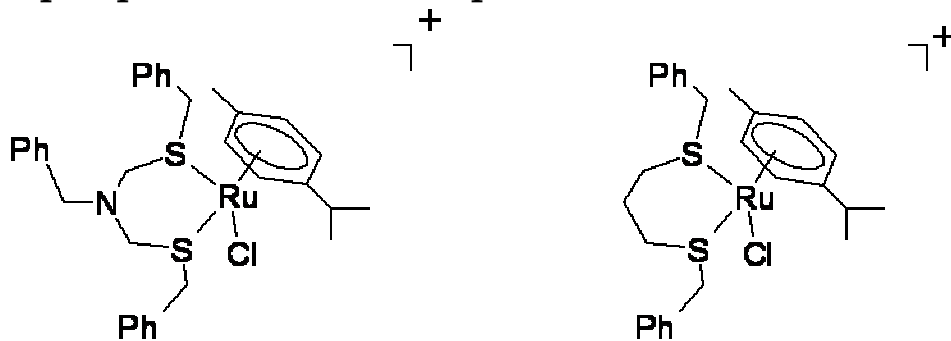
- E_{her} indépendant de la charge du complexe

- Simulation des voltampérogrammes de $[\text{Ni}(\text{xbsms})\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]$

- Linéarité entre TOF max et nombres d'équivalents d'acide c



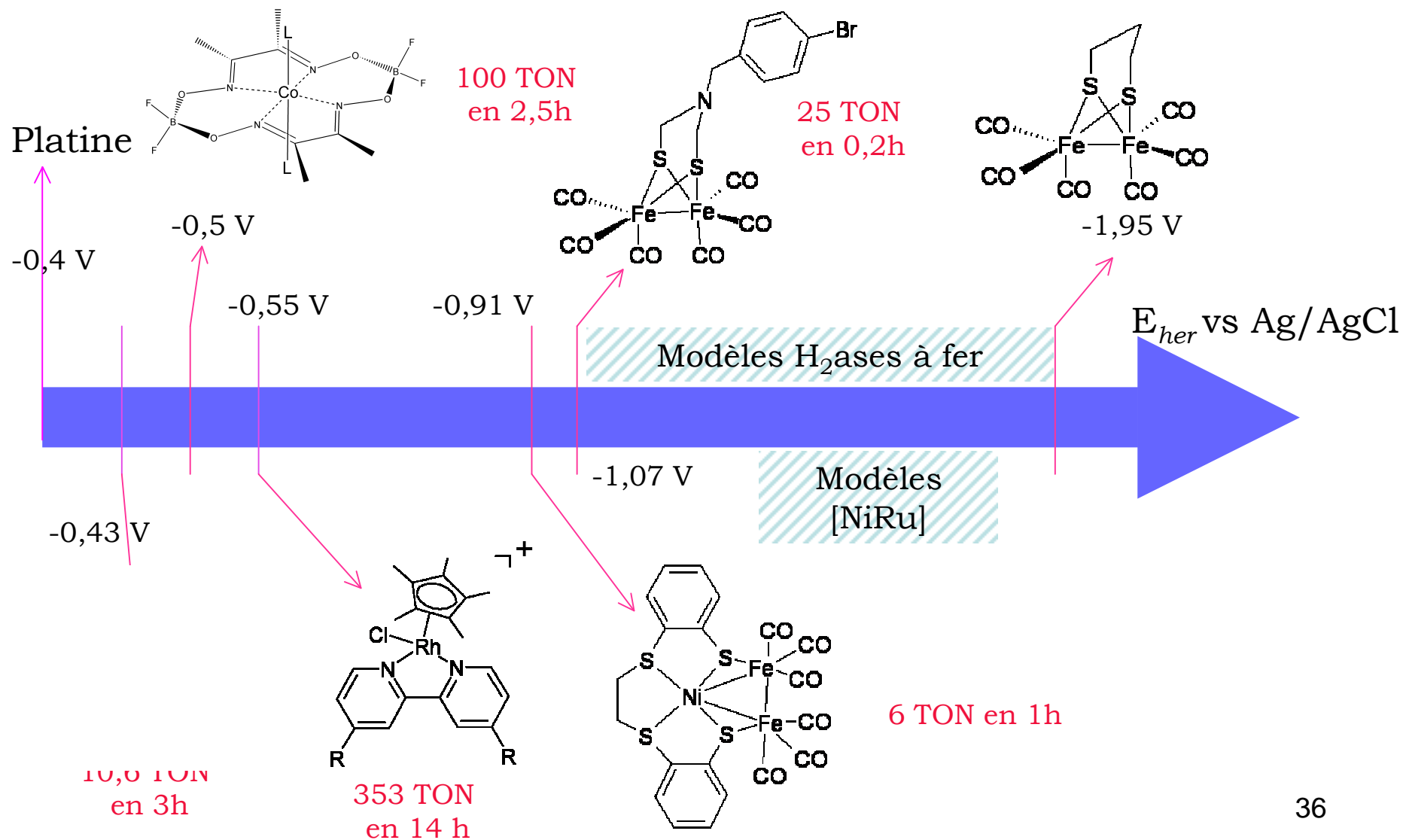
- Site basique proche du métal pouvant améliorer l'activité



3. La réduction des protons

3.e. Discussion

Comparaison avec d'autres composés:

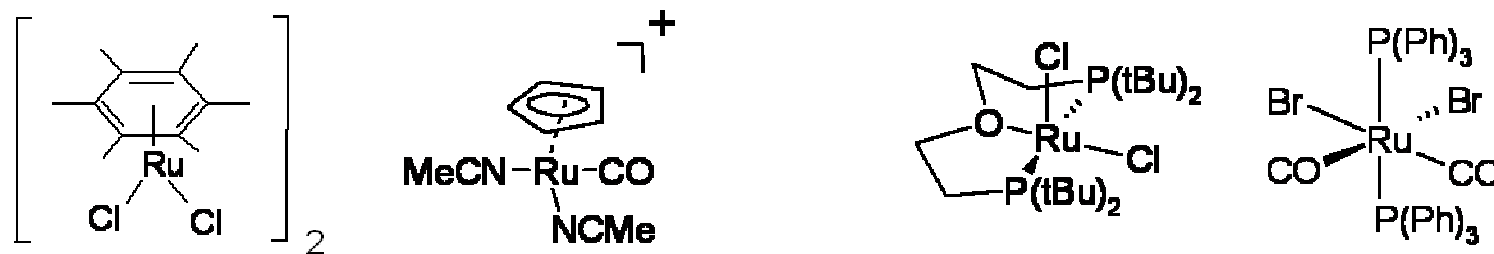


Conclusion:

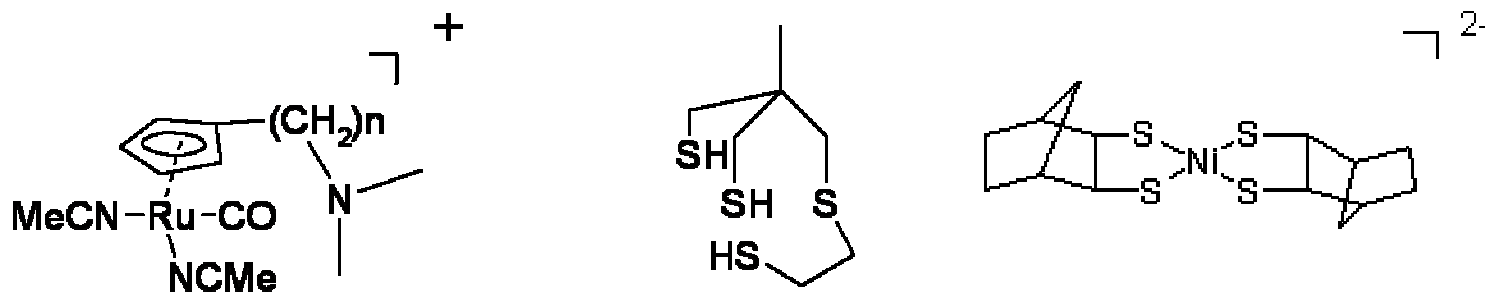
- Approche originale:
 - Quatre nouveaux complexes nickel-ruthénium
 - Quatre nouveaux complexes mononucléaires de ruthénium
- Premiers modèles fonctionnels catalytiques des hydrogénases [NiFe]
- Mise en évidence de paramètres importants pour l'*her* :
 - Importance de la proximité de deux métaux: effet synergique
 - Importance de la proximité d'un site basique
 - Importance de la richesse électronique pour la diminution de la surtension
 - Importance du motif $\{\text{Ru}(\text{p-cymène})\text{Cl}\}^+$ pour la cinétique
- Mécanismes: la protonation comme étape limitante

Perspectives

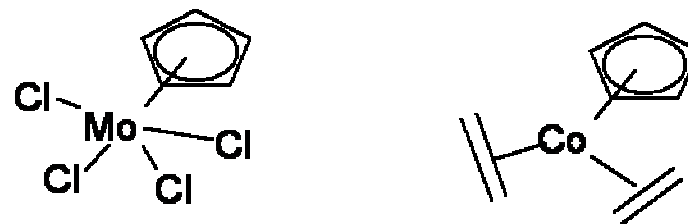
→ Diversifier les ligands du ruthénium:



→ Faciliter la protonation:



→ Autres métaux:



Remerciements:

Jacques Pécaut, Colette Lebrun

Dominique Marion

Marc Fontecave
Vincent Artero

La montagne, Estelle et les amis

Tout le CB

